



UNIVERSITAT  
ROVIRA I VIRGILI

**ANÁLISIS DE LAS CONTRIBUCIONES FÍSICAS  
AL ACOPLAMIENTO MAGNÉTICO EN  
SISTEMAS BINUCLEARES DE CU(II)**

**Jesús Cabrero Albero**  
Departament de Química Física i Inorgànica

*Memoria presentada para optar al  
título de Doctor en Química*

Rosa Caballol Lorenzo, catedràtica de Química Física del Departament de Química Física i Inorgànica de la Universitat Rovira i Virgili

FAIG CONSTAR:

que la memòria que porta per títol '**ANÁLISIS DE LAS CONTRIBUCIONES FÍSICAS AL ACOPLAMIENTO MAGNÉTICO EN SISTEMAS BINUCLEARES DE CU(II)**', presentada per Jesús Cabrero Albero per optar al grau de Doctor en Química corresponent al programa de doctorat de Química del bienni 97-99, ha estat realitzada sota la seva direcció, al Departament de Química Física i Inorgànica de la Universitat Rovira i Virgili.

Tarragona, 2 de setembre de 2002

Rosa Caballol Lorenzo

El meu agraïment a totes aquelles persones que m'han ajudat durant aquest temps:

A la doctora Rosa Caballol per la oportunitat que em va donar de realitzar aquesta tesi, i per la seva impecable direcció.

Al professor Jean Paul Malrieu per l'entusiasme que ha mostrat en aquest treball i per les seves idees, que no s'acaben mai.

A la doctora Carmen Jiménez Calzado per tota l'ajuda que m'ha donat durant l'últim tram de la tesi, i per les seves ganes de treballar.

I would like to thank Dr. Ria Broer and Prof. Roberto Dovesi for the favourable reports to obtain the European PhD degree.

Al Daniel Curulla, la Cinta Pujol, el Jordi Carbó i l'Elena Rodríguez Balada, pels bons moments que hem passat i sobretot per l'amistat.

Als meus companys de despatx, al Coen, l'Esther, la Isa i l'Engelbert per compartir tantes coses i per aguantar-me aquests últims mesos.

A la resta de la cinquena planta, a l'Alfred, el Xavi, el Paco, el Jose, el Joan Miquel, l'Elies, el Campa i l'Anna, donar-los les gràcies pel bon ambient de l'àtic de la Imperial, que continuï així.

Al grup de química física, als doctors Mar Reguero, Josep Maria Poblet, Carles Bo, Josep Manel Ricart, Anna Clotet i Joan Igual, perquè de cadascun d'ells, he après alguna cosa. I als nostres informàtics, el Jose Ortiz i el Joan Iglesias per haver-me solucionat els infinits problemes entre la 'màquina' i jo.

A la gent de Toulouse, en especial al Daniel Maynau, el Nico i al Chavez per 'adoptar-me' les vegades que he estat allí.

Als meus companys de pis, el Jordi, el Josep i el Salvador: gràcies per aquests sorprenents deu anys de convivència, per les sobretaules, per les moltes vegades que hem intentat arreglar el món (o al menys no espatllar-lo més), per les festes, en definitiva per tot el que hem compartit, que ha sigut molt.

Als amics pel fet de ser-ho. I als enemics, perquè ells sempre m'han fet millorar.

I finalment, dono les gràcies a la part més important, la meva família. Al Josep Maria i a la meva germana, gràcies per preguntar 'com ho portes?'. I als meus pares, gràcies per la paciència que han tingut, aquest treball va dedicat a vosaltres.

I per acabar al Joan, perquè en els seus ulls només puc veure les coses bones que té la vida.

A tots ells, moltes gràcies.



Toma consejo de todo el mundo  
pero el tuyo no lo dejes nunca

**ÍNDICE:**

1.	INTRODUCCIÓN	1
2.	INTERPRETACIÓN MICROSCÓPICA DE LA INTERACCIÓN MAGNÉTICA	7
2.1.	INTRODUCCIÓN	9
2.2.	SUSCEPTIBILIDAD MAGNÉTICA	9
2.3.	EL HAMILTONIANO DE HEISENBERG	13
2.4.	APROXIMACIÓN TEÓRICA AL ACOPLAMIENTO	17
2.4.1.	EL MODELO DE ANDERSON	17
2.4.2.	EL MODELO DE HAY, THIBEAULT Y HOFFMANN	21
2.4.3.	EL MODELO DE KAHN Y BRIAT	25
2.4.4.	EL MÉTODO DE NOODLEMAN	26
2.4.5.	EL MÉTODO DE DE LOTH, CASSOUX, DAUDEY Y MALRIEU	27
2.5.	DETERMINACIÓN CUANTITATIVA DE $J$	31
	Referencias	33
3.	EL MÉTODO <i>DIFFERENCE DEDICATED CONFIGURATION INTERACTION</i> (DDCI)	35
3.1.	INTRODUCCIÓN	37
3.2.	DEFINICIÓN DEL ESPACIO DE DETERMINANTES DDCI	39
3.2.1.	CLASIFICACIÓN DE LOS ORBITALES MOLECULARES	39
3.2.2.	TEORÍA DE PERTURBACIONES CASI DEGENERADA: LA SELECCIÓN DEL ESPACIO	40
3.2.2.1.	El subespacio DDCI2	42
3.2.2.2.	El espacio completo DDCI	46

3.3. LA OPTIMIZACIÓN DE LOS ORBITALES ACTIVOS: EL PROCESO IDDCI	47
3.4. ORBITALES DEDICADOS AL CÁLCULO DE DIFERENCIAS DE ENERGÍA	50
3.4.1. DERIVACIÓN DEL MÉTODO	50
3.4.2. EJEMPLOS NUMÉRICOS: TRUNCAMIENTO DE LA BASE DE OMS	56
Referencias	61
4. ANÁLISIS DEL ACOPLAMIENTO MAGNÉTICO EN SISTEMAS MODELO	65
4.1. INTRODUCCIÓN	67
4.1.1. PRESENTACIÓN DE LOS MODELOS	69
4.1.2. DETALLES COMPUTACIONALES	72
4.2. DEFINICIÓN DE ORBITALES MAGNÉTICOS ORTOGONALES	72
4.2.1. CONSIDERACIONES GENERALES	72
4.2.2. ORBITALES MAGNÉTICOS SCF	74
4.2.3. ORBITALES MAGNÉTICOS NATURALES	75
4.2.4. ORBITALES MAGNÉTICOS DFT	78
4.2.5. EJEMPLOS NUMÉRICOS	81
4.3. ANÁLISIS DE LOS EFECTOS FÍSICOS QUE AFECTAN AL ACOPLAMIENTO MAGNÉTICO	88
4.3.1. LA DESCRIPCIÓN DE VALENCIA	88
4.3.1.1. El modelo de una banda	88
4.3.1.2. El modelo de dos bandas	89
4.3.1.3. Resultados numéricos a nivel CASCI (modelo de una banda)	92
4.3.2. LOS EFECTOS DE LA CORRELACIÓN DINÁMICA	94

4.3.2.1.	El teorema de Brillouin y sus consecuencias	94
4.3.2.2.	Los determinantes neutros como espacio modelo: espacios DDCI1 y DDCI2	97
4.3.2.3.	Resultados numéricos a nivel DDCI1 y DDCI2	108
4.3.2.4.	La ampliación del espacio modelo con los determinantes iónicos: el espacio DDCI	111
4.3.2.5.	Resultados numéricos a nivel DDCI	124
4.3.3.	UTILIZACIÓN DE ORBITALES NATURALES	127
4.4.	EXTRACCIÓN DE PARÁMETROS EFECTIVOS	130
1.1.1.	CONSIDERACIONES GENERALES	130
4.4.2.	HAMILTONIANOS EFECTIVOS <i>AB INITIO</i>	131
4.4.2.1.	El Hamiltoniano de valencia	131
4.4.2.2.	La aproximación del Hamiltoniano efectivo	133
4.4.2.3.	Hamiltoniano efectivo de Bloch	137
4.4.2.4.	Hamiltoniano efectivo de Gram–Schmidt	141
4.4.2.5.	Hamiltoniano efectivo intermediario	143
1.1.1.6.	Resultados numéricos	145
4.4.2.7.	Comparación entre los diferentes Hamiltonianos efectivos	153
4.4.3.	PARÁMETROS EFECTIVOS A PARTIR DE CÁLCULOS DFT	154
4.4.3.1.	Extracción de parámetros efectivos	154
4.4.3.2.	Resultados numéricos	156
	Referencias	163
5.	COMPLEJOS CON PUENTE OXALATO Y AZIDURO	169

5.1. INTRODUCCIÓN	171
5.2. COMPLEJOS BINUCLEARES DE CU(II) CON PUENTE OXALATO	172
5.2.1. ANÁLISIS ORBITAL DE LA DEPENDENCIA MAGNETOESTRUCTURAL	172
5.2.2. DETALLES COMPUTACIONALES	175
5.2.3. SISTEMAS MODELO	177
5.2.4. SISTEMAS CON GEOMETRÍA EXPERIMENTAL	181
5.2.5. EL PAPEL DE LOS LIGANDOS EXTERNOS	183
5.3. COMPLEJOS BINUCLEARES DE CU(II) CON DOBLE PUENTE AZIDURO	186
5.3.1. ANÁLISIS ORBITAL DE LA DEPENDENCIA MAGNETOESTRUCTURAL	187
5.3.2. DETALLES COMPUTACIONALES	190
5.3.3. COMPLEJOS CON COORDINACIÓN <i>END-TO-END</i>	193
5.3.4. COMPLEJOS CON COORDINACIÓN <i>END-ON</i>	195
5.3.4.1. Utilización del CAS mínimo	195
5.3.4.2. Ampliación del CAS	206
5.3.4.3. Efecto de la correlación $\pi^2 \rightarrow \pi^{*2}$ del puente en los complejos <i>end-to-end</i>	211
5.3.5. MECANISMOS DETERMINANTES DEL ACOPLAMIENTO EN LOS DOS TIPOS DE COORDINACIÓN	212
Referencias	215
6. CONCLUSIONES	219
APÉNDICE 1	225

# **1. INTRODUCCIÓN**



Entender las propiedades magnéticas de sistemas poliradicalarios en los que al menos dos centros poseen electrones desapareados es todo un reto para los químicos que se dedican al diseño de materiales magnéticos. En la actualidad, las aplicaciones de estos materiales son muy variadas y la ciencia del magnetismo se ha vuelto central en nuestra tecnología como medio ideal de almacenamiento de datos en cintas y discos magnéticos. También se empieza a aplicar en el campo de la medicina y al desarrollo de nuevos materiales superconductores de alta temperatura crítica.

Debido a la importancia de estos materiales, los químicos teóricos han intentado dar una explicación teórica al fenómeno del acoplamiento magnético en sistemas con centros paramagnéticos. Tradicionalmente han sido tres los modelos que se han utilizado como punto de partida para el estudio teórico del magnetismo: el modelo de Anderson, que ya en los años 50 propuso la primera interpretación teórica al comportamiento magnético de los materiales, y, ya en la década de los 70, los modelos de Hoffmann y de Kahn. Los tres modelos citados se desarrollaron partiendo únicamente de los electrones y los orbitales directamente implicados en el acoplamiento (descripción de valencia) y fueron fundamentales para la interpretación cualitativa de los resultados experimentales, partiendo del mecanismo de superintercambio para explicar el comportamiento antiferromagnético.

A pesar que la descripción de valencia acostumbra a reproducir las tendencias experimentales, no es suficiente para reproducir correctamente la magnitud del acoplamiento magnético. Por esta razón, los químicos teóricos han dedicado un gran esfuerzo a desarrollar nuevas aproximaciones teóricas que incluyan, a parte de los efectos de valencia, todos aquellos efectos que contribuyan de forma significativa a la descripción física del acoplamiento.

Entre estas aproximaciones, en los años 80, de Loth *et. al.* utilizaron la Teoría de Perturbaciones para realizar un análisis exhaustivo de las contribuciones físicas que contribuyen al acoplamiento magnético (por ejemplo, la polarización de espín, la transferencia de carga entre metal y ligandos, etc.) y demostraron que la inclusión de la correlación dinámica es crucial para reproducir el orden de magnitud del acoplamiento. Más tarde, partiendo de este trabajo, se desarrolló un método de Interacción de Configuraciones seleccionada donde se incluyeron las configuraciones responsables de los efectos físicos discutidos por de Loth *et. al.* en forma de cálculo variacional. El método, llamado DDCI (*Difference Dedicated Configuration Interaction*), ha sido ampliamente utilizado en nuestro grupo para el cálculo teórico de

diferencias de energía, tanto en sistemas birradicalarios orgánicos como en complejos inorgánicos de metales de transición.

En este trabajo se ha usado este método para el estudio teórico de la constante de acoplamiento magnético,  $J$ , en una serie de sistemas binucleares de Cu(II) con un electrón desapareado por centro. El objetivo de esta tesis es analizar teóricamente, mediante el método DDCI, las diferentes contribuciones físicas al acoplamiento magnético y discutir su magnitud y su signo. Aunque parezca que las descripciones tradicionales de valencia queden invalidadas por no proporcionar resultados cuantitativos fiables, el segundo objetivo de este trabajo será utilizar la teoría de los Hamiltonianos efectivos para concentrar la información resultante de una función de onda correlacionada, como es la función DDCI, y volver al marco del espacio de valencia. Finalmente, se aplicará el método DDCI al estudio magnetoestructural de varios sistemas magnéticos para probar su fiabilidad.

En el capítulo 2 se hará un breve repaso del nexo entre los datos experimentales de susceptibilidad magnética y los resultados teóricos de la constante de acoplamiento magnético. También se presentará una descripción de los diferentes modelos teóricos que han intentado dar una interpretación al acoplamiento magnético.

En el capítulo 3 se introducirá el método que se ha utilizado en este trabajo para el cálculo teórico de la constante de acoplamiento magnético,  $J$ . También se describirán los diferentes tipos de orbitales moleculares que se han utilizado y los procedimientos para obtenerlos.

En el capítulo 4 se hará una extensa discusión sobre las diferentes aproximaciones teóricas que se utilizan normalmente en la obtención de orbitales magnéticos. Los orbitales discutidos serán los Hartree–Fock, los naturales y los resultantes de los cálculos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad. Se ilustrará gráficamente y numéricamente la importancia de la deslocalización de los orbitales magnéticos. A continuación se hará un análisis exhaustivo de los efectos físicos que afectan al acoplamiento magnético mediante la teoría de perturbaciones y de cómo el método DDCI los tiene en cuenta. Se demostrará numéricamente la necesidad de incluir determinadas contribuciones de la correlación dinámica para obtener valores cuantitativos de calidad. Y finalmente se utilizará la teoría de los Hamiltonianos efectivos para ver cómo a partir de funciones de onda correlacionadas se puede volver otra vez al esquema inicial de valencia propuesto por los modelos de Anderson, Hoffmann y Kahn.

El capítulo 5 estará dedicado al cálculo teórico de  $J$  en dos series de compuestos moleculares, los complejos binucleares de Cu(II) con doble puente aziduro y con puente oxalato. Estudiaremos su dependencia magnetoestructural y también veremos las estrategias seguidas para la obtención de resultados cuantitativos de calidad.

Finalmente, el capítulo 6 recogerá las principales conclusiones de este trabajo.

## **2. INTERPRETACIÓN MICROSCÓPICA DE LA INTERACCIÓN MAGNÉTICA**



## 2.1. INTRODUCCIÓN

Este capítulo tiene como objetivo recordar brevemente cómo se pueden relacionar las medidas experimentales de una propiedad macroscópica de un sistema magnético con su descripción mecanocuántica. Dado que las medidas de susceptibilidad magnética con la temperatura son las que más frecuentemente se describen en la literatura del magnetismo molecular, nos centraremos exclusivamente en esta propiedad. La mecánica estadística nos conducirá a la ecuación de Bleaney y Bowers, que depende del espectro energético del sistema. El Hamiltoniano fenomenológico de Heisenberg permite transformar la expresión de la susceptibilidad magnética en una función de la constante de acoplamiento, es decir, de la separación energética entre estados de distinta multiplicidad. La extracción de la constante de acoplamiento se obtiene por ajuste con la curva experimental.

En este capítulo también se revisan las aproximaciones teóricas que se desarrollaron para interpretar el carácter ferro o antiferromagnético del acoplamiento, partiendo del modelo de Anderson, dentro de la teoría del enlace de valencia o de la teoría de los orbitales moleculares, considerando sólo los orbitales magnéticos o con inclusión de correlación.

## 2.2. SUSCEPTIBILIDAD MAGNÉTICA

En esta sección sólo se pretende hacer un rápido repaso de las ecuaciones que se utilizan en el campo del magnetismo, y que permiten establecer una conexión entre las medidas experimentales de susceptibilidad magnética y la información que proporciona la teoría. Para lecturas más profundas sobre este tema el lector puede recurrir a los textos de las referencias [1] y [2].

Si se tiene un mol de muestra bajo la influencia de un campo magnético  $\vec{H}$  uniforme, ésta adquiere un momento magnético  $\vec{M}$ . La relación entre ambos se conoce como susceptibilidad magnética molar,  $\chi$  :

$$\chi = \frac{\partial \vec{M}}{\partial \vec{H}} \quad [2.1]$$

$\chi$  es una magnitud tensorial de segundo orden que, en el caso de que la muestra sufra una magnetización isotrópica, se convierte en un escalar. En el caso particular en que

el campo magnético que se aplica sea débil, la susceptibilidad es independiente del campo y la expresión [2.1] se simplifica a:

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad [2.2]$$

La susceptibilidad magnética puede considerarse una suma de dos contribuciones opuestas, la susceptibilidad diamagnética y la susceptibilidad paramagnética:

$$\chi = \chi^D + \chi^P \quad [2.3]$$

La susceptibilidad diamagnética es negativa y la paramagnética es positiva. Si la primera domina, la muestra es repelida por el campo magnético aplicado, mientras que si la segunda es la dominante, la muestra es atraída por el campo magnético.

El carácter diamagnético de una sustancia es una propiedad intrínseca de la materia e independiente de la temperatura, por eso existen una serie de expresiones empíricas para estimar el valor de la susceptibilidad diamagnética. En el caso concreto de compuestos paramagnéticos de bajo peso molecular, la contribución diamagnética a la susceptibilidad es pequeña y despreciable a bajas temperaturas.

Consideremos a partir de ahora que la susceptibilidad magnética medida experimentalmente está corregida con su contribución diamagnética o que ésta es despreciable, y por tanto  $\chi \cong \chi^P$ . Así pues, experimentalmente se fija un valor del campo magnético y se toman medidas de  $\chi$ , que únicamente depende de la naturaleza de la muestra y de la temperatura.

Clásicamente, el momento magnético de una muestra bajo el efecto de un campo magnético externo se relaciona con la variación de su energía según:

$$\vec{M} = -\frac{\partial E}{\partial \vec{H}} \quad [2.4]$$

En la mecánica cuántica, donde una molécula tiene un abanico de energías posibles  $E_n$  ( $n=1,2,\dots,n$ ), por similitud se puede definir un momento magnético microscópico para cada nivel de energía  $n$ :

$$\bar{\mu}_n = -\frac{\partial E_n}{\partial \vec{H}} \quad [2.5]$$

La mecánica estadística nos proporciona el nexo entre las propiedades microscópicas y macroscópicas. El momento magnético macroscópico  $\vec{M}$  se obtiene por la suma de los momentos magnéticos microscópicos  $\bar{\mu}$  ponderados por su peso, según la ley de distribución de Boltzmann, de forma que el momento magnético macroscópico se puede expresar en función de las energías de los niveles moleculares como:

$$\vec{M} = \frac{N \sum_n (-\partial E_n / \partial \vec{H}) \exp(-E_n / kT)}{\sum_n \exp(-E_n / kT)} \quad [2.6]$$

donde  $N$  es el número de Avogadro,  $T$  la temperatura y  $k$  la constante de Boltzmann.

Debido a que las expresiones anteriores no son fáciles de aplicar se suelen efectuar una serie de aproximaciones que permitan relacionar la susceptibilidad magnética medida experimentalmente con las energías de los estados electrónicos moleculares.

Van Vleck propuso dos aproximaciones<sup>3</sup>:

- i) aceptar que se puede expresar la energía de un estado de la molécula como una expansión de potencias crecientes de  $\vec{H}$  :

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} \vec{H} + E_n^{(2)} \vec{H}^2 + \dots \quad [2.7]$$

donde  $E_n^{(0)}$  es la energía del nivel  $n$  en ausencia de campo magnético externo, y  $E_n^{(1)}$  y  $E_n^{(2)}$  son las correcciones de primer y segundo orden o coeficientes de Zeeman. Sustituyendo en la expresión [2.5] obtenemos el momento magnético microscópico en función de los coeficientes de Zeeman y del campo magnético aplicado:

$$\bar{\mu}_n = -E_n^{(1)} - 2E_n^{(2)} \vec{H} + \dots \quad [2.8]$$

- ii) aceptar que el campo magnético aplicado es débil y la temperatura no es excesivamente baja, por lo que el cociente  $E_n/kT$  es despreciable frente a la unidad, pudiéndose aproximar el exponencial de la expresión [2.6] a:

$$\exp(-E_n/kT) = (1 - E_n^{(1)}\vec{H}/kT) \exp(-E_n^{(0)}/kT) \quad [2.9]$$

Si el campo es suficientemente pequeño, la expansión en potencias de las energías de los estados electrónicos de una molécula de la ecuación [2.7] se puede trunca en el primer término, y la expresión se simplifica a:

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)}\vec{H} \quad [2.10]$$

Asumiendo las dos aproximaciones anteriores y considerando que las energías tienen un comportamiento lineal respecto al campo magnético  $\vec{H}$  y despreciando los términos cuadráticos respecto a éste, el momento magnético macroscópico se puede expresar en función de las energías de los estados moleculares según:

$$\vec{M} = \frac{N\vec{H}}{kT} \frac{\sum_n (E_n^{(1)})^2 \exp(-E_n^{(0)}/kT)}{\sum_n \exp(-E_n^{(0)}/kT)} \quad [2.11]$$

La susceptibilidad magnética es la derivada del momento magnético respecto al campo externo (ecuación [2.1]), y por tanto se expresa según:

$$\chi = \frac{N}{kT} \frac{\sum_n (E_n^{(1)})^2 \exp(-E_n^{(0)}/kT)}{\sum_n \exp(-E_n^{(0)}/kT)} \quad [2.12]$$

que se conoce como fórmula de Van Vleck.

Para aplicar la fórmula anterior sólo es necesario conocer las energías  $E_n^{(0)}$  en ausencia de campo magnético y las correcciones de primer orden  $E_n^{(1)}$  cuando el campo magnético puede considerarse una perturbación débil.

Tomando la energía del estado más bajo como cero de energía y teniendo en cuenta que el efecto Zeeman desdobra la energía  $E_n^{(1)}$  en un número de niveles energéticos igual a la multiplicidad de cada estado y con valores propios que son múltiplos positivos o negativos de la cantidad  $g\beta$  (donde  $g$  es el factor giromagnético y  $\beta$  el magnetón de Bohr), la ecuación [2.12] puede escribirse en función de la multiplicidad según:

$$\chi = \frac{Ng^2\beta^2}{3kT} \frac{\sum_S S(S+1)(2S+1)\exp(-E(S)/kT)}{\sum_S (2S+1)\exp(-E(S)/kT)} \quad [2.13]$$

La expresión anterior fue propuesta por Bleaney y Bowers<sup>4</sup>. Llegados a este punto, para expresar la susceptibilidad sólo necesitamos las energías de los estados moleculares a diferentes multiplicidades. Para obtener información sobre el espectro de energías a partir de las medidas de susceptibilidad, es necesario hacer suposiciones adicionales sobre el mismo. Por esta razón, los investigadores experimentales se ayudan de un modelo teórico que relacione las diferentes energías con un solo parámetro (o un número muy limitado de ellos), cuyo valor se podrá obtener por ajuste de los datos experimentales de susceptibilidad frente a la temperatura.

Este parámetro, que se conoce como constante de acoplamiento magnético,  $J$ , proporciona el carácter magnético de la muestra y además su magnitud. Veamos pues cómo se pueden relacionar las diferencias de energía entre estados de diferentes multiplicidades con el parámetro  $J$ .

### 2.3. EL HAMILTONIANO DE HEISENBERG

El modelo teórico necesario para la obtención de la relación entre las energías de los estados moleculares y la constante de acoplamiento magnético, lo proporcionó Heisenberg<sup>5</sup> en 1928, que estableció que la interacción entre centros paramagnéticos se puede asimilar a la interacción entre los espines de los electrones localizados en dichos centros, que condiciona el orden de estabilidad de los estados electrónicos más bajos de este tipo de moléculas.

Este Hamiltoniano, en el que Dirac<sup>6</sup> introdujo la notación vectorial para los operadores de espín, se expresa según:

$$\hat{H} = -\sum_{i,j} J_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j \quad [2.14]$$

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

Inicialmente, con el Hamiltoniano de Heisenberg sólo se describían interacciones entre electrones con  $S_i = 1/2$ . Posteriormente, Nesbet <sup>7</sup> generalizó el mismo operador para tratar las interacciones de espín total entre átomos o iones vecinos, dado que el estado de máxima multiplicidad en cada centro es el más estable, y  $J_{ij}$  se interpreta como el parámetro de interacción entre los espines totales de los centros. Por otra parte, si consideramos que sólo interaccionan los espines de los átomos o iones vecinos, el Hamiltoniano de Heisenberg se simplifica a:

$$\hat{H} = -\sum_i J_i \hat{S}_i \hat{S}_{i+1} \quad [2.15]$$

Si además lo reducimos al estudio de la interacción en un compuesto molecular que sólo presenta dos centros magnéticos nos queda:

$$\hat{H} = -J \hat{S}_A \hat{S}_B \quad [2.16]$$

La expresión anterior del Hamiltoniano de Heisenberg se puede transformar en otra en función del operador de espín total del sistema, que es la suma de los operadores locales:

$$\begin{aligned} \hat{S} &= \hat{S}_A + \hat{S}_B \\ \hat{S}_A \hat{S}_B &= \frac{1}{2} (\hat{S}^2 - \hat{S}_A^2 - \hat{S}_B^2) \end{aligned} \quad [2.17]$$

Sustituyendo la ecuación [2.17] en la [2.16] el Hamiltoniano de Heisenberg para un sistema molecular se expresa según:

$$\hat{H} = -\frac{J}{2} (\hat{S}^2 - \hat{S}_A^2 - \hat{S}_B^2) \quad [2.18]$$

Los valores propios del Hamiltoniano dependen del espín total del sistema y de los espines parciales de cada centro magnético según la expresión:

$$E(S, S_A, S_B) = -\frac{J}{2} [S(S+1) - S_A(S_A+1) - S_B(S_B+1)] \quad [2.19]$$

Esta expresión es general para cualquier tipo de compuesto que presente interacción entre dos centros magnéticos con espines locales cualquiera  $S_A$  y  $S_B$ . Si los centros magnéticos tienen espín total equivalente ( $S_A = S_B$ ) la diferencia de energía entre los estados de alta y baja multiplicidad se expresa según:

$$E(S=0) - E(S_{max}) = \frac{S_{max}(S_{max}+1)J}{2} \quad [2.20]$$

donde  $S_{max}$  indica la multiplicidad más alta y el estado de baja multiplicidad, para el caso de un sistema con dos centros magnéticos idénticos e igual espín, es el estado singlete ( $S=0$ ).

Paralelamente, también se podría obtener la constante de acoplamiento a partir de dos estados cualquiera de multiplicidad consecutiva según:

$$\begin{aligned} E(S, S_A, S_B) &= -\frac{J}{2} [S(S+1) - S_A(S_A+1) - S_B(S_B+1)] \\ E(S-1, S_A, S_B) &= -\frac{J}{2} [(S-1)(S-1+1) - S_A(S_A+1) - S_B(S_B+1)] \end{aligned} \quad [2.21]$$

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

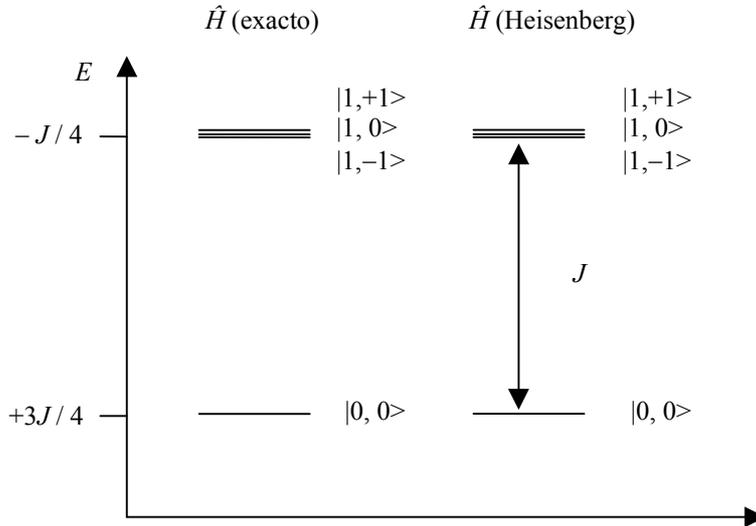
lo que nos proporciona una ordenación de los estados de diferente multiplicidad en función de ésta y de la constante de acoplamiento magnético.

Para el caso particular de un sistema con  $S_A = S_B = 1/2$ , los estados de alta y baja multiplicidad son el triplete ( $S=1$ ) y el singlete ( $S=0$ ) y, por lo tanto, la diferencia de energía entre ambos proporciona directamente el valor de  $J$ :

$$E(S=0) - E(S=1) = J \quad [2.22]$$

Así pues, el Hamiltoniano de Heisenberg permite relacionar sus valores propios con las energías del Hamiltoniano exacto para los estados electrónicos de una molécula que presenta electrones desapareados localizados en centros distintos:

Esquema 2.1



La notación  $|S, M_S\rangle$  indica los dos números cuánticos de espín que describen cada estado: su espín total,  $S$ , y cada una de sus componentes,  $M_S$ .

Para relacionar estas transiciones con las medidas de susceptibilidad magnética, se puede utilizar la ecuación [2.13] y sustituir las energías que aparecen. Como se puede ver en el Esquema 2.1, la diferencia entre los estados singlete y triplete equivale a  $J$ , y tomando la energía del estado singlete como cero de referencia (hay que tener en cuenta que también se podría tomar como referencia el estado triplete) la expresión [2.13] se convierte en:

$$\chi = \frac{2Ng^2\beta^2}{KT} [3 + \exp(-J/KT)]^{-1} \quad [2.23]$$

Al Hamiltoniano de Heisenberg se le pueden añadir otros términos y la expresión anterior puede modificarse y depender de otros parámetros para tener en cuenta varios

efectos como, por ejemplo, las impurezas paramagnéticas de la muestra o el desdoblamiento a campo nulo (*Zero Field Splitting*) provocado por el acoplamiento espín-órbita. El último paso es el ajuste de los datos experimentales de susceptibilidad magnética frente a la temperatura, utilizando la ecuación [2.23] u otra más elaborada, y la extracción del parámetro  $J$  (y otros posibles parámetros) a partir del ajuste.

De la forma en que se ha definido el Hamiltoniano de Heisenberg en la ecuación [2.14], se desprende que la constante de acoplamiento magnético,  $J$ , es negativa cuando el estado fundamental es el de baja multiplicidad y positiva cuando lo es el de alta multiplicidad. Éste es el criterio que se ha utilizado a lo largo de este trabajo.

## 2.4. APROXIMACIÓN TEÓRICA AL ACOPLAMIENTO MAGNÉTICO

Partiendo de las ideas de Kramers<sup>8</sup>, que ya en 1934 justificó la interacción antiferromagnética entre centros paramagnéticos mediante la intervención de ligandos diamagnéticos, en la década de los 50, Anderson<sup>9</sup> aportó la base teórica para la interpretación del acoplamiento magnético. Sobre esta base han sido varios los autores que han desarrollado diferentes modelos teóricos para dar una explicación al fenómeno físico de la interacción entre centros magnéticos. En esta sección se intentará describir brevemente estos modelos.

### 2.4.1. EL MODELO DE ANDERSON

Para dar una explicación a la existencia de intercambio magnético entre iones metálicos situados a gran distancia con grupos diamagnéticos puente, Anderson introdujo el concepto del ‘*superintercambio*’,<sup>9</sup> que atribuye el carácter antiferromagnético del intercambio al proceso de transferencia de carga entre los centros metálicos. La interpretación de Anderson permite descomponer la constante de acoplamiento magnético en dos contribuciones diferenciadas y de naturaleza opuesta:

$$J = J_F + J_{AF} \quad [2.24]$$

donde la contribución ferromagnética,  $J_F$ , es el ‘*intercambio directo*’ que estabiliza el estado de máxima multiplicidad, y el término antiferromagnético,  $J_{AF}$ , se asocia al ‘*intercambio cinético*’, que estabiliza el estado de mínima multiplicidad. El intercambio directo corresponde al intercambio entre los orbitales magnéticos y el intercambio cinético a la deslocalización de los mismos de un centro hacia el otro.

La importancia de la contribución de Anderson a la interpretación del superintercambio fue decisiva ya que los tratamientos posteriores que se describen a continuación parten de las mismas consideraciones para obtener expresiones de la diferencia de energía entre estados ferro y antiferromagnéticos.

Consideremos la aproximación de interacción de configuraciones de valencia (VCI) equivalente a la teoría del enlace de valencia (VB) cuando se utilizan orbitales localizados ortogonales, para el sistema centrosimétrico más simple:  $A \cdot \text{---} B \cdot$  (dos electrones en dos orbitales). Supongamos que los orbitales se han obtenido previamente y que todos son ortogonales, tanto los orbitales de *core* (capa cerrada) como los orbitales magnéticos. Los orbitales magnéticos pueden ser adaptados a la simetría,  $g$  y  $u$ , o sus equivalentes localizados,  $a$  y  $b$ :

$$g = \frac{a+b}{\sqrt{2}} \quad \text{y} \quad u = \frac{a-b}{\sqrt{2}} \quad [2.25]$$

$$a = \frac{g+u}{\sqrt{2}} \quad \text{y} \quad b = \frac{g-u}{\sqrt{2}} \quad [2.26]$$

En el caso de dos electrones activos en dos orbitales, la Interacción de Configuraciones (IC) que se puede construir está limitada a cuatro determinantes. En el contexto VB ortogonal y considerando  $M_S = 0$ , existen dos determinantes neutros:

$$|a\bar{b}\rangle = |core a\bar{b}\rangle \quad \text{y} \quad |b\bar{a}\rangle = |core b\bar{a}\rangle \quad [2.27]$$

y dos determinantes iónicos:

$$|a\bar{a}\rangle = |core a\bar{a}\rangle \quad \text{y} \quad |b\bar{b}\rangle = |core b\bar{b}\rangle \quad [2.28]$$

La matriz de IC ( $2e^-/2OMs$ ) que se puede construir tiene la siguiente forma:

$$\begin{array}{l}
 |a\bar{b}\rangle \\
 |b\bar{a}\rangle \\
 |a\bar{a}\rangle \\
 |b\bar{b}\rangle
 \end{array}
 \begin{vmatrix}
 0 & K_{ab} & t_{ab} & t_{ab} \\
 K_{ab} & 0 & t_{ab} & t_{ab} \\
 t_{ab} & t_{ab} & U & K_{ab} \\
 t_{ab} & t_{ab} & K_{ab} & U
 \end{vmatrix}
 \quad [2.29]$$

donde la energía de los determinantes neutros VB,  $\langle a\bar{b} | \hat{H} | a\bar{b} \rangle$ , se ha tomado como energía de referencia. El intercambio directo,  $K_{ab} = \langle a\bar{b} | \frac{1}{r_{12}} | b\bar{a} \rangle$ , es necesariamente positivo ya que representa la autorepulsión de la distribución electrónica  $ab$ ; también lo es  $U$ , la diferencia de energía entre las formas iónicas y neutras. El signo de la integral de salto,  $t_{ab} = \langle a\bar{b} | \hat{H} | a\bar{a} \rangle = \langle a | \hat{F} | b \rangle$ , depende del signo del solapamiento entre los orbitales  $a$  y  $b$ , donde  $\hat{F}$  representa el operador de Fock.

Las soluciones de la matriz de IC serán:

i) en la simetría  $u$ :

$$\text{- un estado triplete neutro puro, } |T_u\rangle = (|a\bar{b}\rangle - |b\bar{a}\rangle) / \sqrt{2} \quad [2.30]$$

$$\text{de energía } {}^3E_u = -K_{ab}. \quad [2.31]$$

También nos referiremos a este triplete con  $M_S = 0$  como:

$$T_{ab}^0 = \frac{1}{\sqrt{2}} (|a\bar{b}\rangle - |b\bar{a}\rangle) \quad [2.32]$$

$$\text{- un estado singulete iónico puro, } |S_u\rangle = (|a\bar{a}\rangle - |b\bar{b}\rangle) / \sqrt{2} \quad [2.33]$$

$$\text{de energía } {}^1E_u = U - K_{ab} \quad [2.34]$$

ii) en la simetría  $g$ , dos estados singulete, ambos mezcla de las formas iónicas y neutras:

- el singulete más bajo, esencialmente neutro:

$$|S_g\rangle = \delta(|a\bar{b}\rangle + |b\bar{a}\rangle) + \gamma(|a\bar{a}\rangle + |b\bar{b}\rangle), \text{ (con } \delta > \gamma > 0) \quad [2.35]$$

de energía: 
$${}^1E_g = K_{ab} + \frac{U - \sqrt{U^2 + 16t_{ab}^2}}{2} \quad [2.36]$$

- el segundo, esencialmente iónico:

$$|S'_g\rangle = -\gamma(|a\bar{b}\rangle + |b\bar{a}\rangle) + \delta(|a\bar{a}\rangle + |b\bar{b}\rangle) \quad [2.37]$$

y mucho más alto en energía:

$${}^1E'_g = K_{ab} + \frac{U + \sqrt{U^2 + 16t_{ab}^2}}{2} \quad [2.38]$$

La separación singlete – triplete viene dada por la siguiente expresión:

$$J = \Delta E_{ST} = {}^1E_g - {}^3E_u = 2K_{ab} + \frac{U - \sqrt{U^2 + 16t_{ab}^2}}{2} \quad [2.39]$$

Cuando  $U \gg |t_{ab}|$ , es posible realizar un desarrollo en serie equivalente a perturbar el singlete neutro con el iónico, y la constante de acoplamiento tiende a la siguiente expresión <sup>9</sup>:

$$J = 2K_{ab} - \frac{4t_{ab}^2}{U} \quad [2.40]$$

donde se pueden ver los signos opuestos de ambas contribuciones. La expresión [2.40] corresponde a la expresión perturbativa a segundo orden de la diferencia de energía cuando los perturbadores de las formas neutras son las formas iónicas.

Cuando se trabaja con los orbitales adaptados a la simetría se obtiene un resultado equivalente. Los estados antes descritos, pueden expresarse en la base de los determinantes adaptados a la simetría,  $|g\bar{g}\rangle, |u\bar{u}\rangle, |g\bar{u}\rangle$  y  $|u\bar{g}\rangle$ :

$$\begin{aligned}
 |S_g\rangle &= \lambda |g\bar{g}\rangle - \mu |u\bar{u}\rangle & |T_u\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|g\bar{u}\rangle - |u\bar{g}\rangle) \\
 |S'_g\rangle &= \mu |g\bar{g}\rangle + \lambda |u\bar{u}\rangle & |S_u\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|g\bar{u}\rangle + |u\bar{g}\rangle)
 \end{aligned}
 \tag{2.41}$$

Los dos coeficientes  $\lambda$  y  $\mu$  que aparecen en la ecuación [2.41] están relacionados con los coeficientes  $\delta$  y  $\gamma$  de las ecuaciones [2.35] y [2.37] según:

$$2\delta = \lambda + \mu \quad \text{y} \quad 2\gamma = \lambda - \mu \tag{2.42}$$

Cuando  $|t/U|$  es pequeño,  $\lambda$  y  $\mu$  son próximos a  $1/\sqrt{2}$  y  $\gamma$  es pequeño. El límite para dos centros que no interactúan es  $\lambda = \mu = 1/\sqrt{2}$ .

A partir de las soluciones de la IC construida con estos cuatro estados, es posible establecer la relación con el intercambio directo,  $K_{ab}$ , la integral de salto,  $t_{ab}$ , y la autorepulsión,  $U$ , según:

$$K_{ab} = \frac{{}^1E_g + {}^1E'_g - {}^3E_u - {}^1E_u}{4} \tag{2.43}$$

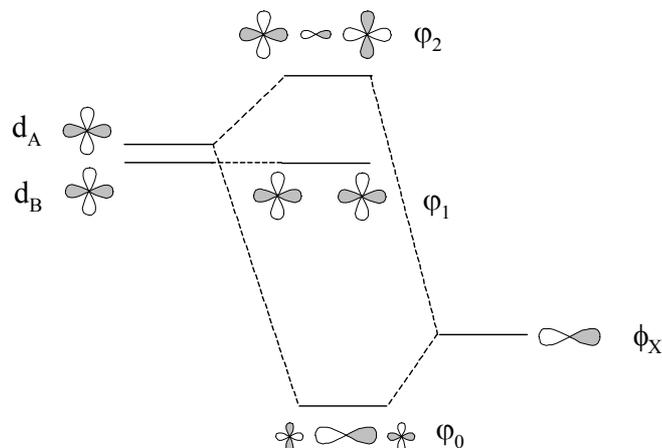
$$U = {}^1E_u - {}^3E_u \tag{2.44}$$

$$t_{ab} = -\frac{\sqrt{({}^1E'_g - {}^1E_g)^2 - ({}^1E_u - {}^3E_u)^2}}{4} \tag{2.45}$$

#### 2.4.2. EL MODELO DE HAY, THIBEAULT Y HOFFMANN

La primera aproximación teórica semicuantitativa fue propuesta por Hay, Thibault y Hoffmann<sup>10</sup> en 1975 y fue aplicada a una gran variedad de compuestos binucleares de Cu(II). Es la aplicación del modelo de Anderson a la teoría de orbitales moleculares.

Suponiendo que, en los compuestos de metales de transición con ligandos puente los orbitales doblemente ocupados más altos en energía de estos ligandos se encuentran bastante por debajo de los orbitales atómicos d de los centros magnéticos que poseen los electrones desapareados, el diagrama de interacción y de energías orbitales se puede representar según la Figura 2.1:



**Figura 2.1** Representación esquemática de la disposición energética de los orbitales moleculares en un sistema binuclear.

El orbital enlazante resultante de la interacción metal–ligando tiene carácter mayoritario del ligando y una energía muy baja. Mientras que, con energía parecida a la de los orbitales d del metal, se obtienen dos orbitales moleculares de distinta simetría,  $g$  y  $u$ , con gran peso de los orbitales d del metal y pequeñas colas antienlazantes del ligando si la simetría lo permite.

Las soluciones con  $M_S = 0$  son las indicadas en la ecuación [2.41], pero también se pueden construir las componentes con  $M_S = \pm 1$  para el estado triplete:

$$\begin{aligned} |T_u^+\rangle &= |gu\rangle \\ |T_u^-\rangle &= |\overline{gu}\rangle \end{aligned} \quad [2.46]$$

Las energías del triplete y del singulete  $S_g$ , expresadas en función de las integrales monoeléctricas y bielectrónicas moleculares, son:

$$\begin{aligned}
{}^3E_u &= h_g + h_u + J_{gu} - K_{gu} + E_{core} \\
{}^1E_g &= h_g + h_u + \frac{1}{2}(J_{gg} + J_{uu}) - \frac{1}{2}[(2h_g + J_{gg} - 2h_u - J_{uu})^2 + 4K_{gu}^2]^{1/2} + E_{core}
\end{aligned} \quad [2.47]$$

donde se ha utilizado la notación habitual para las integrales mono y bielectrónicas:

$$\begin{aligned}
h_i &= \int \phi_i^*(1) \hat{h}(1) \phi_i(1) dr \\
J_{ij} &= \int \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(1) \phi_j(2) dr_1 dr_2 \\
K_{ij} &= \int \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(1) \phi_i(2) dr_1 dr_2
\end{aligned} \quad [2.48]$$

con  $\phi_i, \phi_j = g, u$  en la ecuación [2.47].  $h_g$  y  $h_u$  incluyen las energías cinéticas y la interacción con los núcleos correspondientes a los orbitales magnéticos  $g$  y  $u$ , mientras que  $J_{gg}, J_{uu}, J_{gu}$  y  $K_{gu}$  son las integrales de Coulomb y de intercambio correspondientes a los estos orbitales.

La diferencia singulete – triplete se obtiene restando las expresiones de la ecuación [2.47], obteniéndose:

$${}^1E_g - {}^3E_u = J = -J_{gu} + K_{gu} + \frac{1}{2}(J_{gg} + J_{uu}) - \frac{1}{2}[(2h_g + J_{gg} - 2h_u - J_{uu})^2 + 4K_{gu}^2]^{1/2} \quad [2.49]$$

Considerando la diferencia ( $h_g - h_u$ ) pequeña frente a  $K_{gu}$ , y despreciando la diferencia ( $J_{gg} - J_{uu}$ ), la ecuación [2.49] se puede escribir según:

$${}^1E_g - {}^3E_u = J = -J_{gu} + \frac{1}{2}(J_{gg} + J_{uu}) - \frac{(h_g - h_u)^2}{2K_{gu}} \quad [2.50]$$

Si expresamos las energías  $\varepsilon_g$  y  $\varepsilon_u$  de los orbitales  $g$  y  $u$  del estado triplete Hartree-Fock de la siguiente forma:

$$\begin{aligned}
\varepsilon_g &= h_g + J_{gu} - K_{gu} \\
\varepsilon_u &= h_u + J_{gu} - K_{gu}
\end{aligned} \quad [2.51]$$

y despejamos los términos  $h_g$  y  $h_u$  de la ecuación [2.51] y sustituimos en la ecuación [2.50], se obtiene la ecuación siguiente:

$${}^1E_g - {}^3E_u = J = -J_{gu} + \frac{1}{2}(J_{gg} + J_{uu}) - \frac{(\varepsilon_g - \varepsilon_u)^2}{2K_{gu}} \quad [2.52]$$

Por último, si en lugar de trabajar en la base de los orbitales moleculares adaptados a la simetría  $g$  y  $u$ , trabajamos en la base de los orbitales localizados  $a$  y  $b$ , las integrales bielectrónicas se expresan según:

$$\begin{aligned} J_{gg} &= \frac{1}{2}(J_{aa} + J_{ab}) + K_{ab} + 2\langle aa|ab\rangle \\ J_{uu} &= \frac{1}{2}(J_{aa} + J_{ab}) + K_{ab} - 2\langle aa|ab\rangle \\ J_{gu} &= \frac{1}{2}(J_{aa} + J_{ab}) - K_{ab} \\ K_{gu} &= \frac{1}{2}(J_{aa} - J_{ab}) \end{aligned} \quad [2.53]$$

Sustituyendo las expresiones de  $J_{gg}$ ,  $J_{uu}$ ,  $J_{gu}$  y  $K_{gu}$  de la ecuación [2.53] en la ecuación [2.52] se obtiene la expresión final para la diferencia de energía entre los estados singlete y triplete (es decir, la constante de acoplamiento magnético  $J$ ), según:

$${}^1E_g - {}^3E_u = J = 2K_{ab} - \frac{(\varepsilon_g - \varepsilon_u)^2}{(J_{aa} - J_{ab})} \quad [2.54]$$

De esta forma, Hay *et al.* concluyeron que se podría realizar una estimación de  $J$  mediante una expresión sencilla en función de la integral de intercambio directo entre los orbitales magnéticos y la diferencia entre las energías monoeléctricas correspondientes a los orbitales  $g$  y  $u$ .

También se deduce que para el caso en que un sistema binuclear prácticamente no interaccionante donde los orbitales magnéticos están prácticamente degenerados, la diferencia de las energías orbitales  $\varepsilon_g$  y  $\varepsilon_u$  será prácticamente nula y el término que dominará la constante de acoplamiento magnético será el intercambio directo,  $K_{ab}$ , y por tanto, el sistema será ferromagnético. En caso contrario, un sistema fuertemente

interaccionante, donde la diferencia entre  $\varepsilon_g$  y  $\varepsilon_u$  sea grande, este término será el dominante y el sistema será antiferromagnético. Formas similares de esta expresión ya fueron propuestas anteriormente por otros autores<sup>11</sup>.

La ecuación [2.54] tiene la ventaja de permitir el análisis de la contribución antiferromagnética a partir de las energías orbitales. A pesar que no puede hacerse uso de ella para estimaciones cuantitativas fiables, sí es útil para discutir tendencias magnetoestructurales en complejos binucleares, analizando la evolución de las energías orbitales obtenidas.

### 2.4.3. EL MODELO DE KAHN Y BRIAT

El modelo de Kahn y Briat<sup>12</sup> parte del mismo principio que los anteriores, pero utiliza como orbitales magnéticos los orbitales de cada fragmento centrado en el metal con pequeñas colas de los orbitales de los ligandos vecinos, que los autores denominan 'orbitales magnéticos naturales'. No hay que confundir esta denominación con la definición usual de los orbitales naturales asociados a una matriz densidad construida a partir de una función de onda que incluye correlación electrónica. Esta última acepción es la que se adoptará más adelante en este texto.

Los orbitales de los fragmentos, que denominaremos  $\alpha$  y  $\beta$ , no son ortogonales y su solapamiento  $S_{\alpha\beta}$ :

$$S_{\alpha\beta} = \langle \alpha | \beta \rangle \quad [2.55]$$

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

Se utiliza una expansión VB de la función de onda mediante las formas iónicas y neutras y después de algunas aproximaciones se llega a la expresión de la constante de acoplamiento:

$$\Delta E_{S-T} = J = 2K_{\alpha\beta} + h_{\alpha\beta}S_{\alpha\beta} - 2S_{\alpha\beta}(h_{\alpha} + J_{\alpha\beta}) - \frac{4[t_{\alpha\beta} - (h_{\alpha} + J_{\alpha\beta} + K_{\alpha\beta})S_{\alpha\beta}]^2}{U} \quad [2.56]$$

donde  $K_{\alpha\beta}$ ,  $J_{\alpha\beta}$  y  $t_{\alpha\beta}$  tienen los significados usuales de integrales de intercambio, de Coulomb y de salto, y  $h_{\alpha}$  y  $h_{\alpha\beta}$  son las integrales monoeléctricas:

$$h_{\alpha} = \langle \alpha | h | \alpha \rangle \quad [2.57]$$

$$h_{\alpha\beta} = \langle \alpha | h | \beta \rangle \quad [2.58]$$

De la expresión [2.56] destaca una contribución siempre antiferromagnética que se reduce al término antiferromagnético  $-\frac{4t_{\alpha\beta}^2}{U}$  cuando los orbitales son ortogonales.

Analizando los signos y las magnitudes de las integrales restantes se observa que, por el distinto signo de  $h_{\alpha\beta}$  y  $S_{\alpha\beta}$ , la contribución  $h_{\alpha\beta}S_{\alpha\beta}$  es también antiferromagnética. El peso relativo de estas dos contribuciones depende por un lado del solapamiento entre los orbitales magnéticos y por otro, de la separación energética entre las formas iónicas y neutras,  $U$ .

Este método ha sido ampliamente utilizado en interpretaciones cualitativas considerando valores de  $U$  elevados y analizando las variaciones del solapamiento  $S_{\alpha\beta}$  en igualdad de condiciones de los demás parámetros. Cuanto menor sea este solapamiento, más favorecido se ve el carácter ferromagnético del sistema.

#### 2.4.4. EL MÉTODO DE NOODLEMAN

El método de Noodleman<sup>13</sup> consiste en un tratamiento monoconfiguracional en el que se efectúan por una parte, un cálculo del estado de multiplicidad más alta, y por otro un cálculo no restringido de espín para el valor más bajo de  $S$  del sistema ( $S = 0$  en los compuestos diméricos) en el que se fuerza la ruptura de simetría y cuya solución no es función propia de  $\hat{S}^2$  (a esta solución se la conoce como solución *Broken Symmetry*, BS). Noodleman propuso una técnica usando operadores de proyección que, aplicada a la función BS, produce estados puros de espín. En el caso concreto de un sistema con un electrón desapareado por centro,  $A \text{ --- } B$ , la función de onda BS,  $\Psi_{BS}$ , es una mezcla de los estados puros de espín triplete y singlete:

$$\Psi_{BS} = a_S \Psi_S + a_T \Psi_T \quad [2.59]$$

donde  $a_S$  y  $a_T$  son sus correspondientes pesos. El coeficiente  $a_T$  se puede calcular fácilmente a partir del valor esperado de  $\hat{S}^2$  de la solución BS de la siguiente forma:

$$2a_T^2 = \langle \Psi_{BS} | \hat{S}^2 | \Psi_{BS} \rangle \quad [2.60]$$

y la energía del estado BS se puede expresar según:

$$E_{BS} = (1 - a_T^2)^{1/2} E_g + a_T^2 E_u \quad [2.61]$$

que, desarrollando da la siguiente expresión para la diferencia de energía:

$$J = \Delta E_{ST} = E_g - E_u = \frac{E_{BS} - E_u}{1 - a_T^2} \quad [2.62]$$

donde  $J$  queda en función de las energías de los estados triplete y BS y del peso de la función triplete en la función BS<sup>14</sup>. La ecuación [2.62] es equivalente a la formulada por Noodleman y Norman<sup>13</sup>, que tiene en cuenta el solapamiento  $S_{ab}$  entre los orbitales magnéticos:

$$J = \Delta E_{ST} = E_g - E_u = \frac{2(E_{BS} - E_u)}{1 + S_{ab}^2} \quad [2.63]$$

Cuanto menor sea el solapamiento entre los dos orbitales magnéticos ( $S_{ab} \cong 0$  en la ecuación [2.63]) o lo que es lo mismo, cuanto más equitativa sea la mezcla de los estados singulete y triplete en la solución BS ( $a_s \cong a_T \cong 1/\sqrt{2}$  en la ecuación [2.59]), más cierta será la aproximación comúnmente usada para el límite de solapamiento nulo:

$$J = \Delta E_{ST} = E_g - E_u \cong 2(E_{BS} - E_u) \quad [2.64]$$

en que la diferencia de energía de los estados obtenidos con el método de Noodleman será estrictamente la mitad de la constante de acoplamiento magnético.

#### 2.4.5. EL MÉTODO DE DE LOTH, CASSOUX, DAUDEY Y MALRIEU

A pesar que, tradicionalmente los modelos cualitativos han atribuido el fenómeno de intercambio básicamente a los electrones y orbitales activos, el resto de electrones, los llamados inactivos, no se comportan como meros espectadores. En el proceso de intercambio, el movimiento de los electrones desapareados irá seguido de una respuesta del resto de los electrones. Así pues, parece lógico pensar que si se quieren

obtener resultados aceptables, se debe introducir el efecto del resto de los electrones del sistema para estudiar la interacción entre los centros magnéticos.

A principios de los años 80, de Loth *et. al.*<sup>15</sup> describieron una forma de calcular la separación singlete – triplete en birradicales utilizando la teoría de perturbaciones. La ventaja de usar esta teoría es que al ser aditiva se pueden clasificar, y aún más interesante, cuantificar las diferentes contribuciones físicas que intervienen en el fenómeno del intercambio magnético. Este procedimiento fue aplicado a diversos compuestos binucleares de cobre<sup>16,17,18,19</sup>.

En este apartado sólo veremos qué contribuciones físicas tuvieron en cuenta estos autores y cómo contribuyen a la diferencia de energía a segundo orden de perturbación.

Se parte de una base de orbitales localizados sobre los centros magnéticos,  $a$  y  $b$ , con los que se construyen los determinantes neutros *Valence Bond*  $|a\bar{b}\rangle$  y  $|b\bar{a}\rangle$  que forman parte del espacio modelo. La diferencia de energía entre los estados singlete y triplete:

$$S_{ab} = \frac{1}{\sqrt{2}}(|a\bar{b}\rangle + |b\bar{a}\rangle) \quad T_u = \frac{1}{\sqrt{2}}(|a\bar{b}\rangle - |b\bar{a}\rangle) \quad [2.65]$$

a orden cero de perturbación es igual al doble de la integral de intercambio  $K_{ab}$ :

$$\Delta E_{S-T}^{(0)} = 2K_{ab} \quad [2.66]$$

La corrección de segundo orden a la energía se obtiene a partir de la expresión siguiente:

$$\mathcal{E}_{S,T}^{(2)} = \sum_{\alpha \neq S_{ab}, T_u} \frac{\langle S_{ab}, T_u | \hat{H} | \alpha \rangle^2}{E_0 - E_\alpha} \quad [2.67]$$

donde el conjunto  $|\alpha\rangle$  representa los determinantes que se acoplan a los determinantes neutros  $|a\bar{b}\rangle$  y  $|b\bar{a}\rangle$  y que corresponden a las dobles excitaciones respecto a las formas neutras.

La idea básica que propuso Malrieu<sup>20</sup>, es que para el cálculo de la diferencia de energía no es necesario calcular las energías de correlación absolutas  $\varepsilon_{S,T}^{(2)}$ , para las que sería necesario incluir todas las diexcitaciones  $|\alpha\rangle$ , sino que se puede calcular esta diferencia de energía directamente restando las energías de correlación de los estados de interés, en este caso singulete y triplete. Así pues, la corrección perturbativa a segundo orden para la diferencia de energía se expresa según:

$$\Delta E_{S-T}^{(2)} = 2 \sum_{\alpha \neq |ab\rangle, |b\bar{a}\rangle} \frac{\langle a\bar{b} | \hat{H} | \alpha \rangle \langle \alpha | \hat{H} | b\bar{a} \rangle}{E_0 - E_\alpha} \quad [2.68]$$

De esta forma, el sumatorio de la expresión [2.68] se extiende a todos los determinantes  $|\alpha\rangle$  que contribuyen al elemento extradiagonal del Hamiltoniano efectivo construido sobre las formas neutras VB. Estos determinantes ya no son todas las diexcitaciones sino un subconjunto reducido de ellas, ya que la mayoría no se acoplan con los dos determinantes del espacio modelo simultáneamente y su contribución a la diferencia de energía es cero.

De Loth et al.<sup>15</sup> analizaron los distintos procesos físicos que daban lugar a los diferentes determinantes que tenían contribución no nula a la diferencia y determinaron su contribución perturbativa a segundo orden. En la Tabla 2.1 se definen todas estas contribuciones, los determinantes que las generan y su contribución a segundo orden en la diferencia de energía. La notación que se ha utilizado ha sido:  $h, h'$  ... para los orbitales doblemente ocupados;  $p, p'$  ... para los orbitales virtuales; y por último  $a$  y  $b$  para los orbitales activos. La notación de las integrales ha sido la que se conoce con el nombre de notación química. Y por último, las diferencias de energía del denominador se calculan como la diferencia entre energías monoeléctricas,  $\Delta E_{h \rightarrow p} = \varepsilon_h - \varepsilon_p$ .

**Tabla 2.1** Definición de las contribuciones físicas a la diferencia de energía y su expresión perturbativa a segundo orden.

Contribución física	$ \alpha\rangle$	Corrección perturbativa a segundo orden
Intercambio cinético	$ a\bar{a}\rangle,  b\bar{b}\rangle$	$-\frac{4t_{ab}^2}{U}$
Transferencia de carga ligando – metal (L→M)	$ h\bar{b}a\bar{a}\rangle$	$2(hb, ab)$
Transferencia de carga metal – ligando (M→L)	$ h\bar{h}a\bar{p}\rangle$	$2(pa, ab)$
Polarización de espín	$ \bar{h}\bar{p}ab\rangle$	$+\sum_h \sum_p \frac{4(ha, pa)(pb, hb)}{\Delta E_{h \rightarrow p}}$
Intercambio cinético + polarización	$ \bar{h}\bar{p}a\bar{a}\rangle$	$-\sum_h \sum_p \frac{8(ph, ab)^2 - 4(ph, ab)[(pa, bh) + (pb, ah)]}{(U + \Delta E_{h \rightarrow p})}$
Doble transferencia de carga M→L	$ p\bar{p}'\rangle$	$-\sum_p \sum_{p'} \frac{(pb, p'a)(pa, p'b)}{\Delta E_{ab \rightarrow pp'}}$
Doble transferencia de carga L→M	$ h\bar{h}'a\bar{a}b\bar{b}\rangle$	$-\sum_h \sum_{h'} \frac{(ha, h'b)(hb, h'a)}{\Delta E_{hh' \rightarrow ab}}$

De Loth et. al.<sup>15</sup> aplicaron este método a la molécula  $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4](\text{H}_2\text{O})_2$  y concluyeron que los efectos físicos anteriores no eran suficientes para obtener un resultado cuantitativo de calidad, ya que sólo se consigue el 10% del valor experimental. La inclusión de órdenes de perturbación superiores a los enumerados en la Tabla 2.1, proporciona el orden de magnitud deseado. La inclusión en el espacio modelo de las formas iónicas  $|a\bar{a}\rangle$  y  $|b\bar{b}\rangle$  y su correspondiente contribución a segundo orden resultaría en contribuciones de cuarto orden respecto a los determinantes neutros iniciales,  $|ab\rangle$  y  $|b\bar{a}\rangle$ .

El análisis de todos estos efectos y su impacto en la constante de acoplamiento será ampliamente discutido y comentado en el capítulo 4.

## 2.5. DETERMINACIÓN CUANTITATIVA DE $J$

Actualmente, los cálculos de la constante de acoplamiento magnético se hacen siguiendo dos metodologías distintas: la teoría del funcional de la densidad (DFT)<sup>14,21</sup> y los métodos multireferenciales basados en la función de onda, con distintas formas de incluir la correlación dinámica<sup>22,23</sup>.

El método basado en la teoría del funcional de la densidad presenta la ventaja de ser económico ya que se pueden tratar sistemas grandes, sin simetría y con ligandos reales. Respecto a la precisión, ésta es muy dependiente del tipo de funcional que se utiliza. Así pues, en la literatura se pueden encontrar funcionales modificados para el cálculo específico de una propiedad concreta con gran precisión, pero otros funcionales pueden no reproducir el valor experimental de la propiedad e incluso no reproducir la tendencia. Los métodos DFT utilizan la solución BS y por tanto los resultados de la constante de acoplamiento magnético están sujetos a la mezcla de estados de dicha solución.

Los métodos multireferenciales parten de una función de orden cero, que suele ser el espacio activo completo (CAS) adecuado al sistema, al que se añade la correlación dinámica, ya sea mediante una interacción de configuraciones que incluye excitaciones sobre el espacio de referencia, o bien mediante un cálculo perturbativo.

Dentro de los métodos perturbativos multireferenciales el método CASPT2<sup>24</sup> es sin duda el más utilizado actualmente. El método CASPT2 tiene dos ventajas principales: se ha demostrado que da resultados bastante precisos y además es relativamente económico, lo que permite tratar sistemas grandes con poca simetría e incluso con ligandos reales. Por otra parte tiene el inconveniente de que, al ser un método contraído, no revisa la composición de la parte de valencia de la función de onda, principalmente la relación entre el peso de la componente iónica y la componente neutra en el estado singulete.

Por último, el método *Difference Dedicated Configuration Interaction*, DDCI<sup>25</sup>, es un método multireferencial que incluye la correlación dinámica a través de una interacción de configuraciones seleccionada. Este método ha sido utilizado en los últimos años por nuestro grupo y ha demostrado dar resultados precisos para las diferencias de energía entre diferentes estados electrónicos, incluyendo sólo las contribuciones físicas que contribuyen a dicha diferencia. Es un método no contraído, es decir que revisa la composición de la función de onda a orden cero por el efecto de

la correlación dinámica. No obstante, el método DDCI presenta algún que otro inconveniente: es un método que puede resultar caro para sistemas de gran tamaño, llegando a ser incluso prohibitivo para el cálculo de sistemas reales, y finalmente, al tratarse de una interacción de configuraciones truncada, el error de la dependencia en el tamaño puede resultar importante en función del sistema tratado. Dado que este método es el que se ha utilizado en este trabajo, el capítulo 3 se dedica a su descripción.

## REFERENCIAS

- 
- <sup>1</sup> Carlin, R. L. en *Magnetochemistry*, Springer-Verlag, (Berlín, Heidelberg, New York, Tokyo, 1986).
  - <sup>2</sup> Kahn, O. en *Molecular Magnetism*, VCH Publishers, (New York, 1993).
  - <sup>3</sup> van Vleck, J. H. en *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford University Press, (Oxford, 1932).
  - <sup>4</sup> Bleaney, B.; Bowers, K. D. *Proc. Roy. Soc. London A* **1952**, 214, 451.
  - <sup>5</sup> Heisenberg, W. *Z. Phys.* **1928**, 49, 619.
  - <sup>6</sup> a) Dirac, P. A. M. *Proc. R. Soc. London A* **1929**, 1123, 714; b) Dirac, P. A. M. en *The principles of Quantum Mechanics*, Clarendon Press, (Oxford, 1947).
  - <sup>7</sup> a) Nesbet, R. K. *Phys. Rev.* **1958**, 4, 87; b) Nesbet, R. K. *Phys. Rev.* **1960**, 119, 658; c) Nesbet, R. K. *Phys. Rev.* **1961**, 122, 1497.
  - <sup>8</sup> Kramers, H. A. *Physica*, **1934**, 1, 182.
  - <sup>9</sup> a) Anderson, P. W. *Phys. Rev.* **1950**, 79, 350; b) Anderson, P. W. *Phys. Rev.* **1959**, 115, 2; c) Anderson, P. W. en *Theory of the Magnetic Interaction: exchange in insulators and superconductors*, editado por Seitz, F., Turnbull, D., Solid State Physics, Vol. 14, p. 99, (Academic Press, New York, 1963).
  - <sup>10</sup> Hay, P. J.; Thibault, J. C.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 4884.
  - <sup>11</sup> a) Jørgensen, C. K. en *Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes*, Pergamon Press, (Oxford, 1962), b) Jørgensen, C. K. en *Modern Aspects of Ligand Field Theory*, North Holland Publishing Co., (Amsterdam, 1971), c) Jøhan, R. W.; Kettle, S. F. A. *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 1390.
  - <sup>12</sup> Kahn, O.; Briat, B. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **1976**, 72, 268.
  - <sup>13</sup> a) Noodleman, L.; Norman, J. G. Jr. *J. Chem. Phys.* **1979**, 70, 4903; b) Noodleman, L. *J. Chem. Phys.* **1981**, 74, 5737; c) Noodleman, L.; Davidson, E. R. *Chem. Phys.* **1986**, 109, 131; d) Noodleman, L.; Peng, C.; Case, D. A.; Mouesca, J. M. *Coord. Chem. Rev.* **1995**, 144, 199.
  - <sup>14</sup> Adamo, C.; Barone, V.; Bencini, A.; Totti, F.; Ciofini, I. *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 1996.

- 
- <sup>15</sup> de Loth, P.; Cassaoux, P.; Daudey, J. P.; Malrieu, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4007.
- <sup>16</sup> Charlot, M. F.; Verdaguer, M.; Journaux, Y.; de Loth, P.; Daudey, J. P. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3802.
- <sup>17</sup> Daudey, J. P.; de Loth, P.; Malrieu, J. P. en *Magneto structural correlations in exchange coupled systems*, editado por Willett, R. D.; Gatteschi, D.; Kahn, O. Nato Advanced Studies Ser. C, Vol. 140, p. 87, (Reidel, Dordrecht, 1985).
- <sup>18</sup> de Loth, P.; Daudey, J. P.; Astheimer, H.; Walz, L.; Haase, W. *J. Chem. Phys.* **1985**, *23*, 5048.
- <sup>19</sup> de Loth, P.; Karafiloglou, P.; Daudey, J. P.; Kahn, O. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5676.
- <sup>20</sup> Malrieu, J. P. *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 4555.
- <sup>21</sup> a) Ruiz, E.; Cano, J.; Alvarez, S.; Alemany, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11122; b) Fabrizi de Biani, F.; Ruiz, E.; Cano, J.; Novoa, J. J.; Alvarez, S. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3221.
- <sup>22</sup> a) Broer, R.; Maaskant, W. J. A. *Chem. Phys.* **1986**, *102*, 103; b) de Graaf, C.; Broer, R.; Nieuwpoort, W. C. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *271*, 372; c) de Graaf, C.; Sousa, C.; Moreira, I. de P. R.; Illas, F. *J. Phys. Chem. A*, **2001**, *105*, 11371.
- <sup>23</sup> a) Cabrero, J.; Ben Amor, N.; de Graaf, C.; Illas, F.; Caballol, R. *J. Phys. Chem A*, **2000**, *104*, 9983; b) Calzado, C. J.; Sanz, J. F.; Malrieu, J. P. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 5158; c) Calzado, C. J.; Cabrero, J.; Malrieu, J. P.; Caballol, R. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 2728; d) Calzado, C. J.; Cabrero, J.; Malrieu, J. P.; Caballol, R. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 3985.
- <sup>24</sup> a) Andersson, K.; Malmqvist, P.-Å.; Roos, B. O.; Sadlej, A. J.; Wolinski, K. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5483; b) Andersson, K.; Malmqvist, P.-Å.; Roos, B. O. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 1218.
- <sup>25</sup> Miralles, J.; Castell, O.; Caballol, R.; Malrieu, J. P. *Chem. Phys.* **1993**, *172*, 33.

**3. EL MÉTODO *DIFFERENCE  
DEDICATED CONFIGURATION  
INTERACTION* (DDCI)**



### 3.1. INTRODUCCIÓN

Como hemos visto en el capítulo anterior, las constantes de acoplamiento magnético se relacionan con las diferencias de energía entre estados de distinta multiplicidad, que en general suelen ser de un orden de magnitud muy pequeño, entre los 1000 y los 100  $\text{cm}^{-1}$ . Una de las metas que siempre ha atraído a los químicos teóricos ha sido el poder reproducir de forma cuantitativa la información que proporcionan las técnicas experimentales, desvelando los procesos físicos que las gobiernan. Por ello, el desarrollo metodológico ha sido, y continúa siendo, un tema de interés dentro de la química cuántica.

Una de las formas de obtener diferencias de energía es resolver la ecuación de Schrödinger aplicando un método de IC a los estados electrónicos de interés en un sistema molecular. Los estados fundamentales de capa cerrada en general se pueden describir correctamente con funciones de onda monoreferenciales, obtenidas a partir de la Teoría de Perturbaciones a diversos órdenes, del formalismo *Coupled Cluster* u otros. Sin embargo, estos métodos no son adecuados para describir los estados excitados de una molécula, ya que son necesarias funciones de onda multireferenciales.

Para sistemas de gran tamaño, las funciones de onda suelen tener un tamaño más que considerable y sus energías se calculan de forma aproximada. El principal problema es la dificultad de tratar los diferentes estados con diferente  $\Psi_0$  de forma equivalente. De no ser así, el error resultante al determinar la diferencia de energía a partir de las energías de cada estado puede ser mayor que la magnitud que se desea calcular. Para resolver este tipo de problemas es interesante utilizar un método que permita calcular las diferencias de energía de forma directa sin tener que calcular sus energías absolutas. Existen métodos dedicados a la determinación directa de diferencias de energía entre los que se pueden destacar el método de *Equation of motion*<sup>1-4</sup> (EOM), en particular cuando se combina con el método *Coupled Cluster* (EOMCC)<sup>5-8</sup>, la aproximación Random Phase<sup>9,10</sup> (RPA), y los formalismos *Coupled Cluster* para capas abiertas o funciones multireferenciales<sup>11-15</sup>. Otro método es el formalismo de las funciones de Green<sup>16</sup>, dedicado a la determinación de potenciales de ionización y de energías de excitación<sup>17-22</sup> y que tiene una aproximación de tipo multireferencial<sup>23-25</sup>.

El método DDCI, que se expone a continuación, es un método de Interacción de Configuraciones multireferencial no contraído que permite calcular de forma directa todo tipo de diferencias: diferencias de energía entre estados, potenciales de

ionización, afinidades electrónicas, transiciones ópticas, energías de enlace, integrales de salto y constantes de acoplamiento magnético. El método consiste en seleccionar el espacio de IC a partir de la teoría de los Hamiltonianos efectivos combinada con la Teoría de Perturbaciones Casi Degeneradas (*Quasi Degenerate Perturbation Theory*, QDPT)<sup>26-29</sup>.

Inicialmente se podría plantear construir un Hamiltoniano efectivo en la base de determinantes de un espacio de referencia  $\mathcal{S}$ , utilizando la teoría QDPT a segundo orden, y obteniéndose las transiciones como la diferencia entre las raíces resultantes de la diagonalización del mismo. El gran inconveniente que presenta la QDPT es la mala convergencia producida por las degeneraciones con los determinantes externos al espacio modelo, que genera la aparición de inestabilidades numéricas y de estados intrusos<sup>30</sup>. El método DDCI<sup>31</sup> intenta resolver el problema de esta mala convergencia. Este método utiliza el criterio perturbativo para seleccionar los determinantes que contribuyen directamente a la diferencia de energía y, posteriormente, el subespacio de determinantes seleccionado se trata de forma variacional, evitándose el problema de los estados intrusos.

La elección del espacio modelo  $\mathcal{S}$  juega un papel muy importante en el método DDCI, y es dependiente de las transiciones energéticas que se quieran determinar. Por ejemplo, el espacio modelo corresponde a un espacio activo completo (CAS) si el método se aplica a la determinación de transiciones ópticas o al cálculo de energías de disociación, donde el peso de las configuraciones VB iónicas y neutras es similar. Sin embargo, el espacio modelo puede estar formado sólo por las formas neutras únicamente si el método se aplica a la determinación de transiciones de espín en un sistema molecular que presenta acoplamiento entre centros con electrones desapareados bien localizados<sup>32</sup>, ya que el peso de las formas iónicas es mucho menor que el de las neutras al describir la función a orden cero. Aun así, en la mayoría de los casos es necesario utilizar el espacio modelo completo (formas iónicas y neutras) para obtener resultados cuantitativos correctos ya que, como veremos en el capítulo siguiente, es crucial incluir la relajación de las configuraciones de transferencia de carga.

Para algunas aplicaciones, el método DDCI puede compararse a dos métodos previamente propuestos por Goddard III *et al.* como son el *Correlation Consistent Configuration Interaction*, CCCI<sup>33</sup>, y el *Dissociation Consistent Configuration Interaction* DCCI<sup>34,35</sup>, orientados básicamente al cálculo de diferencias de energía

entre estados electrónicos y de energías de enlace. La diferencia con éstos es que el criterio de selección es más general en el método DDCI, permitiendo su aplicación a todo tipo de diferencias de energía.

A continuación se expone el tratamiento teórico que permite definir el espacio DDCI2 para el caso particular de las transiciones de espín y el espacio general DDCI, justificando formalmente por qué se pueden reducir a un subconjunto del espacio general de las mono y diexcitaciones sobre el CAS, CAS\*SDCI.

### 3.2. DEFINICIÓN DEL ESPACIO DE DETERMINANTES DDCI

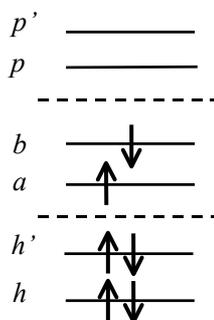
#### 3.2.1. CLASIFICACIÓN DE LOS ORBITALES MOLECULARES

El primer paso para la selección del espacio de determinantes DDCI es la clasificación de los orbitales moleculares en tres subconjuntos:

- el primero es el conjunto de orbitales inactivos doblemente ocupados,  $n_o$ , que indicaremos como  $h, h' \dots$ ;
- el segundo es el conjunto de orbitales inactivos virtuales,  $n_v$ , que indicaremos como  $p, p' \dots$ ;
- el tercero es el conjunto de orbitales activos implicados en la transición,  $n_a$ , que indicaremos como  $a, b \dots$ . Estos orbitales se eligen, en general, por consideraciones cualitativas.

Esta clasificación se puede ver en el Esquema 3.1:

Esquema 3.1



### 3.2.2. TEORÍA DE PERTURBACIONES CASI DEGENERADAS: LA SELECCIÓN DEL ESPACIO

Dado un sistema, la descripción más sencilla de una transición electrónica se obtiene a partir de un espacio modelo  $\mathcal{S}$  de pequeño tamaño formado por todos los determinantes construidos a partir de la ocupación variable de  $n$  electrones, que muchas veces pueden ser sólo dos, en  $n_a$  orbitales activos que suelen ser los orbitales ocupados de valencia de más alta energía, algunos orbitales antienlazantes de valencia y, si el tipo de transiciones lo requiere, orbitales Rydberg. Este conjunto de determinantes forma un CAS,  $\{|I\rangle\}$ .

Una vez seleccionado el espacio modelo veamos como se seleccionan los determinantes que se incluirán en la lista DDCI. La QDPT<sup>26,28</sup> nos servirá como guía para esta selección. Si  $|I\rangle$  y  $|J\rangle$  son dos determinantes que pertenecen al CAS y  $|\alpha\rangle$  cualquier determinante del espacio externo al CAS, la QDPT nos permite construir un Hamiltoniano efectivo a segundo orden de perturbación,  $\hat{H}_{ef}^{(2)}$ , cuyos elementos de matriz se expresan como:

$$\langle I | \hat{H}_{ef}^{(2)} | J \rangle = \langle I | \hat{H} | J \rangle + \sum_{|\alpha\rangle \notin \mathcal{S}} \frac{\langle I | \hat{H} | \alpha \rangle \langle \alpha | \hat{H} | J \rangle}{E_0^{(0)} - E_\alpha^{(0)}} \quad [3.1]$$

donde  $E_{|I\rangle} = E_0^{(0)}$ .

El conjunto de determinantes  $\{|\alpha\rangle\}$  coincide con el conjunto global de simples y dobles excitaciones que se pueden realizar sobre el CAS, CAS\*SDCI. Sin embargo, si se analiza la interacción de los determinantes  $\{|\alpha\rangle\}$  con los determinantes del espacio modelo  $\{|I\rangle\}$  en la expresión [3.1], se puede reducir el espacio  $\{|\alpha\rangle\}$  a un subconjunto bien definido del CAS\*SDCI, ya que se pueden excluir del espacio todas las diexcitaciones que implican únicamente orbitales inactivos, como veremos a continuación.

Analicemos en primer lugar los elementos extradiagonales, es decir, cuando  $I \neq J$ . Los determinantes del tipo  $\{D_{hh'pp'}^+ | I\rangle\}$ , donde  $D_{hh'pp'}^+ = a_p^+ a_{p'}^+ a_h a_{h'}$ , que se obtienen por una doble excitación a partir de cualquier determinante perteneciente al CAS desde los orbitales inactivos doblemente ocupados  $h, h', \dots$ , hacia los orbitales inactivos virtuales  $p, p', \dots$ , no contribuyen a los elementos extradiagonales del Hamiltoniano efectivo ya que difieren de cualquier otro determinante del CAS por al menos tres espinorbitales:

$$\langle D_{hh'pp'}^+ | \hat{H} | J \rangle = 0, \quad I \neq J \quad [3.2]$$

En cuanto a los elementos diagonales, cuando  $I = J$ , si se asume que el denominador se calcula a partir de un Hamiltoniano de orden cero Møller–Plesset:

$$\hat{H}_{MP}^{(0)} = \sum_i \varepsilon_i a_i^+ a_i \quad [3.3]$$

éste se reduce a un valor independiente de la energía del determinante  $|I\rangle$ , y por tanto el conjunto de estos determinantes sólo suman un valor constante a cada elemento de la diagonal:

$$\sum_{|\alpha\rangle} \frac{\langle I | \hat{H} | \alpha \rangle \langle \alpha | \hat{H} | I \rangle}{E_0^{(0)} - E_\alpha^{(0)}} = \sum_{p,p',h,h'} \frac{\langle hh' || pp' \rangle^2}{\Delta_{hh' \rightarrow pp'}} \quad [3.4]$$

donde  $E_0^{(0)} - E_\alpha^{(0)} = \varepsilon_h + \varepsilon_{h'} - \varepsilon_p - \varepsilon_{p'} = \Delta_{hh' \rightarrow pp'}$ .

Los determinantes obtenidos por una doble excitación sobre el CAS que implica orbitales inactivos ( $hh' \rightarrow pp'$ ) son los que de aquí en adelante llamaremos diexcitaciones inactivas. Estos determinantes son los más numerosos a segundo orden de perturbación. Su número es proporcional a la cantidad  $M n_o^2 n_v^2$ , donde M es el número de determinantes del CAS. Estos determinantes representan la mayor parte de la energía de correlación y son, por tanto, necesarios para determinar la energía de cada estado, aunque no juegan ningún papel en la diferencia de energía entre los valores propios del Hamiltoniano efectivo construido a segundo orden de perturbación si se utiliza la partición Møller–Plesset. Se asume que los determinantes que no contribuyen al espectro de energías a segundo orden tampoco van a contribuir de

forma relevante en un cálculo variacional y por tanto el espacio de interacción de configuraciones se construye incluyendo el CAS y las dobles excitaciones al mismo, excepto las que implican a cuatro orbitales inactivos. Así pues, la primera ventaja que se observa al seleccionar de esta forma el espacio de Interacción de Configuraciones (IC) es la notable reducción del número de determinantes respecto al CAS\*SDCI.

Hasta ahora todo lo que hemos visto ha sido para un caso general, con un espacio modelo  $\mathcal{S}$  general formado por un conjunto de determinantes  $\{|I\rangle\}$  que forman el CAS. Concretemos un poco más en lo que hace referencia al tipo de espacio modelo que uno puede utilizar. En función de su definición podremos obtener dos tipos diferentes de espacios DDCI.

### 3.2.2.1. El subespacio DDCI2

Siguiendo la lógica de trabajos anteriores<sup>36</sup> y utilizando también la teoría de perturbaciones casi degeneradas, el cálculo directo de las diferencias de energía correspondientes a las transiciones entre estados de espín, que surgen del acoplamiento débil entre centros magnéticos, corresponde a un caso particular en el que, si se utilizan orbitales localizados, el espacio de referencia puede definirse únicamente con los determinantes neutros en el contexto VB. En estos sistemas,  $n$  electrones desapareados se pueden asociar a otros tantos orbitales localizados que denominamos orbitales magnéticos. El espacio modelo correspondiente está formado por determinantes con la configuración de espacio común  $|core...abcd\rangle$ , que sólo difieren entre sí por la distribución de los espines de los orbitales activos. En el caso particular de un sistema con dos electrones localizados en dos orbitales, el espacio  $\mathcal{S}$  está formado únicamente por los determinantes neutros  $|core...a\bar{b}\rangle$  y  $|core...b\bar{a}\rangle$  del CAS.

Estos dos determinantes generan un espacio modelo bidimensional sobre el que la QDPT permite construir el Hamiltoniano efectivo,  $\hat{H}_{ef}^{(2)}$ . Su elemento de matriz extradiagonal da directamente el valor de la diferencia de energía entre los dos estados de diferente multiplicidad de espín, es decir, la constante de acoplamiento magnético  $J$ ,  $J = 2\langle a\bar{b} | \hat{H}_{ef}^{(2)} | b\bar{a} \rangle$ , y por tanto la expresión [3.1] se puede escribir de la siguiente forma:

$$\langle a\bar{b} | \hat{H}_{ef}^{(2)} | b\bar{a} \rangle = \langle a\bar{b} | \hat{H} | b\bar{a} \rangle + \sum_{|\alpha\rangle \notin \mathcal{S}} \frac{\langle a\bar{b} | \hat{H} | \alpha \rangle \langle \alpha | \hat{H} | b\bar{a} \rangle}{E_0^{(0)} - E_\alpha^{(0)}} \quad [3.5]$$

donde  $E_0^{(0)} = E_{|a\bar{b}\rangle}$ .

Como hemos visto anteriormente, los determinantes externos que implican una doble excitación desde los orbitales inactivos ocupados  $h$  y  $h'$  hacia orbitales inactivos virtuales  $p$  y  $p'$  sobre cualquier determinante del espacio modelo, sólo modifican en un valor constante los elementos diagonales del Hamiltoniano efectivo corregido a segundo orden de perturbación, y no afectan a los elementos extradiagonales, tal como indica la ecuación [3.4]. Por lo tanto no intervienen en el cálculo de la diferencia de energía. Sin embargo, cuando el espacio modelo está formado únicamente por las formas neutras, cualquier determinante  $|I\rangle$  del espacio modelo difiere, al menos, por dos espinorbitales de cualquier otro determinante  $|J\rangle$  del mismo espacio, lo que implica una restricción adicional. Los procesos de excitación sobre un determinante  $|I\rangle$  del espacio modelo que implican un orbital activo y tres orbitales inactivos del tipo  $D_{hh',pa}^+$ , donde  $D_{hh',pa}^+ = a_p^+ a_a^+ a_h a_h$ , sólo son posibles sobre los elementos diagonales del Hamiltoniano efectivo (es decir cuando  $I = J$ ), ya que en los elementos extradiagonales ( $I \neq J$ ) cualquier excitación de este tipo genera un determinante con tres diferencias como mínimo con cualquier otro determinante  $|J\rangle$  del espacio modelo y, por tanto, su contribución es nula. Por otra parte<sup>32</sup>, este proceso concreto sólo es posible cuando en el determinante  $|I\rangle$  el espinorbital activo  $a(\alpha)$  está vacío. Si por el contrario, el espinorbital  $a(\alpha)$  está ocupado, siempre será posible realizar sobre él la operación complementaria  $D_{\bar{h}\bar{h}',\bar{p}\bar{a}}^+$  con el espinorbital  $a(\beta)$ , ya que uno u otro (pero nunca los dos) está siempre ocupado en cualquier determinante del espacio modelo. Así pues, para cualquier determinante, una y sólo una de las dos operaciones es posible. Lo mismo sucede para las excitaciones de tipo  $D_{ha,pp'}^+$  y su equivalente de espín  $D_{\bar{h}\bar{a},\bar{p}\bar{p}'}^+$ .

Por lo tanto, la contribución de todos los determinantes con tres grados de libertad (entendiéndose como grado de libertad el número de orbitales implicados en el proceso de excitación) únicamente suma una constante a los elementos diagonales del

Hamiltoniano efectivo, siempre que se tome un Hamiltoniano  $\hat{H}^{(0)}$  de tipo Møller–Plesset para que el denominador sea independiente del determinante considerado. El valor constante que se suma en los elementos diagonales es:

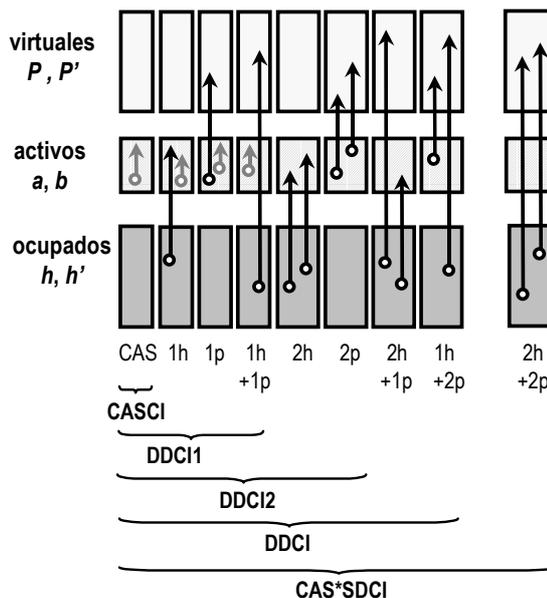
$$\sum_{h,h',p,a} \frac{\langle I | \hat{H} | D_{hh',pa}^+ I \rangle \langle D_{hh',pa}^+ I | \hat{H} | I \rangle}{E_0^{(0)} - E_{D_{hh',pa}^+ | I}^{(0)}} = \sum_{h,h',p,a} \frac{\langle hh' || pa \rangle^2}{\Delta_{hh' \rightarrow pa}} \quad [3.6]$$

Con esta discusión se concluye que los determinantes con dos grados de libertad o menos (excitaciones que implican dos orbitales inactivos como máximo) contribuyen a la diferencia de energía entre los valores propios del Hamiltoniano efectivo, construido a segundo orden de perturbación sobre un espacio modelo que implique únicamente las formas neutras del CAS. Esta lista de determinantes se conoce como espacio DDCI2. El resto de determinantes, con tres y cuatro grados de libertad, sólo modifican los valores de la diagonal del Hamiltoniano efectivo en un valor constante.

La principal ventaja que tiene esta selección es que el número de determinantes que se incluyen en el tratamiento variacional se reduce significativamente respecto a otros métodos. El número de determinantes es proporcional a  $M(n_o^2 + n_v^2 + n_o n_v)$ , cantidad muy inferior a  $M n_o^2 n_v^2$ , determinante de la dimensión del CAS\*SDCI (recordemos que  $M$  es el número de determinantes del CAS). Esto permite abordar problemas de gran tamaño incluyendo variacionalmente la correlación dinámica en función de criterios perturbativos.

En resumen, considerando un espacio modelo construido únicamente con los determinantes neutros, los determinantes  $|\alpha\rangle$  que contribuyen a segundo orden de perturbación se pueden clasificar según el número  $n$  de electrones excitados desde el *core*,  $nh$ , y por el número de electrones  $m$  promocionados al espacio virtual,  $mp$ , donde  $h$  significa orbitales doblemente ocupados o huecos (*holes*) y  $p$  orbitales virtuales o partículas (*particles*). La lista de determinantes  $|\alpha\rangle$  y su correspondiente contribución física ya fue discutida por de Loth *et al.* en la referencia [36].

El espacio DDCI2 incluye, además de los del CAS, cinco tipo de determinantes: 1h, 1p, 1h+1p, 2h y 2p, como se puede ver en la Figura 3.1:



**Figura 3.1** Representación esquemática de las diferentes excitaciones del espacio de IC.

Las operaciones que definen el espacio DDCI2, aplicadas sobre el CAS, son las simples y dobles excitaciones que presentan hasta dos índices de orbitales inactivos:

i) Excitaciones simples:

$a \rightarrow p$	(1p)	1 grado de libertad
$h \rightarrow a$	(1h)	1 grado de libertad
$h \rightarrow p$	(1h+1p)	2 grados de libertad

ii) Excitaciones dobles:

$ab \rightarrow cp$	(1p)	1 grado de libertad
$ah \rightarrow cd$	(1h)	1 grado de libertad
$ah \rightarrow cp$	(1h+1p)	2 grados de libertad
$ab \rightarrow pp'$	(2p)	2 grados de libertad
$hh' \rightarrow cd$	(2h)	2 grados de libertad

### 3.2.2.2. El espacio completo DDCI

En el apartado anterior definíamos el espacio modelo,  $\mathcal{S}$ , únicamente incluyendo las formas neutras y por tanto trabajábamos con un subespacio del espacio CAS. Esta definición nos proporciona el espacio DDCI2 específico para el cálculo de diferencias de energía en sistemas magnéticos. El caso general para cualquier tipo de transición electrónica consiste en incluir todos los determinantes del CAS en el espacio modelo, es decir, los determinantes neutros e iónicos. Para el caso de dos centros con dos electrones el espacio modelo está formado por los siguientes determinantes:  $|core...a\bar{b}\rangle$ ,  $|core...b\bar{a}\rangle$ ,  $|core...a\bar{a}\rangle$  y  $|core...b\bar{b}\rangle$ . Tomando este espacio modelo sólo se deben considerar las restricciones generales referentes a las excitaciones entre los orbitales inactivos doblemente ocupados  $h, h', \dots$ , hacia los orbitales inactivos virtuales  $p, p', \dots$ , es decir, las diexcitaciones puramente inactivas. Todas las otras excitaciones contribuyen a la diferencia de energía. Este espacio general es el espacio DDCI.

Por tanto, el conjunto de determinantes  $|a\rangle$  que contribuyen a la diferencia de energía a segundo orden de perturbación es el mismo que el conjunto de determinantes DDCI2 más los determinantes adicionales  $2h+1p$  y  $1h+2p$  con tres grados de libertad:

$$\begin{array}{lll} ha \rightarrow pp' & (1h+2p) & 3 \text{ grados de libertad} \\ hh' \rightarrow cp & (2h+1p) & 3 \text{ grados de libertad} \end{array}$$

Finalmente, el espacio DDCI incluye siete tipos de determinantes:  $1h$ ,  $1p$ ,  $1h+1p$ ,  $2h$ ,  $2p$ ,  $2h+1p$  y  $1h+2p$ , como se representa en la Figura 3.1.

Aunque el razonamiento se hace con determinantes, para asegurar la invarianza de los espacios de determinantes frente a transformaciones unitarias de los orbitales dentro de cada subconjunto (ocupados inactivos, virtuales inactivos y activos) y la obtención de funciones propias de  $\hat{S}^2$ , en los espacios DDCI2 o DDCI se incluyen todos los determinantes de las configuraciones antes discutidas. Una gran ventaja, y ésta es general para cualquier método variacional, es que al tratar variacionalmente el conjunto de determinantes del CAS y los que corresponden a la correlación dinámica, la proyección sobre el CAS de la función de onda refleja la influencia de dicha correlación, cambiando los coeficientes de los determinantes del espacio de referencia debido a la interacción con los determinantes del espacio total, a diferencia de los

métodos contraídos, como el CASPT2, que diagonalizan un CAS y realizan el cálculo perturbativo sobre él posteriormente, y se mantienen siempre fijos los coeficientes de los determinantes del espacio de referencia.

### 3.3. LA OPTIMIZACIÓN DE LOS ORBITALES ACTIVOS: EL PROCESO IDDCI

El principal defecto que presenta el método DDCI es la dependencia de los resultados obtenidos en función del conjunto de orbitales moleculares de partida<sup>31</sup>. Esta dependencia, en problemas de tipo magnético, podría ser notable en el subconjunto de orbitales activos, especialmente cuando aumenta el número de capas abiertas. La naturaleza de estos orbitales depende mucho del tipo de cálculo que se realice, por ejemplo: los orbitales activos obtenidos a partir de un cálculo tipo Nesbet (media ocupación alfa y beta para cada orbital con un electrón) están menos localizados en el metal que si se obtienen de un cálculo restringido de capa abierta (ROHF) para el estado de máxima multiplicidad. Por otra parte, si se utilizan estos orbitales activos, cabe esperar que la descripción a orden cero del resto de los estados esté desvirtuada respecto a la de máxima multiplicidad. La correlación dinámica que se incluye con el espacio DDCI permite corregir esta descripción en gran parte, ya que es un método no contraído, pero siempre es deseable, cuando se calculan diferencias de energía, conseguir tratar todos los estado de forma equivalente, sin favorecer la descripción de uno u otro.

Para evitar este problema se propuso hace algunos años una transformación de los orbitales que permite solventar estos problemas<sup>37</sup>. Esta transformación consiste en utilizar una matriz densidad media obtenida a partir de las matrices densidad de las funciones de onda DDCI de cada estado.

La función de onda DDCI para el estado  $m$  se puede expresar como:

$$\Psi_m = \Psi_m^{(0)} + \Psi_m^{(1)} \quad [3.7]$$

donde  $\Psi_m^{(0)}$  representa la función de orden cero y  $\Psi_m^{(1)}$  representa las excitaciones externas al espacio modelo incluidas en la lista DDCI.

Supongamos que estamos interesados en una serie de transiciones donde están implicados  $N$  estados, que pueden ser de simetría diferente. Para cada uno de los

estados se puede obtener la función de onda DDCI,  $\Psi_i$ , a partir de la cual se construye la matriz densidad asociada:

$$R_i = \langle \Psi_i | \hat{R} | \Psi_i \rangle \quad [3.8]$$

donde  $\hat{R}$  es el operador densidad monoeléctrico que se puede expresar en la base de los orbitales moleculares. Podemos definir una matriz densidad promedio  $\bar{R}$  entre las matrices densidad de los  $N$  estados:

$$\bar{R} = \sum_i^N \frac{R_i}{N} \quad [3.9]$$

Seguidamente se diagonaliza esta matriz densidad promedio obteniéndose un conjunto de orbitales naturales promedio con sus respectivos números de ocupación como valores propios:

$$\bar{R}\bar{\varphi}_i = \bar{n}_i\bar{\varphi}_i \quad [3.10]$$

Los orbitales inactivos doblemente ocupados tienen ocupaciones cercanas a 2, los orbitales inactivos virtuales tienen ocupaciones cercanas a 0 y los orbitales activos tienen ocupaciones diferentes de 2 y de 0, que en el caso concreto de los sistemas magnéticos son próximas a 1.

Los nuevos orbitales activos presentan, tras la transformación, una composición que describe de forma más equilibrada los distintos estados a orden cero. Posteriormente se recalculan las integrales moleculares y se diagonaliza el espacio DDCI nuevamente. El proceso se realiza de forma iterativa hasta la autoconsistencia, de ahí el nombre del proceso: *Iterative Difference Dedicated Configuration Interaction*, IDDCI<sup>37</sup>.

El criterio de autoconsistencia está definido por la estabilidad de los orbitales transformados y de las energías obtenidas para cada estado. El resultado final del proceso IDDCI es la obtención de unas transiciones independientes del conjunto de orbitales moleculares de partida. Los resultados sólo dependen del número de electrones y orbitales activos que forman el CAS.

¿Qué efectos pueden esperarse de este proceso iterativo? Si se define el proyector sobre el espacio modelo CAS como:

$$P_{CAS} = \sum_{I \in CAS} |I\rangle\langle I| \quad [3.11]$$

y la suma de las normas,  $N_i$ , de las proyecciones de los vectores propios DDCI,  $(\Psi_i)$  sobre el CAS se expresa de la siguiente forma:

$$N = \sum_{i=1,n} |P_{CAS}\Psi_i| = \sum_{i=1,n} N_i \quad [3.12]$$

se puede esperar un incremento de la proyección  $N$  en cada iteración del proceso. Sin embargo, esto no quiere decir que la proyección de cada estado  $N_i$  aumente monótonamente en cada iteración. Los cálculos efectuados sobre el metileno y el silileno<sup>37</sup> están de acuerdo con esta hipótesis.

El proceso iterativo permite comprobar la calidad del espacio modelo definido. Es de esperar que la norma  $N_i$  de cada uno de los estados implicados en las transiciones estudiadas se acerque a la unidad. Lo contrario indicaría que la definición del espacio activo debería ser revisada. Por otra parte los números de ocupación deberían confirmar que los electrones activos elegidos en el espacio modelo poseen una ocupación diferente de 2 y 0.

Por último, hay que remarcar que los orbitales obtenidos mediante este procedimiento no son naturales ya que sólo se tiene una parte muy pequeña de la correlación total. Las matrices densidad que se obtendrían a partir de un cálculo de interacción de configuraciones completa (*Full CI*) proporcionarían un conjunto de orbitales naturales unívocos. Como en la práctica esto no es posible para sistemas del tamaño que estamos tratando, sólo se pueden obtener orbitales naturales al nivel de cálculo accesible, en este caso DDCI, que al ser promedio, son orbitales adaptados a la transición.

Desde el punto de vista computacional, un cálculo estándar de la constante de acoplamiento magnético consta de tres partes bien diferenciadas. La primera etapa es la resolución de la ecuación de Schrödinger, para ello se ha utilizado el paquete MOLCAS 4.1<sup>38</sup> que nos permite la obtención de un conjunto de orbitales moleculares y la transformación de las integrales en base atómica a base molecular. La segunda

parte es la construcción y diagonalización del espacio de IC que estamos interesados. Para ello se han utilizado dos conjuntos de programas, el DDCI-SCIEL<sup>39,40</sup> o el CASDI<sup>41</sup>. Por último, la tercera parte es la obtención de orbitales naturales a partir de las matrices densidad del cálculo de IC. Para ello se ha utilizado el programa NATURAL<sup>42</sup>.

### 3.4. ORBITALES DEDICADOS AL CÁLCULO DE DIFERENCIAS DE ENERGÍA

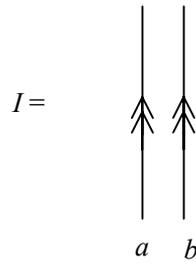
En el proceso IDDCI se ha usado la matriz densidad promedio para la obtención de orbitales naturales adaptados a la transición de interés. Otra posibilidad es la obtención de orbitales dedicados a la transición obtenidos a partir de la matriz densidad diferencia<sup>43</sup>. Esta técnica es útil porque nos proporciona una jerarquía de los orbitales que nos permite seleccionar un conjunto de ellos con los que ampliar el espacio modelo o truncar la base de orbitales moleculares. Vamos a ver con un poco más de detalle esta técnica.

Hace unos años ya se propuso un procedimiento perturbativo para definir orbitales dedicados moleculares<sup>44</sup> de forma general a ‘un observable’ que puede ser desde un momento dipolar a una polarizabilidad, un potencial de ionización o una diferencia de energía óptica y finalmente se particularizó a los sistemas magnéticos<sup>45,46</sup>. Veremos que para los estados  $\Psi_1$  y  $\Psi_2$  el tratamiento perturbativo tiene un equivalente más general y los vectores propios de la diferencia de matrices densidad por bloques de los dos estados,  $R_1 - R_2$ , nos dan orbitales dedicados a la diferencia de energía de los dos estados. Los orbitales dedicados más participativos (los que tienen los números de ocupación diferencial más grandes en valor absoluto) concentran la contribución física más importante a la transición energética.

#### 3.4.1. DERIVACIÓN DEL MÉTODO

Consideremos un espacio CAS,  $\mathcal{S}$ , definido por un *core* con los orbitales ocupados inactivos  $\{h, h' \dots\}$ , un conjunto de orbitales activos  $\{a, b \dots\}$  con ocupación variable y un conjunto de orbitales virtuales  $\{p, p' \dots\}$ . El *core* constituye el estado vacío y los determinantes del CAS  $\{I, J \dots\}$  se pueden representar por líneas de propagación ascendentes con dos flechas. En el Esquema 3.1 se representa el caso de dos electrones:

Esquema 3.1



Un estado  $m$  cualquiera puede expresarse según:

$$\Psi_m = \Psi_m^{(0)} + \Psi_m^{(1)} + \Psi_m^{(2)} \dots \quad [3.13]$$

donde

$$|\Psi_m^{(0)}\rangle = \sum_{I \in \mathcal{S}} c_{mI} |I\rangle \quad [3.14]$$

es la componente del CAS y

$$|\Psi_m^{(k)}\rangle = \sum_{\alpha \notin \mathcal{S}} c_{m\alpha}^{(k)} |\alpha\rangle \quad [3.15]$$

es la componente de orden  $k$  del espacio externo y sus determinantes se denominan  $\alpha$ ,  $\beta$  ...

Si  $|\Psi_m^{(0)}\rangle$  es la función de onda a orden cero, la corrección de primer orden de perturbación,  $|\Psi_m^{(1)}\rangle$ , se puede escribir según:

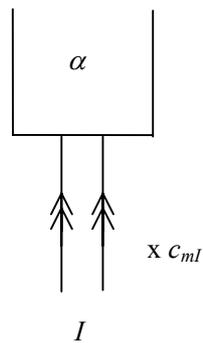
$$|\Psi_m^{(1)}\rangle = \sum_{\alpha \notin \mathcal{S}} \frac{|\alpha\rangle \langle \alpha | \hat{H} | \Psi_m^{(0)} \rangle}{E_m^{(0)} - E_\alpha^{(0)}} = \sum_{\alpha \notin \mathcal{S}} \sum_{I \in \mathcal{S}} \frac{|\alpha\rangle \langle \alpha | \hat{H} | I \rangle c_{mI}}{E_m^{(0)} - E_\alpha^{(0)}} \quad [3.16]$$

y la corrección de segundo orden a la energía es:

$$\varepsilon_m^{(2)} = \sum_{\alpha \notin \mathcal{S}} \frac{\langle \Psi_m^{(0)} | \hat{H} | \alpha \rangle \langle \alpha | \hat{H} | \Psi_m^{(0)} \rangle}{E_m^{(0)} - E_\alpha^{(0)}} = \sum_{J \in \mathcal{S}} \sum_{I \in \mathcal{S}} \sum_{\alpha \notin \mathcal{S}} c_{mI} c_{mJ} \frac{\langle J | \hat{H} | \alpha \rangle \langle \alpha | \hat{H} | I \rangle}{E_m^{(0)} - E_\alpha^{(0)}} \quad [3.17]$$

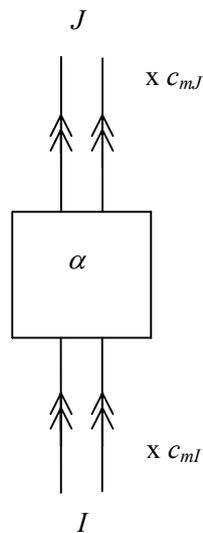
Las contribuciones a la función de onda se pueden representar mediante el Esquema 3.2:

Esquema 3.2



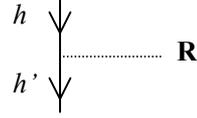
y las contribuciones a la energía según el Esquema 3.3:

Esquema 3.3



Consideremos ahora un elemento de la matriz densidad del bloque de los orbitales ocupados que implique, por ejemplo, el operador  $a_h^\dagger a_h = \rho_{hh'}$ , que contribuye al elemento  $hh'$  de la matriz densidad. Este operador se representa según el Esquema 3.4:

Esquema 3.4



La contribución de la función de orden cero  $\Psi_m^{(0)}$  a la matriz densidad para el bloque de los orbitales ocupados se puede escribir según:

$$R_{oc,m}^{(0)} = \langle \Psi_m^{(0)} | \hat{R}_{oc} | \Psi_m^{(0)} \rangle \quad [3.18]$$

que es diagonal y con números de ocupación iguales a dos, ya que sólo estamos considerando el bloque de los orbitales ocupados inactivos. Las modificaciones provienen de los determinantes externos al espacio modelo a órdenes superiores. Hasta segundo orden:

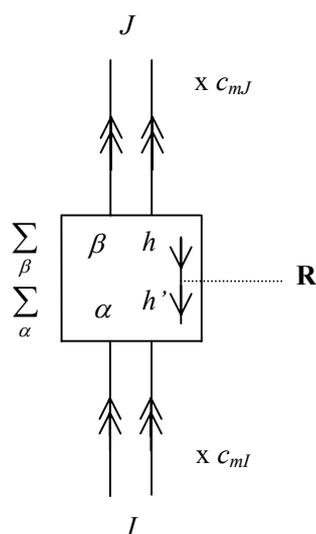
$$R_{oc,m} = R_{oc,m}^{(0)} + \langle \Psi_m^{(0)} | \hat{R}_{oc} | \Psi_m^{(1)} + \Psi_m^{(2)} \rangle + \langle \Psi_m^{(1)} + \Psi_m^{(2)} | \hat{R}_{oc} | \Psi_m^{(0)} \rangle + \langle \Psi_m^{(1)} | \hat{R}_{oc} | \Psi_m^{(1)} \rangle \quad [3.19]$$

El segundo y el tercer término de la ecuación [3.19] son nulos ya que el CAS y los determinantes del espacio externo no se pueden conectar a través del operador  $\rho_{hh'}$ . Así pues, las modificaciones del bloque  $R_{oc}$  de la matriz densidad provienen solamente de  $\langle \Psi_m^{(1)} | \hat{R}_{oc} | \Psi_m^{(1)} \rangle$ :

$$R_{hh',m} = \sum_J \sum_\beta \sum_I \sum_\alpha c_{mJ} c_{mI} \frac{\langle J | \hat{H} | \beta \rangle \langle \beta | a_h^\dagger a_h | \alpha \rangle \langle \alpha | \hat{H} | I \rangle}{(E_m^{(0)} - E_\beta^{(0)})(E_m^{(0)} - E_\alpha^{(0)})} \quad [3.20]$$

que se pueden representar según el Esquema 3.5:

Esquema 3.5



que equivale a introducir el operador  $\rho_{hh'}$  en las líneas de propagación inactivas en los diagramas de energía a segundo orden de perturbación.

El elemento diagonal  $R_{hh,m}$  mide el grado de participación del orbital  $h$  en la energía de correlación del estado  $m$ . Introduciendo los elementos extradiagonales,  $R_{hh',m}$  y diagonalizando  $R_{oc,m}$ , se obtiene una jerarquía de orbitales ocupados naturales ordenados por número de ocupación. Si lo que nos interesa es la diferencia de energía entre dos estados  $\Psi_m$  y  $\Psi_n$ , la corrección de segundo orden a la diferencia de energía viene dada por la diferencia de diagramas correspondientes a cada estado y la participación del orbital  $h$  a la transición se puede calcular a partir de la diferencia de los elementos de matriz de las correspondientes matrices,  $R_{hh',m} - R_{hh',n}$ . Siguiendo el razonamiento, la diagonalización de la matriz diferencia  $\Delta R_{oc} = R_{oc,m} - R_{oc,n}$  nos proporciona orbitales dedicados a la diferencia de energía con sus correspondientes números de participación, que pueden ser positivos o negativos. Los orbitales dedicados con mayores números de participación (en valor absoluto) son los orbitales que tienen la mayor contribución a la diferencia de energía. Toda la derivación anterior es igualmente válida para el bloque de orbitales virtuales.

El desarrollo anterior generaliza dos trabajos previos, en los que se habían propuesto orbitales dedicados para la determinación del acoplamiento magnético entre dos centros<sup>44,45</sup> y para la evaluación de la integral de transferencia de carga entre dos centros en compuestos de valencia mixta<sup>46</sup>. En estos trabajos se habían descrito formulaciones perturbativas específicas pero no se había establecido la conexión con la diferencia de matrices densidad.

La diferencia con el procedimiento IDDCI es que en este caso no se modifican los orbitales activos y se trabaja con las matrices densidad bloqueadas según el tipo de orbitales, ocupados y virtuales. Diagonalizar la diferencia de matrices densidad por bloques equivale a hacer rotaciones entre orbitales del mismo tipo y, por tanto, el valor de la energía se mantiene invariante. No es el caso del método IDDCI, en el que la mezcla de todos los orbitales permite el cambio de los orbitales activos y en consecuencia el cambio en la energía.

Las dos grandes utilidades de los orbitales dedicados son debidas a que proporcionan un conjunto ordenado según su participación en la diferencia de energía:

a) *Ampliación del CAS:*

Consideremos un sistema donde se ha definido un espacio CAS específico. Si se realiza un cálculo que tenga en cuenta la correlación, ya sea perturbativo o variacional, la diagonalización de los bloques de OMs ocupados y virtuales de la matriz densidad diferencia proporciona los orbitales dedicados con sus números de participación. Los orbitales dedicados con número de participación más grande son los candidatos para aumentar el espacio activo en cálculos posteriores.

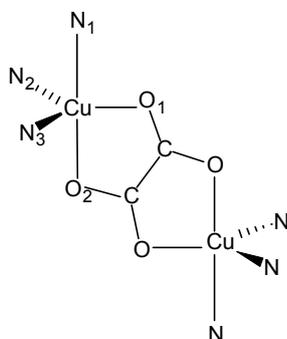
b) *Truncamiento racional del conjunto de OMs:*

Consideremos dos niveles de cálculo de IC, el nivel 1 y un nivel 2 más sofisticado (y por consiguiente más caro). Los orbitales dedicados se pueden obtener a partir del cálculo al nivel 1 y se pueden seleccionar los que tienen mayor participación. Con esta nueva colección de orbitales se realiza el cálculo al nivel 2 más sofisticado. Este proceso es el que se ha utilizado en todos los cálculos presentados de aquí en adelante: los orbitales dedicados se han obtenido a partir de funciones de onda con todas las monoexcitaciones sobre el CAS (nivel 1), y se han seleccionado los orbitales con mayor participación eliminando de la lista los orbitales con números de participación cercanos a cero. A partir de esta nueva colección de orbitales se han realizado todos los cálculos DDCI (nivel 2).

### 3.4.2. EJEMPLOS NUMÉRICOS: TRUNCAMIENTO DE LA BASE DE OMS

Para ilustrar la utilidad de los orbitales dedicados se ha tomado como ejemplo el complejo binuclear de Cu (II) con puente oxalato de fórmula  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ . En la Figura 3.2 se puede ver una representación esquemática de este compuesto.

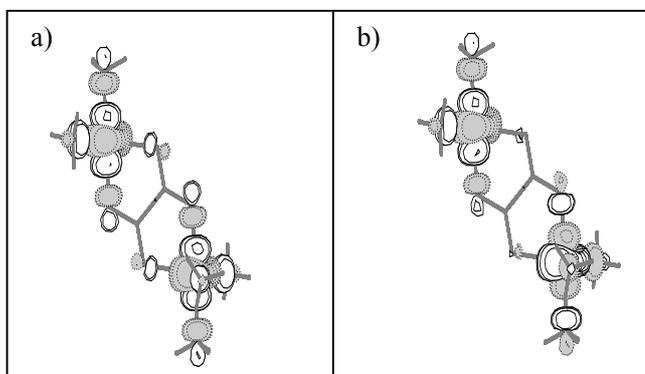
Todos los cálculos se han realizado usando una base de tipo ANO (*Atomic Natural Orbitals*)<sup>47</sup> con las contracciones siguientes: (6s5p3d1f) para el Cu, (3s2p) para el O, C y N y (2s) para el H. La geometría que se ha utilizado ha sido extraída de un compuesto real caracterizado experimentalmente de fórmula  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{Et}_5\text{dien})_2](\text{BPh}_4)_2$ <sup>48,49</sup> con  $\text{Et}_5\text{dien} = 1,1,4,7,7$ -pentaetildietilentriamina. Se han conservado las posiciones experimentales de los átomos de Cu, O, C y N pero los ligandos externos han sido modelizados mediante moléculas de  $\text{NH}_3$ . La estructura final pertenece al grupo puntual  $C_i$  y corresponde al modelo ox-m1 del capítulo 5.



**Figura 3.2** Representación esquemática del complejo  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ . N simboliza los grupos  $\text{NH}_3$ .

Los orbitales magnéticos de esta estructura son las combinaciones simétrica y antisimétrica de los orbitales  $d_{z^2}$  de los átomos de cobre pertenecientes a las representaciones irreducibles  $a_g$  y  $a_u$ , dirigidos a lo largo de los enlaces apicales entre el átomo de cobre y un átomo de nitrógeno del ligando externo y un átomo de oxígeno del ligando oxalato. En la Figura 3.3 se representan los dos orbitales activos. El CAS está constituido por estos dos orbitales y dos electrones y por lo tanto la constante de

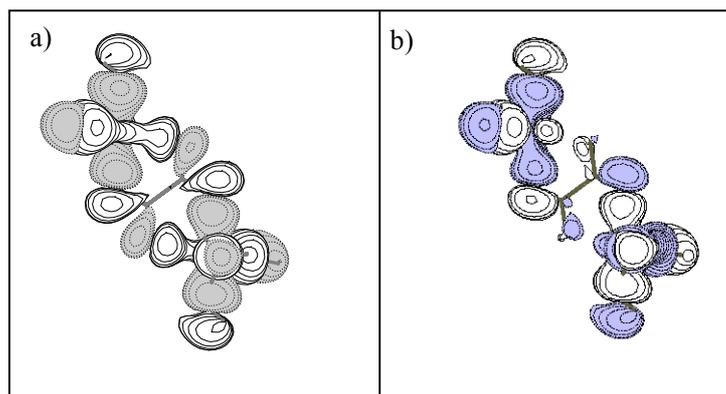
acoplamiento,  $J$ , se obtiene a partir de la diferencia de energía entre los estados singlete y triplete de simetría  $^1A_g$  y  $^3A_u$  respectivamente.



**Figura 3.3** Combinaciones simétrica (a) y antisimétrica (b) de los orbitales magnéticos activos para el complejo  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ .

El valor de  $J$  a nivel DDCI2 es  $-37 \text{ cm}^{-1}$ , bastante alejado del valor experimental de  $-75 \text{ cm}^{-1}$  (Referencias [48] y [49]). El cálculo completo a nivel DDCI usando un espacio modelo con dos electrones y dos orbitales contiene  $2.7 \cdot 10^6$  determinantes y da un valor de  $J$  de  $-89 \text{ cm}^{-1}$ , en concordancia con el experimento. Dejaremos para el capítulo 5 la discusión sobre esta diferencia y sobre la concordancia con el valor experimental ya que aquí ambos valores sólo nos interesan como referencia para comprobar la eficacia de los orbitales dedicados. Dejaremos igualmente para el capítulo 5 la utilidad de los orbitales dedicados para una posible ampliación del espacio modelo, limitándonos en este apartado a mostrar que los orbitales dedicados son una muy buena opción para el truncamiento de la base de orbitales moleculares.

En la Figura 3.4 se muestran, a título de ejemplo, los orbitales dedicados doblemente ocupados con mayor número de participación para este complejo.



**Figura 3.4** Combinaciones simétrica (a) y antisimétrica (b) de los orbitales dedicados doblemente ocupados con número de participación mayor para el complejo  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ .

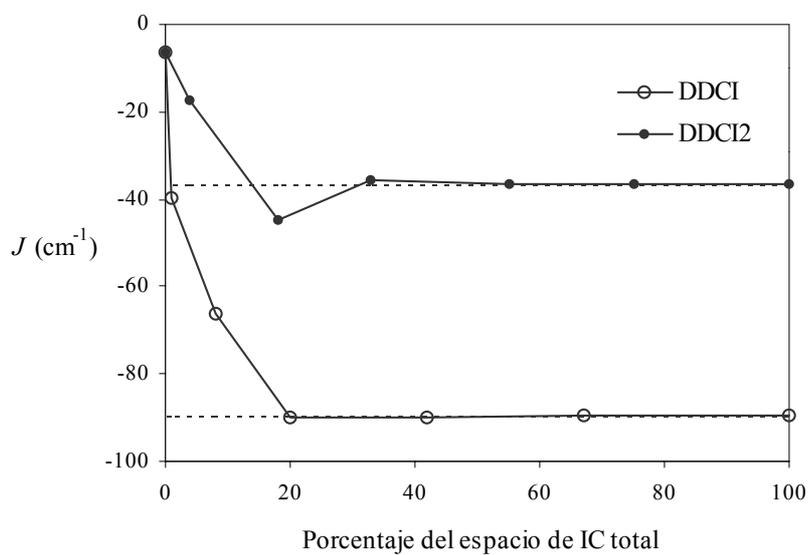
Como se ha mencionado, los orbitales dedicados inactivos con números de participación cercanos a cero deberían jugar un papel despreciable en la energía de excitación. Para comprobar el comportamiento de estos orbitales merece la pena comparar los resultados a nivel DDCI2 y DDCI con la base de orbitales completa y la truncada. Los orbitales dedicados se han obtenido a partir de la función de onda CAS(2,2)\*M, es decir con todas las monoexcitaciones respecto al CAS.

Si la definición de los orbitales dedicados es eficiente, la selección de un número creciente de los orbitales más implicados ha de converger rápidamente al valor de la constante de acoplamiento que se obtiene con la base completa. Como se puede ver de la Tabla 3.1 y la Figura 3.5, con tan sólo el 33% del espacio DDCI2 y el 20% del espacio DDCI se reproducen los valores de  $J$  con el 100% de los espacios de determinantes.

**Tabla 3.1.** Efecto del truncamiento del espacio de IC en la constante de acoplamiento magnético,  $J$ , para el complejo  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ . Todos los resultados están en  $\text{cm}^{-1}$ .

% Espacio DDCI2	$J_{DDCI2}$	% Espacio DDCI	$J_{DDCI}$
100	-37	100	-89
75	-37	67	-89
55	-37	42	-90
33	-35	20	-90
18	-45	8	-66
4	-17	1	-40
0 <sup>a)</sup>	-7	0 <sup>a)</sup>	-7

<sup>a)</sup> 0% corresponde la valor CAS(2,2)-CI



**Figura 3.5** Efecto del truncamiento del espacio de IC sobre el valor de la constante de acoplamiento magnético,  $J$ , para el complejo  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ .

Estos resultados muestran que el uso de los orbitales dedicados permite reducir considerablemente el tamaño de la base de orbitales moleculares, y en consecuencia el espacio de IC, de una forma racional sin una pérdida significativa de precisión en el cálculo.

A lo largo de este capítulo hemos visto la metodología que vamos a utilizar de aquí en adelante para el estudio del acoplamiento magnético en sistemas binucleares de cobre (II). Se ha presentado un método variacional de Interacción de Configuraciones que se dedujo a partir de razonamientos perturbativos. La teoría de perturbaciones ha sido útil para seleccionar la lista de determinantes que incluye la correlación que contribuye de forma diferencial a las diferencias de energía, dejando fuera toda aquella correlación (la más numerosa) que no contribuye. Se ha indicado que utilizando matrices densidad promedio se pueden mejorar los orbitales activos mediante un proceso iterativo. También se ha mostrado una técnica de obtención de orbitales dedicados a la transición energética de interés a partir de la diferencia de las matrices densidad de funciones de onda correlacionadas. Esta técnica nos será útil para el truncamiento de la base de orbitales moleculares y nos permitirá reducir considerablemente los espacios de IC a diagonalizar.

En los capítulos siguientes, se aplicará este esquema de cálculo a diversos sistemas, tanto para analizar tendencias magnetoestructurales como para disociar las distintas contribuciones físicas de la correlación dinámica al acoplamiento magnético.

## REFERENCIAS

- <sup>1</sup> Rowe, D. J. *Rev. Mod. Phys.* **1968**, *40*, 153.
- <sup>2</sup> Shibuya, T. I.; Mckoy, V. *Phys. Rev. A* **1970**, *2*, 2208.
- <sup>3</sup> McCardy, C. W.; Rescigno, T. N.; Yeager, D. L.; Mckoy, V. en *Methods of electronic structure theory*, editado por Schaefer H. F. (Plenum Press, New York, 1977).
- <sup>4</sup> Oddershede, J. *Advan. Quantum Chem.* **1978**, *11*, 275.
- <sup>5</sup> Monkhorst, H. J. *Quantum Chem.* **1987**, *31*, 421.
- <sup>6</sup> Geertsen, J.; Rittby, M.; Bartlett, R. J. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *164*, 57.
- <sup>7</sup> Watts, D. J.; Bartlett, R. J. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *233*, 81.
- <sup>8</sup> Nooijen, M.; Bartlett, R. J. *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 3629.
- <sup>9</sup> Fetter, A. L.; Walecka, J. D. en *Quantum Theory of many particle systems*, (McGraw-Hill, New York, 1971).
- <sup>10</sup> Altick, P. L.; Glassgold, A. E. *Phys. Rev. A* **1984**, *133*, 632.
- <sup>11</sup> Banerjee, A.; Kenney, J.; Simons, J. *Intern. Quantum Chem.* **1979**, *16*, 1209.
- <sup>12</sup> Dalgaard, E. *Phys. Rev. A* **1982**, *26*, 42.
- <sup>13</sup> Kaldor, U.; Hague, A. *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *128*, 45.
- <sup>14</sup> Graham, R.; Yeager, D. L.; Olsen, J.; Jørgensen, J.; Harrison, R.; Zarr, S.; Bartlett, R. *J. J. Chem. Phys.* **1986**, *85*, 6544.
- <sup>15</sup> Geersten, J.; Oddershede, J.; Scuseria, G. E. *Intern. J. Quantum Chem. Symp.* **1987**, *21*, 475.
- <sup>16</sup> Cederbaum, L. S.; Domcke, W. *Advan. Chem. Phys.* **1977**, *36*, 205.
- <sup>17</sup> Csanak, G.; Taylor, H. S.; Yaris, R. *Advan. At. Mol. Phys.* **1971**, *7*, 287.
- <sup>18</sup> Linderberg, J.; Öhrn, Y. en *Propagators in quantum Chemistry*, (Academic Press, London, 1973).
- <sup>19</sup> Purvis, G. D.; Öhrn, Y. *J. Chem. Phys.* **1974**, *60*, 4063.
- <sup>20</sup> Paldus, J.; Cizek, J. *J. Chem. Phys.* **1974**, *60*, 149.
- <sup>21</sup> Ribarsky, M. W. *Phys. Rev. A* **1975**, *12*, 1739.
- <sup>22</sup> Oddershede, J.; Jørgensen, P. *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 1541.

- 
- <sup>23</sup> Yeager, D. L.; Jørgensen, P. *Chem. Phys. Lett.* **1979**, *65*, 77.
- <sup>24</sup> Alberten, P.; Jørgensen, P.; Yeager, D. L. *Mol. Phys.* **1980**, *41*, 409.
- <sup>25</sup> Yeager, D. L. en *Applied many-body methods in spectroscopy and electronic structure*, editado por Mukherjee, D. (Plenum Press, New York, 1992).
- <sup>26</sup> van Vleck, J. H. *Phys. Rev.* **1929**, *33*, 467.
- <sup>27</sup> Bloch, C. *Nucl. Phys.* **1958**, *6*, 329.
- <sup>28</sup> des Cloizeaux, J. *Nucl. Phys.* **1960**, *20*, 321.
- <sup>29</sup> Brandow, B. H. *Rev. Mod. Phys.* **1967**, *39*, 771.
- <sup>30</sup> Durand, Ph.; Malrieu, J. P. en *Ab initio methods in quantum chemistry*, editado por Lawley, K. P., Vol. 1, p. 321, (Wiley, New York, 1986).
- <sup>31</sup> Miralles, J.; Castell, O.; Caballol, R.; Malrieu, J. P. *Chem. Phys.* **1993**, *172*, 33.
- <sup>32</sup> Handrick, K.; Malrieu, J. P.; Castell, O.; *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 2205.
- <sup>33</sup> Carter, E. A.; Goddard III, W. A. *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 3132.
- <sup>34</sup> Carter, E. A.; Goddard III, W. A. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 1485.
- <sup>35</sup> Carter, E. A.; Goddard III, W. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2180.
- <sup>36</sup> de Loth, P.; Cassoux, P.; Daudey, J. P.; Malrieu, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4007.
- <sup>37</sup> García, V. M.; Castell, O.; Caballol, R.; Malrieu, J. P. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *238*, 222.
- <sup>38</sup> MOLCAS Version 4. Andersson, K.; Blomberg, M. R. A.; Fülcher, M. P.; Karlström, G.; Lindh, R.; Malmqvist, P. Å.; Neogrády, P.; Olsen, J.; Roos, B. O.; Sadlej, A. J.; Schütz, M.; Seijo, L.; Serrano-Andrés, L.; Siegbahn, P. E. M.; Widmark, P. O. Lund University, Sweden (1997).
- <sup>39</sup> Caballol, R.; Malrieu, J. P. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *188*, 543
- <sup>40</sup> Programa DDCI: Castell, O. (1995); CT version: Caballol, R. (1999); Programa SCIEL: Caballol, R.; Malrieu, J. P.; Daudey, J. P.; Castell, O. (1998).
- <sup>41</sup> Programa CASDI: Ben Amor, N.; Maynau, D. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *286*, 211.
- <sup>42</sup> Programa NATURAL: Castell, O.; García, V. M.; Caballol, R. (1995)

- 
- <sup>43</sup> Calzado, C. J.; Malrieu, J. P.; Cabrero, J.; Caballol, R. *J. Phys. Chem. A*, **2000**, *104*, 11636.
- <sup>44</sup> Miralles, J.; Caballol, R.; Malrieu, J. P. *Chem. Phys.* **1991**, *153*, 25.
- <sup>45</sup> Castell, O.; Caballol, R.; García, V. M.; Handrick, K. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1609.
- <sup>46</sup> Calzado, C. J.; Sanz, J. F.; Castell, O.; Caballol, R. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 1716.
- <sup>47</sup> Pierloot, K.; Dumez, B.; Widmark, P.-O.; Roos, B. O. *Theor. Chim. Acta* **1995**, *90*, 87.
- <sup>48</sup> Hall, G. R.; Duggan, M.; Hendrickson, D. N. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 1956.
- <sup>49</sup> Felthouse, T.R.; Laskowski, E. J.; Hendrickson, D. N. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 1077.

## **4. ANÁLISIS DEL ACOPLAMIENTO MAGNÉTICO EN SISTEMAS MODELO**



#### 4.1. INTRODUCCIÓN

Como ya se indicó en el capítulo 2, los primeros modelos que se propusieron para interpretar los factores físicos responsables del acoplamiento parten de la descripción mínima de valencia para el sistema (dos electrones en dos orbitales en los birradicales) y se pueden describir en el contexto del enlace de valencia o *Valence Bond* (VB) ortogonal<sup>1,2</sup> del enlace de valencia no ortogonal<sup>3,4</sup> o de la Interacción de Configuraciones de valencia<sup>2</sup>. El análisis es más fácil utilizando orbitales localizados ortogonales ( $a$  y  $b$ ), obtenidos a partir de orbitales adaptados a la simetría ( $g$  y  $u$ ) y como ya vimos en el capítulo 2, las conclusiones son que:

- el intercambio directo  $K_{ab}$  entre los orbitales magnéticos es una contribución ferromagnética, es decir, favorece al estado triplete;
- la otra contribución es antiferromagnética y proviene de la deslocalización electrónica presente en el estado singulete, a través de la mezcla de la configuración VB mayoritariamente neutra  $\frac{1}{\sqrt{2}}(|a\bar{b}\rangle + |b\bar{a}\rangle)$  con los determinantes VB iónicos  $|a\bar{a}\rangle$  y  $|b\bar{b}\rangle$ . A segundo orden de perturbación, la contribución antiferromagnética<sup>1</sup> a  $J$  es  $-\frac{4t_{ab}^2}{U}$ , y su amplitud viene dada por la integral de salto  $t_{ab}$ :

$$2t_{ab} = \left\langle \frac{1}{\sqrt{2}}(a\bar{b} + b\bar{a}) \left| \hat{H} \right| \frac{1}{\sqrt{2}}(a\bar{a} + b\bar{b}) \right\rangle \quad [4.1]$$

que también se puede relacionar con la diferencia de energía de los orbitales moleculares adaptados a la simetría  $g$  y  $u$ <sup>2</sup>:  $2t_{ab} = \varepsilon_g - \varepsilon_u$ , y por la diferencia de energía entre las formas VB iónicas y neutras:

$$U = \frac{1}{2} \left[ \langle (a\bar{a} + b\bar{b}) | \hat{H} | (a\bar{a} + b\bar{b}) \rangle - \langle (a\bar{b} + b\bar{a}) | \hat{H} | (a\bar{b} + b\bar{a}) \rangle \right] \quad [4.2]$$

Estos modelos han sido ampliamente utilizados no sólo como racionalización *a posteriori* de los datos experimentales, como la interpretación de la dependencia

estructural de  $J$  en series de complejos<sup>5-7</sup>, sino también como guía para construir compuestos ferro o ferrimagnéticos<sup>8</sup>.

Este capítulo está dedicado al análisis minucioso del acoplamiento magnético en dos sistemas modelo que son complejos binucleares de cobre ( $d^9$ ). Los sistemas se presentarán en el apartado 4.1.1 y los detalles computacionales se describirán en el apartado 4.1.2. A partir de entonces el capítulo se dividirá en tres grandes apartados:

El apartado 4.2 estudiará la influencia de distintas aproximaciones teóricas en la descripción de los orbitales magnéticos en los dos complejos. Los orbitales magnéticos normalmente se obtienen a partir de cálculos *ab initio* de campo autoconsistente. Una definición más rigurosa de los orbitales magnéticos sería considerar los orbitales naturales, es decir, los vectores propios de la matriz densidad. La matriz densidad exacta es inaccesible en la práctica, pero se pueden obtener funciones de onda correlacionadas a partir de cálculos de IC de alto nivel que proporcionen estas matrices densidad. Su diagonalización nos proporciona orbitales magnéticos naturales que podemos considerar como referencia. Dado que actualmente los métodos del funcional de la densidad son extensamente utilizados en este campo, también se analizarán los orbitales obtenidos mediante el método B3LYP que ha sido aplicado al cálculo del magnetismo en numerosos sistemas<sup>5-7,9,10</sup>, utilizando la aproximación de Noodleman<sup>11</sup>. Esta aproximación evalúa el acoplamiento magnético a partir de la diferencia de energía entre el multiplete superior no restringido y el determinante *Broken Symmetry* (BS).

Es sabido<sup>12-17</sup> que la descripción de valencia, es decir, la interacción entre los determinantes  $|a\bar{b}\rangle$ ,  $|b\bar{a}\rangle$ ,  $|a\bar{a}\rangle$  y  $|b\bar{b}\rangle$ , proporciona resultados muy pobres en los sistemas con electrones desapareados, siendo los valores de  $J$  frecuentemente de signo incorrecto o cuando no, un orden de magnitud menores. Los efectos de la correlación dinámica, especialmente los de la polarización de espín y de la polarización de las formas iónicas y de transferencia de carga, no se pueden despreciar como ya indicaron de Loth *et al.*<sup>18</sup> en su análisis perturbativo de las contribuciones al acoplamiento magnético. Por esta razón es necesario utilizar técnicas de IC que contemplen la correlación electrónica para conseguir valores correctos de  $J$ .

Nuestro grupo lleva tiempo utilizando el método DDCI<sup>19</sup> (que hemos descrito en el capítulo anterior), que desde su desarrollo ha proporcionado estimaciones precisas del

acoplamiento magnético en sistemas moleculares<sup>20-23</sup> y en sólidos<sup>17,24-27</sup> con centros metálicos con electrones desapareados.

Como ya se ha indicado, el método DDCI está basado en la Teoría de Perturbaciones Casi Degeneradas y es una extensión de los trabajos de de Loth *et al.*<sup>18</sup> en que  $J$  se calcula perturbativamente. La aproximación perturbativa a segundo orden tiene la ventaja de dar una partición del valor de  $J$  en una suma de varias contribuciones físicas, como el intercambio directo, la contribución antiferromagnética de intercambio cinético, la polarización de espín, etc. No obstante tal expansión no es numéricamente viable, debido a problemas de convergencia y a la arbitrariedad en la elección del Hamiltoniano de orden cero. El método DDCI pasa por una diagonalización exacta y gana en precisión, no obstante, en principio no proporciona un análisis directo de los diferentes mecanismos físicos del acoplamiento.

El propósito del apartado 4.3 es demostrar que es posible la combinación de precisión numérica (utilizando conjuntos de base de calidad y espacios de IC relativamente grandes) y el análisis de las contribuciones físicas que el método DDCI aporta al acoplamiento magnético, así como sus respectivas contribuciones cuantitativas a los dos complejos modelo estudiados.

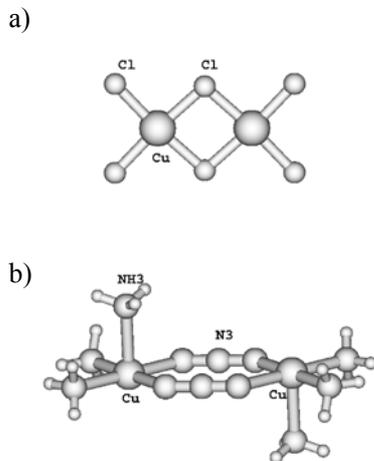
Por último, el apartado 4.4 estará dedicado a analizar la posibilidad de volver al esquema simple de la descripción de valencia en que las interacciones no van más allá de las impuestas por la acción del Hamiltoniano en la base de los estados de valencia utilizados, siendo estas interacciones de tipo efectivo ya que incorporan los efectos de la correlación externa. La teoría de los Hamiltonianos efectivos es una herramienta útil para una rigurosa concentración de la información proporcionada por la correlación<sup>28</sup>. Aplicando esta técnica se obtiene un Hamiltoniano de valencia ‘revestido’, cuya comparación con el Hamiltoniano de valencia ‘desnudo’ mostrará que la acción de la correlación dinámica modifica significativamente los parámetros  $K_{ab}$ ,  $t_{ab}$  y  $U$ .

#### 4.1.1. PRESENTACIÓN DE LOS MODELOS

Se han considerado dos sistemas antiferromagnéticos, ambos con dos electrones en dos átomos de Cu ( $d^9$ ):

- a) el complejo  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ , con una geometría plana y con un acoplamiento magnético débil ( $J = -40 \text{ cm}^{-1}$ ,  $0 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>29</sup>;

- b) el complejo  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ , con el ligando puente aziduro en coordinación *end-to-end* y un acoplamiento fuerte ( $J < -800 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>30</sup>.



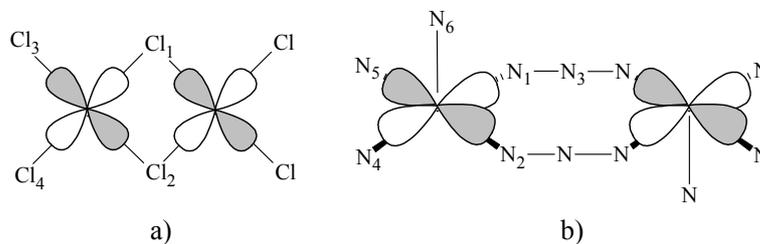
**Figura 4.1** Representación esquemática de los dos modelos considerados: a) el complejo  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2+}$  en una geometría plana; b) el complejo  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  con los ligandos aziduro en coordinación *end-to-end*.

El primer modelo es el complejo  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$  y se representa en la Figura 4.1a. Su dependencia magnetoestructural ha sido objeto de estudio en los últimos años<sup>20,31-34</sup>. Nos hemos concentrado en la estructura de geometría plana, en la que cada átomo de cobre posee una coordinación planocuadrada y sus electrones desapareados se encuentran en un orbital de tipo  $d_{xy}$  como puede verse en la Figura 4.2a.

La geometría experimental del complejo  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$  pertenece al grupo puntual  $C_i$  pero con muy poca desviación de la máxima simetría ( $D_{2h}$ ), por esta razón, para el objetivo de este estudio, se ha optado por simetrizar el complejo para conseguir simetría  $D_{2h}$ . Los parámetros estructurales del complejo  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$  se pueden ver en la Tabla 4.1.

El segundo modelo es el complejo  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  y se presenta en la Figura 4.1b. Al igual que en el caso anterior, los electrones desapareados se encuentran en un orbital de tipo  $d_{xy}$  (Figura 4.2b). El papel del ligando puente aziduro en el intercambio magnético ha sido también objeto de estudio en numerosos compuestos<sup>35,36</sup>. Aunque

en el capítulo 5 se analizará el papel de la coordinación del puente, aquí nos limitaremos a considerar la coordinación *end-to-end*. Al igual que el complejo anterior, la geometría experimental pertenece al grupo puntual  $C_i$ , pero se ha simetrizado a  $C_{2h}$ . Los parámetros estructurales se encuentran en la Tabla 4.1.



**Figura 4.2** Representación esquemática de los orbitales magnéticos de los dos compuestos modelo, a)  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$  y b)  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ . Se muestra sólo la combinación simétrica respecto al centro de inversión.

**Tabla 4.1** Distancias y ángulos de enlace más importantes de los dos complejos modelo. Todas las distancias están en Å y los ángulos en grados.

		Distancias		Ángulos	
$[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$	Cu–Cu	3.44	Cu–Cl <sub>1</sub> –Cu	95.88	
	Cu–Cl <sub>1</sub>	2.32	Cl <sub>1</sub> –Cu–Cl <sub>2</sub>	84.12	
	Cu–Cl <sub>3</sub>	2.26	Cl <sub>1</sub> –Cu–Cl <sub>3</sub>	91.33	
$[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	Cu–Cu	5.19	N <sub>1</sub> –Cu–N <sub>2</sub>	88.64	
	Cu–N <sub>1</sub>	2.01	N <sub>1</sub> –Cu–N <sub>5</sub>	91.36	
	Cu–N <sub>4</sub>	2.05	N <sub>1</sub> –Cu–N <sub>6</sub>	90.51	
	Cu–N <sub>6</sub>	2.24	Cu–N <sub>1</sub> –N <sub>3</sub>	135.70	

\* véase Figura 4.2

#### 4.1.2. DETALLES COMPUTACIONALES

Para los átomos de cobre de los complejos  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$  y  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ , se ha utilizado el pseudopotencial efectivo de Barandiarán y Seijo para el *core*  $[1s^22s^22p^63s^2]$ , donde los electrones externos se han descrito con las siguientes funciones de base y su correspondiente contracción,  $(9s6p6d)/[3s3p4d]^{37}$ . Para los átomos de cloro, nitrógeno e hidrógeno se han utilizado bases tipo ANO<sup>38</sup> con las siguientes contracciones: ANO-s.4s3p1d para los átomos de cloro, ANO-s.3s2p1d para los átomos de nitrógeno de los ligandos puente, ANO-s.3s2p para los átomos de nitrógeno de los  $\text{NH}_3$  externos y ANO-s.2s para los átomos de hidrógeno.

En los cálculos DFT se ha utilizado la parametrización B3LYP<sup>39</sup> utilizando los pseudopotenciales de Hay y Wadt<sup>40</sup> para los electrones de *core*, y las funciones de base  $[3s3p2d]$  para los electrones de valencia de los átomos de cobre, y las bases 6-311G\*\* para los átomos de cloro<sup>41</sup>, y 6-31G\*\* para los átomos de nitrógeno e hidrógeno<sup>42</sup>.

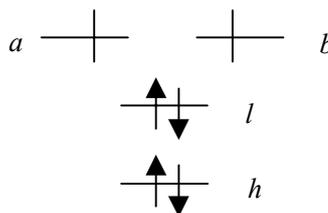
La obtención de los orbitales moleculares se ha realizado con el paquete informático MOLCAS 4.1<sup>43</sup>. Para los cálculos de IC se han utilizado las cadenas de cálculo CASDI<sup>44</sup> y DDCI-SCIEL<sup>45</sup>, y para la obtención de orbitales naturales, el programa NATURAL<sup>46</sup>. Los cálculos DFT se han realizado con el programa GAUSSIAN 98<sup>47</sup>. Finalmente, el programa MOLDEN<sup>48</sup> ha sido utilizado para la representación gráfica de los orbitales moleculares.

## 4.2. DEFINICIÓN DE ORBITALES MAGNÉTICOS ORTOGONALES

### 4.2.1. CONSIDERACIONES GENERALES

Consideremos un complejo binuclear  $\overset{\cdot}{\text{A}} - \text{L} - \overset{\cdot}{\text{B}}$ , donde A y B son dos centros que poseen electrones desapareados y L representa un ligando puente de capa cerrada. La representación típica de este tipo de modelos en términos de orbitales moleculares consiste en un conjunto de orbitales moleculares doblemente ocupados y dos orbitales con un electrón desapareado en cada uno de ellos, *a* y *b*, localizados mayoritariamente en los centros A y B, como puede verse en el Esquema 4.1:

Esquema 4.1



Si los centros A y B son idénticos, los sistemas suelen pertenecer, como mínimo, al grupo puntual de simetría  $C_i$ , y los dos orbitales localizados  $a$  y  $b$  generan orbitales adaptados a la simetría,  $g$  y  $u$  (Ecuaciones [2.25] y [2.26] del capítulo 2).

A partir de estas descripciones de los orbitales magnéticos se pueden expresar los diferentes estados de interés. Como hemos visto, las tres componentes del triplete  $T_u$  y del singlete puramente neutro  $S_N$  se pueden expresar según:

$$\begin{aligned}
 T_u^+ &= | \dots h\bar{h} \dots l\bar{l} g u \rangle = T_{ab}^+ = | \dots h\bar{h} \dots l\bar{l} a b \rangle \\
 T_u^- &= | \dots h\bar{h} \dots l\bar{l} \bar{g} \bar{u} \rangle = T_{ab}^- = | \dots h\bar{h} \dots l\bar{l} \bar{a} \bar{b} \rangle \\
 T_u^0 &= \left| \frac{1}{\sqrt{2}} \dots h\bar{h} \dots l\bar{l} (g\bar{u} - u\bar{g}) \right\rangle = T_{ab}^0 = \left| \frac{1}{\sqrt{2}} \dots h\bar{h} \dots l\bar{l} (a\bar{b} - b\bar{a}) \right\rangle \\
 S_N &= \left| \frac{1}{\sqrt{2}} \dots h\bar{h} \dots l\bar{l} (g\bar{g} - u\bar{u}) \right\rangle = S_{ab} = \left| \frac{1}{\sqrt{2}} \dots h\bar{h} \dots l\bar{l} (a\bar{b} + b\bar{a}) \right\rangle
 \end{aligned}
 \tag{4.3}$$

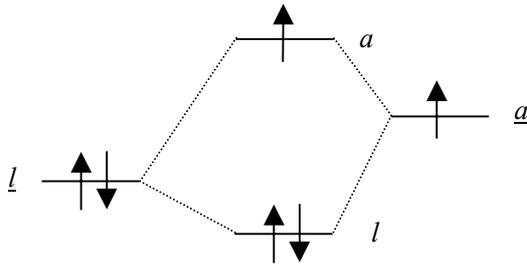
Por otra parte la utilización de orbitales moleculares localizados no ortogonales  $a'$  y  $b'$ :

$$a' = \alpha a + \beta b \quad \text{y} \quad b' = \beta a + \alpha b
 \tag{4.4}$$

como la aproximación del singlete *Broken Symmetry*,  $|l'\bar{l}'a'b'\rangle$  (que no es función propia de espín), permite la introducción de componente iónica en el estado singlete pero su peso en el estado triplete es casi nulo, y por tanto, es preferible conservar el conjunto de orbitales ortogonales, como los que se emplean en los cálculos *ab initio* convencionales.

Evidentemente, los orbitales moleculares no pueden ser puramente atómicos, no sólo por la condición de ortogonalidad sino también por la importante deslocalización electrónica entre los centros metálicos y los ligandos. En particular, los orbitales de los ligandos,  $\underline{l}$ , de más baja energía adquieren ‘colas’ enlazantes (en fase) sobre el orbital atómico 3d del metal  $\underline{a}$  (o  $\underline{b}$ ) para dar un orbital  $l$  estabilizado, mientras que el orbital atómico  $\underline{a}$  (o  $\underline{b}$ ) del metal adquiere ‘colas’ antienlazantes (en antifase) del orbital del ligando  $\underline{l}$  para dar el orbital magnético  $a$  (o  $b$ ), como se muestra en el Esquema 4.2:

Esquema 4.2



Ésta es una característica básica de este tipo de sistemas: la deslocalización en fase se centra en los orbitales doblemente ocupados y, como consecuencia de este fenómeno, aparece una deslocalización en antifase en los orbitales monoocupados. Gran parte de la física del acoplamiento magnético se debe al ‘tamaño’ de las colas de los orbitales del ligando en los orbitales  $a$  y  $b$  ya que el puente es la región espacial donde los electrones desapareados pueden interactuar. Como se verá posteriormente, la deslocalización no es despreciable, pero su magnitud depende drásticamente del nivel de descripción que se utilice.

#### 4.2.2. ORBITALES MAGNÉTICOS SCF

La forma más simple de obtener orbitales proviene de la minimización de la energía de la función monodeterminantal (SCF) del multiplete superior, en nuestro caso del triplete  $T_u^+$  (o cualquier otra componente del triplete,  $T_u^-, T_u^0$ ). Si  $T_u^+$  está normalizado,  $\langle T_u^+ | \hat{H} | T_u^+ \rangle$  es un mínimo respecto a los orbitales moleculares, es decir, respecto a los coeficientes  $c$  de los orbitales de la base:

$$\frac{\partial \langle T_u^+ | \hat{H} | T_u^+ \rangle}{\partial c} = 0 \quad [4.5]$$

El procedimiento Hartree–Fock restringido de capa abierta (ROHF), mantiene la parte espacial idéntica en los conjuntos  $\alpha$  y  $\beta$  de espín orbitales, evitando así la contaminación de espín y la ruptura de simetría. Este procedimiento define un conjunto óptimo de orbitales moleculares adaptados a la simetría, entre los cuales los orbitales monoocupados  $g$  y  $u$  proporcionan los orbitales localizados  $a$  y  $b$ , por rotación inversa. Los cálculos *post* Hartree–Fock parten de este conjunto de orbitales.

Un detalle que debe ser mencionado es que esta forma de obtener los orbitales introduce algo de ventaja sobre el triplete. Es igualmente posible optimizar una función singlete multiconfiguracional con la aproximación del campo autoconsistente:

$$S_g = \lambda |..h\bar{h}..l\bar{l}g\bar{g}\rangle - \mu |..h\bar{h}..l\bar{l}u\bar{u}\rangle \quad \lambda, \mu > 0 \quad [4.6]$$

optimizando los orbitales moleculares y los coeficientes  $\lambda$  y  $\mu$  de la función de onda en un proceso SCF multiconfiguracional (MCSCF). Esta función de onda introduce en el estado singlete la componente iónica, pudiéndose escribir la función de onda como:

$$S_g = (\lambda + \mu) \left| ..h\bar{h}..l\bar{l} \left( \frac{a\bar{b} + b\bar{a}}{\sqrt{2}} \right) \right\rangle + (\lambda - \mu) \left| ..h\bar{h}..l\bar{l} \left( \frac{a\bar{a} + b\bar{b}}{\sqrt{2}} \right) \right\rangle \quad [4.7]$$

En principio los orbitales SCF de los estados  $T_u^+$  y  $S_g$  no tienen por qué ser iguales. No obstante para los sistemas birradicalarios aquí descritos, los orbitales  $g$  y  $u$  que se obtienen de sendos cálculos SCF son prácticamente idénticos y por tanto nos centraremos en los orbitales del triplete ROHF.

### 4.2.3. ORBITALES MAGNÉTICOS NATURALES

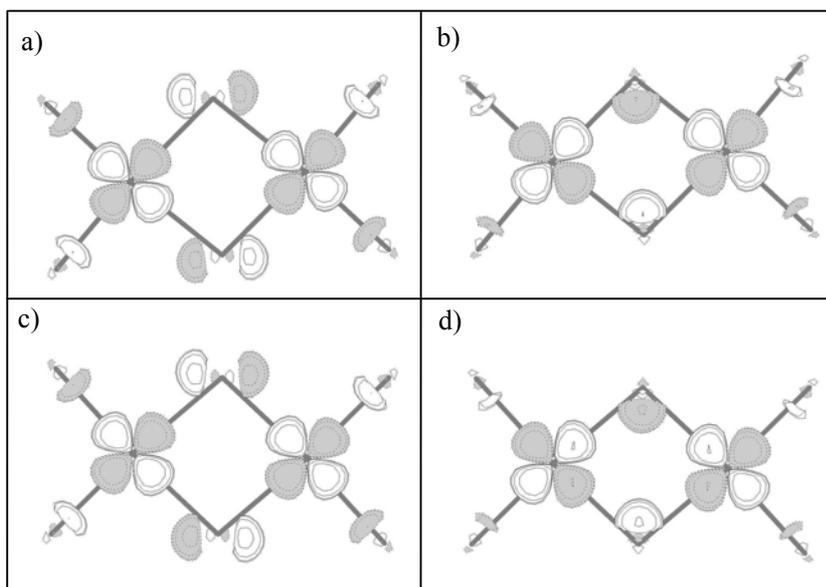
Toda una serie de trabajos previos<sup>12–17</sup> han demostrado que la teoría SCF o MCSCF no proporciona buenas estimaciones para la constante de acoplamiento,  $J$ , a pesar de la

inclusión de las formas iónicas VB en el singulete  $S_g$  (ecuación [4.7]) que refleja la deslocalización electrónica en el estado singulete para justificar el antiferromagnetismo<sup>1</sup>. Aunque el método DDCI ha demostrado dar valores de  $J$  correctos para un gran número de sistemas<sup>16, 20-27</sup>, los resultados obtenidos pueden ser dependientes del tipo de orbitales que utilizamos<sup>23, 24</sup>. Lo más corriente es utilizar los orbitales que se obtienen del proceso SCF para el multiplete superior, pero es más interesante conseguir un conjunto de orbitales que contengan intrínsecamente la correlación y que proporcionen una mejor descripción física de los dos estados, es decir, orbitales naturales promedio.

Para obtener estos orbitales promedio se ha utilizado el método IDDCI<sup>49</sup> descrito en el capítulo anterior. Para el caso particular de dos estados (singulete y triplete), a partir de la función de onda de los dos estados se construyen las matrices densidad  ${}^S R$  y  ${}^T R$ . A partir de ellas se calcula la matriz densidad promedio  $\bar{R} = ({}^S R + {}^T R)/2$  y su diagonalización proporciona los orbitales naturales promedio. El proceso se repite hasta la convergencia en el valor de la diferencia de energía para evitar la dependencia de éste con los orbitales de partida que se utilicen en el cálculo de IC.<sup>49, 50</sup>

Ya se ha indicado que el método DDCI permite calcular diferencias de energía pero no incluye la mayor contribución a la correlación electrónica, la que aportan las dobles excitaciones inactivas. Por tanto las matrices densidad  ${}^S R$  y  ${}^T R$ , en principio, deberían calcularse a partir de funciones de onda que incluyeran todas las dobles excitaciones posibles, pero el tamaño de los cálculos CAS\*SDCI acostumbra a superar las posibilidades técnicas y muchas veces el único cálculo posible es el DDCI.

Para comprobar la calidad de los orbitales naturales a nivel DDCI, se han comparado con los orbitales obtenidos incluyendo toda la correlación CAS\*SDCI. La Figura 4.3 (a y b) muestra la forma de los orbitales naturales adaptados a la simetría,  $g$  y  $u$ , a nivel CAS\*SDCI incluyendo la corrección (SC)<sup>2</sup> (*Self-Consistent Size-Consistent*<sup>51</sup>). También se muestran los mismos orbitales a nivel DDCI (c y d) y como se puede ver son prácticamente idénticos, lo que justifica que a partir de ahora los orbitales naturales se obtengan a partir de las funciones de onda DDCI y se tomen como referencia para los dos modelos discutidos.



**Figura 4.3** Orbitales naturales adaptados a la simetría para el complejo  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ : a) y b) orbitales naturales CAS\*SDCI con corrección  $(\text{SC})^2$ , c) y d) orbitales naturales DDCI.

Los números de ocupación de los orbitales naturales a nivel DDCI,  $\{\bar{n}_i\}$ , están bien diferenciados: tienen valores muy cercanos a dos para los orbitales de la capa cerrada, cercanos a cero para los orbitales virtuales y los orbitales magnéticos se pueden identificar por tener ocupación cercana a uno. Para ilustrar esto, en la Tabla 4.2 se muestran los números de ocupación de los orbitales que tienen una ocupación más cercana a uno, los orbitales doblemente ocupados con número de ocupación más bajo y los orbitales virtuales con número de ocupación más alto.

**Tabla 4.2** Números de ocupación para los dos sistemas modelo. Las ocupaciones se refieren a los OMs doblemente ocupados con número de ocupación menor, a los OMs activos y a los OMs virtuales con número de ocupación mayor.

	$[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$	$[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
Orbitales ocupados	1.9775, 1.9719	1.9815, 1.9896
Orbitales magnéticos	1.0876, 0.9639	1.1422, 0.8738
Orbitales virtuales	0.0061, 0.0056	0.0079, 0.0055

#### 4.2.4. ORBITALES MAGNÉTICOS DFT

Como ya se ha comentado en el capítulo 2, el estudio de sistemas magnéticos con la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) normalmente se hace a partir de la aproximación de Noodleman<sup>11</sup>. El estado con valor de  $M_S$  máximo (en este caso 1) se calcula con la aproximación no restringida Hartree–Fock (UHF), que impone que los espines orbitales  $\alpha$  y  $\beta$  sean ligeramente diferentes respecto a la parte espacial, introduciendo así, cierta contaminación de espín aunque sea débil. La función de onda correspondiente al estado triplete:

$$T_{UHF}^+ = \left| \dots h_\alpha \bar{h}_\beta \dots l_\alpha \bar{l}_\beta \dots ab \right\rangle = \left| \dots h_\alpha \bar{h}_\beta \dots l_\alpha \bar{l}_\beta \dots g_\alpha u_\alpha \right\rangle \quad [4.8]$$

debería, en principio, llevarnos a una identificación directa de los orbitales magnéticos ortogonales DFT. No obstante, la identificación de los orbitales monoocupados (SOMOs) en la función  $T_{UHF}^+$  no es evidente, como se ha demostrado en trabajos previos<sup>7</sup> ya que esta función de onda es invariante a las rotaciones entre orbitales ocupados  $\alpha$  o  $\beta$  por separado. De hecho, sería necesario proyectar los  $N_\beta$  orbitales ocupados  $\beta$  sobre el espacio de los  $N_\alpha$  orbitales  $\alpha$  ( $N_\beta = N_\alpha - m$ , donde  $m$  es el número de orbitales activos, dos en este caso), para obtener  $N_\alpha - m$  orbitales  $\alpha$  que sean lo más similares posible a los orbitales  $\beta$  y aparearlos en la capa cerrada. Consideremos

el caso de dos orbitales activos  $g_\alpha$  y  $u_\alpha$ , y definamos un proyector  $P_\alpha$  sobre el conjunto de orbitales  $\alpha$ :

$$P_\alpha = \left[ \sum_{l_\alpha}^{N_\alpha-2} |l_\alpha\rangle\langle l_\alpha| \right] + |g_\alpha\rangle\langle g_\alpha| + |u_\alpha\rangle\langle u_\alpha| \quad [4.9]$$

Las proyecciones de los  $N_\alpha - 2$  orbitales  $\beta$  en el espacio  $\alpha$  nos dan:

$$|h'_\alpha\rangle = P_\alpha |h_\beta\rangle \quad [4.10]$$

Como el conjunto  $\{h'_\alpha\}$  no es ortogonal, debe ortogonalizarse simétricamente a través de la transformación  $S^{-1/2}$  de Löwdin. Llamando  $S'$  la matriz de solapamiento ( $N_\alpha - 2$ ) dimensional entre el conjunto de orbitales  $\{h'_\alpha\}$ :

$$S'_{hh} = \langle l'_\alpha | h'_\alpha \rangle \quad [4.11]$$

se puede obtener un nuevo conjunto de orbitales  $\alpha$ ,  $\{h''_\alpha\}$ :

$$\{h''_\alpha\} = (S')^{-1/2} \{h'_\alpha\} \quad [4.12]$$

para el que el solapamiento con el conjunto de orbitales  $\beta$  es máximo. A partir de este nuevo conjunto ortogonal de orbitales  $\alpha$ , se puede definir un nuevo proyector  $P''_\alpha$ , de dimensión ( $N_\alpha - 2$ ):

$$P''_\alpha = \sum_{h''_\alpha}^{N_\alpha-2} |h''_\alpha\rangle\langle h''_\alpha| \quad [4.13]$$

Los orbitales  $\alpha$  monoocupados son los dos orbitales que no tienen proyección en el subespacio  $\{h''_\alpha\}$ . proyectando los orbitales  $g_\alpha$  y  $u_\alpha$  sobre él:

$$|g'_\alpha\rangle = (I - P_\alpha'') |g_\alpha\rangle \quad |u'_\alpha\rangle = (I - P_\alpha'') |u_\alpha\rangle \quad [4.14]$$

y renormalizando estos nuevos orbitales, se obtienen los orbitales monoocupados, ( $\alpha$ -SOMOs de aquí en adelante)  $g''_\alpha$  y  $u''_\alpha$ .

Es conveniente considerar los dos orbitales virtuales más bajos del conjunto  $\beta$ ,  $g_\beta$  y  $u_\beta$  ( $\beta$ -LUMOs), y añadirlos al conjunto de orbitales ocupados  $\beta$ , para definir un espacio  $N$ -dimensional y su correspondiente proyector.

$$P_\beta = \left[ \sum_{l_\beta}^{N_\alpha-2} |l_\beta\rangle\langle l_\beta| \right] + |g_\beta\rangle\langle g_\beta| + |u_\beta\rangle\langle u_\beta| = P_\beta'' + |g_\beta\rangle\langle g_\beta| + |u_\beta\rangle\langle u_\beta| \quad [4.15]$$

Si  $P_\alpha = P_\beta$  y  $P_\alpha'' = P_\beta''$ , es fácil ver que los orbitales  $\alpha$ -SOMOs  $g''_\alpha$  y  $u''_\alpha$  son idénticos a los orbitales  $g_\beta$  y  $u_\beta$ . Esto nos lleva a la siguiente conclusión paradójica: los orbitales SOMOs del multiplete superior UHF ( $M_S = 1$ ) deberían considerarse equivalentes a los orbitales virtuales  $\beta$ , más bajos en energía y con peso en los metales de la correspondiente simetría. La condición que debe cumplirse para que  $P_\alpha'' = P_\beta''$  es que la contaminación de espín en el estado  $T_{UHF}^+$  sea despreciable. En ese caso el camino más corto sería considerar los  $\beta$ -LUMOs equivalentes a los  $\alpha$ -SOMOs. Otra alternativa similar es obtener los orbitales magnéticos naturales a nivel DFT. La opción intrínseca *pop=no* del paquete informático GAUSSIAN 98 permite su obtención. Los orbitales naturales se obtienen de forma simple y comparándolos con los orbitales obtenidos a partir del proceso de proyección se puede ver que no existe ninguna diferencia en los modelos tratados y por tanto, por comodidad, a partir de ahora los orbitales magnéticos DFT que se representarán serán los naturales.

En la aproximación *Broken Symmetry* los orbitales  $a^{BS}$  y  $b^{BS}$  no son ortogonales, y las colas en los átomos vecinos introducen componente iónica en la función de onda. Así pues, si queremos comparar los orbitales DFT con otros orbitales *ab initio* consideraremos los orbitales del triplete, para conservar la ortogonalidad.

#### 4.2.5. EJEMPLOS ILUSTRATIVOS

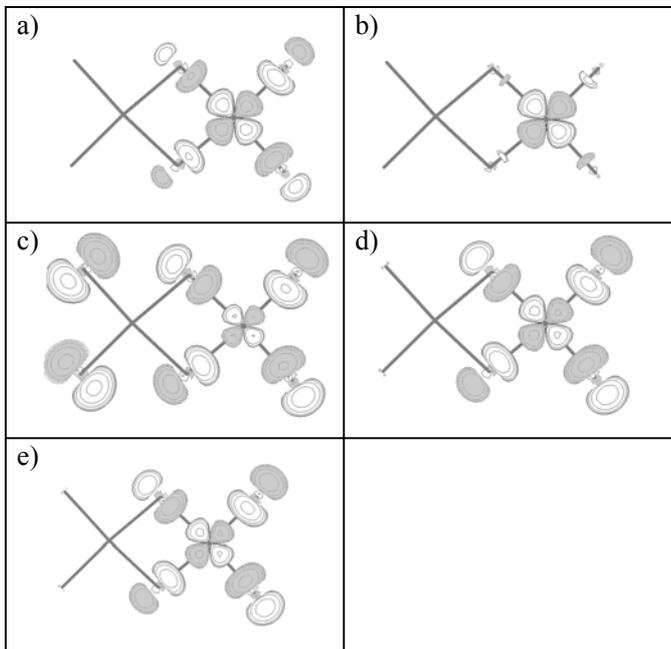
Antes de comparar los diferentes tipos de orbitales que se han descrito conviene indicar los valores de la constante de acoplamiento magnético,  $J$ , obtenidos mediante los distintos procedimientos. En la Tabla 4.3 se muestran los valores de  $J$  a nivel DDCI con orbitales ROHF y naturales, y a nivel DFT con el funcional híbrido B3LYP. También se presentan los cálculos de  $J$  a nivel CASCI que corresponden a la diagonalización de la matriz de IC construida únicamente a partir del espacio de valencia CAS. A partir de los resultados de la Tabla 4.3 se puede observar que el valor de  $J$  a nivel CASCI es de signo contrario al esperado para el modelo  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$  y un orden de magnitud inferior para el modelo  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ . También se observa que el método DDCI reproduce el signo y el orden de magnitud del experimento tanto con orbitales ROHF como con orbitales naturales. Finalmente, los resultados DFT muestran que usando la ecuación [2.63] del capítulo 2 y teniendo en cuenta el solapamiento muy pequeño entre los orbitales magnéticos de la solución *Broken Symmetry*, el funcional B3LYP proporciona valores de  $J$  aproximadamente dos veces mayores a los experimentales. Este fenómeno ya se había observado en otras familias de compuestos<sup>9,10</sup>.

**Tabla 4.3** Acoplamiento magnético,  $J$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), calculado para los dos sistemas modelo utilizando diferentes aproximaciones teóricas y conjuntos de orbitales moleculares.

		$[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$	$[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
ROHF	CASCI	11	-82
	DDCI	-22	-802
Natural	CASCI	78	-253
	DDCI	-15	-1125
B3LYP		-99	-2779
Exp.		$-40^{29a), 0^{29b)}$	$<-800^{30}$

Como se ha mencionado anteriormente, los orbitales magnéticos tienen carácter antienlazante respecto a los ligandos (el carácter enlazante lo poseen los orbitales doblemente ocupados) y el peso de los orbitales d del cobre es dominante pero las

colas de todos los ligandos vecinos son importantes. La Figura 4.4 muestra el orbital magnético localizado,  $a$ , calculado a tres niveles de aproximación.

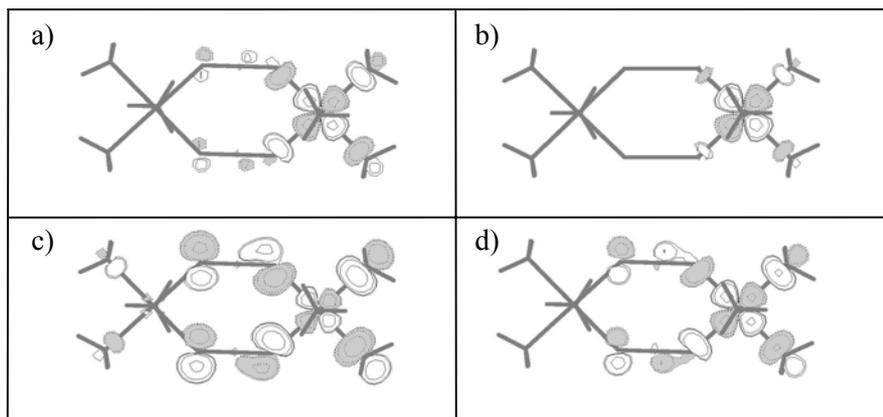


**Figura 4.4** Orbital  $a = \frac{g+u}{\sqrt{2}}$  localizado para el complejo  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$  usando diferentes aproximaciones: a) OM natural; b) OM ROHF; c) OM  $\alpha$  B3LYP más alto en energía; d) OM B3LYP  $\beta$ -LUMO; e) OM B3LYP  $\alpha$ -SOMO.

El orbital natural localizado se muestra en la Figura 4.4a que se tomará como referencia. El orbital ROHF que se muestra en la Figura 4.4b, aparece mucho más localizado sobre el metal, y puede observarse que el peso en los ligandos es mucho menor respecto al orbital natural. Como se mencionó con anterioridad, los orbitales DFT no restringidos, son más difíciles de identificar. Cuando se miran los dos últimos orbitales canónicos ocupados de tipo  $\alpha$  del multiplete superior y se obtiene el orbital localizado, (representado en la Figura 4.4c), se puede ver que posee un peso nada razonable sobre los ligandos y su uso es muy cuestionable. Utilizando el procedimiento descrito en el apartado 4.2.4, se obtienen los orbitales  $\alpha$ -SOMOs a

partir de la proyección de los orbitales  $\beta$  ocupados sobre el conjunto  $\alpha$ . La contaminación de espín del triplete B3LYP no restringido es despreciable y los orbitales  $\beta$  virtuales más bajos ( $\beta$ -LUMOs) con carácter metálico, son muy parecidos a los  $\alpha$ -SOMOs (Figuras 4.4d y 4.4e respectivamente), con colas menores en los ligandos externos. No obstante, la deslocalización del metal hacia los ligandos continua siendo más grande que en los orbitales naturales.

Los orbitales localizados del sistema  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  se representan en la Figura 4.5, y se observa igual comportamiento que en el modelo anterior.



**Figura 4.5** Orbital localizado,  $a = \frac{g+u}{\sqrt{2}}$ , para el complejo  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  usando diferentes aproximaciones: a) OM natural; b) OM ROHF; c) OM  $\alpha$  B3LYP más alto en energía; d) OM B3LYP  $\beta$ -LUMO.

Para introducir de una forma más cuantitativa la deslocalización, se han calculado las poblaciones de Mulliken en estos orbitales. La Tabla 4.4 muestra la población total de los átomos de cobre en los diferentes orbitales magnéticos discutidos, para los dos sistemas modelo. En concordancia con la representación gráfica, la población decrece desde los orbitales ROHF a los B3LYP. En este último caso, la deslocalización está sobrestimada y la población extremadamente baja del átomo de cobre en el orbital  $\alpha$  más alto confirma la observación de que estos orbitales no pueden considerarse como los magnéticos. La población de los centros de cobre en los orbitales  $\alpha$ -SOMOs

proyectados resulta prácticamente idéntica a los  $\beta$ -LUMOs, pero siempre más baja que la de los orbitales naturales. Estos resultados muestran que la deslocalización del metal hacia los ligandos (DML) sigue la siguiente tendencia:

$$DML_{\text{ROHF}} < DML_{\text{NATURAL}} < DML_{\text{DFT}}.$$

**Tabla 4.4** Poblaciones de Mulliken en los átomos de cobre de los orbitales magnéticos obtenidos a partir de diferentes aproximaciones teóricas.

	ROHF	Natural	B3LYP		
			$\alpha$ -más alto	$\beta$ -LUMO	$\alpha$ -SOMO
$[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$	0.91	0.72	0.10	0.47	0.48
$[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	0.94	0.80	0.23	0.61	0.63

La primera conclusión hasta ahora es que los orbitales magnéticos ROHF aparecen demasiado concentrados en los centros metálicos y que la correlación dinámica permite incrementar la deslocalización electrónica entre los metales y los ligandos. El origen de este fenómeno se discutirá en el apartado 4.3.2.4.

La segunda conclusión se refiere a los orbitales DFT. Como se ha demostrado anteriormente, los orbitales ocupados más altos en energía del multiplete superior no restringido ( $M_S = \text{máx}$ ), nos llevan a una definición errónea de los orbitales magnéticos. Una definición apropiada de los SOMOs se ha propuesto en el apartado 4.2.4, ya sea obteniendo orbitales magnéticos naturales a nivel DFT o mediante la técnica de proyección. Una vez definidos correctamente, estos orbitales exageran la deslocalización de los metales hacia los ligandos.

Se ha analizado qué término del funcional es responsable de este exceso de deslocalización. El origen de este exceso es atribuible al potencial de intercambio, como se puede ver en la Tabla 4.5. Esta tabla contiene los valores de la constante de acoplamiento magnético para el sistema con doble puente cloruro, modificando el funcional híbrido B3LYP. El potencial de correlación original B3LYP<sup>39</sup>, se expresa según:

$$pE_x^{HF} + qE_x^{Slater} + 0.72\Delta E_x^{Becke} + 1.0E_c^{VWN} + 0.81\Delta E_c^{LYP} \quad [4.16]$$

con  $p = 0.2$  y  $q = 0.8$ , donde  $E_x^{HF}$  es el intercambio Hartree–Fock,  $E_x^{Slater}$  es el intercambio local de Slater<sup>52</sup>, y  $\Delta E_x^{Becke}$  es la corrección del intercambio no local de Becke<sup>53</sup>.  $E_c^{VWN}$  es el funcional local de Vosko, Wilk and Nusair<sup>54</sup> y  $\Delta E_c^{LYP}$  es el funcional de correlación no local de Lee, Yang y Parr<sup>55</sup>. La Tabla 4.5 muestra los valores de  $J$ , para diferentes coeficientes  $p$  y  $q$ .

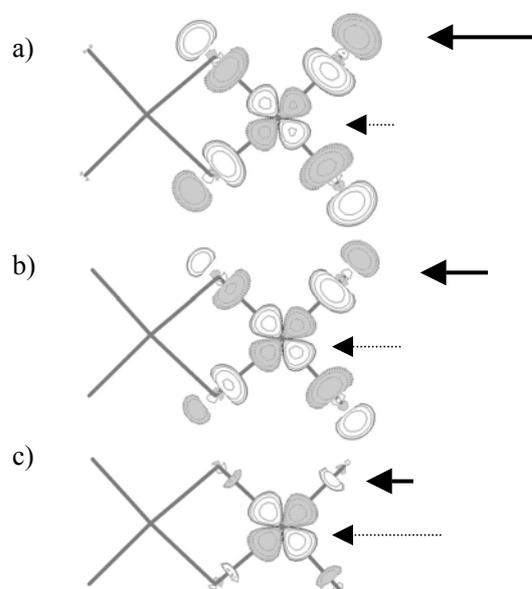
**Tabla 4.5** Acoplamiento magnético,  $J$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), y población de Mulliken (3d) para los dos modelos en función del peso del potencial de intercambio de Fock ( $p$ ) y de Slater ( $q$ ) en funcional B3LYP. Para su comparación se muestran los valores CASCI y DDCI con orbitales naturales.

$p$	$q$	$[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$		$[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	
		$J$	Cu 3d	$J$	Cu 3d
0.2*	0.8*	−99	0.47	−2779	0.61
0.3	0.7	−53	0.58		
0.4	0.6	−20	0.64	−1349	0.75
0.5	0.5	9	0.71		
0.6	0.4	31	0.78	−696	0.85
1.0	0.0	46	0.91	−772	0.94
UHF		55	0.91	−1236	0.94
CASCI		78		−253	
DDCI		−15	0.72	−1125	0.80
Exp		−40 <sup>29a)</sup> , 0 <sup>29b)</sup>		< −800 <sup>30)</sup>	

\* B3LYP

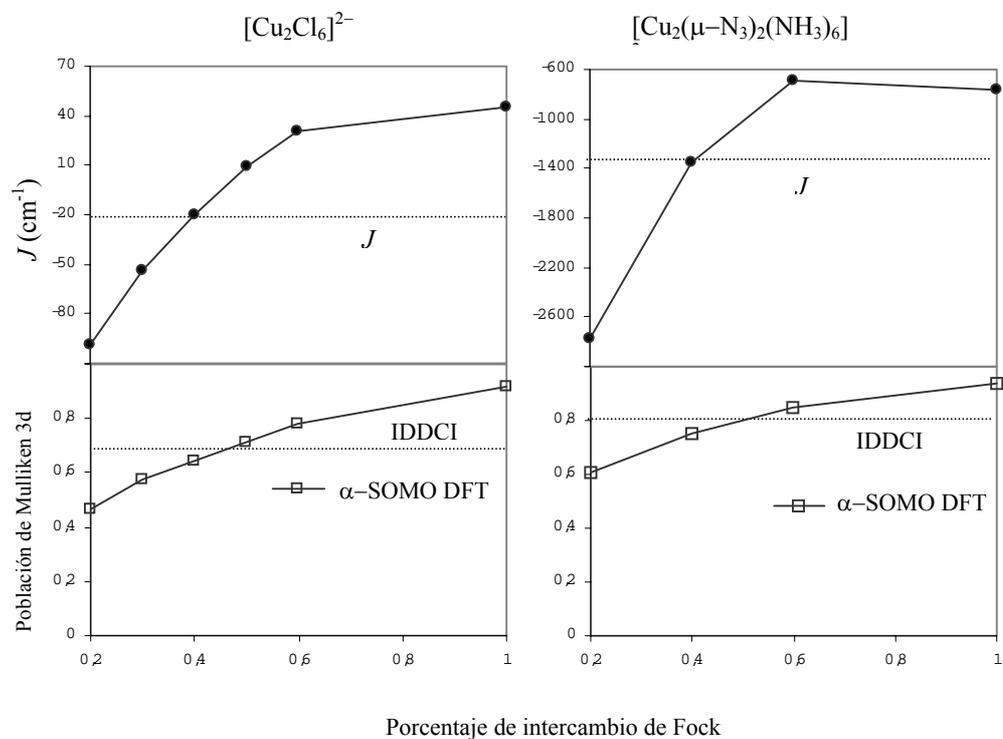
Si se incrementa el porcentaje de intercambio Hartree–Fock, disminuye el carácter antiferromagnético del acoplamiento magnético, cambiando incluso de signo para el compuesto  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ .

La Figura 4.6 muestra los orbitales  $\alpha$ -SOMO localizados para el sistema  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ , para tres casos límite: a) el orbital magnético localizado del cálculo B3LYP; b) el mismo orbital calculado con una mezcla 1:1 de funcional de intercambio de Fock y Slater ( $p = q = 0.5$  en la ecuación [4.16]); y c) el orbital magnético calculado a nivel UHF. Las flechas continuas indican el peso del ligando, mientras que las flechas punteadas señalan el peso del metal. Se puede observar que disminuyendo la contribución de intercambio de Fock se aumenta la deslocalización hacia los ligandos cloruro, y como consecuencia, los orbitales presentan menos peso sobre los metales.



**Figura 4.6** Efecto de la mezcla del intercambio de Fock y de Slater sobre el orbital localizado  $\alpha$ -SOMO en el complejo  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ : a) B3LYP; b) 50% de mezcla; c) UHF.

La relación entre el valor de  $J$  y los orbitales magnéticos se puede ver claramente en la Figura 4.7 (arriba) para los sistemas  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$  y  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ . En la parte de abajo, se muestra la población de Mulliken del orbital 3d del átomo de cobre respecto al porcentaje de intercambio de Fock. La Figura 4.7 también muestra qué porcentajes de intercambio de Fock reproducen la constante de acoplamiento a nivel DDCI con y la población de Mulliken con orbitales naturales.



**Figura 4.7** Efecto del incremento del intercambio de Fock en  $J$  y en la población de Mulliken del orbital 3d del átomo de Cu en los complejos modelo  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$  y  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ . Las líneas punteadas representan los respectivos valores a nivel DDCI con orbitales naturales.

Los porcentajes que reproducen los resultados DDCI no son estrictamente idénticos: para el sistema  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ , por ejemplo, el 42% de intercambio de Fock reproduce  $J_{\text{DDCI}}$  y el 51% reproduce la población de Mulliken. Para el sistema  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  los porcentajes son el 45% y el 50% para reproducir la

constante y la población de Mulliken, respectivamente. Con estos resultados queda confirmada la relación entre la constante de acoplamiento y los orbitales magnéticos.

El exceso de deslocalización también aparece en la solución *Broken Symmetry* con  $M_S = 0$ , debido a la exageración de la componente iónica VB, exagerando el carácter de capa cerrada, llevando a una sobrestimación de  $J$ <sup>9,10,56</sup> (cuando se usa la ecuación [2.63] del capítulo 2). Este hecho explica igualmente que en el acoplamiento antiferromagnético de centros de Mn(II) de alto espín y centros de Cu(II) de bajo espín, las densidades de espín B3LYP sean significativamente más pequeñas que las que se obtienen a partir de experimentos de difracción de neutrones<sup>57</sup>. Se ha encontrado la misma tendencia en los compuestos binucleares de Cu(II) con doble puente aziduro coordinado de forma *end-on*, en los que las densidades atómicas de espín calculadas con B3LYP y con funcionales Becke-Perdew<sup>58</sup> están infravaloradas respecto a los estudios de difracción polarizada de neutrones<sup>58</sup>. Volveremos sobre este punto en el capítulo 5.

Una vez vista la problemática de la definición de los orbitales magnéticos con las diferentes aproximaciones más utilizadas actualmente pasaremos a analizar en detalle cuáles son los efectos físicos que gobiernan el acoplamiento magnético y cómo los podemos extraer cuantitativamente a partir de los valores propios de la energía de funciones de onda correlacionadas, en concreto con funciones de onda DDCI.

### 4.3. ANÁLISIS DE LOS EFECTOS FÍSICOS QUE AFECTAN AL ACOPLAMIENTO MAGNÉTICO

#### 4.3.1. LA DESCRIPCIÓN DE VALENCIA

##### 4.3.1.1. El modelo de una banda

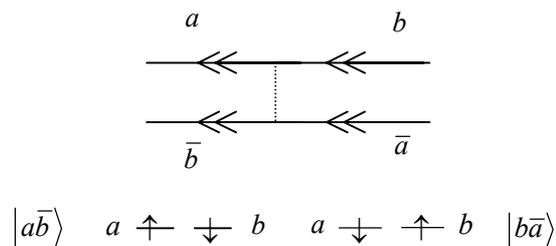
Dado que el análisis que se efectuará a continuación es perturbativo, es conveniente introducir la representación diagramática del acoplamiento. Los determinantes VB neutros pueden representarse según el Diagrama 4.1:

Diagrama 4.1



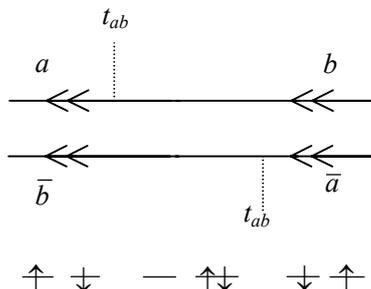
donde la doble flecha indica los orbitales magnéticos. De aquí en adelante la simple flecha de izquierda a derecha  $\Rightarrow$  representará los huecos, es decir, los orbitales doblemente ocupados a partir de los cuales se excitan los electrones, y la simple flecha de derecha a izquierda  $\Leftarrow$ , simbolizará las partículas, es decir, los orbitales virtuales en los que se ubican los electrones excitados. El intercambio directo,  $2K_{ab}$ , aparece como una interacción de primer orden, como se representa en el Diagrama 4.2:

Diagrama 4.2



mientras que el intercambio cinético,  $-\frac{4t_{ab}^2}{U}$ , es un efecto de segundo orden, y puede representarse según el Diagrama 4.3:

Diagrama 4.3



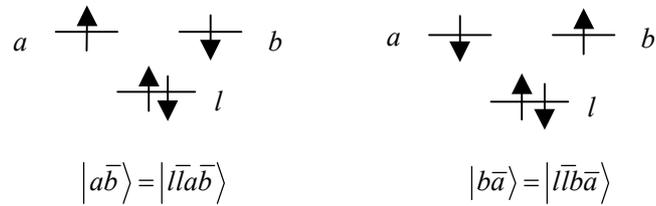
### 4.3.1.2. El modelo de dos bandas

Igual que para el modelo de una banda, se pueden construir diagramas que introduzcan los orbitales de los ligandos puente cuando el intercambio entre los centros metálicos se supone que se produce a través éstos en las estructuras del tipo:  $\overset{\cdot}{A} - L - \overset{\cdot}{B}$ . Por

simplicidad, los orbitales del ligando se limitarán a un solo orbital doblemente ocupado,  $l$ .

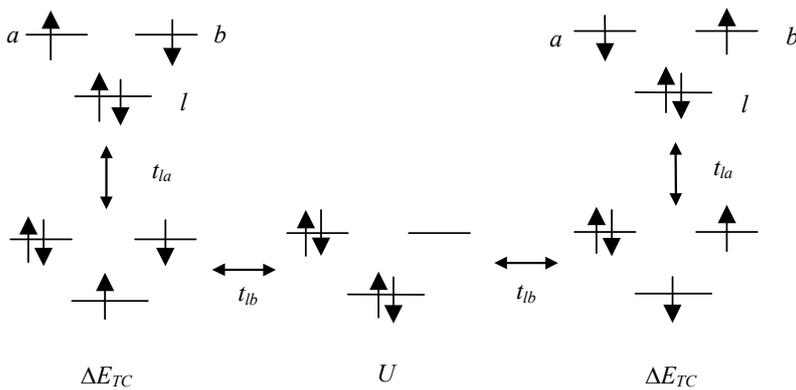
Los dos determinantes neutros se pueden representar esquemáticamente según el Esquema 4.3:

Esquema 4.3



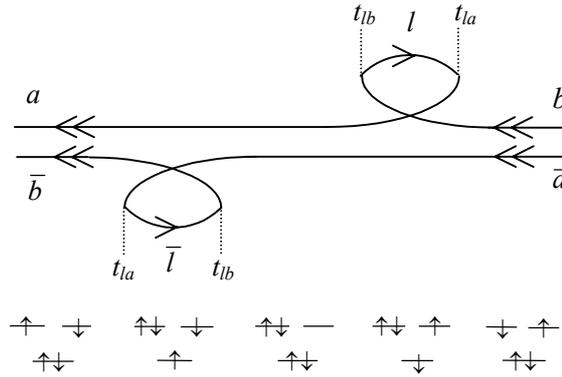
Un acoplamiento indirecto a cuarto orden entre ellos es posible a través de la transferencia de carga del ligando al metal, de acuerdo con el Esquema 4.4:

Esquema 4.4



donde  $\Delta E_{TC}$  es la energía de excitación de los estados de transferencia de carga del ligando al metal ( $A^- - L^+ - B$ ) o su equivalente ( $\dot{A} - L^+ - B^-$ ). La representación diagramática correspondiente puede verse en el Diagrama 4.4:

Diagrama 4.4



La correspondiente contribución a  $J$  es antiferromagnética:

$$J \leftarrow - \frac{4t_{la}^2 t_{lb}^2}{\Delta E_{TC}^2 U} \quad [4.17]$$

y es lo que se suele denominar superintercambio. Esta contribución de procesos de transferencia de carga consecutivos a través de los ligandos pueden incluirse en una integral de salto efectiva:

$$t_{ab}^{ef} = t_{ab} + \frac{t_{la} t_{lb}}{\Delta E_{TC}} \quad [4.18]$$

y cuando los dos centros magnéticos están suficientemente lejos,  $t_{ab}$  es pequeña y en consecuencia:

$$J = 2K_{ab} - \frac{4(t_{ab}^{ef})^2}{U} \quad [4.19]$$

lo que nos lleva de nuevo al modelo de una banda (ecuación [2.40] del capítulo 2). En principio, también serían posibles otros mecanismos procedentes de la doble transferencia de carga a través de los intermedios ( $A^- - L^{++} - B^-$ ) con energía relativa  $\Delta E_{2TC}$  que contribuirían a  $J$  según:



**Tabla 4.6** Contribuciones a la constante de acoplamiento magnético a nivel CASCI utilizando orbitales ROHF. Intercambio directo,  $K_{ab}$ , integral de salto,  $t_{ab}$ , autorepulsión,  $U$  y constante de acoplamiento,  $J$ . Todos los resultados están en  $\text{cm}^{-1}$ , excepto  $U$  que está en eV.

	$[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$	$[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
$d_{\text{Cu-Cu}} (\text{Å})$	3.44	5.19
$2K_{ab}$	27	12
$2t_{ab}$	-1756	-4436
$U$	24	26
$J$	11	-82
$J_{exp}$	$-40^{29a)}, 0^{29b)}$	$< -800^{30}$

Los resultados muestran que:

- el intercambio directo  $K_{ab}$  es ferromagnético y pequeño;
- la integral de salto  $t_{ab}$  es bastante diferente de un modelo a otro. Comparando los complejos ambos y teniendo en cuenta que ambos tienen orbitales magnéticos de tipo  $d_{xy}$ , el papel de la deslocalización de los ligandos puente es evidente ya que  $t_{ab}$  es más grande en el complejo con doble puente aziduro a pesar de la mayor distancia Cu-Cu.
- La diferencia de energía de autorepulsión,  $U$ , entre las formas VB iónicas y neutras es muy grande ( $\sim 25$  eV), mucho más de lo que normalmente se suele asumir en los tratamientos mediante Hamiltonianos modelo. También hay que comentar que esta cantidad es poco dependiente del tipo de ligando y de la

distancia metal–metal. Este hecho está más de acuerdo con el modelo simple de Hubbard<sup>1</sup> que con otros métodos más elaborados<sup>2</sup> en los que:

$$U = J_{aa} - J_{ab} \quad [4.21]$$

donde  $J_{aa}$  y  $J_{ab}$  son las repulsiones de Coulomb mono y bicéntrica, respectivamente;

- el valor total de  $J$ , está francamente lejos del valor experimental. Es incluso de signo incorrecto para el complejo  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ . Esto demuestra que hay una gran parte de la física que no se está teniendo en cuenta a este nivel que, a pesar de todo, contiene los dos factores más importantes que normalmente se usan para la interpretación del acoplamiento, el intercambio directo ( $2K_{ab}$ ) y el cinético ( $-4t_{ab}^2/U$ ). Está claro, pues, que la contribución antiferromagnética está extremadamente infravalorada.

### 4.3.2. LOS EFECTOS DE LA CORRELACIÓN DINÁMICA

#### 4.3.2.1. El teorema de Brillouin y sus consecuencias

Llegados a este punto, es importante discutir la naturaleza de los orbitales utilizados en el cálculo variacional. Si se utilizan los orbitales obtenidos a partir del cálculo variacional del estado triplete, es decir, los orbitales Hartree–Fock restringidos de capa abierta (ROHF), éstos satisfacen el teorema de Brillouin que establece que las monoexcitaciones  $a_i^+ a_j$  que actúan sobre el triplete  $T_u$ ,  $a_i^+ a_j T_u$ , no interaccionan este:

$$\langle a_i^+ a_j T_u | \hat{H} | T_u \rangle = 0 \quad [4.22]$$

Se pueden distinguir tres tipos de monoexcitaciones con las siguientes implicaciones:

1. Los determinantes 1h (1 hueco), que corresponden a monoexcitaciones que promocionan un electrón desde un orbital ocupado  $h$  a un orbital magnético. Los operadores correspondientes a este tipo de excitación,  $a_a^+ a_h$  o  $a_{\bar{a}}^+ a_{\bar{h}}$ , aplicados

sobre el triplete con  $M_S = 0$ ,  $|h\bar{h}(a\bar{b} - b\bar{a})\rangle$ , nos generan por ejemplo, el determinante  $|h\bar{a}a\bar{b} - a\bar{h}b\bar{a}\rangle$ . El teorema de Brillouin impone la condición:

$$\langle a | \hat{h}_c + \hat{J}_a + \hat{J}_b | h \rangle = 0 \quad [4.23]$$

donde  $\hat{h}_c$  representa el operador de Fock para el *core* del sistema:

$$\hat{h}_c = \hat{h} + \sum_{k \in \text{core}} 2\hat{J}_k - \hat{K}_k \quad [4.24]$$

y  $\hat{J}$  y  $\hat{K}$  son los operadores de Coulomb y de intercambio respectivamente.

- Los determinantes 1p (1 partícula) corresponden a las monoexcitaciones de los orbitales magnéticos hacia el conjunto de los orbitales virtuales. Los operadores de excitación correspondientes,  $a_p^+ a_a$  o  $a_{\bar{p}}^+ a_{\bar{a}}$ , aplicados sobre el triplete,  $|h\bar{h}(a\bar{b} - b\bar{a})\rangle$  generan los determinantes  $|h\bar{h}(p\bar{b} - b\bar{p})\rangle$ . En este caso el teorema de Brillouin impone la condición:

$$\langle p | \hat{h}_c + \hat{J}_a - \hat{K}_a + \hat{J}_b - \hat{K}_b | b \rangle = 0 \quad [4.25]$$

- Los determinantes 1h+1p (1 hueco + 1 partícula), con operador de excitación  $a_p^+ a_h$ , para los que el teorema de Brillouin establece:

$$\langle p | \hat{h}_c + \hat{J}_a - \frac{\hat{K}_a}{2} + \hat{J}_b - \frac{\hat{K}_b}{2} | h \rangle = 0 \quad [4.26]$$

Esta condición implica que el estado que se obtiene bajo la acción de las excitaciones singulete  $a_p^+ a_h + a_{\bar{p}}^+ a_{\bar{h}}$ ,  $S_{hp} = \frac{1}{\sqrt{2}}(h\bar{p} + p\bar{h})$ , sobre el estado triplete,  $T_u$ :

$$S_{hp} \cdot T_u = S_{hp} \cdot T_{ab}^0 = \frac{I}{2} \left| (h\bar{p} + p\bar{h})(a\bar{b} - b\bar{a}) \right\rangle \quad [4.27]$$

no interaccionan con él:

$$\langle S_{hp} \cdot T_u \mid \hat{H} \mid T_u \rangle = 0 \quad [4.28]$$

Es fácil demostrar que el mismo tipo de excitaciones actuando sobre el estado singlete:

$$S_{hp} \cdot S_{ab} = \frac{I}{2} \left| (h\bar{p} + p\bar{h})(a\bar{b} + b\bar{a}) \right\rangle \quad [4.29]$$

satisface la misma ecuación:

$$\langle S_{hp} \cdot S_{ab} \mid \hat{H} \mid S_{ab} \rangle = 0 \quad [4.30]$$

donde  $S_{ab} = \frac{I}{\sqrt{2}} \left| (a\bar{b} + b\bar{a}) \right\rangle$ .

En resumen, las monoexcitaciones desde el espacio de *core* hacia el espacio virtual, (1h+1p) no interaccionan con ninguno de los dos estados. Las monoexcitaciones desde el espacio de *core* hacia los orbitales activos, ecuación [4.23], o desde los orbitales activos hacia el espacio virtual, ecuación [4.25], no interaccionan con el triplete SCF, aunque pueden dar pequeñas interacciones con el estado singlete que deben ser analizadas cuidadosamente. Como consecuencia de esto, las monoexcitaciones de transferencia de carga responsables de las colas de deslocalización en el ligando no interaccionan con el estado triplete. Se verá en el apartado 4.3.2.2 que su interacción con el estado singlete es extremadamente pequeña. Los elementos extradiagonales  $t_{la}$  y  $t_{lb}$  del operador de Fock,  $\langle l \mid \hat{F} \mid a \rangle$  y  $\langle l \mid \hat{F} \mid b \rangle$ , son nulos y consecuentemente los mecanismos de superintercambio, ecuaciones [4.17] y [4.20] no contribuyen al intercambio magnético. La optimización variacional de los orbitales en el proceso SCF define una deslocalización óptima entre los ligandos y los centros magnéticos de tal forma que esos efectos están incorporados en la IC de valencia.

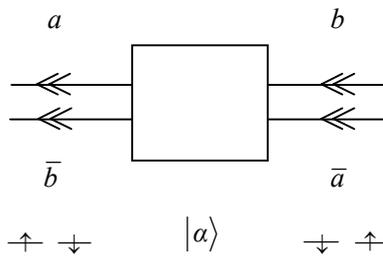
**4.3.2.2. Los determinantes neutros como espacio modelo: espacios DDCI1 y DDCI2**

Como ya hemos indicado, siguiendo la lógica de trabajos anteriores<sup>18</sup>, utilizaremos la teoría de perturbaciones casi degeneradas para interpretar el acoplamiento efectivo entre los determinantes neutros  $|a\bar{b}\rangle$  y  $|b\bar{a}\rangle$ , aunque el análisis perturbativo es esencialmente conceptual, ya que el análisis numérico que se presenta en este capítulo está basado en cálculos variacionales. Estos dos determinantes pueden ser considerados como un espacio modelo bidimensional, con el que la teoría de perturbaciones casi degeneradas permite construir un Hamiltoniano efectivo,  $\hat{H}_{ef}$ . Su elemento de matriz extradiagonal da directamente el valor de  $J$ :  $J = 2\langle a\bar{b}|\hat{H}_{ef}|b\bar{a}\rangle$ . Hasta segundo orden:

$$\langle a\bar{b}|\hat{H}_{ef}^{(2)}|b\bar{a}\rangle = K_{ab} + \sum_{|\alpha\rangle \neq |a\bar{b}\rangle, |b\bar{a}\rangle} \frac{\langle a\bar{b}|\hat{H}|\alpha\rangle\langle\alpha|\hat{H}|b\bar{a}\rangle}{E_0^{(0)} - E_\alpha^{(0)}} \quad [4.31]$$

donde  $E_0^{(0)} = E_{|a\bar{b}\rangle}$ . Las contribuciones a segundo orden pueden esquematizarse en el Diagrama 4.6:

Diagrama 4.6



En el capítulo 2 se analizó el papel de las formas iónicas,  $|\alpha\rangle = |a\bar{a}\rangle, |b\bar{b}\rangle$ . Otros determinantes externos al espacio de valencia  $|\alpha\rangle$  se pueden obtener por excitaciones que no involucren orbitales de valencia (inactivos), ya sean orbitales doblemente ocupados o orbitales virtuales. Esta lista y su contenido se discutió en el capítulo 3.

Sólo recordaremos que a segundo orden,  $|a\rangle$  incluye cinco tipos de determinantes: 1h, 1p, 1h+1p, 2h y 2p, según el número de huecos y partículas inactivos que involucran.

### Los determinantes 1h y 1p

Los determinantes 1h son determinantes de transferencia de carga del ligando al metal ( $L \rightarrow M$ ), que denominaremos TCLM, que no interactúan con el estado triplete debido al teorema de Brillouin, pero que conllevan pequeñas interacciones con el estado singulete:

$$\left\langle \frac{1}{\sqrt{2}}(h\bar{b} + b\bar{h})a\bar{a} \left| \hat{H} \right| \frac{1}{\sqrt{2}}h\bar{h}(a\bar{b} + b\bar{a}) \right\rangle = 2\langle h | \hat{K}_b | a \rangle = 2(hb, ab) \quad [4.32]$$

donde se ha utilizado la notación convencional para las integrales bielectrónicas. La integral:

$$\langle i(1)j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| k(1)l(2) \rangle = \langle ij | kl \rangle = (ik, jl) \quad [4.33]$$

representa la interacción entre las distribuciones de solapamiento  $ik$  y  $jl$ . Debido a que los centros magnéticos se encuentran lejos el uno del otro, la amplitud de la distribución  $ab$  es muy pequeña, resultando en una integral muy pequeña y unos coeficientes de los estados de transferencia de carga (TCLM) en la función de onda singulete del orden de  $10^{-2}$ .

De la misma forma los determinantes 1p, que representan la transferencia de carga del metal hacia el ligando ( $M \rightarrow L$ ), no interactúan con el triplete pero su interacción con el singulete es:

$$\left\langle \frac{1}{\sqrt{2}}h\bar{h}(a\bar{p} + p\bar{a}) \left| \hat{H} \right| \frac{1}{\sqrt{2}}h\bar{h}(a\bar{b} + b\bar{a}) \right\rangle = 2\langle p | \hat{K}_a | b \rangle = 2(pa, ab) \quad [4.34]$$

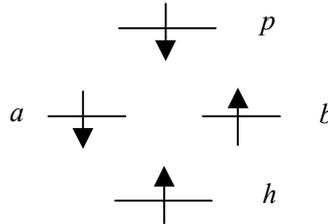
Como en el caso precedente, la magnitud de esta integral será pequeña para centros magnéticos situados a gran distancia y, por lo tanto, los determinantes 1p tendrán coeficientes muy pequeños en la función de onda singulete.

**Los determinantes  $1h + 1p$**

Los determinantes  $1h+1p$  pueden ser de tres tipos:

- i) excitaciones puramente singlete en la parte inactiva,  $S_{hp}$ , como la que se representa en el Esquema 4.5:

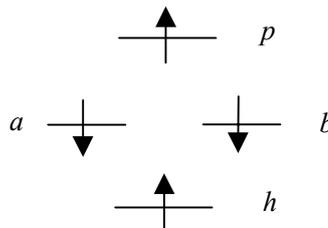
Esquema 4.5



que actúan sobre los estados del espacio modelo  $S_{ab}$  y  $T_{ab}^0$  dando un estado singlete,  $S_{hp} \cdot S_{ab} = \frac{1}{2} | (h\bar{p} + p\bar{h})(a\bar{b} + b\bar{a}) \rangle$  y un estado triplete,  $S_{hp} \cdot T_{ab}^0 = \frac{1}{2} | (h\bar{p} + p\bar{h})(a\bar{b} - b\bar{a}) \rangle$  definidos en las ecuaciones [4.29] y [4.27] respectivamente. La interacción de estos estados excitados con los estados singlete y triplete no conlleva ninguna contribución a la diferencia de energía S – T, debido al teorema de Brillouin, como se vio anteriormente;

- ii) excitaciones triplete en la parte inactiva, como se muestra en el Esquema 4.6:

Esquema 4.6



que introducen el efecto de la polarización de espín. La parte inactiva puede ser:

$$T_{hp}^0 = \frac{1}{\sqrt{2}}(h\bar{p} - p\bar{h}), \quad T_{hp}^+ = hp, \quad T_{hp}^- = \bar{h}\bar{p} \quad [4.35]$$

que, actuando sobre el espacio modelo dan los siguientes estados:

- dos estados triplete:

$$\begin{aligned} T_{hp}^0 \cdot S_{ab} &= \frac{1}{2} \left| (h\bar{p} - p\bar{h})(a\bar{b} + b\bar{a}) \right\rangle \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (T_{hp}^+ \cdot T_{ab}^- - T_{hp}^- \cdot T_{ab}^+) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left| (hp\bar{a}\bar{b} - \bar{h}pab) \right\rangle \end{aligned} \quad [4.36]$$

- un estado singulete:

$$\frac{1}{\sqrt{3}} (T_{hp}^+ \cdot T_{ab}^- + T_{hp}^- \cdot T_{ab}^+ - T_{hp}^0 \cdot T_{ab}^0) \quad [4.37]$$

La interacción de los estados triplete excitados con  $T_{ab}^0$  da las siguientes contribuciones:

$$\begin{aligned} \langle T_{hp}^0 \cdot S_{ab} | \hat{H} | T_{ab}^0 \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \langle p | \hat{K}_a - \hat{K}_b | h \rangle \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \langle T_{hp}^+ \cdot T_{ab}^- - T_{hp}^- \cdot T_{ab}^+ | \hat{H} | T_{ab}^0 \rangle &= \langle p | \hat{K}_a + \hat{K}_b | h \rangle \end{aligned} \quad [4.38]$$

y para el estado singulete:

$$\frac{1}{\sqrt{3}} \langle T_{hp}^+ \cdot T_{ab}^- + T_{hp}^- \cdot T_{ab}^+ - T_{hp}^0 \cdot T_{ab}^0 | \hat{H} | S_{ab} \rangle = -\frac{3}{\sqrt{6}} \langle p | \hat{K}_a - \hat{K}_b | h \rangle \quad [4.39]$$

Los operadores locales de intercambio  $\hat{K}_a$  y  $\hat{K}_b$  introducen la polarización de espín de los orbitales inactivos del *core*. La energía de segundo orden debida a la polarización de espín en el estado triplete es:

$${}^3E_{hp}^{(2)} = -\left[ \frac{1}{2} \langle p | \hat{K}_a - \hat{K}_b | h \rangle^2 + \langle p | \hat{K}_a + \hat{K}_b | h \rangle^2 \right] / \Delta E_{h \rightarrow p} \quad [4.40]$$

donde  $\Delta E_{h \rightarrow p}$  es una cantidad positiva que representa la energía de excitación de los electrones inactivos promocionados,  $E_{|h\bar{p}a\bar{b}\rangle} - E_{|h\bar{h}a\bar{b}\rangle}$ .

La polarización de espín total para el estado singlete es:

$${}^1E_{hp}^{(2)} = -\frac{3}{2} \langle p | \hat{K}_a - \hat{K}_b | h \rangle^2 / \Delta E_{h \rightarrow p} \quad [4.41]$$

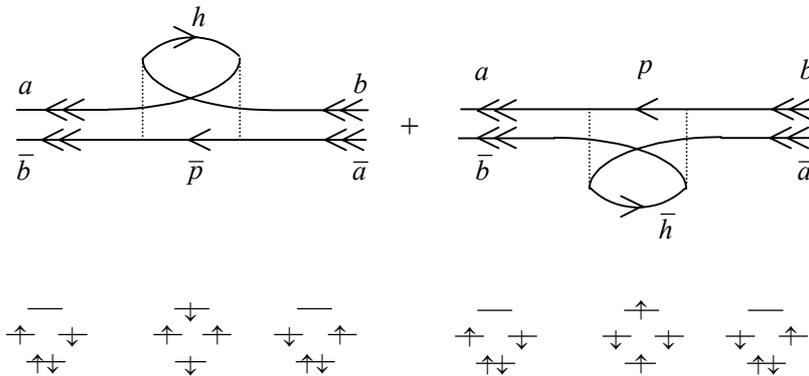
Las contribuciones a ambos estados son significativas. Los términos  $\frac{\langle p | \hat{K}_a | h \rangle^2}{\Delta E_{h \rightarrow p}}$ , que introducen la polarización de espín de los electrones

alrededor del centro radicalario, contribuyen a ambos estados y, por lo tanto, se cancelan al hacer la diferencia de energía. La contribución a la diferencia singlete – triplete proviene de los términos cruzados:

$$J \leftarrow + \frac{4 \langle h | \hat{K}_a | p \rangle \langle p | \hat{K}_b | h \rangle}{\Delta E_{h \rightarrow p}} \quad [4.42]$$

Esta contribución, anotada  $\varepsilon_{\text{DSP}}^2$  en el trabajo de de Loth *et al.*<sup>18</sup>, deja de ser despreciable sólo cuando la distribución  $hp$  es importante cerca de los centros A y B, por ejemplo cuando  $h$  y  $p$  son orbitales del ligando puente. Su signo no puede predecirse *a priori*, ya que depende del signo de la distribución  $hp$  cerca de los centros magnéticos, depende al mismo tiempo de los ligandos. Los correspondientes diagramas del acoplamiento a segundo orden son del tipo del Diagrama 4.7:

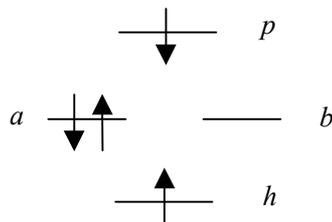
Diagrama 4.7



Es fácil identificar la contribución de la polarización de espín a  $J$  incluyendo en el espacio de IC, además de los determinantes de valencia, los determinantes  $T_{hp^+} \cdot T_{ab^-}$  y  $T_{hp^-} \cdot T_{ab^+}$  responsables del efecto diferencial;

- iii) excitaciones inactivas con cambio espacial en la parte activa, principalmente las excitaciones de las formas VB iónicas que son singletes por naturaleza.  $S_{hp} \cdot a\bar{a}$  y  $S_{hp} \cdot b\bar{b}$  son singletes puros y  $T_{hp}^0 \cdot a\bar{a}$  y  $T_{hp}^0 \cdot a\bar{a}$  son tripletes puros. Este tipo de excitaciones pueden representarse esquemáticamente según el Esquema 4.7:

Esquema 4.7



La interacción de  $S_{hp} \cdot a\bar{a}$  con el singlete neutro  $S_{ab}$  es:

$$\langle S_{hp} \cdot a\bar{a} | \hat{H} | S_{ab} \rangle = 2(ph, ab) - (pb, ah) \quad [4.43]$$

mientras que la interacción de  $T_{hp}^0 \cdot a\bar{a}$  con el estado triplete es:

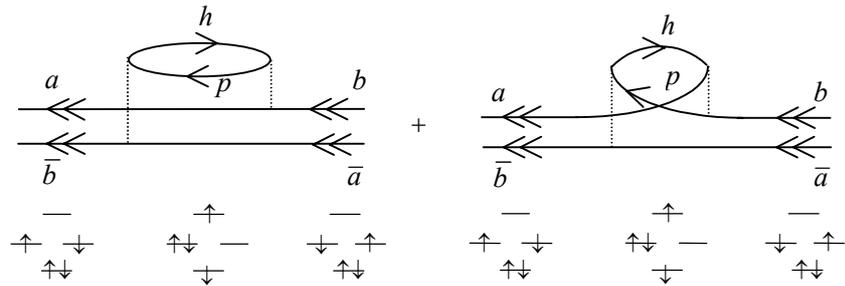
$$\langle T_{hp}^0 \cdot a\bar{a} | \hat{H} | T_u \rangle = -(pb, ah) \quad [4.44]$$

La contribución final a segundo orden a la diferencia de energía es:

$$J \leftarrow - \frac{8(ph, ab)^2 - 4(ph, ab)[(pa, bh) + (pb, ah)]}{(U + \Delta E_{h \rightarrow p})} \quad [4.45]$$

La distribución  $ab$  es de amplitud pequeña en todas partes y es de esperar que su contribución sea pequeña. Esta contribución se indica como  $\varepsilon_{SE+P}^2$  en el trabajo de de Loth *et al.*<sup>18</sup>. Los correspondientes diagramas son de dos tipos, como se puede ver en el Diagrama 4.8:

Diagrama 4.8



No obstante, los determinantes  $1h+1p$  presentan interacciones importantes con los determinantes VB iónicos,  $|a\bar{a}\rangle$  y  $|b\bar{b}\rangle$ , que forman parte únicamente de la interacción de configuraciones del estado singlete. Tomando por ejemplo la excitación  $S_{hp} \cdot a\bar{a}$ , su interacción con el determinantes iónico  $|a\bar{a}\rangle$  se expresa según:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \langle (h\bar{p} + p\bar{h})a\bar{a} | \hat{H} | h\bar{h}a\bar{a} \rangle = \sqrt{2} \langle p | \hat{h}_c + 2\hat{J}_a - \hat{K}_a | h \rangle \quad [4.46]$$

donde  $\hat{h}_c$  es el operador que incluye la parte monoelectrónica del Hamiltoniano más el campo Hartree–Fock de los orbitales doblemente ocupados del *core*. El teorema de Brillouin implica que:

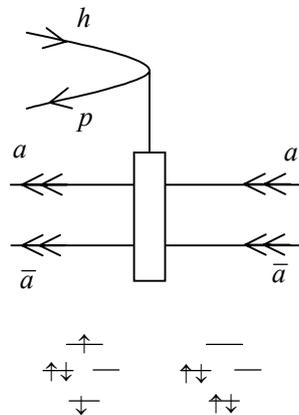
$$\langle p | \hat{h}_c + \hat{J}_a + \hat{J}_b - \frac{\hat{K}_a}{2} - \frac{\hat{K}_b}{2} | h \rangle = 0 \quad [4.47]$$

con lo cual la expresión [4.46] se puede escribir:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \langle (h\bar{p} + p\bar{h})a\bar{a} | \hat{H} | h\bar{h}a\bar{a} \rangle = \sqrt{2} \langle p | \hat{J}_a - \frac{\hat{K}_a}{2} - \hat{J}_b + \frac{\hat{K}_b}{2} | h \rangle \quad [4.48]$$

La integral  $\langle p | \hat{J}_a - \hat{J}_b | h \rangle$  es de gran magnitud ya que representa el acoplamiento entre la distribución de transición  $hp$  con el dipolo de valencia  $A^- \text{---} A^+$ , es decir, el campo creado por el dipolo de valencia en las estructuras iónicas. La correspondiente corrección a la energía representa el efecto de la polarización dinámica de los ligandos bajo la fluctuación de carga en el estado singulete. Los elementos de matriz se pueden expresar según el Diagrama 4.9:

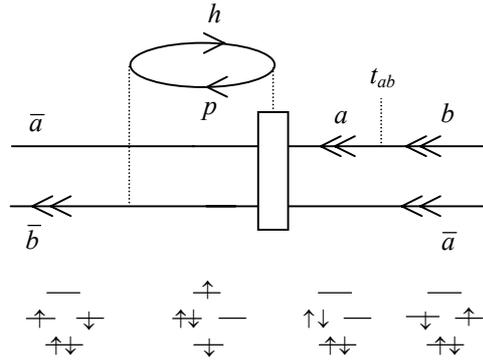
Diagrama 4.9



donde la caja vertical representa la integral:  $\langle p | \tilde{J}_a - \tilde{J}_b | h \rangle$ , con  $\tilde{J}_a = \hat{J}_a - \frac{\hat{K}_a}{2}$  (*idem* para  $\tilde{J}_b$ ) que corresponde a la modificación instantánea del campo. En términos de perturbación de los determinantes VB neutros, estas interacciones introducen:

- a) efectos de tercer orden, representados en el Diagrama 4.10:

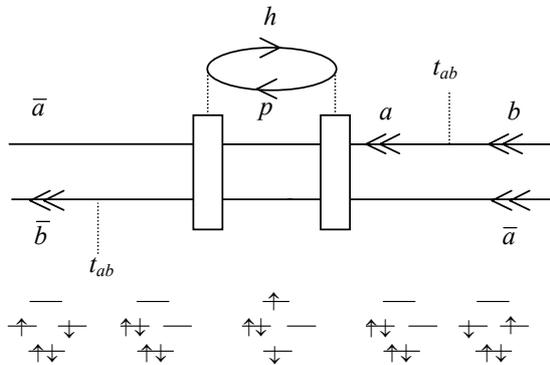
Diagrama 4.10



que se espera que sean pequeños si la integral  $(hp, ab)$  es pequeña, y

- b) efectos de cuarto orden, representados en el Diagrama 4.11:

Diagrama 4.11



con contribuciones del tipo:

$$-\frac{t_{ab} \langle h | \tilde{J}_a - \tilde{J}_b | p \rangle \langle p | \tilde{J}_a - \tilde{J}_b | h \rangle t_{ab}}{U (U + \Delta E_{h \rightarrow p}) U} \quad [4.49]$$

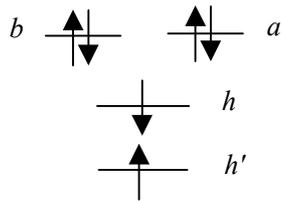
La expresión [4.49] puede considerarse como una contribución al intercambio cinético,  $t_{ab}^2/U$ , ya que:

$$-\frac{t_{ab}^2}{U} - \frac{t_{ab}^2}{U^2} \sum_{h,p} \frac{\langle h | \tilde{J}_a - \tilde{J}_b | p \rangle^2}{(U + \Delta E_{h \rightarrow p})} = -\frac{t_{ab}^2}{U} \left( 1 + \sum_{h,p} \frac{\langle h | \tilde{J}_a - \tilde{J}_b | p \rangle^2}{U(U + \Delta E_{h \rightarrow p})} \right) \quad [4.50]$$

### Los determinantes 2h y 2p

Los determinantes 2h tienen cuatro electrones en los orbitales magnéticos, como se puede ver en el Esquema 4.8:

Esquema 4.8

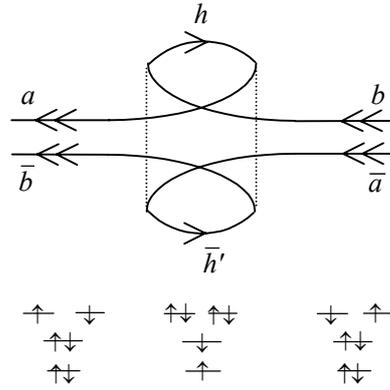


y contribuyen al acoplamiento efectivo  $\langle a\bar{b} | \hat{H}_{ef} | b\bar{a} \rangle$  con la cantidad:

$$J \leftarrow -\frac{(ha, h'b)(hb, h'a)}{\Delta E_{hh' \rightarrow ab}} \quad [4.51]$$

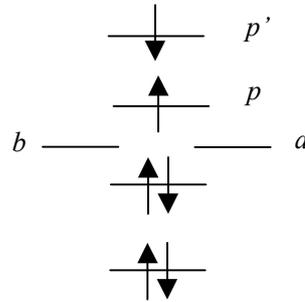
que se puede representar según el Diagrama 4.12:

Diagrama 4.12



mientras que los determinantes  $2p$  no tienen electrones en los orbitales magnéticos, como se puede ver en el Esquema 4.9:

Esquema 4.9

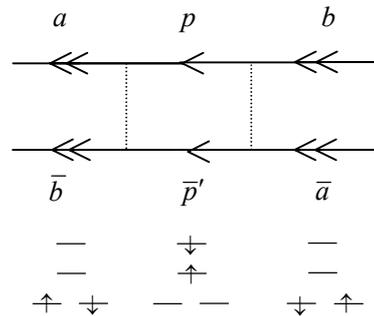


y contribuyen al acoplamiento efectivo con la cantidad:

$$J \leftarrow - \frac{(pb, p'a)(pa, p'b)}{\Delta E_{ab \rightarrow pp'}} \quad [4.52]$$

que se puede representar según el Diagrama 4.13:

Diagrama 4.13



Para que estas contribuciones sean importantes es necesario que  $h$  y  $h'$  (o  $p$  y  $p'$ ) tengan contribuciones importantes cerca de los centros magnéticos. En principio, el signo de estos efectos no es predecible. No obstante, cuando  $h = h'$  (o  $p = p'$ ) las contribuciones deben ser necesariamente negativas, favoreciendo al estado singlete (evidentemente, teniendo en cuenta el carácter de capa cerrada de los correspondientes perturbadores). De todas formas se espera que estas contribuciones, que se indican como  $\varepsilon_{(L \rightarrow Cu)}^2$  y  $\varepsilon_{(Cu \rightarrow L)}^2$  en la referencia [18], incrementen ligeramente el carácter antiferromagnético.

#### 4.3.2.3. Resultados numéricos a nivel DDCI1 y DDCI2

Cuando se utilizan métodos variacionales en lugar de expansiones perturbativas, es posible analizar los diferentes efectos físicos, al ir incrementando el tamaño de la expansión de IC. Los espacios de determinantes que comparemos en este apartado son:

- i) un primer conjunto que contiene los determinantes  $T_{hp}^+ \cdot T_{ab}^-$  y  $T_{hp}^- \cdot T_{ab}^+$ , que son los responsables de la polarización de espín. Este espacio se llamará, de aquí en adelante, SPCI;
- ii) otro conjunto mayor que el anterior que incluye todos los determinantes  $1h+1p$ , es decir las monoexcitaciones sobre el CAS, que llamaremos DDCI1;
- iii) y finalmente el espacio DDCI2, con todos los determinantes que interaccionan con los dos determinantes  $|a\bar{b}\rangle$  y  $|b\bar{a}\rangle$ , que añade los

determinantes 2h y 2p a la lista anterior y por tanto incluye todos los que contribuyen a segundo orden.

La Tabla 4.7 muestra la separación singlete – triplete a varios niveles de IC, para los dos sistemas estudiados.

**Tabla 4.7** Constante de acoplamiento magnético,  $J$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), a varios niveles de IC utilizando orbitales ROHF.

	$[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$	$[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
CASCI	11	-82
SPCI	35	-141
DDCI1	17	-362
DDCI2	9	-375
DDCI	-22	-802
$J_{exp}$	$-40^{29a)}, 0^{29b)}$	$< -800^{30}$

Comparando los diferentes espacios de determinantes, las contribuciones físicas se pueden desglosar como se indica en la Tabla 4.8.

El nivel CASCI proporciona el intercambio directo y el cinético. La diferencia entre el valor de  $J$  obtenido a este nivel y  $K_{ab}$ , obtenida a partir de la ecuación [2.43], da el intercambio cinético de acuerdo con la ecuación [2.40]. La polarización de espín se obtiene por diferencia entre los cálculos CASCI y SPCI. Ya que el espacio DDCI1 incluye el espacio SPCI y el efecto de los otros determinantes 1h+1p, esta contribución se encuentra por diferencia entre los espacios DDCI1 y SPCI. Finalmente, el espacio DDCI2 incluye los determinantes 2h y 2p, y su efecto se calcula por diferencia respecto al espacio DDCI1.

**Tabla 4.8** Contribuciones a la constante de acoplamiento,  $J$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), utilizando orbitales ROHF.

	$[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$	$[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
Intercambio directo	27	12
Intercambio cinético	-16	-94
Polarización espín	23	-59
Otros 1h+1p	-18	-221
2h, 2p	-8	-13
2h+1p, 1h+2p	-30	-427
Total	-22	-802
$J_{exp}$	$-40^{29a)}, 0^{29b)}$	$< -800^{30}$

A partir de los resultados de la Tabla 4.8, se pueden sacar las siguientes conclusiones:

- el signo y la magnitud de la polarización de espín son variables. Actúa a favor del ferromagnetismo ( $23 \text{ cm}^{-1}$ ) en el  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$  y su contribución es antiferromagnética ( $-59 \text{ cm}^{-1}$ ) en el  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  tal y como se ha especulado para este compuesto<sup>36</sup>. Aunque el efecto de la polarización de espín sea mayor, añadiéndolo a los efectos de valencia (CASCI) sólo se consigue un valor de  $J$  de  $-141 \text{ cm}^{-1}$  (véase Tabla 4.7), cinco veces menor que la estimación experimental ( $< -800 \text{ cm}^{-1}$ ). Merece la pena mencionar que aunque el efecto diferencial de la polarización de espín es pequeño en general, en la energía total de cada estado se observa una estabilización importante, de unos  $-1300 \text{ cm}^{-1}$  para

el  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ . Esto demuestra que la polarización de espín es mucho mayor que su efecto diferencial, como se ha discutido previamente;

- el efecto de los otros determinantes 1h+1p es antiferromagnético y especialmente grande para el complejo con doble puente aziduro. En la Tabla 4.7 se puede ver que el valor de  $J$  a nivel DDCI1 es tres veces mayor que el valor CASCI para este compuesto. El estudio de los Hamiltonianos efectivos en el apartado 4.4 confirmará que este efecto es debido a mecanismos de cuarto orden (Diagrama 4.11 y ecuación [4.50]);
- los determinantes 2h y 2p dan contribuciones débilmente antiferromagnéticas ( $\leq -15 \text{ cm}^{-1}$ ) como ya se había comentado anteriormente;
- el resultado total de  $J$ , a nivel DDCI2, no reproduce los valores experimentales: para el complejo con doble puente aziduro sólo se consigue un 30 – 40 % del valor final, mientras que para el  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$  el signo es incorrecto. Así pues, se debe concluir que parte de los efectos físicos del mecanismo son obviados a este nivel de cálculo.

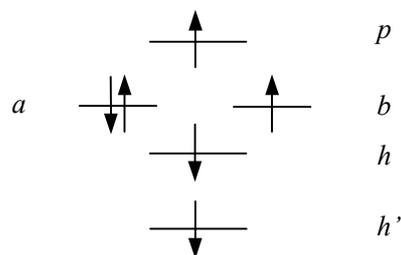
#### 4.3.2.4. La ampliación del espacio modelo con los determinantes iónicos: el espacio DDCI

La lista DDCI2 fue generada a partir de los argumentos perturbativos a segundo orden tomando como espacio modelo los determinantes VB neutros siguiendo los mismos criterios que en el trabajo de de Loth *et. al.*<sup>18</sup>. Debido a que se espera que las formas iónicas jueguen un papel importante en el intercambio cinético, el siguiente paso es ampliar el espacio modelo al espacio de valencia completo. La consecuencia es que a segundo orden de perturbación se deben añadir a la lista DDCI2 todos los determinantes  $|\beta\rangle$  que acoplen las formas VB neutras y las iónicas. Muchos de ellos, se obtienen a partir de excitaciones puramente inactivas,  $hh' \rightarrow pp'$ , es decir determinantes de tipo 2h+2p, que resultan en un desplazamiento común de todos los elementos diagonales de la matriz. Estos determinantes pueden ser omitidos en los cálculos de diferencias de energía como se argumentó cuando se propuso el método DDCI<sup>19</sup>, y por tanto sólo se añaden a la lista DDCI2 los determinantes de tipo 2h+1p y 1h+2p.

### Los determinantes $2h + 1p$

Hace unos años<sup>24</sup> se demostró que el papel de este tipo de determinantes era muy importante en la estimación de  $J$ , proporcionando una contribución antiferromagnética de gran magnitud. Entre ellos, un subconjunto especial de determinantes han mostrado jugar un papel predominante, las monoexcitaciones  $h \rightarrow p$  sobre las configuraciones de transferencia de carga del ligando hacia el metal  $l \rightarrow a, b$ . Así pues, se va a dedicar una especial atención a los determinantes  $2h+1p$ , que tienen tres electrones en los orbitales magnéticos, como se puede ver en el Esquema 4.10:

Esquema 4.10

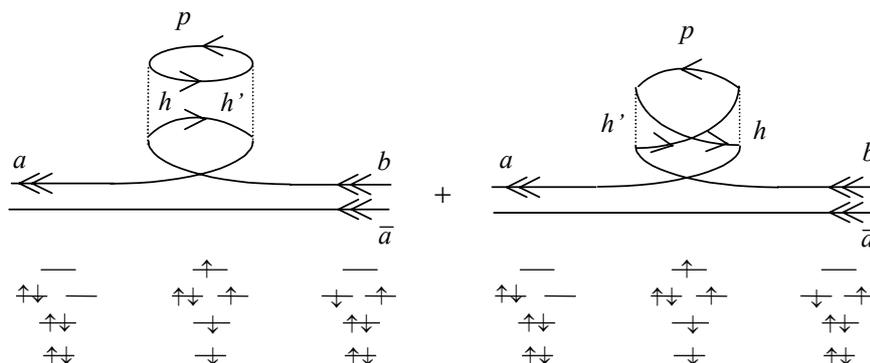


y conducen a correcciones de segundo orden a la integral de salto efectiva, es decir, al acoplamiento entre los determinantes iónicos y neutros de acuerdo con:

$$t_{ab}^{ef} = \langle a\bar{b} | \hat{H}^{ef} | a\bar{a} \rangle = \langle a\bar{b} | \hat{H} | a\bar{a} \rangle + \sum_{\beta \neq S} \frac{\langle a\bar{b} | \hat{H} | \beta \rangle \langle \beta | \hat{H} | a\bar{a} \rangle}{E_0^{(0)} - E_\beta^{(0)}} = t_{ab} + \Delta t_{ab} \quad [4.53]$$

La contribución debida a los determinantes  $2h+1p$  de la ecuación [4.53] se representa en el Diagrama 4.14:

Diagrama 4.14

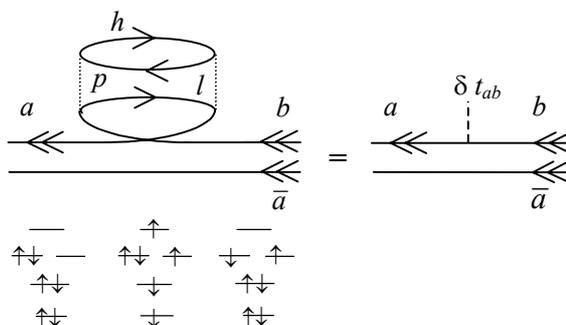


La contribución analítica a  $\Delta t_{ab}$  es:

$$\Delta t_{ab} = \leftarrow \frac{2(hp, ah')(bh', hp) - (h'p, ah)(bh', hp)}{E_0^{(0)} - E_\beta^{(0)}} \quad [4.54]$$

Para una contribución no nula del segundo término de la expresión [4.54], tanto  $h$  como  $h'$  deben tener contribuciones importantes cerca de los centros A y B, además, cabe esperar que sea menos importante que el primer término que sólo exige que  $h'$  sea importante cerca de los centros A y B. Así pues, las distribuciones  $ah'$  y  $bh'$  pueden ser distribuciones dipolares importantes cuando  $h' = l$  (los orbitales doblemente ocupados del ligando puente que tienen colas de deslocalización importantes en los centros metálicos). Cada una de estas excitaciones elementales, de acuerdo con el Diagrama 4.15:

Diagrama 4.15



resultan en una modificación de la integral  $t_{ab}$  según:

$$\delta t_{ab} = \frac{2(hp,al)(bl,hp)}{\Delta E_{TC} + \Delta E_{h \rightarrow p}} \quad [4.55]$$

Por tanto, la contribución global a  $t_{ab}^{ef}$  de los determinantes  $2h+1p$  es:

$$\Delta t_{ab} = \sum_l \sum_h \sum_p \frac{2(hp,al)(bl,hp)}{\Delta E_{TC} + \Delta E_{h \rightarrow p}} \quad [4.56]$$

que incluye el acoplamiento de los dipolos de transición  $hp$  de los electrones de los ligandos cercanos con los dipolos de transición  $al$  y  $bl$ . La contribución  $\Delta t_{ab}$  a la interacción entre los determinantes neutros e iónicos sólo afecta al estado singlete, ya que los determinantes iónicos son singletes puros y no contribuyen a la función de onda triplete. El efecto final sobre  $J$  es de tercer y cuarto orden, representado en los Diagramas 4.16 y 4.17 respectivamente:

Diagrama 4.16

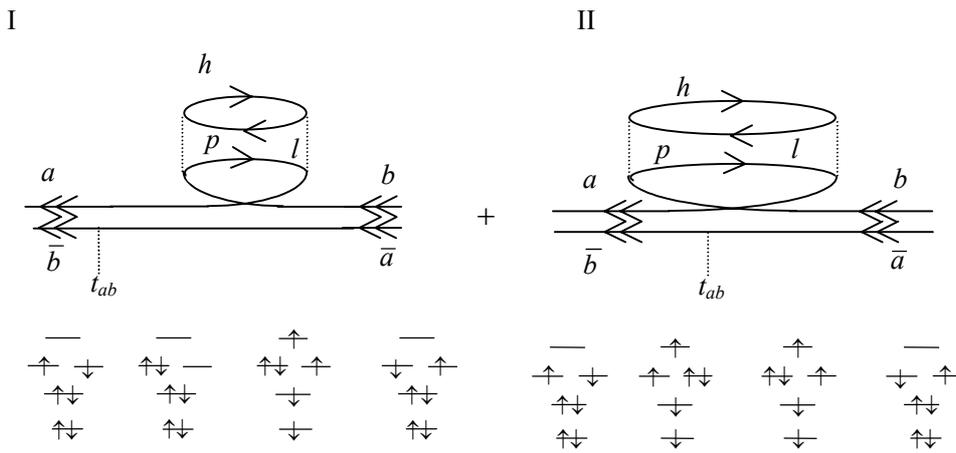
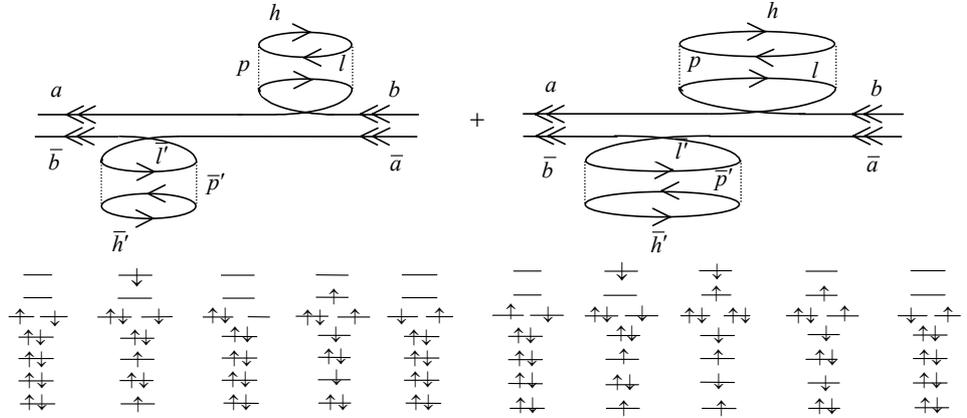


Diagrama 4.17

III

IV



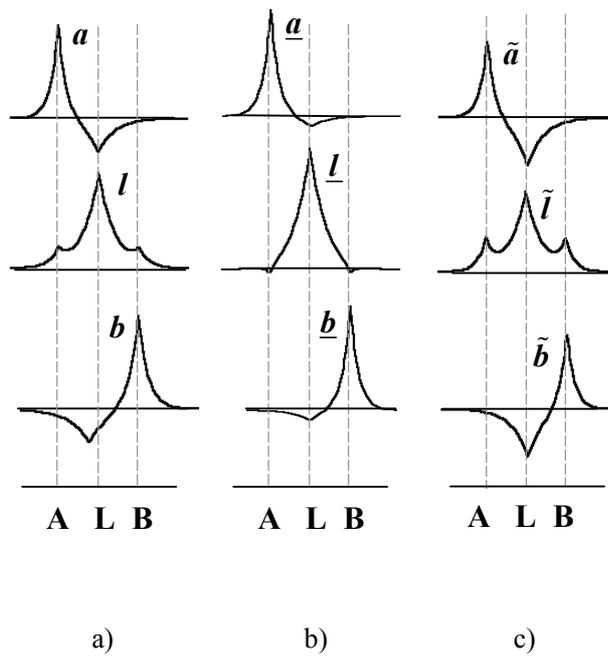
De los diagramas anteriores, el I y el III deberían ser los dominantes, ya que incluyen energías menores en sus denominadores y tienen exigencias de exclusión más débiles. A partir del Diagrama 4.15 y la ecuación [4.55] es posible expresar estas contribuciones a  $J$  como:

$$J \leftarrow \underbrace{-\frac{4t_{ab}\delta t_{ab}}{U} - \frac{2t_{ab}\delta t_{ab}}{\Delta E_{TC} + \Delta E_{h \rightarrow p}}}_{3^{er} \text{ orden}} - \underbrace{\frac{4\delta t_{ab}^2}{U} - \frac{8\delta t_{ab}^2}{2\Delta E_{TC} + \Delta E_{h \rightarrow p} + \Delta E_{h' \rightarrow p'}}}_{4^{o} \text{ orden}} \quad [4.57]$$

Para predecir el signo de la contribución de los determinantes  $2h+1p$ , es útil introducir una nueva definición de orbitales ortogonales totalmente localizados en el metal y en el ligando puente,  $\underline{a}$ ,  $\underline{b}$ ,  $\underline{l}$ . Estos orbitales se pueden expresar como combinaciones lineales de los orbitales ROHF,  $a$ ,  $b$  y  $l$ , donde  $a$  y  $b$  son los orbitales magnéticos extraídos a partir de los orbitales adaptados a la simetría, (ecuación [2.25] del capítulo 2), y  $l$  es un orbital con peso dominante en el ligando puente. Ambos conjuntos están relacionados entre ellos por la transformación de localización:  $\{\underline{a}, \underline{b}, \underline{l}\} = U\{a, b, l\}$ . A primer orden, la combinación lineal nos da:

$$\begin{array}{lcl}
 \underline{a} = a + \lambda l & & \underline{a} = \underline{a} - \lambda \underline{l} \\
 \underline{l} = l - \lambda(a+b) & \text{o} & \underline{l} = \underline{l} + \lambda(\underline{a} + \underline{b}) \\
 \underline{b} = b + \lambda l & & \underline{b} = \underline{b} - \lambda \underline{l}
 \end{array}
 \quad [4.58]$$

donde  $\lambda$  se define positiva ya que en los orbitales ROHF el orbital del ligando,  $l$ , posee colas enlazantes sobre los centros magnéticos y, en consecuencia, los orbitales magnéticos  $a$  y  $b$  poseen colas antienlazantes sobre el ligando. La Figura 4.8 muestra esquemáticamente la transformación de los orbitales ROHF en este nuevo conjunto de orbitales localizados.



**Figura 4.8** Forma esquemática de los diferentes tipos de orbitales magnéticos obtenidos por rotación de los orbitales adaptados a la simetría. a) orbitales ROHF; b) orbitales localizados; c) orbitales naturales.

Con los nuevos orbitales,  $\underline{a}$ ,  $\underline{b}$ ,  $\underline{l}$ , las nuevas configuraciones de referencia:

$$T_{ab}^0 = \left| \frac{1}{\sqrt{2}} \dots \underline{l} \bar{\underline{l}} \dots (\underline{a} \bar{\underline{b}} - \underline{b} \bar{\underline{a}}) \right\rangle, \quad S_{ab} = \left| \frac{1}{\sqrt{2}} \dots \underline{l} \bar{\underline{l}} \dots (\underline{a} \bar{\underline{b}} + \underline{b} \bar{\underline{a}}) \right\rangle \quad [4.59]$$

no satisfacen el teorema de Brillouin. En particular, la integral:

$$\langle a_a^+ a_l \underline{l} \bar{\underline{l}} \dots (\underline{a} \bar{\underline{b}} - \underline{b} \bar{\underline{a}}) | \hat{H} | \underline{l} \bar{\underline{l}} \dots (\underline{a} \bar{\underline{b}} - \underline{b} \bar{\underline{a}}) \rangle = t_{al} \quad [4.60]$$

no es nula e implica importantes coeficientes en las configuraciones de transferencia de carga del ligando al metal.

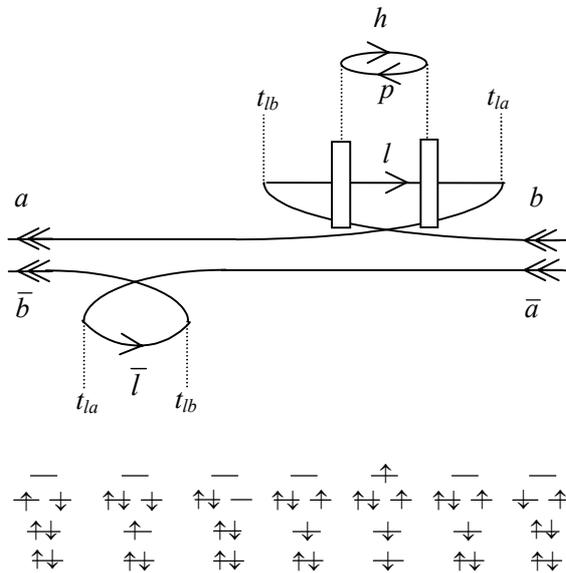
Analicemos ahora el signo de la contribución de los determinantes  $2h+1p$  a partir de estos orbitales fuertemente localizados. En un sistema  $A \text{ --- } L \text{ --- } B$ , es fácil demostrar que las distribuciones  $al$  y  $bl$  se pueden aproximar según:

$$al \approx \lambda(\underline{a}^2 - \underline{l}^2) \quad \text{y} \quad bl \approx \lambda(\underline{b}^2 - \underline{l}^2) \quad [4.61]$$

Las dos distribuciones dipolares  $al$  y  $bl$  tienen direcciones opuestas. Para que tengan una contribución significativa a  $t_{ab}^{ef}$  en la ecuación [4.55],  $h$  y  $p$  deben estar localizados en el puente y en este caso el dipolo de transición  $hp$  interacciona con signo opuesto con los dipolos  $al$  y  $bl$ . En consecuencia  $\delta t_{ab}$  es negativa y, por tanto, tiene el mismo signo que  $t_{ab}$ . Así pues, las excitaciones  $2h+1p$  actúan realizando  $t_{ab}$  como se confirmará en la apartado 4.4 y, según la ecuación [4.57], estos determinantes inducen un incremento en el valor absoluto de  $J$ .

La discusión anterior conduce a una modificación de la interpretación física que se propuso en su momento<sup>24</sup> para explicar el papel de las excitaciones  $2h+1p$ . La interpretación se basó en el modelo de dos bandas. Se sugirió que los determinantes  $2h+1p$  introducen la polarización dinámica de los electrones inactivos en el campo creado por los estados de transferencia de carga. Si se observa el Diagrama 4.4, esta polarización dinámica provendría de las monoexcitaciones  $h \rightarrow p$  después del proceso de transferencia de carga  $l \rightarrow a,b$  como se puede ver en el Diagrama 4.18, donde la caja vertical representa el elemento de matriz  $\langle h | \tilde{J}_a - \tilde{J}_l | p \rangle$ :

Diagrama 4.18



Estas monoexcitaciones introducen el efecto de la modificación del campo eléctrico en el estado de transferencia de carga, de la misma forma que el proceso del Diagrama 4.11 lo hace sobre los estados iónicos de valencia. Esta interpretación se basó en la suposición de que las configuraciones  $2h+1p$  reducían el término  $\Delta E_{TC}$  que aparece en las ecuaciones [4.17] y [4.18], y el incremento del peso de las configuraciones de transferencia de carga en la función de onda pareció confirmar esa interpretación<sup>24</sup>, como también se puede ver en la Tabla 4.9 (columna ROHF) para el complejo  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ .

**Tabla 4.9** Coeficientes más importantes de las configuraciones de transferencia de carga ligando – metal en el complejo  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$  para los estados singulete y triplete, a nivel DDCI1 y DDCI, utilizando orbitales ROHF y naturales.  $L_g$  y  $L_u$  representan los OMs centrados en el ligando de simetría  $g$  y  $u$  respectivamente.

			OMs ROHF	OMs Naturales
DDCI1	Singulete	$L_u \rightarrow u$	0.0193	0.0850
		$L_g \rightarrow g$	0.0249	0.0939
	Triplete	$L_g \rightarrow u$	0.0221	0.0824
		$L_u \rightarrow g$	0.0234	0.0949
DDCI	Singulete	$L_u \rightarrow u$	0.1060	0.0457
		$L_g \rightarrow g$	0.1267	0.0355
	Triplete	$L_g \rightarrow u$	0.1142	0.0421
		$L_u \rightarrow g$	0.1242	0.0407

Las integrales  $t_{la}$  y  $t_{lb}$  del Diagrama 4.18 no son nulas cuando se utilizan orbitales fuertemente localizados,  $\underline{a}$ ,  $\underline{b}$  y  $\underline{l}$ . En este caso el efecto predominante se explica a partir de este diagrama y la interpretación de la polarización de las configuraciones de transferencia de carga es correcta. Éste no es el caso cuando se utilizan orbitales ROHF ya que, debido al teorema de Brillouin,  $t_{la} = t_{lb} = 0$  y el Diagrama 4.18 tiene una contribución casi nula al acoplamiento. El mecanismo no es, pues, de sexto orden (Diagrama 4.18) sino de tercero (Diagrama 4.16) y de cuarto (Diagrama 4.17). El incremento observado en el peso de los estados de transferencia de carga yendo de DDCI1 a DDCI (véase Tabla 4.9), se puede interpretar como una contribución de segundo orden a la función de onda representada en el Diagrama 4.19:



los orbitales naturales cuando se comparan con los ROHF, como ya se discutió en el apartado 4.2.

La mezcla del determinante de referencia  $|\bar{l}\bar{a}\bar{b}\bar{a}\rangle$  con la contribución del determinante de transferencia de carga  $c_{l \rightarrow a}^{(2)} |a\bar{l}b\bar{a}\rangle$  es equivalente a la mezcla de los orbitales ROHF,  $a$  y  $l$ , para generar los orbitales naturales  $\tilde{l} = l + c_{l \rightarrow a}^{(2)}(a+b)$  y  $\tilde{a} = a - c_{l \rightarrow a}^{(2)}l$ , como se puede ver en la Figura 4.8c. Utilizando la ecuación [4.58], los orbitales naturales se pueden expresar como:

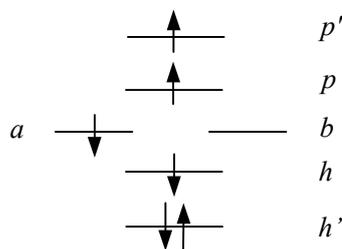
$$\tilde{l} = (1 - c_{l \rightarrow a}^{(2)}\lambda)\underline{l} + (\lambda + c_{l \rightarrow a}^{(2)})(\underline{a} + \underline{b}) \quad \text{y} \quad \tilde{a} = (1 - c_{l \rightarrow a}^{(2)}\lambda)\underline{a} - (\lambda + c_{l \rightarrow a}^{(2)})\underline{l} \quad [4.65]$$

lo que explica la mayor deslocalización metal – ligando en los orbitales naturales.

**Los determinantes 1h + 2p**

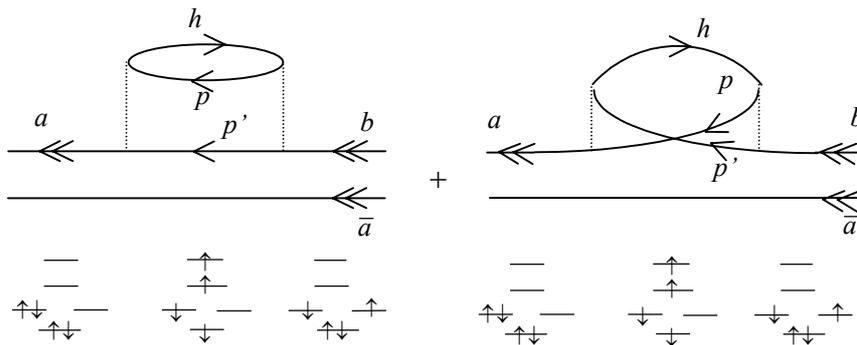
Los determinantes 1h+2p tienen únicamente un electrón en los orbitales activos, como se puede ver en el Esquema 4.11:

Esquema 4.11



y producen correcciones de segundo orden al acoplamiento efectivo entre las configuraciones iónicas y neutras como las que se representan en el Diagrama 4.20:

Diagrama 4.20



dando la siguiente contribución a  $t_{ab}$ :

$$\Delta t_{ab} \leftarrow \frac{2(hp, ap')(bp', hp) - (p'h, ap)(bp', hp)}{E_0^{(0)} - E_\beta^0} \quad [4.66]$$

Las contribuciones más importantes provienen del primer término, cuando  $p'$  es un orbital antienlazante del ligando puente, con distribuciones  $ap'$  y  $bp'$  importantes.

En este caso el estado intermedio involucra una transferencia de carga metal – ligando ( $M \rightarrow L$ ) y una monoexcitación del entorno. Estos procesos vuelven a dar contribuciones de tercer y cuarto orden a  $J$ , representadas en los diagramas 4.21 y 4.22, respectivamente, que se expresan de nuevo como en la ecuación [4.57].

Diagrama 4.21

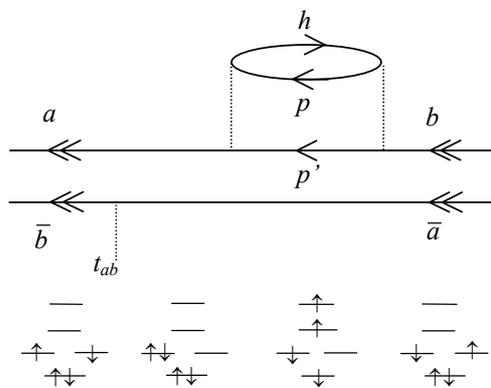
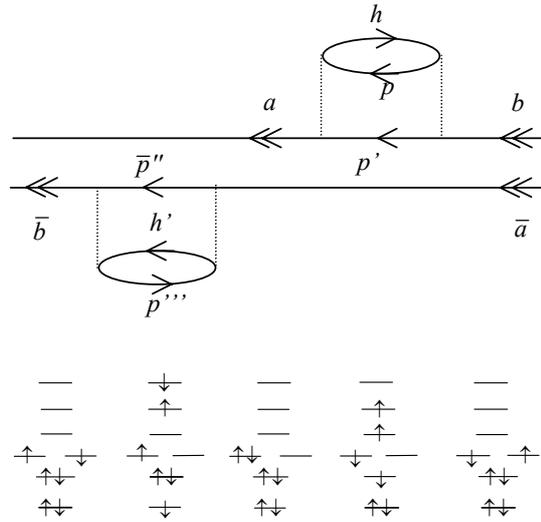
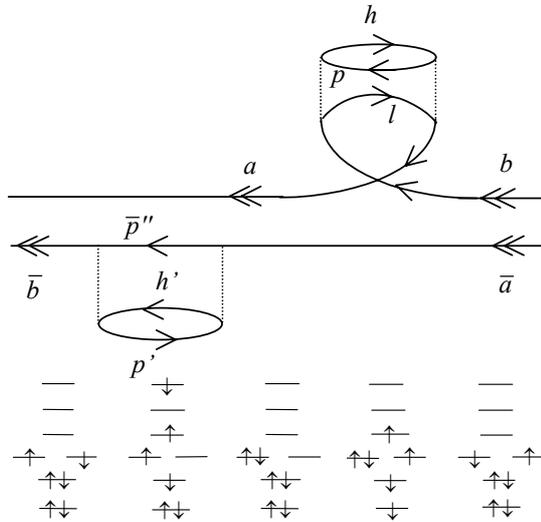


Diagrama 4.22



Las contribuciones de los determinantes  $2h+1p$  y  $1h+2p$  no son aditivas ya que existen acoplamiento de cuarto orden entre ellas, como el que se representa en el Diagrama 4.23:

Diagrama 4.23



El efecto de los determinantes  $1h+2p$  transcurre a través de la modificación de  $t_{ab}$  incluyendo productos de integrales bielectrónicas, cada una de ellas correspondiente a la interacción de dos dipolos de transición. Las integrales bielectrónicas  $(ap',hp)$  y  $(bp',hp)$  están incluidas en la energía de dispersión entre los electrones en  $a$  (o en  $b$ ) y en  $h$ , que es proporcional a  $(ap',hp)^2$ . La contribución a la integral efectiva de salto no incluye los términos cuadráticos, pero sí el producto cruzado  $(ap',hp)(bp',hp)$ , por esta razón, esta contribución se puede considerar de origen dispersivo. Un contenido físico similar se puede atribuir a los procesos  $2h+1p$ , con los dipolos de transición  $al$ .

En resumen, el efecto de los determinantes  $2h+1p$  y  $1h+2p$  se puede considerar como una contribución dispersiva al intercambio cinético. En otras palabras, la polarizabilidad de los electrones de los ligandos que actúan como espectadores en el proceso de intercambio magnético ayuda a transferir los electrones activos de un centro magnético a otro. Se debe esperar pues que cuanto más polarizable sea el ligando puente, mayor sea su efecto.

#### 4.3.2.5. Resultados numéricos a nivel DDCI

Añadir los determinantes  $2h+1p$  y  $1h+2p$  a la lista DDCI2 nos lleva al espacio completo DDCI.

Comparando los resultados DDCI2 y DDCI en la Tabla 4.7 se puede ver que los valores de  $J$  mejoran significativamente respecto a los resultados DDCI2. El complejo  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$  es ahora débilmente antiferromagnético ( $-22 \text{ cm}^{-1}$ ), en concordancia con algunos datos experimentales<sup>29</sup>, y el valor de  $J$  ( $-802 \text{ cm}^{-1}$ ) para el complejo  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  está de acuerdo con el experimento<sup>30</sup>.

Se han hecho cálculos adicionales añadiendo sólo determinantes del conjunto  $2h+1p$  a la lista DDCI2 para los complejos  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$  y  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ . Los resultados se muestran en la Tabla 4.10. Se han ido añadiendo sistemáticamente los determinantes  $2h+1p$  donde los dos huecos se realizan sobre un orbital ligando ya sea del ligando puente o del ligando externo. Como ya se ha indicado anteriormente, la excitación resultante es una monoexcitación  $h \rightarrow p$  sobre las configuraciones de transferencia de carga ligando – metal  $l \rightarrow a,b$ . Los orbitales  $l$ , ( $N_l$  en la Tabla 4.10) han sido seleccionados de la lista de orbitales dedicados, que definimos en el capítulo 3, por número decreciente de participación.

**Tabla 4.10** Acoplamiento magnético,  $J$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), para los compuestos modelo  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$  y  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  añadiendo al espacio DDCI2 parte de los determinantes 2h+1p (espacio TCLM). Los resultados DDCI se muestran para su comparación. La contribución 2h+1p se obtiene como la diferencia entre los resultados DDCI2 y el correspondiente DDCI2+TCLM.  $N_l$  indica el número de orbitales del ligando que están involucrados en las excitaciones de tipo 2h+1p. Los orbitales utilizados son dedicados.

Complejo	$N_l$	Espacio de IC	2h+1p	$J$
$[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$	0	CAS(2,2)*DDCI2		9
	2	CAS(2,2)*DDCI2 + TCLM	-7	2
	4	CAS(2,2)*DDCI2 + TCLM	-64	-55
	6	CAS(2,2)*DDCI2 + TCLM	-49	-40
	8	CAS(2,2)*DDCI2 + TCLM	-48	-39
	todos	CAS(2,2)*DDCI2+ (2h+1p)	-70	-61
		CAS(2,2)*DDCI		-22
$[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	0	CAS(2,2)*DDCI2		-375
	2	CAS(2,2)*DDCI2 + TCLM	-904	-1279
	4	CAS(2,2)*DDCI2 + TCLM	-953	-1328
	6	CAS(2,2)*DDCI2 + TCLM	-1148	-1523
	todos	CAS(2,2)*DDCI2+ (2h+1p)	-1251	-1626
			CAS(2,2)*DDCI	

Para ambos complejos, los dos orbitales más participativos son orbitales del ligando puente y en principio son los que deberían dar el efecto mayoritario de todos los

determinantes 2h+1p. Estos dos orbitales son los que dan los coeficientes de las configuraciones de transferencia de carga ( $L_{g,u} \rightarrow g,u$ ) mayores en la función de onda DDCI (véase Tabla 4.9). Según esto con sólo dos orbitales del ligando puente conseguiríamos un resultado satisfactorio y cercano al valor de referencia DDCI y, como se puede ver en la Tabla 4.10, no es así.

Los resultados anteriores muestran que la contribución debida a los determinantes 2h+1p es grande y sistemáticamente antiferromagnética, comparando con el valor DDCI2. Esta contribución implica una exageración del valor de  $J$  a nivel DDCI, tal como se esperaba según la discusión anterior. Es más, a medida que se añaden más determinantes de este subespacio aumentando el número de orbitales de los ligandos involucrados en el proceso el resultado cada vez se aparta más. En el caso del complejo con doble puente cloruro, si se incluyen pocos determinantes del tipo 2h+1p, el resultado queda infravalorado respecto al resultado DDCI, pero a medida que se aumenta el tamaño del subespacio el resultado supera el valor DDCI. Añadiendo todos los determinantes 2h+1p a la lista DDCI2, el valor de  $J$  es de  $-61 \text{ cm}^{-1}$ , ( $-70 \text{ cm}^{-1}$  más antiferromagnético que el valor DDCI2 de  $9 \text{ cm}^{-1}$ ) y prácticamente 3 veces mayor que el valor DDCI.

En el caso del complejo con doble puente aziduro, se sobrestima el valor de  $J$  con todos los espacios utilizados. Añadiendo todos los determinantes 2h+1p a la lista DDCI2, el valor final es de  $-1626 \text{ cm}^{-1}$  ( $-1251 \text{ cm}^{-1}$  mayor que el valor DDCI2 de  $-375 \text{ cm}^{-1}$ ), y más del doble del valor DDCI.

La conclusión es, en vista de los resultados anteriores, que resulta peligroso truncar el espacio completo DDCI añadiendo sólo las contribuciones 2h+1p al espacio DDCI2, aunque en algunos casos pueda funcionar como es el caso del fragmento cuprato<sup>24</sup> o el complejo con puente oxalato<sup>23</sup> con un número reducido de orbitales del ligando puente, pero puede que la concordancia con el valor DDCI sea fruto de una cancelación de otras contribuciones.

La contribución de los determinantes 1h+2p en el complejo  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$  es ferromagnética, siendo la  $J$  final de  $16 \text{ cm}^{-1}$  ( $7 \text{ cm}^{-1}$  positivos respecto a los  $9 \text{ cm}^{-1}$  del valor DDCI2). Para el complejo  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ , el mismo espacio da una contribución ferromagnética de  $4 \text{ cm}^{-1}$  llevando el valor de  $J$  a nivel DDCI2 de  $-375 \text{ cm}^{-1}$  a  $-371 \text{ cm}^{-1}$ .

De todas formas las dos contribuciones interaccionan a cuarto orden, como se ha mencionado con anterioridad (Diagrama 4.23), así que el resultado final no puede ser la suma de ambas. En la Tabla 4.8 se puede ver que la contribución conjunta de los determinantes 2h+1p y 1h+2p (resultado de la diferencia entre los valores DDCI y DDCI2) es de  $-30 \text{ cm}^{-1}$  para el  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$  y de  $-427 \text{ cm}^{-1}$  para el  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ , pero ambas no concuerdan con la suma de las contribuciones por separado,  $-63 \text{ cm}^{-1}$  para el  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$  y  $-1247 \text{ cm}^{-1}$  para el complejo  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ . No obstante, la contribución total es siempre antiferromagnética para los dos sistemas estudiados.

### 4.3.3. UTILIZACIÓN DE ORBITALES NATURALES

Se han utilizado orbitales naturales obtenidos a partir de la diagonalización de la matriz densidad promedio de los estados singulete y triplete calculadas a partir de las funciones de onda DDCI, para volver a analizar el problema. Como se vio en el apartado 4.3.2.4, la deslocalización entre los ligandos y los centros magnéticos es mayor en los orbitales naturales que en los ROHF y por eso se espera que la distribución *ab* tenga amplitudes mayores, especialmente sobre los ligandos puente. En consecuencia, el resto de parámetros deberían verse modificados: el intercambio directo  $K_{ab}$  debería aumentar, como la integral de salto  $t_{ab}$ , y la autorepulsión efectiva en un centro,  $U$ , debería reducirse ligeramente. Los resultados se muestran en la Tabla 4.11.

**Tabla 4.11** Contribuciones a la constante de acoplamiento magnético,  $J$ , a nivel CASCI, utilizando orbitales naturales. Intercambio directo,  $K_{ab}$ , integral de salto,  $t_{ab}$  y autorepulsión,  $U$ . Todos los resultados están en  $\text{cm}^{-1}$ , excepto  $U$  que está en eV.

	$[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$	$[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
$2K_{ab}$	162	720
$2t_{ab}$	-3528	-12200
$U$	18	19
$J$	78	-253
$J_{exp}$	$-40^{29a), 0^{29b)}$	$< -800^{30}$

El resultado a nivel CASCI con estos orbitales continúa sin dar una descripción correcta. Es de signo incorrecto para el  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ ,  $+78 \text{ cm}^{-1}$ , y mejora significativamente en el complejo  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ,  $-253 \text{ cm}^{-1}$  en lugar de  $-82 \text{ cm}^{-1}$ . No hay razón para esperar que el efecto de la compleja correlación dinámica se pueda recuperar con una mera revisión de los orbitales. Por lo tanto es interesante repetir los cálculos DDCI1, DDCI2 y DDCI con estos nuevos orbitales. Los resultados se muestran en la Tabla 4.12.

**Tabla 4.12** Constante de acoplamiento magnético,  $J$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), a varios niveles de IC, utilizando orbitales naturales extraídos del cálculo DDCI.

	$[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$	$[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
CASCI	78	-253
DDCI1	-9	-745
DDCI2	-21	-815
DDCI	-15	-1125
$J_{exp}$	$-40^{29a), 0^{29b)}$	$< -800^{30}$

Comparando las tablas 4.7 y 4.12 se puede ver que los resultados DDCI1 y DDCI2 mejoran considerablemente, es decir, son más cercanos al experimento. El valor DDCI con orbitales naturales es muy comparable al obtenido con los orbitales ROHF.

En la Tabla 4.13 se muestran las contribuciones a la constante de acoplamiento magnético utilizando orbitales naturales. Comparando las tablas 4.8 y 4.13 se puede ver que los determinantes  $2h+1p$  y  $1h+2p$  introducidos en el espacio DDCI tienen un efecto más débil cuando se utilizan orbitales naturales ( $6 \text{ cm}^{-1}$  en lugar de  $-30 \text{ cm}^{-1}$  con orbitales ROHF para el  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ , y  $-310 \text{ cm}^{-1}$  en lugar de  $-427 \text{ cm}^{-1}$  en el  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ).

**Tabla 4.13** Contribuciones a la constante de acoplamiento magnético,  $J$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), utilizando orbitales naturales.

	$[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$	$[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
Intercambio directo	162	720
Intercambio cinético	-84	-973
1h+1p	-87	-492
2h, 2p	-12	-70
2h+1p, 1h+2p	6	-310
Total	-15	-1125
$J_{exp}$	$-40^{29a)}, 0^{29b)}$	$< -800^{30}$

Comparando los resultados DDCI2 y DDCI, para el complejo con doble puente aziduro,  $J$  aumenta un 38% en lugar del 114% con los orbitales ROHF. Este último resultado muestra que no es posible confiar en los orbitales naturales y quedarse con el resultado a nivel DDCI2, omitiendo las excitaciones 2h+1p y 1h+2p. También merece la pena indicar que los coeficientes de las configuraciones de transferencia de carga son no nulos a nivel DDCI1 (véase Tabla 4.9), ya que ahora no se satisface el teorema de Brillouin. No obstante los coeficientes disminuyen a nivel DDCI. Este fenómeno es opuesto al que se observaba con los orbitales ROHF.

## 4.4. EXTRACCIÓN DE PARÁMETROS EFECTIVOS

### 4.4.1 CONSIDERACIONES GENERALES

Ya hemos visto que, aun definiendo el espacio de valencia mediante orbitales naturales, la física del acoplamiento magnético no se puede atribuir solamente al intercambio directo y cinético. Sería imposible también reducirla a un espacio de valencia mayor incluyendo uno o unos pocos orbitales ocupados del ligando puente, como se sugirió en el modelo de dos bandas, muy usado en física de estado sólido, ya que el fenómeno de la correlación dinámica parece ser crucial en la determinación de la magnitud del acoplamiento magnético. En este trabajo se ha utilizado el método DDCI para incluir el efecto de esta correlación y ha quedado demostrado que el método, a parte de permitir una partición de las contribuciones físicas que afectan a la correlación electrónica, proporciona valores numéricos en acorde con el experimento.

De todas formas, aunque parezca que las descripciones tradicionales de valencia hayan sido invalidadas debido a que no proporcionan una descripción correcta de la magnitud o del signo del acoplamiento, este apartado intenta demostrar cómo a partir de funciones de onda correlacionadas es posible volver al esquema de la descripción de valencia y a sus tradicionales parámetros  $K_{ab}$ ,  $t_{ab}$  y  $U$ . La utilización de la teoría de los Hamiltonianos efectivos nos permitirá proyectar toda la compleja información que nos proporciona la correlación en el espacio modelo. De esta forma podremos ver la acción de la correlación dinámica en la modificación de los parámetros  $K_{ab}$ ,  $t_{ab}$  y  $U$ . Se han empleado tres estrategias para la concentración de esta información a partir de los cálculos:

- i) la teoría de Bloch<sup>61</sup>, que utiliza la información resultante de cuatro soluciones cuando éstas son asequibles, definiendo un Hamiltoniano efectivo no hermítico;
- ii) un formalismo alternativo, que define un Hamiltoniano efectivo hermítico ortogonalizando las funciones proyectadas mediante una ortogonalización como la de Gram–Schmidt<sup>62</sup>;
- iii) la teoría de los Hamiltonianos efectivos intermediarios propuesta por Malrieu *et al.*<sup>63</sup>, que sólo requiere los dos estados propios más bajos.

Como se verá a lo largo de este apartado todos estos métodos proporcionan una conclusión consistente referente a la drástica reducción de la autorepulsión efectiva  $U$  por efecto de la polarización dinámica.

Se mostrará igualmente que la extracción de este tipo de información no está limitada a los métodos de interacción de configuraciones y que puede extenderse a los métodos DFT y que es posible evaluar las integrales  $K_{ab}$ ,  $t_{ab}$  y  $U$ , a partir de varias soluciones de las ecuaciones de Kohn–Sham (singlete de capa cerrada, triplete de capa abierta no restringido, y singlete *Broken Symmetry*). Estos cálculos proporcionan una sobrestimación de la relación  $|t_{ab}/U|$ , comparando con el mejor valor *ab initio* de  $|t_{ab}^{ef}/U^{ef}|$ , resultando en una componente iónica VB en la solución *Broken Symmetry* demasiado grande. Esto explica la sobrestimación generalizada de  $J$  con esta aproximación. El papel clave del potencial de intercambio se ilustrará y discutirá más adelante.

Para analizar varios aspectos de la correlación dinámica, se han utilizado cuatro espacios de IC diferentes, que ya han sido analizados en el apartado 4.3:

- i) el espacio de valencia CAS (CASCI);
- ii) el espacio DDCI1 que contiene todas las configuraciones construidas a partir de las monoexcitaciones sobre el espacio CAS;
- iii) el espacio DDCI2, donde se añaden al espacio anterior los determinantes 2h y los determinantes 2p;
- iv) el espacio DDCI, que contiene los determinantes 2h+1p y los determinantes con 1h+2p.

#### 4.4.2. HAMILTONIANOS EFECTIVOS *AB INITIO*

##### 4.4.2.1. El Hamiltoniano de valencia

Vamos a ver rápidamente la naturaleza del espacio modelo construido a partir de dos orbitales magnéticos localizados  $a$  y  $b$ . El Hamiltoniano expresado en esta base toma la siguiente forma, ya indicada en la ecuación [2.29]:

$$\begin{array}{l} |a\bar{b}\rangle \\ |b\bar{a}\rangle \\ |a\bar{a}\rangle \\ |b\bar{b}\rangle \end{array} \begin{bmatrix} H_{NN} & K_{ab} & t_{ab} & t_{ab} \\ K_{ab} & H_{NN} & t_{ab} & t_{ab} \\ t_{ab} & t_{ab} & H_{NN}+U & K_{ab} \\ t_{ab} & t_{ab} & K_{ab} & H_{NN}+U \end{bmatrix} \quad [4.67]$$

donde  $H_{NN}$  es la energía de los determinantes neutros. Como ya se ha visto en el capítulo 2, este espacio genera:

- i) un estado triplete puro de simetría  $u$ :  $|T_u\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|a\bar{b}\rangle - |b\bar{a}\rangle)$  (ecuación [2.30]);
- ii) un estado singlete iónico puro de simetría  $u$ :  $|S_u\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|a\bar{a}\rangle - |b\bar{b}\rangle)$  (ecuación [2.33]);
- iii) dos estados singlete de simetría  $g$ ,  $|S_g\rangle$  y  $|S'_g\rangle$  que pueden expresarse como combinaciones lineales de un singlete neutro puro,  $|S_g^N\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|a\bar{b}\rangle + |b\bar{a}\rangle)$ , y un singlete iónico puro,  $|S_g^I\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|a\bar{a}\rangle + |b\bar{b}\rangle)$ :

$$\begin{aligned} |S_g\rangle &= c_N |S_g^N\rangle + c_I |S_g^I\rangle \\ |S'_g\rangle &= -c'_N |S_g^N\rangle + c'_I |S_g^I\rangle \end{aligned} \quad [4.68]$$

con  $c_N > c_I > 0$  y  $c'_I > c'_N > 0$ .

El Hamiltoniano puede expresarse en función de las configuraciones  $|S_g^N\rangle, |S_g^I\rangle, |S_u\rangle$  y  $|T_u\rangle$ . Tomando la energía del triplete:

$${}^3E_u = H_{NN} - K_{ab} \quad [4.69]$$

como origen de energía, el Hamiltoniano en esta nueva base se expresa según:

$$\begin{array}{l} |S_g^N\rangle \\ |S_g^I\rangle \\ |T_u\rangle \\ |S_u\rangle \end{array} \begin{bmatrix} 2K_{ab} & 2t_{ab} & 0 & 0 \\ 2t_{ab} & 2K_{ab} + U & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & U \end{bmatrix} \quad [4.70]$$

En el capítulo 2 ya vimos cómo obtener los valores de las integrales  $K_{ab}$ ,  $t_{ab}$  y  $U$  a partir de las energías CASCI de los cuatro estados (ecuaciones [2.43], [2.44] y [2.45]) que se relacionan con la constante de acoplamiento a través de la expresión:

$$J = 2K_{ab} - \frac{4t_{ab}^2}{U} \quad [2.40]$$

#### 4.4.2.2. La aproximación del Hamiltoniano efectivo

Una forma de construir Hamiltonianos efectivos expandidos sobre un espacio modelo  $\mathbb{S}$  dado, consiste en utilizar la Teoría de Perturbaciones Casi Degeneradas (QDPT)<sup>61,64-66</sup> que aquí se utilizará como guía conceptual, como ya se ha hecho a lo largo del apartado 4.3.

La expresión hasta segundo orden de los elementos de matriz del  $\hat{H}_{ef}$  viene dada, como ya vimos en el capítulo 3, por la expresión:

$$\langle I | \hat{H}_{ef}^{(2)} | L \rangle = \langle I | \hat{H} | L \rangle + \sum_{|\alpha\rangle \notin \mathbb{S}} \frac{\langle I | \hat{H} | \alpha \rangle \langle \alpha | \hat{H} | L \rangle}{E_L^{(0)} - E_\alpha^{(0)}}, \quad \forall I, L \in \mathbb{S} \quad [3.1]$$

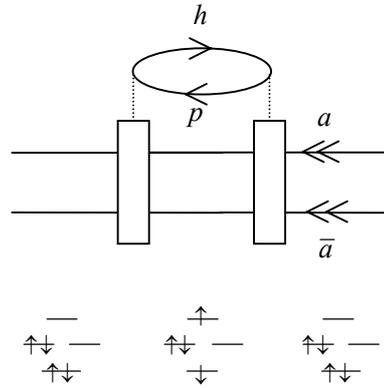
donde el denominador es la diferencia de energía a orden cero entre el determinante de la *derecha*,  $|L\rangle$ , y el determinante del espacio exterior  $|\alpha\rangle$ .

A partir de esta formulación es posible identificar qué elementos de matriz se verán afectados por los diferentes perturbadores  $|\alpha\rangle$ . Se debe mencionar que el formalismo no es hermitico, como se puede ver en la ecuación anterior, si  $|I\rangle$  y  $|L\rangle$  tienen energías de orden cero diferentes, como ocurre en los sistemas magnéticos cuando uno de ellos es un determinante neutro y el otro es un determinante iónico,  $\langle I|\hat{H}_{ef}^{(2)}|L\rangle \neq \langle L|\hat{H}_{ef}^{(2)}|I\rangle$ . En particular, la consecuencia que cabe esperar es que el efecto de los perturbadores sea mayor para el elemento  $\langle \text{neutro}|\hat{H}_{ef}^{(2)}|\text{iónico}\rangle$  que para el  $\langle \text{iónico}|\hat{H}_{ef}^{(2)}|\text{neutro}\rangle$  ya que la diferencia de energía de los denominadores es mayor en valor absoluto para éste último elemento de matriz.

Se pueden hacer algunas predicciones basadas en los razonamientos del apartado 4.3:

- i) la inclusión de la polarización de espín afecta directamente a  $K_{ab}^{ef}$  ya que acopla los determinantes  $|I\rangle = |\text{core } a\bar{b}\rangle$  y  $|L\rangle = |\text{core } b\bar{a}\rangle$  a través del determinante polarizado de espín  $a_a^+ a_h^- a_p^+ a_a^- |\text{core } a\bar{b}\rangle$ ;
- ii) los determinantes 1h+1p del tipo  $a_p^+ a_h^- a_a^+ a_b^- |\text{core } a\bar{b}\rangle$ , cambian la parte activa de la función de onda y proporcionan:
  - una pequeña modificación a segundo orden de  $K_{ab}^{ef}$  debido a la interacción entre los dos determinantes neutros VB;
  - una modificación de  $t_{ab}^{ef}$  debida a la interacción entre los determinantes iónicos y neutros;
  - y una modificación más importante de  $U^{ef}$  debida a la polarización de las formas iónicas como se muestra en el Diagrama 4.24:

Diagrama 4.24



que puede ser interpretado como la parte interna del Diagrama 4.11. Éste nos da:

$$U^{ef} = U + \Delta U = U - \sum_h \sum_p \frac{\langle h | \tilde{J}_a - \tilde{J}_b | p \rangle^2}{U + \Delta E_{h \rightarrow p}} \quad [4.71]$$

donde  $\tilde{J}_a = J_a - \frac{K_a}{2}$  (*idem* para  $\tilde{J}_b$ ) y  $\Delta E_{h \rightarrow p}$  es la energía de excitación del proceso de promoción  $h \rightarrow p$ .

Como ya hemos visto en el apartado 4.3.2.2, el intercambio cinético corregido convenientemente viene dado por:

$$-\frac{t_{ab}^2}{U^{ef}} = -\frac{t_{ab}^2}{U} \left( I + \sum_h \sum_p \frac{\langle h | \tilde{J}_a - \tilde{J}_b | p \rangle^2}{U(U + \Delta E_{h \rightarrow p})} + \text{órdenes superiores} \right) \quad [4.50]$$

Los órdenes superiores introducidos por el cambio de  $U$  a  $U^{ef}$  son contribuciones físicas a  $J$  a través de sumas infinitas de diagramas;

- iii) los determinantes 2h y 2p consisten esencialmente en modificaciones de la integral de intercambio,  $K_{ab}^{ef}$ , a través de estados intermediarios como  $a_a^+ a_{\bar{h}} a_b^+ a_h |core a\bar{b}\rangle$  y  $a_{\bar{p}}^+ a_{\bar{b}} a_p^+ a_a |core a\bar{b}\rangle$ ;
- iv) los determinantes 2h+1p y 1h+2p modifican esencialmente la integral de salto a través de los estados intermediarios  $a_p^+ a_h a_a^+ a_{\bar{h}} |core a\bar{b}\rangle$  y  $a_p^+ a_h a_{\bar{p}}^+ a_{\bar{b}} |core a\bar{b}\rangle$ .

Para resumir, los resultados que se esperan son los siguientes:

- la polarización de espín debería modificar el valor de  $K_{ab}^{ef}$ , siendo el signo de la corrección dependiente del sistema;
- la polarización dinámica de los determinantes 1h+1p de las componentes iónicas debería reducir la diferencia de energía entre las partes iónicas y neutras,  $U^{ef}$ . Respecto a la integral de salto,  $t_{ab}^{ef}$ , se puede predecir que a tercer orden estos mismos perturbadores deberían disminuir el elemento  $\langle a\bar{a} | \Delta \hat{H}^{(3)} | a\bar{b} \rangle$ , es decir, el valor  $\langle iónico | \Delta \hat{H}_{ef}^{(3)} | neutro \rangle = |t_{IN}|$ , mientras el elemento  $\langle a\bar{b} | \Delta \hat{H}^{(3)} | a\bar{a} \rangle$ , que es el complementario  $\langle neutro | \Delta \hat{H}_{ef}^{(3)} | iónico \rangle = |t_{NI}|$ , debería permanecer prácticamente invariable, contribuyendo al carácter no hermítico del Hamiltoniano efectivo. Para una discusión más detallada se remite al lector al Apéndice 1. Como se ha indicado en el apartado 4.3.2.4, los determinantes 2h+1p y 1h+2p deberían afectar esencialmente las integrales de salto,  $t_{ab}^{ef}$ , aumentando su valor absoluto.

Naturalmente, la discusión anterior está basada a partir de consideraciones a bajo orden y la construcción del  $\hat{H}_{ef}$  a partir de cálculos de IC variacionales puede diferir del desarrollo perturbativo. Además, la expansión de la QDPT no tiene por qué converger cuando se trabaja con este espacio de cuatro referencias. De hecho algunos estados de transferencia de carga del metal al ligando (TCLM) pueden caer por debajo de los estados iónicos  $M^+M^- |S_u\rangle$  y  $|S'_g\rangle$ . Estos estados TCLM pueden actuar como estados intrusos dando denominadores de energía positivos e induciendo la

divergencia de la serie. Así pues los argumentos de la QDPT son puramente cualitativos. A partir de ahora dejaremos la aproximación perturbativa y construiremos Hamiltonianos efectivos a partir de cálculos variacionales.

#### 4.4.2.3. Hamiltoniano efectivo de Bloch

La teoría desarrollada por Bloch<sup>61</sup> establece un procedimiento para la definición de Hamiltonianos efectivos, expandidos en un espacio modelo de baja dimensión, a partir del conocimiento de los valores y vectores propios del Hamiltoniano exacto.

Consideremos un espacio modelo  $\mathbb{S}$  de dimensión pequeña definido por  $n$  vectores  $|\Phi_I\rangle$ , su proyector se expresa según:

$$\hat{P}_{\mathbb{S}} = \sum_{I \in \mathbb{S}} |\Phi_I\rangle \langle \Phi_I| \quad [4.72]$$

En nuestros sistemas, estamos interesados en un CAS de valencia, constituido por cuatro determinantes VB  $\mathbb{S} = \{|a\bar{b}\rangle, |b\bar{a}\rangle, |a\bar{a}\rangle, |b\bar{b}\rangle\}$ , o sus cuatro combinaciones,  $\mathbb{S} = \{|S_g^N\rangle, |S_g^I\rangle, |S_u\rangle, |T_u\rangle\}$ .

Supondremos que conocemos un gran número de soluciones,  $k$ , del Hamiltoniano exacto:

$$\hat{H}|\Psi_k\rangle = E_k |\Psi_k\rangle \quad [4.73]$$

y entre ellos los  $n$  vectores propios del  $\hat{H}$  que nos dan las componentes (o proyecciones) mayores en el espacio modelo  $\mathbb{S}$ . Estos vectores propios definen un espacio diana (*target* en inglés),  $\mathbb{S}^T$ , de igual dimensión que  $\mathbb{S}$ . Su proyector se describe por:

$$\hat{P}_{\mathbb{S}^T} = \sum_{k \in \mathbb{S}^T} |\Psi_k\rangle \langle \Psi_k| \quad [4.74]$$

El operador de onda  $\hat{\Omega}$  convierte  $\mathbb{S}$  en  $\mathbb{S}^T$  mediante:  $\hat{P}_{\mathbb{S}^T} = \hat{\Omega} \hat{P}_{\mathbb{S}}$ .

Pretendemos definir un Hamiltoniano efectivo en  $\mathbb{S}$ , cuyas soluciones sean lo más exactas e informativas posible. Esto significa que queremos un Hamiltoniano efectivo:

$$\hat{H}_{ef} = \hat{P}_{\mathbb{S}} \hat{H}_{eff} \hat{P}_{\mathbb{S}} \quad [4.75]$$

tal que, sus  $n$  valores propios sean los exactos y que sus vectores propios sean las proyecciones en el espacio modelo de sus correspondientes vectores propios exactos:

$$\hat{H}_{ef}^{Bloch} \left| \hat{P}_{\mathbb{S}} \Psi_k \right\rangle = E_k \left| \hat{P}_{\mathbb{S}} \Psi_k \right\rangle \quad [4.76]$$

Esta es la definición del Hamiltoniano efectivo de Bloch<sup>61</sup>. Ya que las proyecciones de los (necesariamente ortogonales) vectores propios pueden no ser ortogonal:

$$S_{kl} = \left\langle \hat{P}_{\mathbb{S}} \Psi_k \left| \hat{P}_{\mathbb{S}} \Psi_l \right\rangle \neq 0 \quad \text{para } k \neq l \quad [4.77]$$

el Hamiltoniano efectivo de Bloch puede no ser hermítico<sup>67</sup>. Es mucho más conveniente ortogonalizar los vectores proyectados  $\left| \hat{P}_{\mathbb{S}} \Psi_k \right\rangle$  mediante procesos que los modifiquen lo menos posible. La transformación mediante  $S^{-1/2}$ :

$$\left| \Psi'_k \right\rangle = S^{-1/2} \left| \hat{P}_{\mathbb{S}} \Psi_k \right\rangle \quad [4.78]$$

presenta esta propiedad y nos conduce al Hamiltoniano efectivo de des Cloizeaux<sup>64</sup>:

$$\hat{H}_{ef}^{dC} \left| \Psi'_k \right\rangle = E_k \left| \Psi'_k \right\rangle \quad [4.79]$$

Otra posible ortogonalización es, por ejemplo, la de Gram–Schmidt<sup>62</sup> que es la que se utilizará en este estudio.

Naturalmente los argumentos anteriores son igualmente válidos cuando se usa un espectro aproximado de  $\hat{H}$ , producto por ejemplo de cálculos de IC truncada. Vamos

a especificar esta técnica para los sistemas de dos electrones y dos orbitales. El espacio modelo puede dividirse en tres subespacios de diferentes simetrías espacial y de espín, como se ha visto en la apartado 4.4.2.1. El Hamiltoniano efectivo de Bloch toma la siguiente forma, cuando se toma la energía del estado triplete como cero de energía:

$$\begin{array}{c} |S_g^N\rangle \\ |S_g^I\rangle \\ |T_u\rangle \\ |S_u\rangle \end{array} \left| \begin{array}{cccc} 2K_{ab}^B & 2t_{NI}^B & 0 & 0 \\ 2t_{IN}^B & U^B + 2K_{ab}^B & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & U^B + 2(K_{ab}^B - K_{ab}'^B) \end{array} \right| = \hat{H}_{ef}^{Bloch} \quad [4.80]$$

donde:

$$K_{ab}^B = \langle a\bar{b} | \hat{H}_{ef}^{Bloch} | b\bar{a} \rangle \quad [4.81]$$

$$K_{ab}'^B = \langle a\bar{a} | \hat{H}_{ef}^{Bloch} | b\bar{b} \rangle \quad [4.82]$$

$$t_{NI}^B = \langle a\bar{b} | \hat{H}_{ef}^{Bloch} | a\bar{a} \rangle \quad [4.83]$$

$$t_{IN}^B = \langle a\bar{a} | \hat{H}_{ef}^{Bloch} | a\bar{b} \rangle \quad [4.84]$$

y

$$U^B = \langle a\bar{a} | \hat{H}_{ef}^{Bloch} | a\bar{a} \rangle - \langle a\bar{b} | \hat{H}_{ef}^{Bloch} | a\bar{b} \rangle + K_{ab}'^B - K_{ab}^B \quad [4.85]$$

Como ya se ha indicado, este Hamiltoniano no es hermítico:

$$t_{NI}^B \neq t_{IN}^B \quad [4.86]$$

y por tanto, introduce cinco integrales:  $t_{NI}^B$ ,  $t_{IN}^B$ ,  $U^B$ ,  $K_{ab}^B$  y  $K_{ab}'^B$ . Las proyecciones de los vectores propios  $|\Psi_u^3\rangle$  y  $|\Psi_u^1\rangle$  sobre el espacio modelo vienen fijadas por simetría. Éste no es el caso de los estados singulete  $|\Psi_g^1\rangle$  y  $|\Psi_g^1'\rangle$ , cuyas

proyecciones sobre el espacio modelo tienen un grado de libertad, la relación de los coeficientes de  $|S_g^N\rangle$  y  $|S_g^I\rangle$ :

$$\begin{aligned} |\hat{P}_S^4 \Psi_g\rangle &= c_N |S_g^N\rangle + c_I |S_g^I\rangle & c_N > c_I > 0 \\ |\hat{P}_S^4 \Psi'_g\rangle &= -c'_N |S_g^N\rangle + c'_I |S_g^I\rangle & c'_I > c'_N > 0 \end{aligned} \quad [4.87]$$

Así pues, los valores de la energía de los cuatro estados  ${}^3E_u$ ,  ${}^1E_u$ ,  ${}^1E_g$  y  ${}^1E'_g$ , y de las relaciones  $c_I/c_N$  y  $c'_I/c'_N$  fijan unívocamente los cinco parámetros del Hamiltoniano efectivo de Bloch.

Definamos el solapamiento entre las proyecciones de los dos estados singlete de simetría  $g$  como:

$$s = \langle \hat{P}_S^4 \Psi_g | \hat{P}_S^4 \Psi'_g \rangle = -c_N c'_N + c_I c'_I \quad [4.88]$$

La matriz de solapamiento toma la siguiente forma:

$$S = \begin{pmatrix} 1 & s \\ s & 1 \end{pmatrix} \quad [4.89]$$

Los vectores biortogonales se definen mediante:

$$|\hat{P}_S^4 \Psi_k^\dagger\rangle = S^{-1} |\hat{P}_S^4 \Psi_k\rangle \quad [4.90]$$

que para el caso de las proyecciones  $|\hat{P}_S^4 \Psi_g\rangle$  y  $|\hat{P}_S^4 \Psi'_g\rangle$  son:

$$\begin{aligned} |\hat{P}_S^4 \Psi_g^\dagger\rangle &= \frac{1}{1-s^2} (|\hat{P}_S^4 \Psi_g\rangle - s |\hat{P}_S^4 \Psi'_g\rangle) \\ |\hat{P}_S^4 \Psi'_g^\dagger\rangle &= \frac{1}{1-s^2} (-s |\hat{P}_S^4 \Psi_g\rangle + |\hat{P}_S^4 \Psi'_g\rangle) \end{aligned} \quad [4.91]$$

Usando la representación espectral del Hamiltoniano efectivo:

$$H_{ef}^{Bloch} = \sum_{i=1,4} \left| \hat{P}_S \Psi_i \right\rangle E_i \left\langle \hat{P}_S \Psi_i \right| \quad [4.92]$$

es posible extraer la expresión para los cinco parámetros efectivos  $t_{NI}^B$ ,  $t_{IN}^B$ ,  $U^B$ ,  $K_{ab}^B$  y  $K_{ab}'^B$ :

$$\begin{aligned} 2t_{NI}^B &= \frac{1}{1-s^2} \left[ {}^1E_g (c_N c_I - s c_N c'_I) + {}^1E'_g (s c'_N c_I - c'_N c'_I) \right] \\ 2t_{IN}^B &= \frac{1}{1-s^2} \left[ {}^1E_g (c_N c_I + s c'_N c'_I) - {}^1E'_g (s c_N c'_I + c'_N c_I) \right] \\ U^B &= \frac{1}{1-s^2} \left[ {}^1E_g (c_I^2 - c_N^2 - s(c'_I c_I + c_N c'_N)) + {}^1E'_g (c_I'^2 - c_N'^2 - s(c'_I c_I + c_N c'_N)) \right] \quad [4.93] \\ 2K_{ab}^B &= \frac{1}{1-s^2} \left[ {}^1E_g (c_N^2 + s c_N c'_N) + {}^1E'_g (c_N'^2 + s c'_N c_N) \right] - {}^3E_u \\ 2K_{ab}'^B &= \frac{1}{1-s^2} \left[ {}^1E_g (c_I^2 - s c_I c'_I) + {}^1E'_g (c_I'^2 - s c'_I c_I) \right] - {}^1E_u \end{aligned}$$

El intercambio efectivo  $K_{ab}'^B$  es diferente de  $K_{ab}^B$  pero, por simplicidad, su valor no se presentará ni se discutirá de aquí en adelante.

#### 4.4.2.4. Hamiltoniano efectivo de Gram–Schmidt

Consideremos ahora el procedimiento para obtener un Hamiltoniano efectivo hermitico. La ortogonalización  $S^{-1/2}$  de las proyecciones de los vectores propios sobre el espacio modelo, que nos lleva a las ecuaciones del Hamiltoniano efectivo de des Cloizeaux, afecta simétricamente a los estados básicamente neutro  $|\Psi_g\rangle$ , y básicamente iónico  $|\Psi'_g\rangle$ . Como estamos principalmente interesados en el estado singlete neutro más bajo, es preferible dejar la proyección  $|\hat{P}_S \Psi_g\rangle$  invariable y ortogonalizar la proyección del estado iónico  $|\hat{P}_S \Psi'_g\rangle$ , a  $|\hat{P}_S \Psi_g\rangle$ . Esta ortogonalización es la de Gram–Schmidt. El segundo vector propio satisface la

condición  $\langle \hat{P}_S^N \Psi_g^r | \hat{P}_S^N \Psi_g \rangle = 0$ , y por consiguiente  $c'_N = c_I$  y  $c'_I = c_N$ . De esta forma, el segundo vector propio del Hamiltoniano efectivo de Gram–Schmidt  $\hat{H}_{ef}^{GS}$ , con  ${}^1E'_g$  como valor propio, se expresa según:

$$|\hat{P}_S^N \Psi_g^r\rangle = -c_I |S_g^N\rangle + c_N |S_g^I\rangle \quad [4.94]$$

Este Hamiltoniano efectivo toma la siguiente forma:

$$\begin{bmatrix} |S_g^N\rangle \\ |S_g^I\rangle \\ |T_u\rangle \\ |S_u\rangle \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 2K_{ab}^{GS} & 2t_{ab}^{GS} & 0 & 0 \\ 2t_{ab}^{GS} & U^{GS} + 2K_{ab}^{GS} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & U^{GS} + (2K_{ab}^{GS} - 2K'_{ab}{}^{GS}) \end{bmatrix} = \hat{H}_{ef}^{GS} \quad [4.95]$$

y al ser hermítico sólo introduce cuatro parámetros. La determinación de tres energías y de la relación  $c_I/c_N$  es suficiente para determinarlos todos ellos. Debido a que en este caso el solapamiento entre  $|\hat{P}_S^N \Psi_g\rangle$  y  $|\hat{P}_S^N \Psi_g^r\rangle$  es cero, como se deduce de las ecuaciones [4.87], [4.93] y [4.94], se obtienen las siguientes relaciones:

$$\begin{aligned} 2t_{ab}^{GS} &= c_I c_N ({}^1E_g - {}^1E'_g) \\ U^{GS} &= (c_I^2 - c_N^2) ({}^1E_g - {}^1E'_g) \\ 2K_{ab}^{GS} &= c_N^2 {}^1E_g + c_I^2 {}^1E'_g - {}^3E_u \end{aligned} \quad [4.96]$$

En la práctica es mucho más conveniente escribir la proyección del estado singulete fundamental  $|\hat{P}_S^N \Psi_g\rangle$  en términos de los determinantes adaptados a la simetría,  $|g\bar{g}\rangle$  y  $|u\bar{u}\rangle$ :

$$|\hat{P}_S^N \Psi_g\rangle = \lambda |g\bar{g}\rangle - \mu |u\bar{u}\rangle \quad \lambda > \mu > 0 \quad [4.97]$$

con

$$c_N = \frac{\lambda + \mu}{\sqrt{2}} \quad \text{y} \quad c_I = \frac{\lambda - \mu}{\sqrt{2}} \quad [4.98]$$

y la ecuación [4.96] se puede escribir según:

$$\begin{aligned} 2t_{ab}^{GS} &= \frac{I}{2}(\lambda^2 - \mu^2)({}^1E_g - {}^1E'_g) \\ U^{GS} &= -2\lambda\mu({}^1E_g - {}^1E'_g) \\ 2K_{ab}^{GS} &= \lambda\mu({}^1E_g - {}^1E'_g) + \frac{I}{2}({}^1E_g + {}^1E'_g) - {}^3E_u \end{aligned} \quad [4.99]$$

#### 4.4.2.5. Hamiltoniano efectivo intermediario

Los Hamiltonianos intermediarios<sup>63</sup>, construidos sobre un espacio modelo  $n$ -dimensional se diseñan para reproducir solamente  $m$  ( $m < n$ ) valores propios exactos y las proyecciones de los  $m$  vectores propios sobre el espacio modelo:

$$\hat{H}^{int} |\hat{P}_S \Psi_k\rangle = E_k |\hat{P}_S \Psi_k\rangle, \quad k = 1, m < n \quad [4.100]$$

Esto impone sólo  $m(m-1)$  condiciones y hay una flexibilidad intrínseca en la definición de  $\hat{H}^{int}$ . Cuando únicamente se necesitan  $k$  estados, es posible imponer:

$$\hat{H}^{int} = \hat{P}_S \hat{H} \hat{P}_S + \hat{P}_S \hat{\Delta}^k \hat{P}_S \quad [4.101]$$

donde  $\hat{\Delta}^k$  es un operador diagonal específico para el estado considerado. Para un determinante particular del espacio modelo  $|I\rangle$  las ecuaciones propias del Hamiltoniano exacto nos dan:

$$(H_{II} - E_k) c_I^k + \sum_{L \neq I \in \mathbb{S}} H_{IL} c_L^k + \sum_{\alpha \notin \mathbb{S}} H_{I\alpha} c_\alpha^k = 0 \quad [4.102]$$

donde

$$|\Psi_k\rangle = \sum_{L \in \mathbb{S}} c_L^k |L\rangle + \sum_{\alpha \notin \mathbb{S}} c_\alpha^k |\alpha\rangle \quad [4.103]$$

y

$$H_{IL} = \langle I | \hat{H} | L \rangle \quad \text{y} \quad H_{I\alpha} = \langle I | \hat{H} | \alpha \rangle \quad [4.104]$$

El *shift* de energía específica para el estado  $k$  en el elemento diagonal de matriz puede definirse para cada determinante del espacio modelo:

$$\Delta_{II}^k = \left( \sum_{\alpha \notin \mathbb{S}} H_{I\alpha} c_\alpha^k \right) (c_I^k)^{-1} \quad [4.105]$$

que a partir de las ecuaciones [4.100] y [4.101] nos da:

$$\hat{P}_\mathbb{S} (\hat{H} + \hat{\Delta}^k) \hat{P}_\mathbb{S} |\hat{P}_\mathbb{S} \Psi_k\rangle = E_k |\hat{P}_\mathbb{S} \Psi_k\rangle \quad [4.106]$$

Esta estrategia puede aplicarse a nuestros dos sistemas. Tomando la energía del estado triplete como referencia,  ${}^3E_u$ , pediremos al Hamiltoniano efectivo intermediario que reproduzca la energía del estado singulete mayoritariamente neutro  $|\Psi_g\rangle$ :

$${}^1E_g - {}^3E_u = 2K_{ab}^{Int} + \frac{U^{Int} - \sqrt{(U^{Int})^2 + 16t_{ab}^2}}{2} \quad [4.107]$$

y su correspondiente relación  $c_I/c_N$  entre los estados puros iónico y neutro. En esta simetría el espacio modelo es bidimensional, construido con  $|S_g^N\rangle$  y  $|S_g^I\rangle$ . En esta base el Hamiltoniano efectivo intermediario se expresa según:

$$\begin{vmatrix} |S_g^N\rangle & 2K_{ab}^{Int} & 2t_{ab} \\ |S_g^I\rangle & 2t_{ab} & U^{Int} + 2K_{ab}^{Int} \end{vmatrix} \quad [4.108]$$

Al tener tres parámetros pero sólo dos ecuaciones, habrá que fijar arbitrariamente uno de ellos. En lo que sigue se forzará  $t_{ab}^{ef}$  a conservar el valor no efectivo CASCI. Resolviendo las ecuaciones seculares, la relación  $c_I / c_N$  puede escribirse según:

$$\frac{c_I}{c_N} = \frac{U^{Int} - \sqrt{(U^{Int})^2 + 16t_{ab}^2}}{4t_{ab}} \quad [4.109]$$

Los parámetros efectivos cumplen las siguientes relaciones:

$$\begin{aligned} 2K_{ab}^{Int} &= ({}^1E_g - {}^3E_u) - 2t_{ab} \frac{c_I}{c_N} \\ U^{Int} &= 2t_{ab} \frac{c_I^2 - c_N^2}{c_I c_N} \end{aligned} \quad [4.110]$$

En términos de los coeficientes de los determinantes adaptados a la simetría,  $\lambda$  y  $\mu$ , estos parámetros efectivos pueden expresarse según:

$$\begin{aligned} 2K_{ab}^{Int} &= ({}^1E_g - {}^3E_u) - 2t_{ab} \frac{\lambda - \mu}{\lambda + \mu} \\ U^{Int} &= -8t_{ab} \frac{\lambda\mu}{\lambda^2 - \mu^2} \end{aligned} \quad [4.111]$$

#### 4.4.2.6. Resultados numéricos

##### *Hamiltoniano efectivo de Bloch*

La Tabla 4.14 contiene los resultados para el complejo  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$  de los parámetros efectivos  $2K_{ab}^B$ ,  $2t_{NI}^B$ ,  $2t_{IN}^B$  y  $U^B$  usando el Hamiltoniano efectivo de Bloch ( $B$ ) y la función de onda DDCI tanto con orbitales ROHF como con orbitales naturales. Los resultados a nivel CASCI se presentan para su comparación.

**Tabla 4.14** Constante de acoplamiento magnético,  $J$ , a nivel CASCI y DDCI, relación  $c_I/c_N$  en el estado fundamental y parámetros efectivos,  $2K_{ab}$ ,  $2t_{ab}$  y  $U$  para el complejo  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$  con el Hamiltoniano de Bloch ( $B$ ). Todos los resultados están en  $\text{cm}^{-1}$ , excepto  $U$  que está en eV. ROHF y Natural representan el tipo de orbitales utilizados.

$OMs$	$Nivel$	$J^a$	$c_I/c_N$	$H_{ef}$	$2K_{ab}$	$2t_{ab}$	$U$
ROHF	CASCI	11	0.009		27	-1756	23.6
	DDCI	-22	0.042	$B$	142	$2t_{IN}$ -1702 $2t_{NI}$ -3946	5.1
Natural	CASCI	78	0.024		162	-3528	18.3
	DDCI	-15	0.056	$B$	166	$2t_{IN}$ -2288 $2t_{NI}$ -3250	5.1

a)  $J_{exp}$ : 0,  $-40 \text{ cm}^{-1}$ , de la referencia [29].

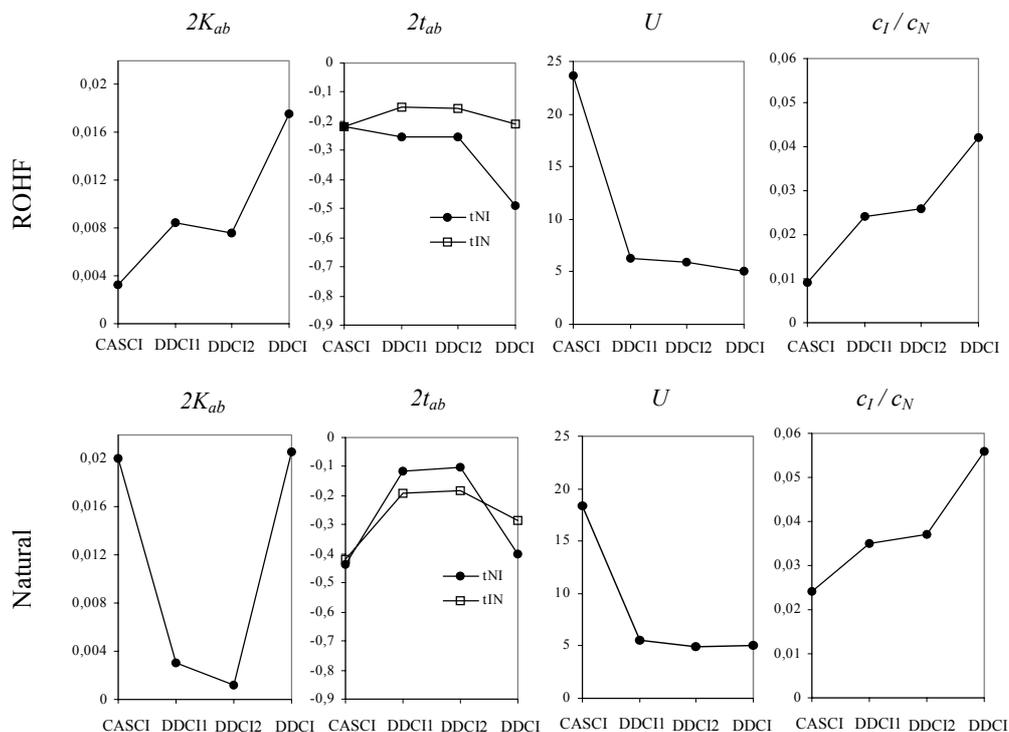
La Figura 4.9 muestra los mismos parámetros y la relación  $c_I/c_N$  obtenidos para este sistema utilizando las funciones de onda CASCI, DDCI1, DDCI2 y DDCI.

En los resultados obtenidos utilizando orbitales ROHF (véase Figura 4.9 arriba) se pueden ver algunos puntos relevantes:

- el valor CASCI de  $K_{ab}^B$  es pequeño y sufre importantes cambios en función de la correlación incluida en la función de onda;
- la no hermiticidad es importante:  $\frac{t_{NI}^B - t_{IN}^B}{t_{NI}^B + t_{IN}^B} \approx 20\% - 40\%$  y  $|t_{IN}^B| < |t_{NI}^B|$  en todos los niveles *post* CASCI tal y como se explica en el Apéndice 1. La Figura 4.9 (arriba) muestra que  $|t_{IN}^B|$  empieza a decrecer debido a los efectos de tercer orden relacionados con las excitaciones 1h+1p (DDCI1) (véase Apéndice 1). Y

como se mostró en la apartado 4.3.2.4 las excitaciones 2h+1p que sólo aparecen a nivel DDCI, aumentan el valor de  $|t_{IN}^B|$ , volviéndolo cercano al valor CASCI;

- el efecto dominante es la disminución drástica de  $U^B$ . Como se puede ver en la Figura 4.9 (arriba),  $U^B$  se reduce a un 30% del valor CASCI por el efecto de la polarización dinámica (1h+1p, DDCI1), manteniéndose prácticamente constante para el resto de espacios de IC.



**Figura 4.9** Parámetros efectivos  $2K_{ab}$ ,  $2t_{ab}$  y  $U$  utilizando el Hamiltoniano efectivo de Bloch y la relación  $c_I/c_N$  del estado fundamental del complejo  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$  a diferentes niveles de correlación. Arriba resultados con orbitales ROHF y abajo con orbitales naturales. Todos los resultados están en eV.

La Tabla 4.14 y la Figura 4.9 (abajo) muestran que los orbitales naturales cambian significativamente los valores a nivel CASCI, siendo  $K_{ab}^B$  y  $|t_{ab}^B|$  mayores y  $U^B$

menor comparando al mismo nivel con orbitales ROHF. Esta tendencia es debida a unas colas de deslocalización mayores, tal y como se vio en el apartado 4.2.5, pero las tendencias son similares y los valores efectivos a nivel DDCI de la Tabla 4.14 son parecidos a los obtenidos con orbitales ROHF (mismo valor de  $U^B$ , y aproximadamente el mismo valor del producto  $t_{NI}^B \cdot t_{IN}^B$ ). Los resultados obtenidos utilizando orbitales naturales con un nivel de correlación inferior al nivel DDCI (véase Figura 4.9 abajo), presentan una tendencia similar a los obtenidos con orbitales ROHF.

#### Hamiltoniano efectivo de Gram–Schmidt

Para evitar el incómodo problema de la no hermiticidad, se han realizado los cálculos de los parámetros efectivos para los sistemas modelo  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$  (Tabla 4.15 y Figura 4.10) y  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  (Tabla 4.16 y Figura 4.11) con el Hamiltoniano efectivo de Gram–Schmidt ( $G-S$ ). Como la Tabla 4.14, las tablas 4.15 y 4.16 contienen únicamente los valores finales a nivel DDCI mientras que como en la Figura 4.9, las figuras 4.10 y 4.11 contienen los valores a todos los demás niveles de correlación inferiores a DDCI.

**Tabla 4.15** Constante de acoplamiento magnético,  $J$ , a nivel CASCI y DDCI, relación  $c_I/c_N$  del estado fundamental y parámetros efectivos,  $2K_{ab}$ ,  $2t_{ab}$  y  $U$  para el complejo  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ , utilizando los Hamiltonianos efectivos de Gram–Schmidt ( $G-S$ ) e intermedio ( $Int$ ). Todos los resultados están en  $\text{cm}^{-1}$ , excepto  $U$  que está en eV. ROHF y Natural representan el tipo de orbitales utilizados.

<i>OMs</i>	<i>Nivel</i>	$J^a$	$c_I/c_N$	$H_{ef}$	$2K_{ab}$	$2t_{ab}$	$U$
ROHF	CASCI	11	0.009		27	-1756	23.61
	DDCI			$G-S$	49	-1706	5.07
		-22	0.042	$Int$	52	-1756	5.22
Natural	CASCI	78	0.024		162	-3528	18.32
	DDCI			$G-S$	113	-2290	5.07
		-15	0.056	$Int$	182	-3528	7.81

a)  $J_{exp}$ : 0,  $-40 \text{ cm}^{-1}$ , de la referencia [29].

**Tabla 4.16** Constante de acoplamiento magnético,  $J$ , a nivel CASCI y DDCI, relación  $c_I/c_N$  del estado fundamental y parámetros efectivos,  $2K_{ab}$ ,  $2t_{ab}$  y  $U$ , para el complejo  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_6]^{2-}$  utilizando los Hamiltonianos efectivos de Gram-Schmidt ( $G-S$ ) e intermediario ( $Int$ ). Todos los resultados están en  $\text{cm}^{-1}$ , excepto  $U$  que está en eV. ROHF y Natural representan el tipo de orbitales utilizados.

<i>OMs</i>	<i>Nivel</i>	$J^a$	$c_I/c_N$	$H_{ef}$	$2K_{ab}$	$2t_{ab}$	$U$
ROHF	CASCI	-82	0.021		12	-4436	25.77
	DDCI	-802	0.095	<i>Int</i>	-380	-4436	5.73
Natural	CASCI	-253	0.080		162	-12100	18.32
	DDCI	-1103	0.159	$G-S$	-147	-6014	4.57
				<i>Int</i>	837	-12100	9.27

a)  $J_{\text{exp}}: < -800 \text{ cm}^{-1}$ , de la referencia [30].

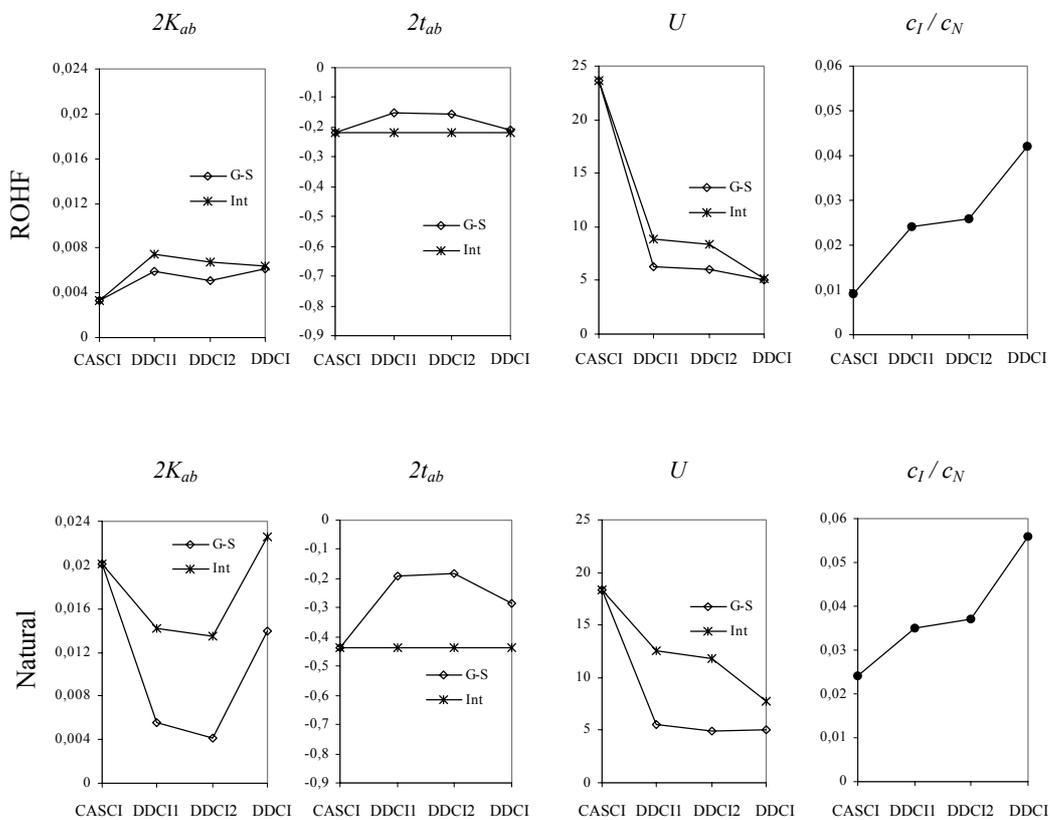
Los resultados expuestos permiten obtener una serie de conclusiones:

- el intercambio efectivo  $K_{ab}^{GS}$  puede ser negativo. Este cambio de signo puede relacionarse con el signo de la polarización de espín, antiferromagnética para el sistema  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  (véase Tabla 4.8), pero el cambio en  $K_{ab}^{GS}$  al incluir los determinantes responsables de la polarización de espín es mayor que su contribución total a  $J$ . Por lo tanto la polarización de espín es sólo una parte de los efectos que contribuyen a  $K_{ab}$ ;
- cuando se utilizan orbitales ROHF (parte de arriba de las figuras 4.10 y 4.11), el valor  $|t_{ab}^{GS}|$  decrece bajo el efecto de los determinantes 1h+1p (compárese CASCI

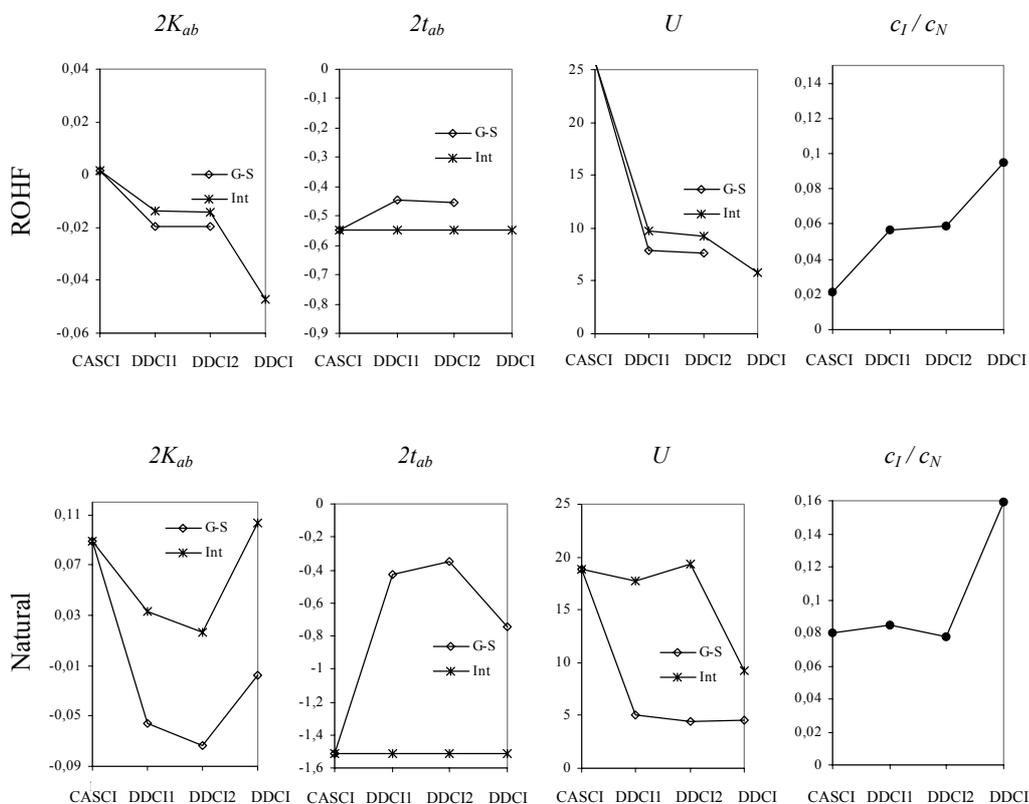
y DDCI1 en las figuras) y vuelve a acercarse al valor original CASCI a nivel DDCI debido al efecto de los determinantes  $2h+1p$  y  $1h+2p$ . Utilizando orbitales naturales (parte de abajo de las figuras 4.10 y 4.11) el valor de  $|t_{ab}^{GS}|$  a nivel CASCI es mucho mayor. Se reduce otra vez por el efecto de los  $1h+1p$  y vuelve a aumentar ligeramente por el efecto de los  $2h+1p$  y  $1h+2p$ ;

- con ambos conjuntos de orbitales, el principal efecto es la disminución espectacular de  $U^{GS}$  cuando se pasa de CASCI a DDCI1 debida al efecto de las excitaciones  $1h+1p$  (repolarización dinámica de las formas iónicas VB). El valor se mantiene prácticamente constante a todos los niveles de correlación posteriores.

Los resultados para el compuesto con doble puente aziduro deben considerarse con cautela, debido a que la identificación del estado de valencia esencialmente iónico  $|\Psi'_g\rangle$  fue difícil y ambigua. Por ejemplo, a nivel DDCI2 y utilizando orbitales naturales, las raíces 14 y 24 de la correspondiente simetría tienen prácticamente el mismo peso sobre las configuraciones  $|S_g^I\rangle$  y  $|S_g^N\rangle$ . A nivel DDCI, utilizando orbitales ROHF, su identificación fue totalmente imposible. Esto es debido a que existe un gran número de estados de transferencia de carga del ligando al metal o del metal al ligando que tienen una energía menor que el estado iónico de valencia, y puede ocurrir que se produzca una fuerte mezcla de los estados de transferencia de carga con el estado iónico, que provoca una difícil asignación de éste. Lo mismo ocurre para el estado iónico de valencia de simetría  $u$ ,  $|\Psi_u\rangle$ . Este punto ilustra el límite conceptual de los Hamiltonianos efectivos cuando el espacio modelo genera un amplio espectro. La aparición de estos estados intrusos no sólo implica el carácter divergente de la QDPT sino también la imposibilidad o arbitrariedad de la asignación del espacio diana. Los resultados anteriores nos llevan a pensar en la utilización de Hamiltonianos efectivos menos ambiguos que sólo utilicen los estados neutros de valencia más bajos. Es por esta razón que se ha utilizado también la teoría de los Hamiltonianos efectivos intermediarios.



**Figura 4.10** Parámetros efectivos  $2K_{ab}$ ,  $2t_{ab}$  y  $U$  utilizando los Hamiltonianos efectivos de Gram-Schmidt ( $G-S$ ) e intermediario ( $Int$ ) y relación  $c_I/c_N$  del estado fundamental del complejo  $[Cu_2Cl_6]^{2-}$ , con funciones de onda a diferentes niveles de correlación. Se han utilizado dos conjuntos de orbitales moleculares, los ROHF (arriba) y los naturales (abajo). Todos los resultados están en eV.



**Figura 4.11** Parámetros efectivos  $2K_{ab}$ ,  $2t_{ab}$  y  $U$  utilizando los Hamiltonianos efectivos de Gram-Schmidt ( $G-S$ ) e intermediario ( $Int$ ) y relación  $c_I/c_N$  del estado fundamental del complejo  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ , con funciones de onda a diferentes niveles de correlación. Se han utilizado dos conjuntos de orbitales moleculares, los ROHF (arriba) y los naturales (abajo). Todos los resultados están en eV.

#### Hamiltoniano intermediario

Los resultados a nivel DDCI utilizando el Hamiltoniano intermediario se muestran en las tablas 4.15 y 4.16 ( $Int$ ) para los sistemas con doble puente cloruro y doble puente aziduro, respectivamente. El resto de resultados a diferentes niveles de correlación se

muestran en las figuras 4.10 y 4.11, respectivamente. Comentemos primero los resultados con orbitales ROHF:

- el intercambio efectivo  $K_{ab}^{Int}$  puede ser significativamente diferente de su valor CASCI en función de la correlación incluida, y su signo puede ser negativo, como ocurre en el compuesto con doble puente aziduro;
- la autorepulsión  $U^{Int}$  se reduce, otra vez, considerablemente respecto al valor CASCI debido al efecto de los determinantes 1h+1p, pero ahora el efecto antiferromagnético de los determinantes 2h+1p y 1h+2p resulta en una reducción adicional de  $U^{Int}$  debido a que  $t_{ab}$  se mantiene fijada a nivel CASCI;
- los valores finales a nivel DDCI de  $U^{Int}$  (entre 5–10 eV) están cualitativamente en concordancia con los valores de  $U^{GS}$  que se discutieron en el apartado anterior.

Pasando de orbitales ROHF a naturales, el valor de  $t_{ab}$  a nivel CASCI es mucho mayor (la relación  $t_{ab}^{ROHF} / t_{ab}^{Natural}$  varía entre 2 para el complejo con doble puente cloruro y 2.75 para el complejo con doble puente aziduro) debido a la mayor deslocalización de los orbitales naturales. El cambio en la relación  $c_I / c_N$  bajo el efecto de la correlación dinámica (CASCI *versus* DDCI) es mucho menor con orbitales naturales que con los ROHF y también es consistente con la mayor deslocalización de los primeros. Debido a que  $c_I / c_N \sim 2 |t_{ab} / U|$  la variación de  $U^{Int}$  con la correlación dinámica es significativamente menor cuando se utilizan orbitales naturales. Otra consecuencia de la deslocalización de los orbitales naturales es el mayor valor de  $K_{ab}^{Int}$  a nivel CASCI que se mantiene grande a nivel DDCI.

#### 4.4.2.7. Comparación entre los diferentes Hamiltonianos efectivos

De los tres tipos de Hamiltonianos efectivos utilizados, el que contiene más información es el Hamiltoniano de Bloch, que necesita tres diferencias de energía y dos vectores propios, pero tiene la desventaja de no ser hermítico. Sacrificando la información sobre el singulete iónico de simetría  $u$  se puede trabajar con el Hamiltoniano de Gram–Schmidt que es hermítico. Y perdiendo toda información sobre los estados iónicos, utilizando solamente los estados singulete y triplete y sus vectores propios, el problema se reduce al Hamiltoniano intermediario.

Los valores del intercambio directo efectivo  $K_{ab}$  dependen fuertemente de la forma de trabajo escogida y de los orbitales moleculares utilizados.

El uso del Hamiltoniano de Bloch no es recomendable en vista de la drástica no hermiticidad, reflejada en los valores de  $t_{NI}^B$  y  $t_{IN}^B$  (véase Tabla 4.14). Las integrales de salto que se obtienen con el Hamiltoniano de Gram–Schmidt utilizando orbitales ROHF son un poco similares a las que se obtienen a nivel CASCI. Esta observación reforzaría el uso del Hamiltoniano intermediario que mantiene fija la integral de salto obtenida a nivel CASCI. Los resultados con orbitales naturales son menos estables.

La característica más importante y común a todos ellos es la impresionante reducción de la integral efectiva de autorepulsión  $U$ .

El cambio en la relación  $c_I / c_N$  bajo el efecto de la correlación dinámica (valores CASCI vs DDCI) es menor con orbitales naturales que con orbitales ROHF y también es consistente con la mayor deslocalización de los orbitales naturales.

Desde un punto de vista práctico, parece ser más recomendable la utilización del Hamiltoniano intermediario porque no requiere la ambigua identificación de los estados iónicos de valencia en el espectro de IC.

#### 4.4.3. PARÁMETROS EFECTIVOS A PARTIR DE CÁLCULOS DFT

##### 4.4.3.1. Extracción de los parámetros efectivos

Existen en la bibliografía<sup>5-7</sup> algunos intentos para establecer una conexión entre los cálculos DFT y los parámetros,  $K_{ab}$ ,  $t_{ab}$  y  $U$ , o  $K_{ab}$ ,  $(\epsilon_g - \epsilon_u)$  y  $(J_{aa} - J_{ab})$  (ecuaciones [2.40] y [2.54] del capítulo 2), pero aparecen algunas inconsistencias en los procedimientos propuestos (los parámetros  $K_{ab}$ ,  $t_{ab}$  y  $U$  extraídos no son consistentes con el valor de  $J$  calculado<sup>7</sup>), que se puede relacionar con la dificultad de definir apropiadamente los orbitales moleculares monoocupados (SOMOs) en los cálculos no restringidos. Este apartado propone una extracción alternativa, que usa la definición cuidadosa de los SOMOs propuesta en el apartado 4.2.4. El procedimiento requiere el cálculo variacional de tres estados:

- i) el triplete no restringido  $|T_{UHF}^+\rangle = |gu\rangle$ ;
- ii) la solución *Broken Symmetry* no restringida  $|S^{BS}\rangle = |a^{BS}\bar{b}^{BS}\rangle$ ;
- iii) el singulete de capa cerrada  $|S_{g\bar{g}}\rangle = |g\bar{g}\rangle$ .

A partir del primer cálculo y de la definición apropiada de los  $\alpha$ -SOMOs, es posible extraer un valor de  $t_{ab}$ :

$$2t_{ab}^{DFT} = \varepsilon_g^{SOMO} - \varepsilon_u^{SOMO} \quad [4.112]$$

donde  $\varepsilon_g^{SOMO}, \varepsilon_u^{SOMO}$  son las energías de los orbitales  $g$  y  $u$  respectivamente. La energía del estado triplete,  $|T_{UHF}^+\rangle = |gu\rangle = |ab\rangle$ , se puede escribir según:

$$E_{T_{UHF}^+} = \langle ab | \hat{H} | ab \rangle = \langle a\bar{b} | \hat{H} | a\bar{b} \rangle - K_{ab}^{DFT} \quad [4.113]$$

y la energía del singulete de capa cerrada se puede expresar fácilmente según:

$$|g\bar{g}\rangle = \frac{1}{2}(|a\bar{b}\rangle + |b\bar{a}\rangle + |a\bar{a}\rangle + |b\bar{b}\rangle) \quad [4.114]$$

$$E_{S_{g\bar{g}}} = \frac{1}{2}(\langle a\bar{b} | \hat{H} | a\bar{b} \rangle + \langle a\bar{a} | \hat{H} | a\bar{a} \rangle) + K_{ab}^{DFT} + 2t_{ab}^{DFT} \quad [4.115]$$

A partir de la ecuación [4.85] y considerando  $K'_{ab} = K_{ab}$ , resulta  $\langle a\bar{a} | \hat{H} | a\bar{a} \rangle = \langle a\bar{b} | \hat{H} | a\bar{b} \rangle + U$ , y por consiguiente:

$$E_{S_{g\bar{g}}} = \langle a\bar{b} | \hat{H} | a\bar{b} \rangle + \frac{U^{DFT}}{2} + K_{ab}^{DFT} + 2t_{ab}^{DFT} \quad [4.116]$$

La solución *Broken Symmetry* nos lleva a la definición de dos orbitales no ortogonales  $a^{BS}$  y  $b^{BS}$ . Cuando  $|t_{ab}^{DFT} / U^{DFT}| \ll 1$ , estos dos orbitales pueden expresarse perturbativamente como:

$$a^{BS} = a - \frac{t_{ab}^{DFT}}{U^{DFT}} b \quad b^{BS} = b - \frac{t_{ab}^{DFT}}{U^{DFT}} a \quad [4.117]$$

El determinante *Broken Symmetry* puede desarrollarse de la siguiente forma:

$$S_{BS} = \langle a^{BS} \bar{b}^{BS} \rangle = \langle a\bar{b} \rangle - \frac{t_{ab}^{DFT}}{U^{DFT}} (\langle a\bar{a} \rangle + \langle b\bar{b} \rangle) + \left( \frac{t_{ab}^{DFT}}{U^{DFT}} \right)^2 \langle b\bar{a} \rangle \quad [4.118]$$

y su energía puede compararse a la expresión a bajo orden a condición de que  $|t_{ab}^{DFT}/U^{DFT}|$  sea suficientemente pequeño y, por consiguiente,  $\langle a^{BS} | b^{BS} \rangle \cong -2t_{ab}^{DFT}/U^{DFT}$ :

$$E_{S_{BS}} = \langle a\bar{b} | \hat{H} | a\bar{b} \rangle - \frac{2(t_{ab}^{DFT})^2}{U^{DFT}} \quad [4.119]$$

La ecuación [4.112] nos da la integral de salto y a partir de las ecuaciones [4.113], [4.116] y [4.119] se pueden extraer los parámetros efectivos  $K_{ab}^{DFT}$  y  $U^{DFT}$ :

$$E_{S_{\bar{g}\bar{g}}} - E_{T_{UHF}^+} = 2t_{ab}^{DFT} + \frac{1}{2}U^{DFT} + 2K_{ab}^{DFT} \quad [4.120]$$

$$E_{S_{BS}} - E_{T_{UHF}^+} = -\frac{2(t_{ab}^{DFT})^2}{U^{DFT}} + K_{ab}^{DFT} \quad [4.121]$$

La ecuación [4.121] es consistente con la recomendación<sup>10,56</sup> de evaluar la constante de acoplamiento,  $J$ , en la aproximación DFT como  $J = 2(E_{S_{BS}} - E_{T_{UHF}^+})$ .

#### 4.4.3.2. Resultados numéricos

Debido a que el solapamiento entre los orbitales magnéticos en los sistemas estudiados es pequeño, se puede usar el caso límite de fuerte ortogonalidad, pudiéndose calcular  $J$  mediante la aproximación de la ecuación [2.63] del capítulo 2. En los cálculos DFT se ha utilizado el funcional B3LYP<sup>39</sup>.

Como se demostró gráficamente y numéricamente en el apartado 4.2.5, los orbitales magnéticos DFT están mucho más deslocalizados que los orbitales ROHF y significativamente más deslocalizados que los orbitales naturales. Si fueran utilizados con el Hamiltoniano exacto, de acuerdo con la tendencia observada cuando se pasa de los orbitales ROHF a los naturales, se deberían encontrar incrementos grandes de  $|t_{ab}|$  y  $K_{ab}$ , y una disminución de  $U$ . Los resultados se presentan en la Tabla 4.17, para ambos sistemas modelo, junto con los valores de  $J$  calculados a este nivel.

**Tabla 4.17** Constante de acoplamiento magnético,  $J$ , relación  $c_I / c_N$  y parámetros efectivos ( $2K_{ab}$ ,  $2t_{ab}$  y  $U$ ) para los sistemas  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$  y  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  a nivel DFT usando el funcional B3LYP. Todos los valores están en  $\text{cm}^{-1}$  excepto  $U$  que está en eV.

Compuesto	$J$	$c_I / c_N$	$2K_{ab}$	$2t_{ab}$	$U$
$[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$	-99 <sup>a)</sup>	0.122	161	-2124	2.2
$[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	-3026 <sup>b)</sup>	0.341	-144	-8964	3.3

a)  $J_{exp}$ : 0, -40  $\text{cm}^{-1}$ , de la referencia [29].

b)  $J_{exp}$ : < -800  $\text{cm}^{-1}$ , de la referencia [30].

A partir de estos resultados se puede ver que:

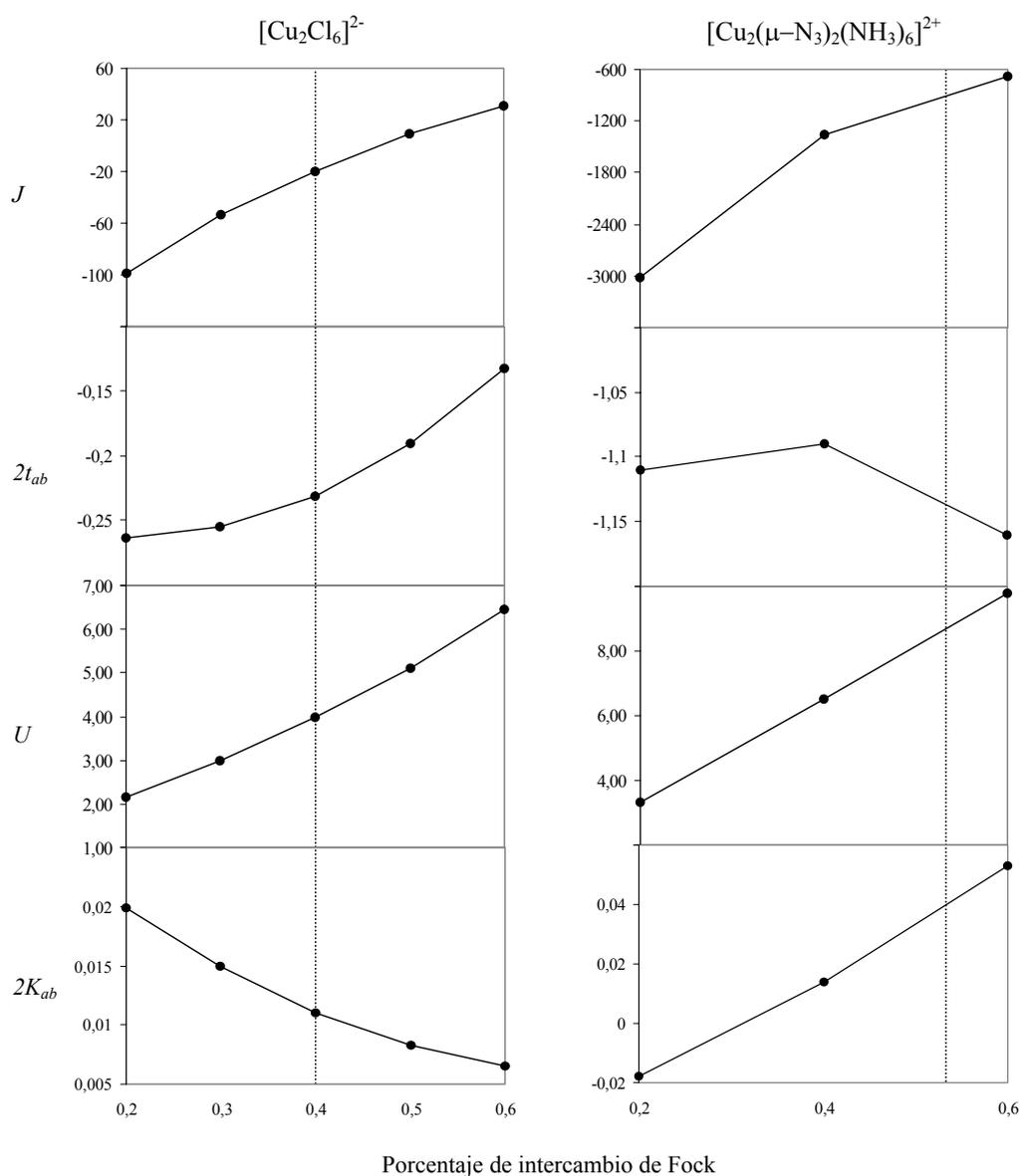
- el valor de  $K_{ab}^{DFT}$  es consistente con los valores obtenidos a nivel DDCI usando el Hamiltoniano efectivo  $G-S$  y su signo puede ser negativo como se puede ver para el compuesto con doble puente aziduro;
- el valor de  $|t_{ab}^{DFT}|$  es menor que el valor a nivel CASCI con orbitales naturales (tablas 4.15 y 4.16), a pesar de la mayor deslocalización de los orbitales DFT. De

hecho ya se había encontrado una cierta infravaloración de las integrales de salto en los cálculos DFT con respecto a los cálculos *ab initio* en compuestos de valencia mixta<sup>68,69</sup>;

- el valor de la autorepulsión efectiva  $U^{DFT}$  es excesivamente bajo, del orden de la mitad de los valores obtenidos con los Hamiltonianos efectivos *ab initio* y muy especialmente para el sistema con doble puente cloruro.

Como resultado de las anteriores conclusiones, la relación  $|2t_{ab}^{DFT}/U^{DFT}|$  y, por tanto, la relación  $c_I/c_N$ , son demasiado grandes. La teoría DFT exagera la componente iónica en la función de onda, es decir, la fluctuación o la deslocalización entre los centros metálicos en el estado singulete. Como se ha discutido anteriormente en el apartado 4.2.5 este efecto se debe esencialmente al potencial de intercambio. Incrementando el porcentaje del intercambio de Fock sin cambiar la parte de correlación original B3LYP se puede ver en la Figura 4.12, para los dos modelos estudiados, que los valores de  $|t_{ab}^{DFT}|$  y  $K_{ab}^{DFT}$  se reducen ligeramente pero  $U^{DFT}$  se incrementa drásticamente y en consecuencia la relación  $c_I/c_N$  se reduce.

Para el caso del complejo  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ , el porcentaje de intercambio de Fock que reproduce el valor de  $J$  a nivel DDCI usando orbitales ROHF proporciona un valor de  $|2t_{ab}^{DFT}|$  ligeramente superior al obtenido con los Hamiltonianos efectivos *ab initio* ( $2t_{ab}^{DFT} = -1868 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2t_{ab}^{GS} = -1706 \text{ cm}^{-1}$ ) y un valor de  $U^{DFT}$  que es un eV inferior al valor  $U^{GS}$  ( $U^{DFT} = 3.97 \text{ eV}$ ,  $U^{GS} = 5.07 \text{ eV}$ ). Por último, para el caso del complejo  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ , la comparación no ha sido posible ya que no se pudieron extraer los parámetros efectivos a nivel DDCI con orbitales ROHF debido a la imposibilidad de asignar el estado singulete iónico.



**Figura 4.12** Efecto del porcentaje de intercambio de Fock utilizado sobre el acoplamiento magnético  $J$  y sobre los parámetros efectivos  $2K_{ab}$ ,  $2t_{ab}$  y  $U$  para los sistemas modelo  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$  y  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ . Todos los valores están en eV, excepto  $J$  que está en  $\text{cm}^{-1}$ . La línea punteada vertical corresponde al porcentaje de intercambio de Fock que proporciona el valor DDCI con orbitales ROHF.

En este capítulo hemos analizado el papel de la correlación dinámica en los orbitales magnéticos y en los parámetros que dan cuenta de la interacción magnética. Los modelos cualitativos, que intentan interpretar el signo y la magnitud de la constante de acoplamiento magnético,  $J$ , se basan en espacios muy restringidos, que incluyen solamente los electrones desapareados y los llamados orbitales magnéticos. Este capítulo considera de una forma más cuantitativa las definiciones de los orbitales magnéticos *ab initio* y DFT. Comparando los orbitales Hartree–Fock, los orbitales naturales y los orbitales DFT, se muestra que estos últimos no pueden ser identificados con los ocupados más altos de una descripción UHF con  $M_s = 1$  del triplete y que es necesario un procedimiento de proyección para su definición.

En todas las aproximaciones que se han utilizado, la deslocalización entre el metal y los ligandos es importante para la física del acoplamiento magnético. La magnitud de  $J$  depende crucialmente de su extensión. No obstante, la importancia de la deslocalización es muy diferente según la aproximación de cálculo requerida. Tomando los orbitales naturales como referencia se deduce que:

- los orbitales magnéticos HF están muy localizados sobre los átomos metálicos;
- los orbitales magnéticos DFT, incluso cuando se definen correctamente, están excesivamente deslocalizados hacia los ligandos. Este exceso de deslocalización, responsable de la sobrestimación de  $J$  en la aproximación DFT, se debe al potencial de intercambio.

En trabajos recientes se había mostrado la posibilidad de obtener valores precisos para la constante de acoplamiento magnético a partir de cálculos *ab initio* utilizando el método DDCI. No obstante el resultado consistía únicamente en el valor de  $J$  o en su tendencia en función de variaciones geométricas, y no incluía el análisis de los factores físicos que intervienen. Mientras la teoría de perturbaciones proporciona una forma natural de hacer este análisis (y de hecho hemos utilizado esta teoría para llevarlo a cabo), no es cuantitativamente viable, ya que su convergencia es demasiado lenta (por ejemplo con la polarización dinámica de las formas iónicas). En este capítulo se ha combinado la localización de los orbitales magnéticos en orbitales magnéticos adaptados a la simetría centrados en los átomos y particiones del espacio

de interacción de configuraciones para conseguir la información deseada. Las conclusiones más relevantes se pueden resumir en los puntos siguientes:

- la física no se puede simplificar al espacio de valencia, con el simple balance de los intercambios directo ( $K_{ab}$ ) y cinético ( $-4t_{ab}^2/U$ ), ya que la acción del Hamiltoniano exacto sobre este espacio restringido proporciona valores de  $J$  que son un orden de magnitud inferiores a los experimentales e incluso, en algunos casos, de signo incorrecto;
- la naturaleza de la polarización de espín (ferromagnética o antiferromagnética) es dependiente del sistema;
- el mayor efecto fuera del espacio CAS proporcionado por la lista DDCI2 proviene de los determinantes externos 1h+1p e incorpora correcciones de cuarto orden (o superior). Ésta consiste en la repolarización de las formas iónicas. Los procesos que involucran dos huecos inactivos o dos partículas inactivas tienen un efecto mucho menor;
- ampliando el espacio DDCI2, insuficiente para conseguir un resultado satisfactorio comparado con el experimento, se deben incluir las excitaciones 2h+1p y 1h+2p. Su efecto es importante y, dependiendo del tipo de orbitales utilizados, puede ser interpretada por la polarización dinámica de los estados de transferencia de carga (como se sugirió en su momento a partir de argumentos basados en el modelo de dos bandas). Pero con orbitales ROHF no es correcta esta interpretación y es más adecuado asignar el peso de esta contribución al acoplamiento dinámico de los dipolos de transición ligando – metal con los dipolos de transición de los electrones vecinos, lo que conduce a un incremento de la integral de salto de origen dispersivo.

A partir de aquí, parece que la conclusión es que es imposible proyectar toda la información física del acoplamiento en el esquema simple de valencia como lo han hecho todos los modelos cualitativos. La última parte de este capítulo demuestra que es posible extraer Hamiltonianos efectivos de valencia a partir de cálculos de IC, donde  $K_{ab}$ ,  $t_{ab}$  y  $U$  se revisan por el efecto de los determinantes externos al espacio de valencia. Aunque los valores de los parámetros efectivos dependen de la definición del Hamiltoniano efectivo utilizado, se puede concluir que:

- la integral de intercambio efectiva  $K_{ab}$  se ve afectada por la correlación dinámica y puede cambiar de signo;
- la autorepulsión  $U$  se reduce drásticamente respecto al valor CASCI. Esta reducción se debe esencialmente al efecto de la polarización dinámica de las formas iónicas VB que aparece a nivel DDCI1. La reducción se debe a un incremento considerable de la relación  $c_I / c_N$  en la función de onda singlete.

También es posible extraer los parámetros  $K_{ab}$ ,  $t_{ab}$  y  $U$  a partir de diferentes soluciones de las ecuaciones de Khon–Sham. Los cálculos B3LYP indican que:

- el valor de  $t_{ab}$  está en buena concordancia con los valores *ab initio*;
- la integral de intercambio,  $K_{ab}$ , puede ser negativa, probablemente debido a la polarización de espín incorporada en las soluciones UHF y *Broken Symmetry*;
- la autorepulsión  $U$  es excesivamente pequeña. Esta característica se debe al potencial de intercambio y es consistente con la sobrestimación del carácter antiferromagnético y del exceso de deslocalización en los orbitales magnéticos.

## REFERENCIAS

- 
- <sup>1</sup> a) Anderson, P. W. *Phys. Rev.* **1959**, *115*, 2; b) Anderson, P. W. en *Theory of the Magnetic Interaction: exchange in insulators and superconductors*, editado por Seitz, F., Turnbull, D., Solid State Physics, Vol. 14, p. 99, (Academic Press, New York, 1963).
  - <sup>2</sup> Hay, P. J.; Thibeault, J. C.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4884.
  - <sup>3</sup> Kramers, H. A. *Physica* **1934**, *1*, 182.
  - <sup>4</sup> Kahn, O.; Briat, B. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1976**, *72*, 268.
  - <sup>5</sup> Ruiz, E.; Alemany, P.; Alvarez, S.; Cano, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1297.
  - <sup>6</sup> Ruiz, E.; Cano, J.; Alvarez, S.; Alemany, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11122.
  - <sup>7</sup> Fabrizi de Biani, F.; Ruiz, E.; Cano, J.; Novoa, J. J.; Alvarez, S. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3221.
  - <sup>8</sup> Ferlay, S.; Mallah, T.; Ouahès, R.; Veillet, P.; Verdaguer, M. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 229.
  - <sup>9</sup> a) Martin, R. L.; Illas, F. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *79*, 1539; b) Illas, F.; Martin, R. L. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 2519.
  - <sup>10</sup> Adamo, C.; Barone, V.; Bencini, A.; Totti, F.; Ciofini, I. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1996.
  - <sup>11</sup> a) Noodleman, L.; Norman, J. G. Jr. *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 4903; b) Noodleman, L. *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 5737; c) Noodleman, L.; Davidson, E. R. *Chem. Phys.* **1986**, *109*, 131; d) Noodleman, L.; Peng, C. Y.; Case, D. A.; Mouesca, J. M. *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *144*, 199.
  - <sup>12</sup> Wang, C.; Fink, K.; Staemmler, V. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *102*, 25.
  - <sup>13</sup> a) van Oosten, A. B.; Broer, R.; Nieuwpoort, W. C. *Int. J. Quantum Chem., Symp.* **1995**, *29*, 241; b) van Oosten, A. B.; Broer, R.; Nieuwpoort, W. C. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *257*, 207.
  - <sup>14</sup> de Graaf, C.; Broer, R.; Nieuwpoort, W. C. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *271*, 372.
  - <sup>15</sup> Mödl, M.; Dolg, M.; Fulde, P.; Stoll, H. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 1836.

- 
- <sup>16</sup> a) Moreira, I. de P. R.; Illas, F. *Phys. Rev. B* **1997**, *55*, 4129; b) de Graaf, C.; Moreira, I. de P. R.; Illas, F.; Martin, R. L. *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 3457; c) Muñoz, D.; Illas, F.; Moreira, I. de P. R. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 1579.
- <sup>17</sup> Suaud, N.; Lepetit, M. B. *Phys. Rev. B*, **2000**, *62*, 402.
- <sup>18</sup> de Loth, P.; Cassoux, P.; Daudey, J. P.; Malrieu, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4007.
- <sup>19</sup> Miralles, J.; Castell, O.; Caballol, R.; Malrieu, J. P. *Chem. Phys.* **1993**, *172*, 33.
- <sup>20</sup> Miralles, J.; Daudey, J. P.; Caballol, R. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *198*, 555.
- <sup>21</sup> Castell, O.; Caballol, R.; García, V. M.; Handrick, K. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1609.
- <sup>22</sup> Castell, O. Caballol, R. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 668.
- <sup>23</sup> Cabrero, J.; Ben Amor, N.; de Graaf, C.; Illas, F.; Caballol, R. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 9983.
- <sup>24</sup> a) Calzado, C. J. Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla, España (1998); b) Calzado, C. J.; Sanz, J. F.; Malrieu, J. P.; Illas, F. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *307*, 102; c) Calzado, C. J. Sanz, J. F.; Malrieu, J. P. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 5158.
- <sup>25</sup> Moreira, I. de P. R.; Illas, F.; Calzado, C. J.; Sanz, J. F.; Malrieu, J. P.; Ben Amor, N.; Maynau, D. *Phys. Rev. B*, **1999**, *59*, R6593.
- <sup>26</sup> Calzado, C. J.; Malrieu, J. P. *Eur. Phys. Journal B* **2001**, *21*, 375.
- <sup>27</sup> Calzado, C. J.; Malrieu, J. P. *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 214520.
- <sup>28</sup> a) Durand, Ph. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1985**, *120*, 443; b) Durand, Ph.; Malrieu, J. P. en *Ab initio methods in quantum chemistry I*, editado por Lawley, K. P., p. 320. (John Wiley & Sons, 1987).
- <sup>29</sup> a) Maass, G. J.; Gerstein, B. C.; Willett, R. D. *J. Chem. Phys.* **1967**, *46*, 401; b) O'Bannon, G.; Willett, R. D. *Inorg. Chim. Acta* **1981**, *53*, L131; c) Willett, R. D. en *Magneto-Structural Correlation in exchange coupled systems*, editado por Willett, R. D.; Gatteschi, D.; Khan, O., NATO Advanced Studies Series. C, Vol. 140, p. 389, (Reidel, Dordrecht, 1985).
- <sup>30</sup> Chaudhuri, P., Oder, K.; Wieghardt, K.; Nuber, B.; Weiss, J. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2818.

- 
- <sup>31</sup> Bencini, A.; Gatteschi, D.; Zanchini, C. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 704.
- <sup>32</sup> Bencini, A.; Gatteschi, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5763.
- <sup>33</sup> Broer, R.; Maaskant, W. J. A. *Chem. Phys.* **1986**, *102*, 103.
- <sup>34</sup> Castell, O.; Miralles, J.; Caballol, R. *Chem. Phys.* **1994**, *179*, 377.
- <sup>35</sup> Kahn, O. en *Magneto-Structural Correlation in exchange coupled systems*, editado por Willett, R. D.; Gatteschi, D.; Khan, O., NATO Advanced Studies Series. C, Vol. 140, p. 57, (Reidel, Dordrecht, 1985).
- <sup>36</sup> Charlot, M. F.; Kahn, O.; Chaillet, M.; Larrieu, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2574.
- <sup>37</sup> Barandiarán, Z.; Seijo, L. *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 409.
- <sup>38</sup> Pierloot, K.; Dumez, B.; Widmark, P.-O.; Roos, B. O. *Theor. Chim. Acta* **1995**, *90*, 87.
- <sup>39</sup> Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- <sup>40</sup> Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299.
- <sup>41</sup> a) McLean, A. D.; Chandler G. S. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639; b) Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650.
- <sup>42</sup> a) Ditchfield, R.; Hehre, W. J.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 724; b) Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257.
- <sup>43</sup> MOLCAS version 4. Andersson, K.; Blomberg, M. R. A.; Fülischer, M. P.; Karlström, G.; Lindh, R.; Malmqvist, P. A.; Neogrády, P.; Olsen, J.; Roos, B. O.; Sadlej, A. J.; Schütz, M.; Seijo, L.; Serrano-Andrés, L.; Siegbahn, P. E. M.; Widmark, P. O. Universidad de Lund, Suecia, (1997).
- <sup>44</sup> Programa CASDI: Ben Amor, N.; Maynau, D. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *286*, 211.
- <sup>45</sup> a) Caballol, R.; Malrieu, J. P. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *188*, 543; b) Programa SCIEL: Caballol, R.; Malrieu, J. P.; Daudey, J. P.; Castell, O., (1998).
- <sup>46</sup> Programa NATURAL: Castell, O.; García, V. M.; Caballol, R., (1995).
- <sup>47</sup> Gaussian 98, Revision A.3, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui,

- 
- Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; González, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andrés, J. L.; González, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S. and Pople, J. A., Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, (1998).
- <sup>48</sup> Schaftenaar, G.; Noordik, J. H. *J. Comput.-Aided Mol. Design* **2000**, *14*, 123.
- <sup>49</sup> García, V. M.; Castell, O.; Caballol, R.; Malrieu, J. P. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *238*, 222.
- <sup>50</sup> García, V. M.; Reguero, M.; Caballol, R.; Malrieu, J. P. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *281*, 161.
- <sup>51</sup> a) Heully, J. L.; Malrieu, J. P. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *199*, 545; b) Daudey, J. P.; Heully, J. L.; Malrieu, J. P. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 1240.
- <sup>52</sup> Slater, J. C. en *Quantum Theory of Molecules and Solids*, McGraw-Hill, Vol. 4, (New York, 1974).
- <sup>53</sup> Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
- <sup>54</sup> Vosko, S.H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Canadian J. Phys.* **1980**, *58*, 1200.
- <sup>55</sup> Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- <sup>56</sup> Caballol, R.; Castell, O.; Illas, F.; Moreira, I. de P. R.; Malrieu, J. P. *J. Phys. Chem. A*, **1997**, *101*, 7860.
- <sup>57</sup> a) Baron, V.; Gillon, B.; Plantevin, O.; Cousson, A.; Mathonière, C.; Kahn, O.; Grand, A.; Öhrström, L.; Delley, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11822; b) Baron, V.; Gillon, B.; Cousson, A.; Mathonière, C.; Kahn, O.; Grand, A.; Öhrström, L.; Delley, B.; Bonnet, M.; Boucherle, J. X. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3500.
- <sup>58</sup> Aebersold, M. A.; Gillon, M.; Plantevin, O.; Pardi, L.; Kahn, O.; Bergerat, P.; von Seggern, I.; Tuczec, F.; Öhrström, L.; Grand, A.; Lelièvre-Berna, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5238.
- <sup>59</sup> a) Geertsma, W. Tesis Doctoral, Universidad de Groningen, Holanda (1989); b) Geertsma, W. *Physica B* **1990**, *164*, 241.

- 
- <sup>60</sup> Eskes, H. Jefferson, H. *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 9788.
- <sup>61</sup> Bloch, C. *Nucl. Phys.* **1958**, *6*, 329.
- <sup>62</sup> Ver por ejemplo: Press, W. H.; Flannery, B. P.; Teukolsky, S. A.; Vetterling, W. T., en *Numerical Recipes*, (Cambridge University Press, Cambridge, 1986).
- <sup>63</sup> Malrieu, J. P.; Durand, Ph.; Daudey, J. P. *J. Phys. A: Math. Gen.* **1985**, *18*, 809.
- <sup>64</sup> des Cloizeaux, J. *Nucl. Phys.* **1960**, *20*, 321.
- <sup>65</sup> van Vleck, J. H. *Phys. Rev.* **1929**, *33*, 467.
- <sup>66</sup> Brandow, B. H. *Int. J. Quant. Chem.* **1979**, *15*, 207.
- <sup>67</sup> La expansión QDPT cuando converge conduce al Hamiltoniano efectivo de Bloch.
- <sup>68</sup> Sanz, J. F.; Calzado, C. J.; Márquez, A. *Int. J. Quant. Chem.* **2000**, *76*, 458.
- <sup>69</sup> Calzado, C. J.; Malrieu, J. P. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *317*, 404.

## **5. COMPLEJOS CON PUENTE OXALATO Y AZIDURO**



## 5.1. INTRODUCCIÓN

El propósito de este capítulo es estudiar el acoplamiento magnético en dos series de compuestos de sistemas binucleares de Cu(II) con dos tipos de ligandos puente: los complejos con puente oxalato  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{L}_n)_2]^{2+}$ , y los complejos con doble puente aziduro  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{L}_n)_2]^{2+}$ , donde L simboliza ligandos N-coordinados. Estas dos familias forman un grupo de compuestos muy rico por la abundancia de datos estructurales y magnéticos y muy atractivo desde el punto de vista de la química teórica. Los compuestos con puente oxalato han despertado gran interés porque existe una gran variedad de ellos con diferentes ligandos externos<sup>1-8</sup> al igual que los complejos con doble puente aziduro, pero estos últimos tienen un atractivo añadido debido a que existen sistemas antiferromagnéticos<sup>9-11</sup> y ferromagnéticos<sup>12-14</sup> en función del tipo de coordinación de los ligandos puente. Al mismo tiempo se pueden encontrar en la bibliografía un gran número de trabajos teóricos, tanto para los compuestos con puente oxalato<sup>15-17</sup> como para los compuestos con doble puente aziduro<sup>18-21</sup>. En algunos de estos trabajos se dan interpretaciones cualitativas a la dependencia magnetoestructural y los más recientes utilizan la Teoría del Funcional de la Densidad para la extracción del acoplamiento magnético.

El objetivo de este capítulo es aplicar el método DDCI a estos sistemas para determinar cuantitativamente la constante de acoplamiento magnético y para dar, cuando sea posible, una interpretación de su signo y de su magnitud.

El presente capítulo se divide en dos grandes bloques, cada uno dedicado a una familia de compuestos. El apartado 5.2 se dedica a los complejos binucleares de Cu(II) con puente oxalato,  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{L}_n)_2]^{2+}$ , utilizando una serie de sistemas modelo en los que se intentará ver cómo afecta la correlación al acoplamiento magnético, cuál es el papel de los orbitales del ligando puente y se acabará con el estudio de la correlación magnetoestructural en una serie de compuestos, con la geometría real de una serie de complejos caracterizados cristalográficamente. El apartado 5.3 se dedica a los complejos binucleares de Cu(II) con doble puente aziduro  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{L}_n)_2]^{2+}$ , con los dos tipos de coordinación del ligando puente, la coordinación *end-to-end* y *end-on*. Se estudiará la dependencia magnetoestructural en una serie de modelos *end-to-end* con la geometría experimental de una serie de complejos reales y para los compuestos con coordinación *end-on* se estudiará con detalle la elección del espacio activo, el efecto de la modelización del ligando externo y se acabará con el estudio de las densidades de espín.

## 5.2. COMPLEJOS BINUCLEARES DE Cu(II) CON PUENTE OXALATO

En esta primera parte se ha estudiado la dependencia de la constante de acoplamiento magnético en una serie de complejos binucleares de Cu(II) con puente oxalato utilizando el método DDCI que se presentó en el capítulo 3. El motivo del estudio de esta familia de compuestos viene dado por la gran variedad de datos experimentales ya que existe en la bibliografía un importante volumen de información tanto cristalográfica como de datos magnéticos. Esto ha hecho que los químicos cuánticos utilicen esta familia para estudiar y racionalizar su comportamiento magnético desde el punto de vista teórico.

Los complejos que se han utilizado en este capítulo para dicho propósito han sido tres: el  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{Et}_3\text{dien})_2](\text{BPh}_4)_2$ <sup>2,3</sup> (ox-1) y el  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{Et}_3\text{dien})_2](\text{PF}_6)_2$ <sup>3</sup> (ox-2) con  $\text{Et}_3\text{dien} = 1,1,4,7,7$ -pentaetildietilentriammina, con una constante de acoplamiento magnético experimental de  $-75 \text{ cm}^{-1}$  para ox-1 y una de  $-19 \text{ cm}^{-1}$  para ox-2, y por último el  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{dien})_2](\text{ClO}_4)_2$ <sup>1</sup> (ox-3) con  $\text{dien} =$  dietilentriammina y una constante de acoplamiento experimental de  $< |-1| \text{ cm}^{-1}$ .

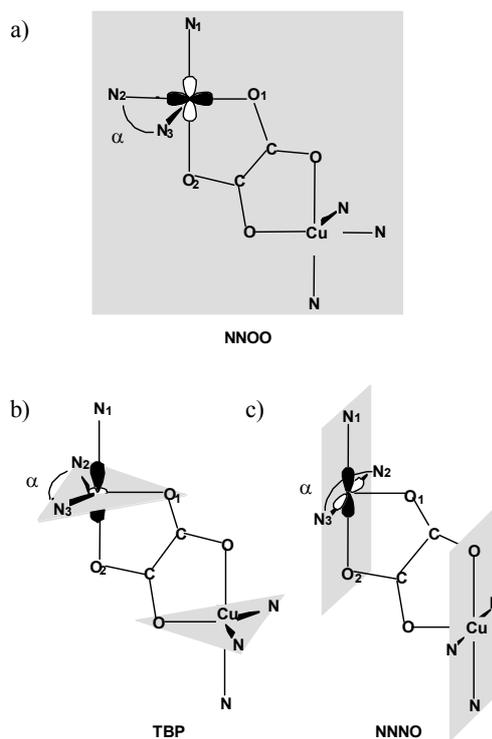
### 5.2.1. ANÁLISIS ORBITAL DE LA DEPENDENCIA MAGNETOESTRUCTURAL

La estructura geométrica de los complejos de Cu(II) con puente oxalato acostumbra a ser pentacoordinada<sup>1-7</sup> con una fórmula general del tipo  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{L}_n)_2]^{2+}$ , donde  $\text{L}_n$  representa a los ligandos externos, que pueden ser desde tres ligandos monodentados hasta un solo ligando tridentado, que normalmente se coordina al metal a través de un átomo de nitrógeno o de oxígeno. En este capítulo sólo nos centraremos en los complejos en los que los ligandos externos son de tipo amínico, es decir, que están coordinados al metal por el par libre de un átomo de nitrógeno.

Las estructuras de los complejos pentacoordinados de Cu(II) con puente oxalato más frecuentes en la literatura, se encuentran entre tres geometrías límite en función de los ligandos externos. En la Figura 5.1 se muestran esquemáticamente estas geometrías límite:

- i) una pirámide de base cuadrada (NNOO), cuya base está formada por los dos átomos de oxígeno del puente oxalato y dos átomos de nitrógeno de los ligandos externos, y con el átomo de nitrógeno restante en posición apical (Figura 5.1a). En este caso son posibles dos configuraciones, la *cis* y la *trans*;

- ii) una bipirámide trigonal (BPT), cuya base triangular está definida por dos átomos de nitrógeno del ligando externo y un átomo de oxígeno del puente oxalato, mientras que las posiciones apicales están ocupadas por el resto de átomos coordinados, el otro oxígeno del puente oxalato y el tercer nitrógeno del ligando externo (Figura 5.1 b);
- iii) una pirámide de base cuadrada (NNNO), cuya base está formada por tres átomos de nitrógeno de los ligandos externos y un átomo de oxígeno del puente oxalato, y el átomo de oxígeno restante se encuentra en la posición apical (Figura 5.1c).



**Figura 5.1** Representación esquemática de la estructura  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ , en tres geometrías límite: NNOO, BPT y NNNO.

Muchos trabajos experimentales han demostrado que los cambios en los ligandos externos y en el contraión inducen cambios en la geometría de coordinación del átomo de cobre que afecta, de forma crucial, al intercambio magnético entre los dos centros metálicos<sup>1-5,22</sup>. Un simple análisis de los orbitales<sup>22</sup> nos proporcionará un sencillo argumento sobre la tendencia en la variación del intercambio magnético. La Figura 5.1 muestra también (para los tres casos, NNOO, BPT y NNNO) el orbital magnético del metal.

La interacción del orbital magnético del metal con el ligando puente se produce a través de los orbitales no enlazantes de los átomos de oxígeno del oxalato en el plano del ligando. En la geometría NNOO, los orbitales magnéticos están descritos por las combinaciones enlazante y antienlazante de los orbitales  $d_{x^2-y^2}$  centrados en los átomos de cobre (definiendo los ejes x e y según las direcciones de los enlaces metal-ligando) que interactúan con el puente oxalato. Esta disposición orbital coplanar maximiza el solapamiento entre los orbitales del metal y del grupo oxalato. La interacción más débil ocurre en la geometría NNNO, en la que los orbitales magnéticos se describen también por las combinaciones de los orbitales  $d_{x^2-y^2}$  pero paralelos entre ellos y perpendiculares al puente oxalato. Finalmente, en la geometría BPT los orbitales magnéticos se describen por las combinaciones enlazante y antienlazante de los orbitales  $d_{z^2}$  centrados en los átomos metálicos, que tienen un solapamiento intermedio con el puente oxalato.

Con esta descripción cualitativa de los orbitales magnéticos y su solapamiento con los orbitales apropiados del puente oxalato, se espera que la magnitud de la constante de acoplamiento decrezca siguiendo la siguiente tendencia:

$$|J_{\text{NNOO}}| > |J_{\text{TBP}}| > |J_{\text{NNNO}}| \quad [5.1]$$

Si se trata de sintetizar las variaciones geométricas más importantes entre las tres estructuras en un número mínimo de parámetros estructurales, es fácil darse cuenta de que un solo parámetro, el ángulo entre los dos átomos de nitrógeno situados en el plano perpendicular al puente oxalato (ángulo  $\alpha$  definido en la Figura 5.1) sintetiza dichos cambios, ya que  $\alpha$  es igual a  $90^\circ$  en la estructura NNOO, a  $120^\circ$  en la BPT y a  $180^\circ$  en la NNNO. A medida que se incrementa  $\alpha$ , la geometría se modifica desde la

pirámide de base cuadrada NNOO hacia la bipirámide trigonal BPT y finalmente hasta la pirámide de base cuadrada NNNO. En conclusión, si  $\alpha$  aumenta  $|J|$  decrece. Esta tendencia se confirmará numéricamente en los apartados 5.2.3 y 5.2.4, para todos los sistemas que trataremos.

### 5.2.2. DETALLES COMPUTACIONALES

Para el estudio teórico del acoplamiento magnético en sistemas binucleares de Cu(II) con puente oxalato, se han utilizado dos tipos de estructuras geométricas:

- i) en la primera serie se han estudiado tres modelos de simetría  $C_{2h}$ , usando las tres geometrías límite que hemos visto en el apartado 5.2.1 y que llamaremos ox–NNOO, ox–NNNO y ox–BPT según la geometría del entorno de cada átomo de cobre. Los parámetros estructurales de estas geometrías límite se han generado a partir de los datos cristalográficos de los compuestos reales más parecidos pero incrementando la simetría al máximo;
- ii) y en la segunda serie se han estudiado tres modelos de simetría  $C_i$ , que llamaremos ox–m1, ox–m2 y ox–m3, usando las geometrías de los complejos reales ox–1 (referencias [2] y [3]), ox–2 (referencia [3]), y ox–3 (referencia [1]), respectivamente.

En todos los cálculos a nivel DDCI los ligandos externos han sido sustituidos por moléculas de  $\text{NH}_3$  ya que en general los ligandos externos de este tipo de compuestos son de tipo amínico y se puede suponer que tienen poca influencia en el valor de  $J$ , debido a que con esta modelización se conserva la coordinación del metal y la electronegatividad del ligando externo. Este punto se discutirá con más detalle en el apartado 5.2.5. Así pues, la fórmula de todos los sistemas estudiados es  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ .

En la Tabla 5.1 se muestran las distancias de enlace más significativas para los seis sistemas modelo descritos.

**Tabla 5.1** Distancias de enlace más significativas (en Ångstroms) usadas en los modelos  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ , con geometría límite (ox–NNOO, ox–BPT y ox–NNNO) y con geometría experimental (ox–m1, ox–m2 y ox–m3).

Distancia	Geometría límite			Geometría experimental		
	ox–NNOO	ox–BPT	ox–NNNO	ox–m1	ox–m2	ox–m3
Cu – Cu	5.495	5.410	5.433	5.410	5.457	5.433
Cu – O <sub>1</sub>	2.122	2.074	1.962	1.973	1.971	1.962
Cu – O <sub>2</sub>	2.122	2.074	2.235	2.174	2.229	2.235
C – C	1.570	1.527	1.549	1.528	1.545	1.552
Cu – N <sub>1</sub>	2.163	2.011	1.983	2.012	2.016	1.983
Cu – N <sub>2</sub>	2.163	2.139	1.993	2.196	2.112	1.993
Cu – N <sub>3</sub>	2.042	2.139	1.993	2.084	2.105	1.999

\*Véase Figura 5.1

Todos los cálculos sobre los compuestos  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  se han realizado utilizando el pseudopotencial efectivo de *core* de Barandiarán y Seijo para los átomos de Cu. Los electrones de valencia se han descrito con las funciones de base y la contracción  $(9s6p6d)/[3s3p4d]$ <sup>23</sup>, indicada por los autores. Para el resto de átomos se ha utilizado una base de *Atomic Natural Orbitals* (ANO)<sup>24</sup> con las siguientes contracciones: 3s2p para los átomos de C, O y N y 2s para los átomos de H.

Finalmente, para estudiar el efecto de los ligandos externos, se han realizado una serie de cálculos DFT utilizando la aproximación *Broken Symmetry* de Noodleman<sup>25</sup> sobre el complejo real  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{Et}_5\text{dien})_2](\text{BPh}_4)_2$  (ox–1), pero sin tener en cuenta el contraión, y sobre el complejo modelo  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  (ox–m1) con la misma geometría. Para comparar se han utilizado dos funcionales diferentes: el B3LYP<sup>26</sup>, muy usado actualmente en este tipo de cálculos y el BF:LYP definido por Martin *et. al.*<sup>27</sup>. Ambos funcionales son de tipo híbrido pero difieren en el porcentaje

de intercambio Hartree–Fock introducido en la definición del funcional de correlación: el funcional B3LYP utiliza un 20% de intercambio de Fock, mientras que BF:LYP utiliza un 50%. Para los cálculos DFT se han utilizado dos tipos de funciones de base dependiendo de que los ligandos externos fueran moléculas de  $\text{NH}_3$  o ligandos reales. La calidad de la base difiere solamente en los átomos más externos. Para el sistema ox–m1 se ha utilizado la base 6–3111+g<sup>28</sup> aumentada con una función f (con exponente = 0.5203) para los átomos de Cu y la base 6–31G\*\*<sup>29</sup> para los átomos de C, N, O y H. Para el complejo ox–1 la base ha sido la misma que la anterior excepto para los átomos de C y H de los ligandos externos que se ha usado una 6–31G<sup>29</sup>.

### 5.2.3. SISTEMAS MODELO

Se ha realizado una serie de cálculos DDCI para los tres modelos con geometría límite, ox–NNOO, ox–BPT y ox–NNNO, con el fin de estudiar su dependencia magnetoestructural. Los orbitales activos corresponden a las combinaciones simétrica y antisimétrica de los orbitales d del átomo de cobre, con contribuciones de los orbitales apropiados por simetría del puente oxalato. Así pues los orbitales activos son de simetría  $a_g$  y  $b_u$  para los modelos ox–BPT y ox–NNNO, y de simetría  $a_u$  y  $b_g$  para el modelo ox–NNOO. Los estados singlete y triplete son de simetría  $^1A_g$  y  $^3B_u$  respectivamente para los tres modelos.

Para empezar se ha calculado la constante de acoplamiento magnético a nivel DDCI2. Los resultados se muestran en la Tabla 5.2.

**Tabla 5.2** Constante de acoplamiento magnético  $J$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) a nivel DDCI2 y ángulo  $\alpha$  ( $^\circ$ ) para los sistemas modelo ox–NNOO, ox–BPT y ox–NNNO. ROHF y Natural representan el tipo de orbitales utilizados. Los valores experimentales corresponden a los complejos reales con la geometría más similar.

Modelo	Coordinación	$\alpha$	$J_{\text{DDCI2}}$		$J_{\text{exp}}$
			ROHF	Natural	
ox–NNOO	NNOO	90	–37	–76	–
ox–BPT	TBP	120	–15	–32	–75 <sup>2,3</sup>
ox–NNNO	NNNO	180	0.3	–0.4	$< -1 $ <sup>1</sup>

A partir de estos resultados se puede ver que el método DDCI2 reproduce la tendencia esperada en la constante de acoplamiento magnético, ya que el carácter antiferromagnético decrece al aumentar el valor de  $\alpha$ , es decir desde el modelo NNOO ( $\alpha = 90^\circ$ ) hasta el modelo NNNO ( $\alpha = 180^\circ$ ). Para este último,  $J$  es de sólo  $0.3 \text{ cm}^{-1}$ , esto es, en el límite de precisión del método de cálculo y por tanto los dos estados (singulete y triplete) deben considerarse degenerados.

El otro punto a destacar es que si comparamos los resultados teóricos del acoplamiento magnético con los resultados experimentales, el método DDCI2 infravalora el valor de  $J$ . Por ejemplo, tomando el modelo ox-BPT,  $J_{\text{DDCI2}}$  con orbitales ROHF representa únicamente el 20% del valor experimental. Incluso la utilización de orbitales naturales es insuficiente para una correcta descripción de esta magnitud. Por ejemplo, para el modelo ox-BPT comparado con el valor experimental del complejo de estructura más parecida, ox-1, se consigue sólo el 43% de este valor. El resultado sobre el modelo ox-NNNO no es significativo para esta discusión, ya que el valor de  $J$  es prácticamente cero. Esta observación es general para todos los sistemas tratados, como ya se discutió en el capítulo anterior, y se debe al papel crucial que juegan los determinantes  $2h+1p$  y  $1h+2p$  para la correcta estimación de  $J$ . Los compuestos con puente oxalato no son una excepción. Para dar cuenta de este hecho se han repetido los cálculos a nivel DDCI para los tres compuestos modelo (NNOO, BPT y NNNO). Los resultados a nivel DDCI se muestran en la Tabla 5.3.

**Tabla 5.3** Constante de acoplamiento magnético  $J$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) a nivel DDCI y ángulo  $\alpha$  ( $^\circ$ ) para los sistemas modelo ox-NNOO, ox-BPT y ox-NNNO. ROHF y Natural representan el tipo de orbitales utilizados. Los valores experimentales corresponden a los complejos reales con la geometría más similar.

Modelo	Coordinación	$\alpha$	$J_{\text{DDCI}}$		$J_{\text{exp}}$
			ROHF	Natural	
ox-NNOO	NNOO	90	-129	-174	-
ox-BPT	TBP	120	-54	-78	-75 <sup>2,3</sup>
ox-NNNO	NNNO	180	2	4	$<  -1 $ <sup>1</sup>

En la Tabla 5.3 se observa que el método DDCI mantiene la tendencia experimental (mayor ángulo  $\alpha$ , menor valor de  $|J|$ ). Comparando las Tablas 5.2 y 5.3 se puede ver que los resultados en general mejoran cuando se pasa de DDCI2 a DDCI: para el modelo ox-BPT, mientras que a nivel DDCI2 sólo se tenía una  $J$  de  $-15 \text{ cm}^{-1}$  (con orbitales ROHF), a nivel DDCI se obtiene un valor de  $-54 \text{ cm}^{-1}$  con los mismos orbitales. El mismo efecto se observa cuando se utilizan orbitales naturales, pasando de una  $J$  de  $-32 \text{ cm}^{-1}$  a nivel DDCI2 a  $-78 \text{ cm}^{-1}$  a nivel DDCI. Es decir, la inclusión de la correlación  $2h+1p$  y  $1h+2p$  hace aumentar el carácter antiferromagnético acercando el valor final al experimento.

Respecto al modelo NNOO no se puede decir mucho, ya que este tipo de compuesto con esta coordinación no se encuentra experimentalmente cuando todos los ligandos externos contienen un átomo de N ligado al metal, pero sigue la tendencia esperada que se discutió en el apartado 5.2.1 y su carácter antiferromagnético es el mayor de los tres modelos. A pesar de la falta de datos para esta estructura, en la bibliografía existen complejos con este tipo de geometría con ligandos  $\text{H}_2\text{O}$  en las posiciones apicales de las pirámides que rodean a los centros metálicos de cobre. Por ejemplo, el complejo experimental  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{tmen})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ , con  $\text{tmen} = \text{N,N,N',N'-tetrametiletildiamina}^{30}$ , tiene una constante de acoplamiento magnético de  $-386 \text{ cm}^{-1}$ , del mismo orden de magnitud que el modelo ox-NNOO.

Por último, para el modelo NNNO, aunque se observe un cambio de signo en el cálculo, el valor del acoplamiento se mantiene muy débil.

Como ya vimos en el capítulo anterior, los determinantes  $2h+1p$  representan la relajación de las configuraciones de transferencia de carga ligando – metal ( $l \rightarrow a, b$ ). Esta relajación viene dada por las monoexcitaciones  $h \rightarrow p$  sobre las configuraciones de transferencia de carga. Como ya vimos en el capítulo anterior, para el  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2+}$  (ver Tabla 4.10 del capítulo 4), este tipo de contribución es muy antiferromagnética y puede conducir a una sobrestimación del valor DDCI cuando se incluyen únicamente estas excitaciones.

Para ilustrar este fenómeno en los complejos bincucleares de Cu(II) con puente oxalato, en la Tabla 5.4 se muestran los resultados de  $J$  para el modelo ox-BPT, utilizando el espacio DDCI2, al que se han ido añadiendo parte de los determinantes  $2h+1p$  en forma de monoexcitación  $h \rightarrow p$  sobre las configuraciones de transferencia de carga ( $l \rightarrow a, b$ ). Las configuraciones de transferencia de carga se han elegido

seleccionando el número de orbitales  $l$  implicados en dicha configuración. Para ello, se han utilizado los orbitales dedicados que se definieron en el capítulo 3, y se han seleccionado los orbitales  $l$  con los números de participación más altos dentro de las dos simetrías de los orbitales activos.

**Tabla 5.4** Valores del acoplamiento magnético  $J$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) para el sistema modelo ox-BPT añadiendo al espacio DDCI2 los determinantes  $2h+1p$ . Los resultados DDCI se muestran para su comparación.  $N_l$  es el número de orbitales de los ligandos que están involucrados en las excitaciones  $2h+1p$ . ROHF y Natural simbolizan el tipo de orbital utilizado.

Sistema	$N_l$	Espacio de IC	$J$		$J_{exp}$
			ROHF	Natural	
ox-BPT	0	CAS(2,2)*DDCI2	-15	-32	
	2	CAS(2,2)*DDCI2+TC	-21	-47	
	4	CAS(2,2)*DDCI2+TC	-39	-80	
	6	CAS(2,2)*DDCI2+TC	-67	-86	
	8	CAS(2,2)*DDCI2+TC	-80	-111	
		CAS(2,2)*DDCI	-54	-78	-75 <sup>2,3</sup>

Como ya quedó demostrado en el capítulo anterior los determinantes  $2h+1p$  contribuyen de forma antiferromagnética al valor de  $J$  y, una vez más, los valores no tienden al valor DDCI a medida que se aumenta este espacio de determinantes. De todas formas se debe decir que, con los orbitales ROHF y añadiendo los determinantes  $2h+1p$  a la lista DDCI2, donde los 2 huecos provienen de los 6 orbitales de tipo ligando ( $l = 6$ ) con los números de participación más altos, se obtiene un valor de  $J$  de  $-67 \text{ cm}^{-1}$  frente a  $-54 \text{ cm}^{-1}$  del valor DDCI, siendo un valor aceptable. De estos seis orbitales ligando, cuatro de ellos son los orbitales pares libres del ligando puente oxalato, y por tanto la mayoría de la correlación  $2h+1p$  que se añade a la lista DDCI2 es la relajación de las configuraciones de transferencia de carga del ligando puente

hacia el metal. Lo mismo se observa cuando se utilizan los orbitales naturales, sólo que en este caso añadiendo los determinantes  $2h+1p$  resultantes de considerar 4 orbitales de los ligandos como generadores de los determinantes de transferencia de carga, se obtiene un valor de  $-80 \text{ cm}^{-1}$ , en total concordancia con el valor de  $-78 \text{ cm}^{-1}$  a nivel DDCI.

Este fenómeno ya se observó para el modelo de óxido de cobre estudiado por Calzado *et. al.*<sup>31</sup>. En ese caso, la inclusión de los determinantes responsables de la relajación de las configuraciones de transferencia de carga ligando – metal a la lista DDCI2, reproduce correctamente el valor DDCI. De todas formas aunque parezca que para el caso específico de los sistemas con puente oxalato, este procedimiento parece válido para evitar el cálculo DDCI, no se recomienda como receta habitual debido a la arbitrariedad en la selección de los orbitales más importantes, a partir de los cuales se generarán los determinantes de transferencia de carga ligando – metal.

#### 5.2.4. SISTEMAS CON GEOMETRÍA EXPERIMENTAL

Se han realizado también una serie de cálculos sobre tres complejos modelo (ox–m1, ox–m2 y ox–m3), de fórmula  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  con las geometrías correspondientes a tres complejos reales caracterizados experimentalmente que se han descrito anteriormente. Los parámetros geométricos del puente oxalato y las posiciones de los átomos de nitrógeno de los ligandos externos, se han tomado de los datos estructurales cristalográficos del complejo  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{Et}_5\text{dien})_2](\text{BPh}_4)_2$ , ox–1, con  $\alpha = 130^\circ$  y cercano a la geometría límite BPT, y de dos estructuras intermedias entre las geometrías límite BPT y NNNO, el  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{Et}_5\text{dien})_2](\text{PF}_6)_2$ , ox–2, con  $\alpha = 153^\circ$ , y el  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{dien})_2](\text{ClO}_4)_2$ , ox–3, con  $\alpha = 160^\circ$ .

Todas las estructuras son centrosimétricas y pertenecen al grupo puntual de simetría  $C_i$ . Los orbitales activos son de simetría  $a_g$  y  $a_u$ , y por tanto los estados singulete y triplete son de simetría  $^1A_g$  y  $^3A_u$ , respectivamente. Los resultados tanto a nivel DDCI2 como a nivel DDCI se muestran en la Tabla 5.5.

Como se puede ver en la Tabla 5.5 las tendencias son las mismas que cuando se presentaron los resultados para los tres modelos con geometría límite. Una vez más, los resultados DDCI2 para los modelos ox–m1 y ox–m2 quedan infravalorados respecto al experimento, tanto con orbitales ROHF como con orbitales naturales (el resultado  $J_{\text{DDCI2}}$  representa el 25% del valor experimental con orbitales ROHF y el

50% con orbitales naturales, para ambos modelos). La utilización del espacio DDCI con orbitales naturales mejora los resultados, acercándolos al valor experimental,  $-88 \text{ cm}^{-1}$  para el modelo ox-m1 y  $-17 \text{ cm}^{-1}$  para el modelo ox-m2. En el modelo ox-m3 las diferencias son poco significativas debido al valor tan pequeño del acoplamiento magnético.

**Tabla 5.5** Constante de acoplamiento magnético  $J \text{ (cm}^{-1}\text{)}$  a nivel DDCI2 y DDCI para los modelos ox-m1, ox-m2 y ox-m3. La geometría original, el tipo de coordinación y el ángulo  $\alpha \text{ (}^\circ\text{)}$  se indican para cada estructura. ROHF y Natural representan el tipo de orbitales utilizados.

Modelo	Coordinación	$\alpha$	$J_{\text{DDCI2}}$		$J_{\text{DDCI}}$		$J_{\text{exp}}$
			ROHF	Natural	ROHF	Natural	
ox-m1	~TBP	130	-21	-42	-65	-88	$-75^{2,3}$
ox-m2	Intermedia	153	-5	-10	-14	-17	$-19^{2,3}$
ox-m3	~NNNO	160	-0.13	-0.89	0.27	1.60	$<  -1  ^1$

El cambio de DDCI2 a DDCI es más drástico con la utilización de los orbitales ROHF que con los orbitales naturales. Por ejemplo, para el modelo ox-m1 al pasar de DDCI2 a DDCI hay un factor de 3 (de  $-21$  a  $-65 \text{ cm}^{-1}$ ) con orbitales ROHF, mientras que el factor se reduce a 2 cuando se utilizan orbitales naturales (de  $-42$  a  $-88 \text{ cm}^{-1}$ ). Este efecto, como ya vimos en el capítulo anterior, es debido a que los orbitales naturales contienen en ellos mismos la correlación DDCI, por lo que el resultado DDCI2 mejora.

### 5.2.5. EL PAPEL DE LOS LIGANDOS EXTERNOS

El papel de los ligandos externos ha sido un tema continuo de discusión<sup>17,32</sup> aunque en general se asume que, si el tipo de coordinación y la electronegatividad de los ligandos se conserva, los ligandos externos tienen una influencia menor en la constante de acoplamiento magnético. A partir de consideraciones monoeléctricas<sup>32</sup>, como también a partir de cálculos DFT<sup>17</sup>, se ha concluido que un mayor carácter  $\sigma$  dador de los ligandos externos proporciona un carácter más antiferromagnético. Ya que los ligandos externos de los compuestos que se han presentado hasta ahora son de tipo amina terciaria, y que el carácter  $\sigma$  dador de éstas es mayor que el de la molécula de  $\text{NH}_3$ , el resultado que cabe esperar es que los valores de  $J$  que se han presentado en el apartado anterior estén ligeramente infravalorados y, por tanto, se esperaría un acoplamiento mayor para los complejos reales si el cálculo DDCI fuera posible. De momento este tipo de cálculo con la geometría y ligandos experimentales no es posible a nivel DDCI, pero sí lo es utilizando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). Para obtener una estimación de la importancia del error de los resultados DDCI debido al efecto de la modelización, se han realizado cálculos DFT sobre el complejo  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{Et}_3\text{dien})_2](\text{BPh}_4)_2$  (ox-1), sin tener en cuenta el contraión, y sobre el modelo ox-m1, utilizando dos tipos de funcionales, el funcional B3LYP y el funcional BF:LYP, que difieren en el porcentaje de intercambio Hartree-Fock  $E_x^{\text{HF}}$  introducido en la definición del funcional de correlación (ecuación [4.19] del capítulo 4). Los resultados se muestran en la Tabla 5.6. Se muestra también el valor DDCI obtenido para el modelo ox-m1 para su comparación.

La primera conclusión es la fuerte dependencia de la constante de acoplamiento magnético con respecto a  $E_x^{\text{HF}}$ , ya que  $J$  aumenta en valor absoluto a medida que disminuye el peso del intercambio de Fock de acuerdo con los resultados presentados en el capítulo anterior para el sistema  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ . El funcional B3LYP sobrestima el acoplamiento magnético (respecto al valor DDCI disponible para el modelo ox-m1) cuando se utiliza correctamente la expresión de Noodleman<sup>25</sup>. Esta sobrestimación es debida a la excesiva deslocalización de los orbitales magnéticos hacia los átomos del ligando puente. El funcional BF:LYP por el contrario, subestima la constante de acoplamiento. Estos resultados son consistentes con los del capítulo 4, en el que vimos que el porcentaje de intercambio de Fock que reproduce los valores de  $J$  a nivel DDCI suele estar alrededor del 40 %.

La segunda conclusión es la fuerte dependencia del tipo de ligando externo según el funcional que se utiliza. La sustitución de los ligandos reales por moléculas de  $\text{NH}_3$  tiene un efecto en  $J$  del 13% a nivel UHF, del 26% para el funcional BF:LYP y del 66% para el funcional B3LYP. El hecho de que cuando se usa el funcional B3LYP el efecto del ligando sea importante en el valor final de  $J$  está directamente relacionado con la tendencia de este funcional a sobrestimar la deslocalización metal–ligando, por lo que los resultados son mucho más sensibles al entorno del metal, aunque el alcance de este efecto sobre la constante de acoplamiento no sea fácil de predecir. Como muestran los resultados de la Tabla 5.6, éstos están en contradicción con el razonamiento expuesto anteriormente sobre el carácter dador del ligando real, que sugiere un incremento de  $J$  al cambiar el ligando  $\text{NH}_3$  por el ligando real.

**Tabla 5.6** Efecto de la modelización de los ligandos externos sobre el acoplamiento magnético  $J$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) del complejo  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{Et}_3\text{dien})_2]^{2+}$ , ox-1, utilizando el método DFT y la aproximación *Broken Symmetry*. Los resultados a nivel DDCI para el modelo ox-m1 se muestran para su comparación.

Complejo	<i>Broken Symmetry</i>			$J_{\text{DDCI}}$	$J_{\text{exp}}$
	UHF	BF:LYP	B3LYP	ROHF	Natural
$[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ , ox-m1	-11	-56	-297	-65	-88
$[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{Et}_3\text{dien})_2]^{2+}$ , ox-1	-9	-43	-179		-75 <sup>2,3</sup>

Como ya se discutió en el apartado 4.2.5 del capítulo anterior, el método DFT predice poblaciones de Mulliken demasiado bajas sobre los centros metálicos así como también en las densidades de espín, como consecuencia de la exagerada deslocalización de la densidad hacia los ligandos. Y como también vimos en el capítulo anterior, el porcentaje de intercambio de Fock tiene un papel crucial para reproducir tanto la constante de acoplamiento como las poblaciones de Mulliken. En la Tabla 5.7 se presentan las poblaciones de Mulliken y las densidades de espín para los dos tipos de funcionales que se han utilizado. Se puede ver que, para ambos complejos, tanto las poblaciones de Mulliken como las densidades de espín en los átomos de cobre disminuyen desde UHF a B3LYP, es decir al disminuir el porcentaje de intercambio de Fock.

Como ya se ha mencionado cuando se han discutido los resultados de la Tabla 5.6, el papel del ligando externo no está muy claro. La disminución del carácter antiferromagnético cuando se sustituyen las moléculas de  $\text{NH}_3$  por los ligandos reales parece afectar sobre todo a los orbitales magnéticos. En la Tabla 5.7 se puede observar que las densidades de espín sobre el metal disminuyen en el sistema ox-1, de forma más significativa que en el sistema ox-m1, al disminuir el porcentaje de intercambio de Fock, haciéndose especialmente notable en los resultados B3LYP. Pero los cambios inducidos en la distribución de carga son menos significativos, especialmente en el ligando puente. A partir de la Tabla 5.7 se puede concluir que la deslocalización hacia el ligando externo va acompañado por un descenso de la densidad de espín en los centros magnéticos sin ningún cambio significativo en la distribución de carga. Cuando el funcional provoca una deslocalización excesiva, es previsible que la modelización tenga un gran impacto sobre  $J$ . Por otra parte, esta conclusión estaría de acuerdo con un menor papel de la modelización del ligando en los métodos *post* Hartree – Fock.

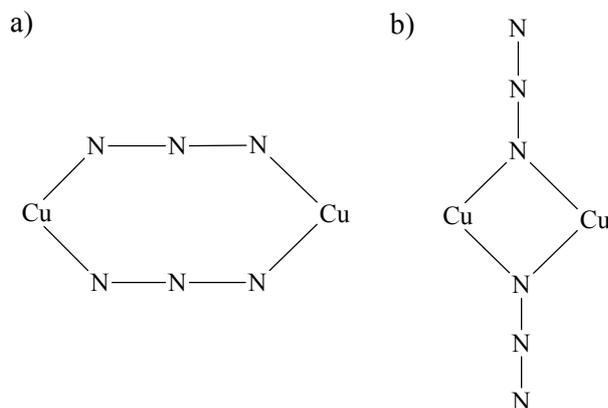
**Tabla 5.7** Densidades de espín y cargas de Mulliken de los sistemas ox-m1 y ox-1. Las densidades de espín son idénticas para los estados *Broken Symmetry* y triplete.

Complejo	Método	Densidad espín		Cargas de Mulliken		
		Cu	Cu	O <sub>1</sub>	O <sub>2</sub>	C
$[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ , ox-m1	UHF	0.93	1.56	-0.85	-0.76	0.80
	BF:LYP	0.84	1.37	-0.71	-0.64	0.62
	B3LYP	0.71	1.21	-0.61	-0.55	0.51
$[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{Et}_5\text{dien})_2]^{2+}$ , ox-1	UHF	0.93	1.60	-0.84	-0.76	0.81
	BF:LYP	0.82	1.37	-0.70	-0.63	0.63
	B3LYP	0.66	1.18	-0.60	-0.55	0.52

\* Véase Figura 5.1

### 5.3. COMPLEJOS BINUCLEARES DE Cu(II) CON DOBLE PUENTE AZIDURO

Existen dos tipos de complejos binucleares de cobre (II) con doble puente aziduro dependiendo del tipo de coordinación del ligando puente, la coordinación *end-to-end* y la coordinación *end-on*, como se puede ver en la Figura 5.2.



**Figura 5.2** Representación esquemática de las coordinaciones *end-to-end* (a) y *end-on* (b) para los complejos binucleares de Cu(II) con doble puente aziduro.

La principal característica de estos dos tipos de coordinación es que los compuestos con coordinación *end-to-end* presentan acoplamiento magnético antiferromagnético y los compuestos con coordinación *end-on* lo presentan ferromagnético. El hecho que estos últimos sean ferromagnéticos ha suscitado el interés existente por explicar el mecanismo del acoplamiento magnético. Por esta razón, se encuentran en la literatura numerosos trabajos sobre los compuestos con coordinación *end-on*<sup>12-21</sup>. La polarización de espín ha sido tradicionalmente la explicación más aceptada para la estabilización del estado triplete respecto al singulete<sup>13,33</sup>. Este tipo de mecanismo supone que los electrones activos involucrados en el proceso de intercambio tienen espines paralelos entre sí, mientras que los electrones de los orbitales del ligando puente tiene espines opuestos a los electrones activos, aunque también se ha indicado que puede jugar un papel la deslocalización de espín, cosa que explicaría por qué las densidades de espín experimentales de la unidad Cu-N-Cu tienen el mismo signo<sup>13</sup>.

El objetivo de la última parte de este capítulo es el estudio de la dependencia magnetoestructural de una serie de compuestos binucleares de cobre con doble puente aziduro, tanto con coordinación *end-to-end* como *end-on*, y efectuar un análisis de los principales factores responsables de su comportamiento magnético. Se demostrará que el método DDCI es capaz de incluir los principales efectos físicos del acoplamiento en ambos tipos de compuestos, y que es capaz de proporcionar valores de  $J$  y densidades de espín en concordancia con los experimentos.

En este último apartado se han utilizado dos tipos de complejos binucleares de Cu(II) con doble puente aziduro:

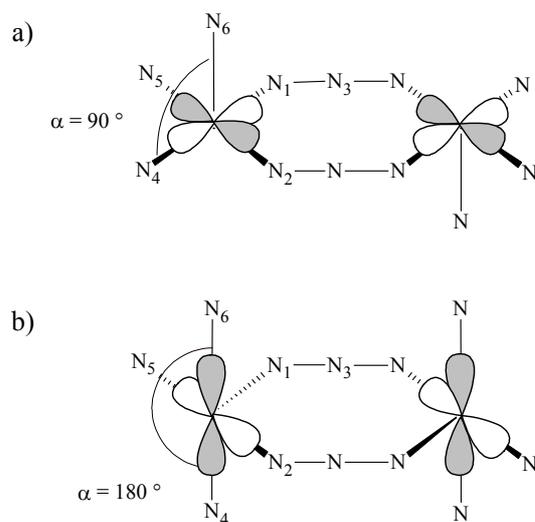
- i) en el primer grupo, con coordinación *end-to-end*, se han utilizado cinco compuestos: el  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{Me}_3\text{-ciclen})_2](\text{ClO}_4)_2$ <sup>10</sup> (az-1), con  $\text{Me}_3\text{-ciclen} = \text{N,N',N''}$  - trimetil-1,4,7 - triazaciclononano, el  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{Me}_5\text{dien})_2](\text{BPh}_4)_2$ <sup>9</sup> (az-2), con  $\text{Me}_5\text{dien} = 1,1,4,7,7$  - pentametildietilentiaramina, el  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{Et}_5\text{dien})_2](\text{ClO}_4)_2$ <sup>9,11</sup> (az-3), con  $\text{Et}_5\text{dien} = 1,1,4,7,7$  - pentaetildietilentiaramina, el  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{EtMe}_4\text{dien})_2](\text{ClO}_4)_2$ <sup>11</sup> (az-4), con  $\text{EtMe}_4\text{dien} = 4$  - etil - 1,1,7,7 - tetrametildietilentiaramina y el  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{Me}_5\text{dien})_2](\text{ClO}_4)_2$ <sup>9,11</sup> (az-5);
- ii) en el segundo grupo, con coordinación *end-on*, se ha considerado un solo complejo, el  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{t-bupir})_4]^{2+}$ <sup>12</sup> (az-6), con t-bupir = 4-tert-butilpiridina.

### 5.3.1. ANÁLISIS ORBITAL DE LA DEPENDENCIA MAGNETOESTRUCTURAL

Todos los sistemas *end-to-end* que se han tratado en este trabajo son pentacoordinados respecto a la coordinación del metal. Los ligandos externos son de tipo amínico. La distancia Cu-Cu es bastante grande, entre 5.2 y 5.5 Å, y debido a la distorsión del puente, las distancias Cu-N no son equivalentes, ya que hay una distancia más larga, entre 2.3 y 2.4 Å, y el resto son más cortas, alrededor de 2 Å.

Estos compuestos poseen una fuerte dependencia entre la magnitud del acoplamiento magnético y la geometría del complejo<sup>9-11</sup>. Al igual que en el caso de los compuestos con puente oxalato, el ángulo  $\alpha$  de apertura de dos de los átomos de nitrógeno del

ligando externo juega un papel crucial en la magnitud de  $J$ . En los complejos reales el ángulo varía desde  $90^\circ$  hasta  $180^\circ$  como puede verse en la Figura 5.3.

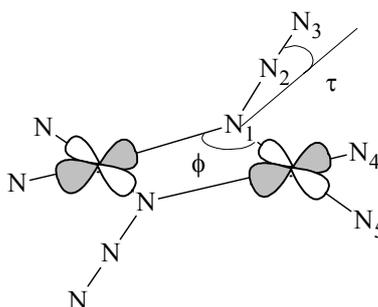


**Figura 5.3** Representación esquemática del modelo  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  con coordinación *end-to-end* en dos geometrías límite. a)  $\alpha = 90^\circ$  y b)  $\alpha = 180^\circ$ . También se representan los orbitales magnéticos de simetría  $g$ .

En ambos casos el entorno del metal tiene una geometría de pirámide de base cuadrada (PBC) y la diferencia es la posición de los ligandos aziduro: para  $\alpha = 90^\circ$ , los dos ligandos aziduro están en posiciones ecuatoriales mientras que para  $\alpha = 180^\circ$ , uno es ecuatorial y otro axial. El cambio del ángulo  $\alpha$  induce el cambio en el tipo de orbitales magnéticos y consecuentemente en el valor del acoplamiento magnético. Para un ángulo de  $90^\circ$  los orbitales magnéticos son las combinaciones enlazante y antienlazante de los orbitales atómicos  $d_{x^2-y^2}$  (definiendo los ejes  $x$  e  $y$  según la dirección del enlace metal-ligando) centrados en los átomos metálicos y coplanares al plano formado por los aziduros puente, como se puede ver en la Figura 5.3a. Esta geometría proporciona una fuerte interacción entre los átomos metálicos a través del puente y el valor de  $J$  es elevado. Por el contrario, para un ángulo de  $180^\circ$  los orbitales están constituidos por las mismas combinaciones de orbitales atómicos  $d_{x^2-y^2}$ , pero

esta vez son perpendiculares al puente aziduro y paralelos entre ellos, como se puede ver en la Figura 5.3b. Esto da lugar a una interacción débil y por lo tanto el valor de  $J$  es muy pequeño. Todas las situaciones intermedias entre los dos casos límite dan valores del acoplamiento intermedios. Estos argumentos orbitarios están bien aceptados en los compuestos con coordinación *end-to-end*<sup>20</sup>.

Los compuestos con coordinación *end-on* que se pueden encontrar experimentalmente tienen una dependencia mucho menor entre el valor de  $J$  y los parámetros estructurales. Estos compuestos se caracterizan por ser tetracoordinados con geometría planocuadrada. El doble puente aziduro es casi plano, pero se puede desviar ligeramente de la planaridad por el ángulo  $\tau$ , como se puede ver en la Figura 5.4, y finalmente los ligandos externos normalmente son de tipo aromático.



**Figura 5.4** Representación esquemática del sistema modelo  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  y de sus orbitales magnéticos. También se representa el orbital magnético de simetría  $g$ .

La distancia Cu–Cu es significativamente menor que en los complejos *end-to-end*, unos 3 Å, y las distancias Cu–N son todas equivalentes, alrededor de 2 Å. Aunque este tipo de coordinación es bien conocida por dar complejos ferromagnéticos, Tandon *et. al.*<sup>34</sup> predijeron, por extrapolación de la correlación magnetoestructural para complejos de Cu(II) con doble puente aziduro en coordinación *end-on*, que sería posible obtener acoplamiento antiferromagnético abriendo el ángulo Cu–N–Cu ( $\phi$  en la Figura 5.4). Por otra parte, Ribas *et. al.*<sup>35</sup> describieron complejos débilmente antiferromagnéticos de Ni(II) con triple puente aziduro con un ángulo muy pequeño, alrededor de 84°, aunque el carácter de cadena lineal de los complejos no permitió obtener el parámetro  $J$ . De acuerdo con esta evidencia experimental, cálculos DDCI sobre un modelo de Ni(II) con doble puente aziduro<sup>36</sup>, mostraron un comportamiento

casi parabólico para el acoplamiento magnético respecto al ángulo de enlace. Se encontró acoplamiento ferromagnético para ángulos entre 90 y 110° y antiferromagnético para ángulos fuera de este rango. Este comportamiento también se ha encontrado experimentalmente en otras muchas familias de compuestos<sup>37,38</sup>, como también en trabajos teóricos<sup>39-42</sup>. Por último, el hecho que la geometría sea planocuadrada sólo permite un tipo de orbitales magnéticos, las combinaciones enlazante y antienlazante de los orbitales atómicos  $d_{x^2-y^2}$ , como se puede ver en la Figura 5.4.

### 5.3.2. DETALLES COMPUTACIONALES

Se ha estudiado el acoplamiento magnético en una serie de sistemas modelo con coordinación *end-to-end* respecto al doble puente aziduro. Se han realizado dos series de cálculos dependiendo de la geometría que se ha utilizado:

- i) en la primera serie han estudiado dos sistemas modelo con máxima simetría,  $C_{2h}$ , que llamaremos az-PBC1 y az-PBC2. Al igual que en los complejos con puente oxalato, los parámetros estructurales de estos dos modelos se han generado a partir de los datos cristalográficos de los compuestos reales más parecidos, pero incrementando la simetría al máximo;
- ii) en la segunda serie se han estudiado cinco modelos con simetría  $C_i$ , que llamaremos az-m1 a az-m5, donde los parámetros estructurales del puente y de los átomos de nitrógeno de los ligandos externos han sido extraídos de los complejos reales  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{Me}_3\text{-ciclen})_2](\text{ClO}_4)_2$ <sup>10</sup> (az-1),  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{Me}_5\text{dien})_2](\text{BPh}_4)_2$ <sup>9</sup> (az-2),  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{Et}_5\text{dien})_2](\text{ClO}_4)_2$ <sup>9,11</sup> (az-3),  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{EtMe}_4\text{dien})_2](\text{ClO}_4)_2$ <sup>11</sup> (az-4) y  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{Me}_5\text{dien})_2](\text{ClO}_4)_2$ <sup>9,11</sup> (az-5).

En todos los cálculos a nivel DDCI, los ligandos externos sido sustituidos por moléculas de  $\text{NH}_3$ . Así pues, la fórmula general de todos los sistemas estudiados es  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ .

En la Tabla 5.8 se muestran los parámetros experimentales más significativos para todos los compuestos.

**Tabla 5.8** Distancias de enlace más significativas utilizadas en los modelos  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ , con geometría máxima az-PBC1, az-PBC2 y en los modelos con geometría real az-m1 a az-m5. Todas las distancias en Ångstroms.

Modelo <sup>a)</sup>	Distancias						
	Cu-Cu	Cu - N <sub>1</sub>	Cu - N <sub>2</sub>	Cu - N <sub>4</sub>	Cu - N <sub>5</sub>	Cu - N <sub>6</sub>	N <sub>1</sub> - N <sub>3</sub>
az-PBC1 ( $\alpha = 90^\circ$ )	5.192	2.010	2.010	2.052	2.052	2.244	1.158
az-PBC2 ( $\alpha = 153^\circ$ )	5.227	1.985	2.252	2.063	2.046	2.063	1.169
az-m1 ( $\alpha = 85.3^\circ$ )	5.062	2.010	2.009	2.067	2.053	2.245	1.165
az-m2 ( $\alpha = 153.1^\circ$ )	5.226	1.985	2.252	2.049	2.047	2.063	1.170
az-m3 ( $\alpha = 149 - 152^\circ$ ) <sup>b)</sup>	5.461	1.986	2.569	2.070	2.017	2.085	1.136
		1.985	2.383	2.060	2.042	2.110	1.139
az-m4 ( $\alpha = 154.1^\circ$ )	5.209	2.001	2.388	2.054	2.053	2.070	1.172
az-m5 ( $\alpha = 156.5^\circ$ )	5.294	1.995	2.327	2.073	2.034	2.073	1.185

a) Véase Figura 5.3.

b) Simetría  $C_i$ .

Las bases atómicas utilizadas han sido las mismas que en los complejos con puente oxalato, excepto para los átomos de nitrógeno de los ligandos puente, para los que se ha utilizado una base de tipo ANO<sup>24</sup> con la contracción 3s2p1d.

Los orbitales activos de los modelos az-PBC1 y az-PBC2, que pertenecen al grupo puntual de simetría  $C_{2h}$ , son de simetría  $a_u$  y  $b_g$  para el modelo az-PBC1 y  $a_g$  y  $b_u$  para el modelo az-PBC2. En ambos casos los estados singulete y triplete corresponden a la simetría  $^1A_g$  y  $^3B_u$  respectivamente. En el caso de los modelos az-m1 a az-m5, los orbitales activos son de simetría  $a_g$  y  $a_u$  para los modelos con simetría  $C_i$  y  $a$  para el modelo az-m3 con simetría  $C_i$ . Por tanto, los estados singulete y triplete calculados son de simetría  $^1A_g$  y  $^3A_u$ , respectivamente, para los modelos con simetría  $C_i$  y  $^1,3A$  para el modelo az-m3 sin simetría.

Finalmente se ha estudiado el acoplamiento magnético en un sistema modelo con coordinación *end-on* respecto al doble puente aziduro. Para ello se han utilizado dos modelos de simetría  $D_{2h}$ , que llamaremos az-m6 y az-m6b, cuyos parámetros estructurales han sido extraídos de los datos cristalográficos del complejo  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{t-bupir})_4]^{2+}$  (az-6), incrementando al máximo la simetría. A diferencia de los complejos con coordinación *end-to-end*, en este caso los ligandos externos son de tipo piridina sustituida y, por tanto, podría ser aventurado modelizarlos con moléculas de amoníaco, por esta razón se han utilizado dos tipos de ligando externo. En el modelo az-m6 se han sustituido los ligandos reales por moléculas de  $\text{NH}_3$ , mientras que en el modelo az-m6b se han sustituido por grupos piridina,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , para ver el efecto de la modelización del ligando externo. En la Tabla 5.9 se muestran las distancias más significativas utilizadas en los modelos az-m6 y az-m6b.

**Tabla 5.9** Distancias de enlace más significativas para los modelos  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , az-m6, y  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4]^{2+}$ , az-m6b. Todas las distancias están en Ångstroms.

Modelo	Distancias					
	Cu-Cu	Cu-N <sub>1</sub>	Cu-N <sub>4</sub>	Cu-N <sub>5</sub>	N <sub>1</sub> -N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> -N <sub>3</sub>
$[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{L}_4)]^{2+}$ ( $\tau = 0^\circ$ , $\phi = 100^\circ$ )	3.0460	1.987	1.988	1.988	1.182	1.160

\* Véase Figura 5.4.

Las bases utilizadas han sido las mismas que en los complejos *end-to-end*, con la excepción del modelo az-m6b, en el que se ha utilizado una base mínima de ANO-s con las contracciones 2s1p para los átomos de C y 1s para los de H de los grupos piridina.

En este caso los orbitales magnéticos pertenecen a las representaciones irreducibles  $b_{2g}$  y  $b_{3u}$ , siendo los estados singulete y triplete de simetría  $^1A_{1g}$  y  $^3B_{1u}$ , respectivamente.

### 5.3.3. COMPLEJOS CON COORDINACIÓN *END-TO-END*

Se ha calculado la constante de acoplamiento magnético,  $J$ , a nivel DDCI en los complejos modelo con máxima simetría, az-PBC1 y az-PBC2. Los resultados para ambos sistemas modelo se presentan en la Tabla 5.10.

**Tabla 5.10** Constante de acoplamiento magnético  $J$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) y ángulo  $\alpha$  ( $^\circ$ ) para los sistemas modelo con simetría  $C_{2h}$ , az-PBC1 y az-PBC2 a nivel DDCI. ROHF y Natural representan el tipo de orbitales utilizados. Se muestran, para su comparación, resultados utilizando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) con el funcional híbrido B3LYP.

Modelo	$\alpha$ ( $^\circ$ )	$J_{\text{B3LYP}}^{\text{a)}$	$J_{\text{DDCI}}$		$J_{\text{exp}}^{\text{b)}$
			ROHF	Natural	
az-PBC1	90	-2072	-802	-1126	< -800 <sup>10</sup>
az-PBC2	153	-	-28	-24	-13 <sup>9</sup>

a)  $J_{\text{B3LYP}}$  de la referencia [20]. Se ha usado la expresión [2.63] del capítulo 2.

b) Los resultados experimentales corresponden a los complejos reales az-1 y az-2 más similares a los modelos.

Estos resultados muestran que el método DDCI reproduce correctamente el signo y la tendencia con el parámetro  $\alpha$  y, se puede ver que la magnitud de la constante de acoplamiento magnético para ambos modelos está en buena concordancia con los valores experimentales de los complejos de estructura más parecida, az-1 y az-2. La utilización de orbitales naturales modifica los valores finales ajustándolos un poco más al valor experimental. También se puede ver que el valor de  $J$  que se presenta en la Tabla 5.10 utilizando el funcional híbrido B3LYP está muy sobrestimado y da un acoplamiento magnético con un factor de más de dos para el modelo az-PBC1, como se ha venido observando a lo largo de este trabajo. No obstante, es obvio que la modelización de la geometría de los sistemas puede resultar algo arbitraria y consecuentemente el valor de  $J$ . Por esta razón se ha realizado una segunda serie de cálculos con las geometrías experimentales. Los resultados a nivel DDCI se muestran en la Tabla 5.11.

**Tabla 5.11** Constante de acoplamiento magnético  $J$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) y ángulo  $\alpha$  ( $^\circ$ ) para los sistemas modelo az-m1 a az-m5 a nivel DDCI. ROHF y Natural representan el tipo de orbitales utilizados. En la primera columna se muestra el complejo real utilizado en la modelización.

Compuesto	Modelo	$\alpha$ ( $^\circ$ )	$J_{\text{B3LYP}}$	$J_{\text{DDCI}}$		$J_{\text{exp}}$
				ROHF	Natural	
$[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{Me}_3\text{-ciclen})_2](\text{ClO}_4)_2$ (az-1)	az-m1	85	-2540 <sup>a)</sup>	-922	-1246	< -800 <sup>10</sup>
$[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{Me}_5\text{dien})_2](\text{BPh}_4)_2$ (az-2)	az-m2	153	-	-22	-22	-13 <sup>9</sup>
$[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{Et}_5\text{dien})_2](\text{ClO}_4)_2$ (az-3)	az-m3	149-152	-	-12	-10	-22 <sup>9</sup> , -28 <sup>11</sup>
$[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{EtMe}_4\text{dien})_2](\text{ClO}_4)_2$ (az-4)	az-m4	154	-	-11	-9	-4 <sup>11</sup>
$[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{Me}_5\text{dien})_2](\text{ClO}_4)_2$ (az-5)	az-m5	156	+7 <sup>a)</sup>	-13	-3	-6 <sup>9</sup> , -7.5 <sup>11</sup>

Me<sub>3</sub>-ciclen = N,N',N'' - trimetil-1,4,7 - triazaciclononano

Me<sub>5</sub>dien = 1,1,4,7,7 - pentametildietilentriamina

Et<sub>5</sub>dien = 1,1,4,7,7 - pentaetildietilentriamina

EtMe<sub>4</sub>dien = 4 - ethyl - 1,1,7,7 - tetrametildietilentriamina

Me<sub>5</sub>dien = 1,1,4,7,7 - pentametildietilentriamina

a)  $J_{\text{B3LYP}}$  de la referencia [20] teniendo en cuenta los ligandos reales y utilizando la ecuación [2.63] del capítulo 2.

Los resultados muestran una buena concordancia con el experimento, reproduciendo correctamente la tendencia experimental y el signo del acoplamiento magnético. Los valores DFT<sup>20</sup> que se muestran en la Tabla 5.11, aunque se obtuvieron teniendo en cuenta los ligandos reales, se sobrestima el antiferromagnetismo del complejo az-1 y no se reproduce correctamente el signo en el complejo az-5.

### 5.3.4. COMPLEJOS CON COORDINACIÓN *END-ON*

#### 5.3.4.1. Utilización del CAS mínimo

Se han realizado una serie de cálculos a nivel DDCI en el compuesto con coordinación *end-on* de fórmula  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{L})_4]^{2+}$ , utilizando los modelos con máxima simetría  $D_{2h}$ , az-m6 y az-m6b, y un CAS(2e<sup>-</sup>/2OMs) como espacio activo. Los resultados a nivel DDCI para ambos modelos se muestran en la Tabla 5.12. Los resultados a nivel DFT para ambos modelos y con diferentes funcionales se presentan en la misma tabla para su comparación.

**Tabla 5.12** Constante de acoplamiento magnético  $J$  (cm<sup>-1</sup>) a nivel CAS(2,2)\*DDCI para los sistemas modelo az-m6 y az-m6b. ROHF y Natural representan el tipo de orbitales utilizados.

Modelo	$J_{\text{DFT}}$			$J_{\text{DDCI}(2,2)}$		$J_{\text{exp}}^{\text{d)}$
	Tipo de funcional			ROHF	Natural	
	B3LYP	MPW1PW	VWNBP			
az-m6	-286 <sup>19</sup>			140	432	105 ± 25 <sup>12</sup>
	246 <sup>21, a)</sup>	-45 <sup>19</sup>	-1048 <sup>21, a)</sup>			
az-m6b	382 <sup>18, b)</sup>	106 <sup>19, c)</sup>	-1388 <sup>21, a)</sup>	72	530	

a) Simetría  $C_{2h}$ .

b) Geometría y ligandos externos del complejo real az-6, utilizando la expresión [2.63] del capítulo 2.

c) Geometría experimental del complejo real az-6.

d) El valor experimental corresponde al complejo real, az-6.

Como se puede ver en la Tabla 5.12, los resultados DDCI con los orbitales ROHF muestran una gran dependencia respecto a la modelización del ligando externo, ya que sustituyendo las moléculas de NH<sub>3</sub> por las de piridina hay un factor de alrededor del

50% de reducción en el valor de  $J$  ( $140 \text{ cm}^{-1}$  con  $\text{NH}_3$  y  $72$  con piridina). No obstante ambos valores son cercanos al experimento debido a su margen de error ( $105 \pm 25$ ). Por otra parte, los resultados a nivel DDCI con orbitales naturales no son nada buenos ya que muestran una exagerada sobrestimación del carácter ferromagnético (entre el 300 y el 500% respecto al valor de  $J$  calculado con orbitales ROHF). Además esta exageración resulta independiente del tipo de ligando externo utilizado en la modelización.

Todos los resultados a nivel DFT de la Tabla 5.12 han sido extraídos de la bibliografía. Los funcionales utilizados por estos autores han sido el B3LYP, el funcional modificado de Perdew–Wang / Perdew–Wang, MPW1PW<sup>43</sup> y el funcional de Vosko, Wilk y Nusair con modificaciones de Becke y Perdew, VWNBP<sup>44</sup>. Como se puede ver en la tabla, los resultados muestran una fuerte dependencia en función del modelo y el funcional utilizados, en algunos casos incluso no se reproduce el signo del acoplamiento. Por ejemplo, para el modelo az-m6, los funcionales MPW1PW y VWNBP no reproducen el carácter ferromagnético del sistema ( $-45$  y  $-1048 \text{ cm}^{-1}$ ). No obstante, hay que tener en cuenta que la comparación estricta no es posible ya que los autores han utilizado funciones de base y geometrías ligeramente diferentes. Para el funcional B3LYP hay dos valores de  $J$  de signo contrario, posiblemente debido a la misma razón anterior. En cambio, el funcional MPW1PW reproduce exactamente el valor experimental para el modelo az-m6b utilizando la geometría experimental ( $106 \text{ cm}^{-1}$ ), mientras que el funcional B3LYP da un valor casi cuatro veces mayor y el funcional VWNBP continúa dando un valor de signo contrario.

Para comprobar el efecto de la idealización de la geometría al pasar del grupo puntual de simetría  $C_i$  a  $D_{2h}$ , se ha realizado un cálculo DDCI con el modelo az-m6 utilizando la geometría del complejo real, az-6. El valor de  $J$ , usando simetría  $C_i$ , fue de  $158 \text{ cm}^{-1}$  con orbitales ROHF y de  $428 \text{ cm}^{-1}$  con orbitales naturales, mientras que con simetría  $D_{2h}$  los valores eran de  $140 \text{ cm}^{-1}$  y  $432 \text{ cm}^{-1}$  (véase Tabla 5.12) para orbitales ROHF y naturales respectivamente. Estos resultados muestran que no existe una dependencia muy grande con la distorsión geométrica, y que, al igual que sucede cuando se trabaja con la geometría idealizada, el resultado con orbitales naturales está muy sobrestimado. De momento, es imposible realizar el cálculo a nivel DDCI con simetría  $C_i$  sobre el modelo az-m6b con ligandos piridina, debido al tamaño del sistema. No obstante, se han realizado una serie de cálculos exploratorios adicionales en los modelos az-m6 y az-m6b con simetría  $D_{2h}$  y en el modelo az-m6 con simetría  $C_i$ , a un nivel de cálculo que permitiera también el cálculo del modelo az-m6b con simetría  $C_i$ . El método CASPT2 ha demostrado dar buenos resultados del

acoplamiento magnético para muchos sistemas, reproduciendo el signo y el orden de magnitud de  $J$ <sup>45</sup>. Se han realizado cálculos CASTP2 con un espacio modelo CAS(2,2) para los cuatro modelos descritos antes y usando diferentes tipos de bases. Todos los valores de  $J$  calculados se encuentran entre 200 y 222  $\text{cm}^{-1}$ . Estos resultados confirman que ni la simetrización de la molécula ni la modelización de los ligandos externos tienen una influencia significativa en el valor del acoplamiento.

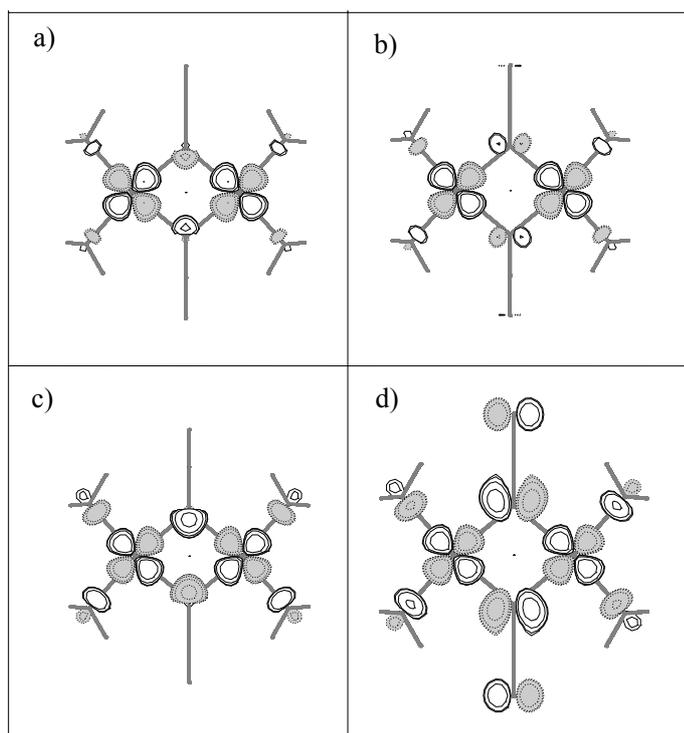
Esto también indica que la dependencia de  $J$  con los ligandos externos es una particularidad de los métodos DFT más que una tendencia general, como ya hemos comentado previamente.

En vista de los resultados presentados hasta ahora se pueden extraer dos conclusiones: i) la geometría utilizada no tiene un efecto significativo en el valor de  $J$  y; ii) los resultados reflejan que no se introducen correctamente las contribuciones físicas de la interacción magnética, ya que el método DDCI con orbitales naturales da unos valores de acoplamiento incorrectos. Así pues analizaremos este caso más cuidadosamente para averiguar las razones de este comportamiento.

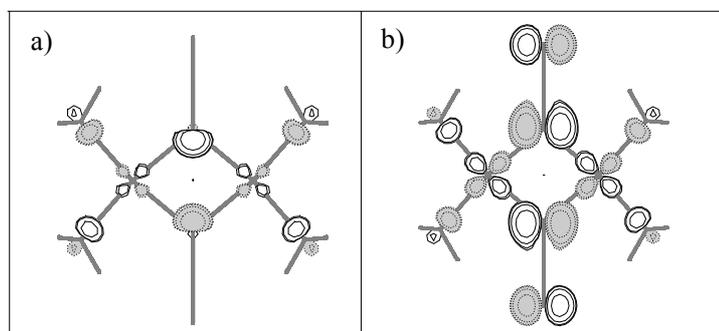
#### a) Efecto de la correlación dinámica en los orbitales magnéticos

En primer lugar vamos a analizar la forma de los orbitales magnéticos comparando los orbitales ROHF y los naturales obtenidos a nivel IDDCI. Los orbitales magnéticos son las combinaciones enlazante y antienlazante de los orbitales atómicos  $d_{x^2-y^2}$  de los átomos de Cu, con algo de peso antienlazante de los ligandos puente y externos. En las Figuras 5.5a y 5.5b se representan las combinaciones antisimétrica y simétrica respectivamente, de los orbitales magnéticos a nivel ROHF para el complejo  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , az-m6.

Ya observamos en el capítulo anterior que los orbitales ROHF siempre están más concentrados en los centros metálicos y el peso antienlazante de los ligandos puente o externos es bastante pequeño, mientras que los orbitales naturales están siempre más deslocalizados sobre los orbitales de los ligandos. No obstante, los orbitales naturales obtenidos a nivel IDDCI para el complejo *end-on* están excesivamente deslocalizados hacia los ligandos dando un peso exagerado al orbital  $\pi_g$  del ligando aziduro. Para dar cuenta de esta deslocalización, en la Figura 5.6 se representan los orbitales magnéticos resultantes de la diferencia entre los orbitales ROHF e IDDCI con el CAS mínimo.

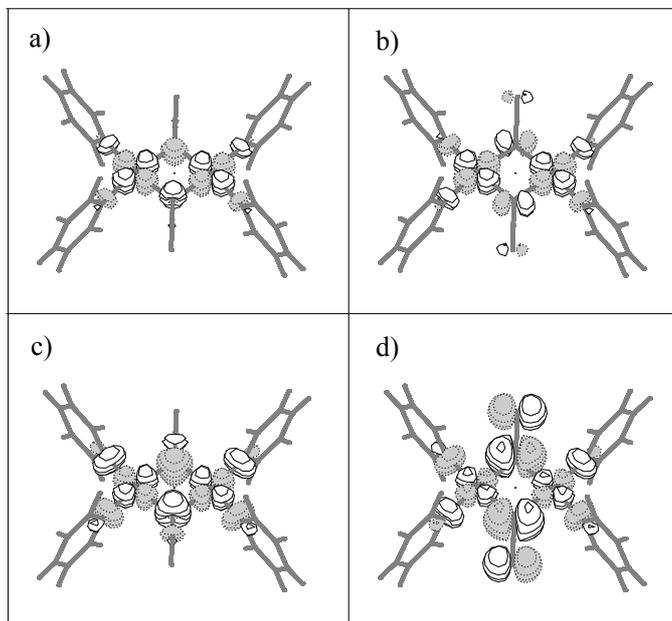


**Figura 5.5** Orbitales magnéticos para el complejo  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , az-m6, a) y b) orbitales a nivel ROHF, c) y d) orbitales a nivel IDDCI.



**Figura 5.6** Orbitales magnéticos diferencia (ROHF – IDDCI) para el complejo  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , az-m6.

La misma tendencia se observa cuando se sustituyen las moléculas de  $\text{NH}_3$  por moléculas de piridina, como se puede ver en la Figura 5.7.



**Figura 5.7** Orbitales magnéticos para el complejo modelo  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4]^{2+}$ , az-m6b, a) y b) orbitales a nivel ROHF, c) y d) orbitales a nivel IDDCI.

### b) Densidades de espín

En los sistemas ferromagnéticos es posible evaluar experimentalmente las densidades de espín que proporcionan información de la distribución de los electrones desapareados en la molécula. También es posible extraer esta información de los cálculos teóricos, ya sea a partir de cálculos de IC o cálculos DFT. Se ha calculado la densidad de espín de los átomos más relevantes para los modelos az-m6 y az-m6b a partir de la diferencia de las matrices alfa y beta obtenidas a partir de la función de onda DDCI partiendo de orbitales ROHF y naturales. Los resultados se muestran en la Tabla 5.13.

**Tabla 5.13** Densidades de espín para el modelo  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{L})_4]^{2+}$ , az-m6 y az-m6b, a nivel CAS(2,2)\*DDCI. ROHF y Natural representa el tipo de orbitales utilizados. Se presentan también las densidades de espín experimentales y las obtenidas mediante métodos DFT para su comparación.

Átomo <sup>a)</sup>	Compuesto						
	az-m6		az-m6b		az-6		
	ROHF	Natural	ROHF	Natural	VWNBP <sup>b),c)</sup>	B3LYP <sup>b),d)</sup>	Exp. <sup>b),c)</sup>
Cu	0.7610	0.7041	0.7309	0.6889	0.425	0.60	0.783
N <sub>1</sub>	0.0837	0.1057	0.1080	0.1245	0.167	0.14	0.069
N <sub>2</sub>	0.0009	0.0038	-0.0017	0.0029	-0.005	-0.04	-0.016
N <sub>3</sub>	0.0496	0.0672	0.0629	0.0766	0.122	0.12	0.057
N <sub>4</sub>	0.0584	0.0661	0.0489	0.0519	0.129	0.09	0.067
N <sub>5</sub>	0.0584	0.0661	0.0489	0.0519	0.120	0.09	0.049

a) Véase Figura 5.4.

b) Densidades de espín extraídas a partir complejo real con el ligando externo 4 – tert – butilpiridina, y la geometría experimental.

c) Referencia [13].

d) Referencia [18].

En la Tabla 5.13 se puede ver, para ambos modelos, que partiendo de orbitales ROHF la densidad de espín está mucho más concentrada en los átomos metálicos, mientras que con los orbitales naturales se observa una deslocalización fuerte de la densidad de espín desde los átomos de cobre hacia los ligandos puente y externos que se traduce en una infravaloración de las densidades experimentales. Esta deslocalización se puede relacionar con el alto peso de los orbitales  $\pi$  del puente en los orbitales naturales magnéticos (véase las figura 5.5 y 5.7). Por otra parte las densidades de espín DFT obtenidas para el complejo real, az-6, con los funcionales VWNB<sup>13</sup> y B3LYP<sup>18</sup> muestran una excesiva deslocalización de la densidad, incluso mayor que la que se observa con los orbitales naturales. Las

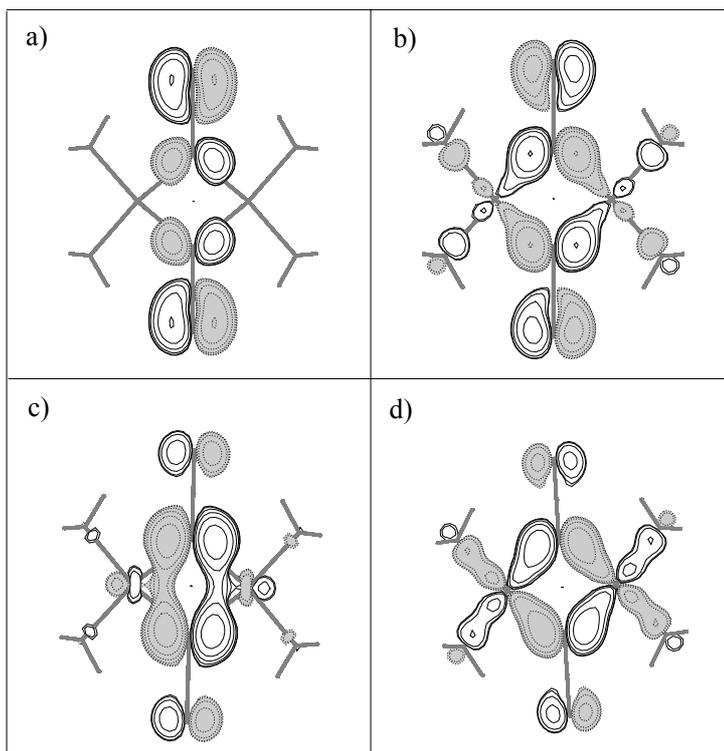
densidades de espín a nivel DDCI, utilizando la geometría real  $C_i$  sobre el complejo modelo az-m6, no presentan ninguna diferencia respecto a las obtenidas para el mismo modelo con geometría  $D_{2h}$ .

### c) Orbitales $\pi$ del puente aziduro

Otro aspecto a tener en cuenta son los orbitales  $\pi_g$  y  $\pi_u$  del puente aziduro. Para esta discusión no utilizaremos los orbitales a nivel ROHF sino que utilizaremos los orbitales dedicados. Como ya vimos en el capítulo 3, a partir de la diagonalización de la matriz densidad resultante de la diferencia de las matrices densidad de los dos estados de interés (singulete y triplete en el presente caso), se pueden obtener orbitales dedicados a la transición cuyos números de participación nos proporcionan una ordenación jerárquica de los orbitales. Los orbitales con números de participación elevados son los orbitales que están más implicados en la transición energética que estamos calculando. En este caso, los orbitales  $\pi_g$  y  $\pi_u$  del puente aziduro son los que tienen los números de participación más altos en la lista de orbitales dedicados. Los números de participación en el sistema modelo az-m6 son:  $3.9 \cdot 10^{-3}$  para el orbital  $\pi_g$  y  $0.84 \cdot 10^{-3}$  para el  $\pi_u$ , y para el sistema modelo az-m6b son:  $3.58 \cdot 10^{-3}$  para el orbital  $\pi_g$  y  $0.83 \cdot 10^{-3}$  para el  $\pi_u$ . En ambos casos el resto de números de participación tienen un orden de magnitud inferior. La suma de los números de participación de estos dos orbitales representa, para ambos modelos estudiados, el 40% de la suma de todos los números de participación.

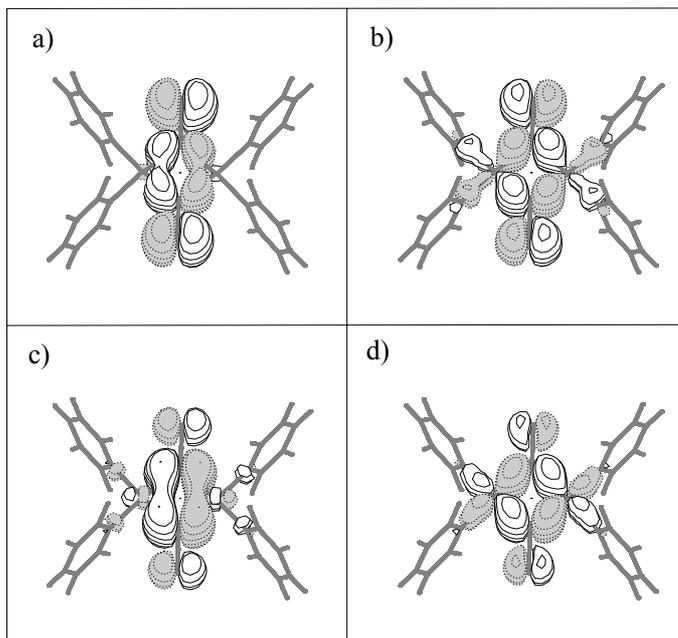
Una información complementaria la dan las ocupaciones naturales de los orbitales  $\pi_g$  y  $\pi_u$  de los orbitales obtenidos en el procedimiento IDDCI. Estas ocupaciones son significativamente menores de dos. En el sistema modelo az-m6 las ocupaciones naturales son 1.9780 y 1.9918 y para el sistema modelo az-m6b son 1.9735 y 1.9898, para los orbitales  $\pi_g$  y  $\pi_u$  respectivamente.

En la Figura 5.8 (a y b) se representan los orbitales dedicados (DMOs)  $\pi_u$  y  $\pi_g$ , del puente aziduro para el modelo az-m6, y en la misma figura (c y d) se representan los orbitales  $\pi$  a nivel IDDCI con el CAS mínimo como espacio modelo. En la Figura 5.9 se representan estos mismos orbitales para el modelo az-m6b.



**Figura 5.8** Orbitales  $\pi$  del puente aziduro de simetría  $u$  y  $g$ : OMDs (a y b) e IDDCI(2,2) (c y d) para el modelo  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , az-m6.

Como se ha podido ver en las figuras 5.5, 5.7, 5.8 y 5.9, el proceso IDDCI ha producido una deslocalización, en principio exagerada, de los orbitales magnéticos hacia los orbitales  $\pi$  del ligando puente, que va acompañada lógicamente de una deslocalización de estos orbitales  $\pi$  hacia los centros metálicos.



**Figura 5.9** Orbitales  $\pi$  del puente aziduro de simetría  $u$  y  $g$ : OMDs (a y b) e IDDCI(2,2) (c y d) para el modelo  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4]^{2+}$ , az-m6b.

Todas estas observaciones nos llevan a concluir que los orbitales  $\pi$  y sus electrones tienen un papel muy importante en este caso. La excesiva deslocalización ligando-metal producida por la correlación dinámica se puede entender si consideramos las principales contribuciones a ésta, que son la polarización dinámica y la polarización de espín. Como ya vimos en el capítulo anterior, la polarización dinámica es la respuesta de los electrones inactivos al campo eléctrico instantáneo creado por los electrones activos en las formas VB iónicas y en las configuraciones de transferencia de carga. Las dos contribuciones de polarización implican las excitaciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  del ligando respecto al CAS, y su efecto se vería sobrestimado si la energía de excitación  $\pi \rightarrow \pi^*$  estuviera infravalorada. Debido a que, en este caso, la deslocalización provocada por la correlación dinámica es sorprendentemente mayor que la que vimos en los compuestos del capítulo anterior, nos sugiere que posiblemente la separación  $\pi \rightarrow \pi^*$  está subestimada. El cálculo de los parámetros del

modelo de Anderson <sup>46</sup> que relacionan  $J$  con  $K_{ab}$ ,  $t_{ab}$  y  $U$  según la expresión que vimos en el capítulo 2:

$$J = 2K_{ab} - \frac{4t_{ab}^2}{U} \quad [2.40]$$

pueden probar cuantitativamente este exceso de deslocalización. Para poder comparar las distintas contribuciones en los sistemas *end-on* y *end-to-end*, se ha efectuado el mismo tipo de análisis en los modelos az-PBC1 y az-PBC2. La Tabla 5.14 muestra estos parámetros con los orbitales ROHF y los orbitales naturales para los modelos az-m6, az-PBC1 y az-PBC2.

**Tabla 5.14** Intercambio directo,  $2K_{ab}$ , intercambio cinético  $-\frac{4t_{ab}^2}{U}$  y constante de acoplamiento magnético  $J$ , a nivel CAS(2,2) y DDCI con diferentes tipos de orbitales moleculares para los modelos az-m6, az-PBC1 y az-PBC2.

Modelo	Tipo de orbital	$2K$	$-4t^2/U$	$J_{CAS(2,2)}$	$J_{DDCI}$	$J_{exp}$
	ROHF	78	-10	68	140	
az-m6	IDDCI(2,2)	1464	-368	1096	432	$105 \pm 25$ <sup>12</sup>
	IDDCI(4,6)	656	-170	486	177 <sup>a)</sup>	
az-PBC1	ROHF	12	-94	-82	-802	$< -800$ <sup>10</sup>
	IDDCI(2,2)	720	-973	-253	-1126	
az-PBC2	ROHF	2	-4	-2	-28	$-13$ <sup>9</sup>
	IDDCI(2,2)	116	-66	50	-24	

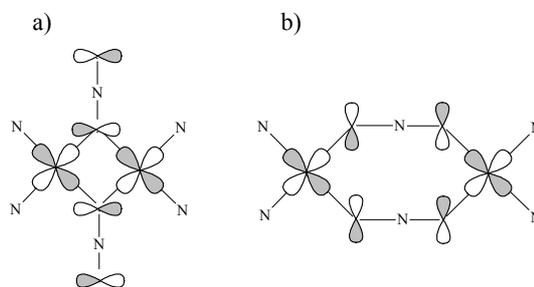
a) El valor DDCI está calculado utilizando el espacio modelo CAS(4,6).

Empecemos por el modelo az-m6. Con los orbitales ROHF, el intercambio directo,  $2K_{ab}$ , es casi idéntico a  $J$  a nivel CAS(2,2) y del mismo orden de magnitud que  $J$  a

nivel DDCI ( $2K_{ab} = 78$ ,  $J_{CAS} = 68$  y  $J_{DDCI} = 140 \text{ cm}^{-1}$ ). El intercambio cinético  $-\frac{4t_{ab}^2}{U}$ , es pequeño ( $-10 \text{ cm}^{-1}$ ). Así pues el término dominante es el intercambio directo y el balance final es el acoplamiento ferromagnético a nivel CAS. Para el modelo az-PBC1 con orbitales ROHF,  $2K_{ab}$  es mucho menor ( $12 \text{ cm}^{-1}$ ) y ahora el término dominante es el intercambio cinético ( $-47 \text{ cm}^{-1}$ ) dando una  $J$  antiferromagnética a nivel CAS.

Después de incluir la correlación dinámica en los orbitales activos a través del método IDDCI, estos parámetros cambian drásticamente. En el modelo az-m6,  $K_{ab}$ ,  $t_{ab}$  y  $U$  se multiplican por factores grandes de acuerdo con la deslocalización de los orbitales. El intercambio cinético se multiplica por 40, mientras que en los modelos *end-to-end* este término se multiplica por 10 en el modelo az-PBC1 y por 16 en el az-PBC2. Estos resultados están de acuerdo con la suposición de que el término antiferromagnético de Anderson está sobrestimado en el modelo az-m6. A pesar de esto, el balance total es positivo debido a una  $K_{ab}$  extremadamente grande debido, una vez más, a una deslocalización de los orbitales excesiva.

La conclusión es que el probable origen de la sobrestimación es la infravaloración de la separación  $\pi \rightarrow \pi^*$  en el grupo aziduro. Es fácil entender que este problema sea menos importante en los compuestos de coordinación *end-to-end* (como ya verificaremos numéricamente más adelante), debido al mayor solapamiento de los orbitales  $\pi_g$  y  $\pi_u$  con los orbitales magnéticos en los compuestos *end-to-end*, como se puede ver en la Figura 5.10:



**Figura 5.10** Representación esquemática de la interacción ligando-metal en a) coordinación *end-on* y b) coordinación *end-to-end*.

El resultado es una mayor estabilización del orbital del ligando en el complejo *end-to-end* y por tanto una mayor separación  $\pi \rightarrow \pi^*$ .

La conclusión final de este análisis, es que para mejorar la descripción de los orbitales del puente se debería incluir la correlación del ligando aziduro a través de las excitaciones  $\pi^2 \rightarrow \pi^{*2}$ . Usualmente, en los sistemas magnéticos con dos electrones, el método DDCI se aplica sobre el CAS(2,2), que no incluye la correlación de los electrones de los ligandos puente, ya que este tipo de excitación sería del tipo 2h+2p (donde *h* y *p* son los orbitales ocupados y virtuales de los ligandos puente) e implican cuatro orbitales inactivos. Una solución al problema, para tener en cuenta este tipo de correlación y evaluar así su efecto, es ampliar el espacio de referencia con los dos orbitales ocupados  $\pi_g$  y  $\pi_u$ , de los ligandos puente. De esta forma se incluye la parte más importante de la correlación del puente.

### 5.3.4.2. Ampliación del CAS

Se ha realizado una nueva serie de cálculos sobre los modelos az-m6 y az-m6b ampliando el CAS con los dos orbitales  $\pi$  de los ligandos puente. El espacio modelo utilizado se ha construido con cuatro orbitales activos y seis electrones. Los resultados con este nuevo espacio modelo se presentan en la Tabla 5.15, para ambos modelos.

**Tabla 5.15** Constante de acoplamiento magnético  $J$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) de los modelos az-m6 y az-m6b, utilizando el CAS(4,6) como espacio modelo. ROHF y Natural representan el tipo de orbitales utilizados.

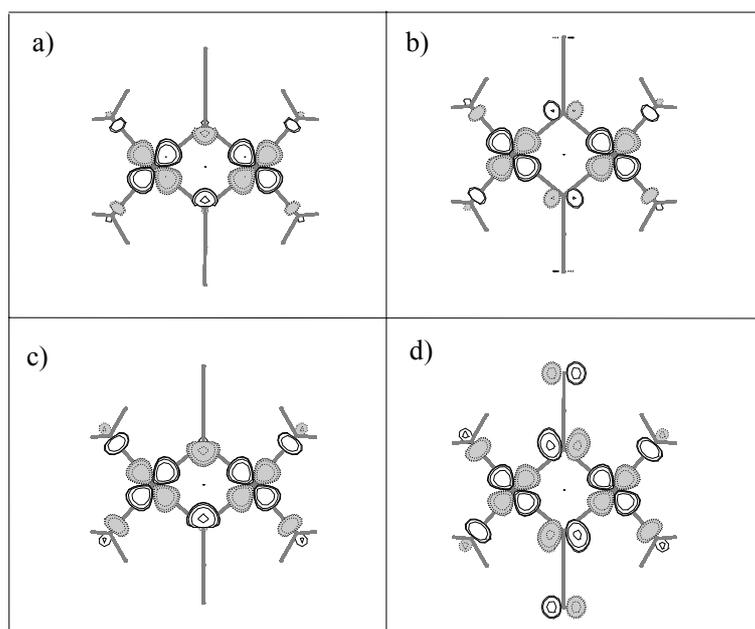
Modelo	$J_{\text{DDCI}(4,6)}$		$J_{\text{exp}}^{\text{a)}$
	ROHF	Natural	
az-m6	116	176	$105 \pm 25^{12}$
az-m6b	114	164	

a) El valor experimental corresponde al complejo real, az-6.

Los valores de  $J$  a nivel DDCI con orbitales ROHF muestran por un lado una buena concordancia con el experimento y por otro que no hay prácticamente dependencia

con la modelización del ligando externo:  $J$  es igual a  $116 \text{ cm}^{-1}$  en el modelo az-m6 con  $\text{NH}_3$  y  $114 \text{ cm}^{-1}$  en el modelo az-m6 con  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , en contraste con los resultados con CAS mínimo que se mostraron en la Tabla 5.12. Si se utilizan orbitales naturales los resultados son igualmente muy parecidos,  $176 \text{ cm}^{-1}$  para el modelo az-m6 y  $164 \text{ cm}^{-1}$  para el az-m6b. Como se puede ver, ampliando el CAS los resultados con orbitales naturales son más razonables que cuando se utilizó el CAS mínimo.

En la Figura 5.11 se muestran los orbitales magnéticos para el modelo az-m6 después del proceso iterativo IDDCI con el CAS(4,6). Se incluyen de nuevo los orbitales dedicados, OMDs, para facilitar la comparación.

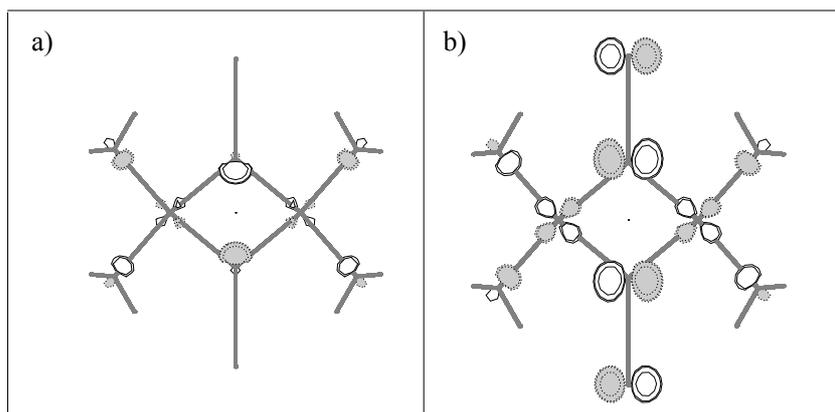


**Figura 5.11** Orbitales magnéticos de simetría  $u$  y  $g$ : DMOs (a y b) e IDDCI(4,6) (c y d) para el modelo  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , az-m6.

Se puede ver que los orbitales naturales presentan, de nuevo, una deslocalización hacia los átomos de los ligandos. Pero en este caso esta deslocalización es menor que la que

presentaban los orbitales naturales a nivel IDDCI con el CAS mínimo (véase Figura 5.5).

En la Figura 5.12 se representan los orbitales magnéticos resultantes de la diferencia entre los orbitales magnéticos ROHF e IDDCI(4,6). Comparando las figuras 5.6 y 5.12 se puede ver que la deslocalización de los orbitales magnéticos hacia los ligandos puente se ha reducido considerablemente.

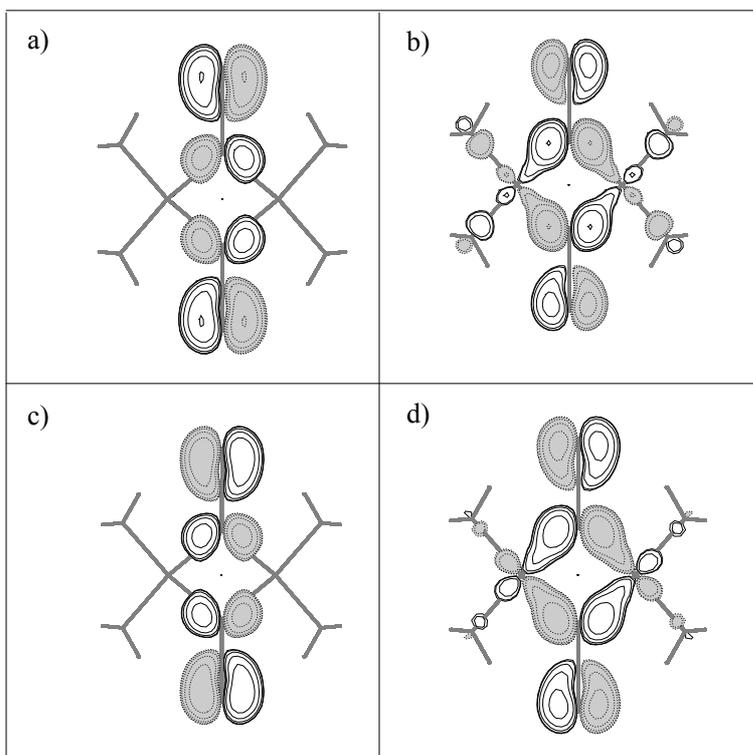


**Figura 5.12** Orbitales magnéticos diferencia, ROHF – IDDCI(4,6), para el complejo  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , az-m6.

Los orbitales  $\pi_g$  y  $\pi_u$  se representan en la Figura 5.13 para el modelo az-m6. Los números de ocupación de los orbitales  $\pi_g$  y  $\pi_u$ , después del proceso IDDCI, son 1.9454 y 1.9451 respectivamente, significativamente diferentes de dos. Así pues, el aumento del espacio modelo parece justificado tal como indica el trabajo en que se propone el método IDDCI<sup>47</sup>.

Si se miran con detalle los orbitales  $\pi$  del ligando puente, se puede observar que los naturales no han perdido peso sobre los átomos de N del ligando aziduro como lo perdieron cuando el espacio modelo estaba descrito sólo por los orbitales magnéticos. Este efecto se puede ver comparando, por ejemplo para el modelo az-m6, los orbitales  $\pi_g$  y  $\pi_u$  naturales de la Figura 5.8 (c y d) y sus correspondientes en la Figura 5.13 (c y d). Como se puede ver, los orbitales  $\pi$  naturales utilizando el CAS ampliado están

más localizados sobre los átomos de nitrógeno del ligando puente que los orbitales naturales utilizando el CAS mínimo. Evidentemente esto es consecuencia de que los orbitales magnéticos a nivel IDDCI(4,6) están menos deslocalizados hacia los ligandos puente que los mismos orbitales a nivel IDDCI(2,2). Esto significa que cuando los orbitales del ligando puente no se incluyen en el CAS, los orbitales magnéticos se mezclan más con aquellos debido a la sobrestimación de algunos efectos de correlación dinámica. Con la ampliación del CAS se soluciona este problema.



**Figura 5.13** Orbitales  $\pi$  del puente aziduro de simetría  $u$  y  $g$ : OMDs (a y b) e IDDCI(4,6) (c y d) para el modelo  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , az-m6.

En la Tabla 5.16 se encuentran las densidades de espín utilizando este nuevo espacio modelo en los dos modelos az-m6 y az-m6b y para los dos tipos de orbitales, ROHF y naturales.

Los resultados muestran la tendencia, ya observada en la Tabla 5.13, de la deslocalización de los orbitales magnéticos hacia los ligandos cuando se usan orbitales naturales. También se puede ver que la ampliación del espacio modelo es crucial para una reproducción correcta de las densidades de espín experimentales. Por ejemplo, para el modelo az-m6, comparando las tablas 5.13 y 5.16 se puede observar que la densidad de espín del átomo de cobre con el CAS mínimo y orbitales naturales es de 0.7041 mientras que con el mismo tipo de orbitales pero obtenidos con el CAS ampliado, la densidad de espín es de 0.7742, en excelente acuerdo con el experimento. El mismo efecto se observa para todas las densidades de espín de los átomos más importantes.

**Tabla 5.16** Densidades de espín para el modelo  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\text{L})_4]^{2+}$ , az-m6 y az-m6b, a nivel DDCI con un CAS(4,6) como espacio modelo. ROHF y Natural representan el tipo de orbitales utilizados. Se muestran las densidades de espín experimentales y a nivel DFT para su comparación.

Átomo <sup>a)</sup>	Complejo modelo						
	az-m6		az-m6b		VWNBP <sup>b), c)</sup>	B3LYP <sup>b), d)</sup>	Exp. <sup>b), c)</sup>
	ROHF	Natural	ROHF	Natural			
Cu	0.8131	0.7742	0.8112	0.7730	0.425	0.60	0.783
N <sub>1</sub>	0.0640	0.0744	0.0710	0.0828	0.167	0.14	0.069
N <sub>2</sub>	0.0009	0.0033	0.0008	0.0035	-0.005	-0.04	-0.016
N <sub>3</sub>	0.0403	0.0440	0.0418	0.0453	0.122	0.12	0.057
N <sub>4</sub>	0.0451	0.0570	0.0362	0.0453	0.129	0.09	0.067
N <sub>5</sub>	0.0451	0.0570	0.0362	0.0453	0.120	0.09	0.049

a) Véase Figura 5.4.

b) Densidades de espín extraídas a partir del complejo real con el ligando externo 4-tert-butilpiridina, y la geometría experimental.

c) Referencia [13].

d) Referencia [18].

Por último, se han vuelto a calcular los parámetros magnéticos del modelo de Anderson a nivel CAS(2,2) usando los orbitales naturales de la función de onda CAS(4,6)\*IDDCI. Los resultados se presentaron en la Tabla 5.14. En este caso, comparando los valores con orbitales ROHF y IDDCI(4,6) para el modelo az-m6, el intercambio cinético sólo se multiplica por un factor de 17, muy similar a los factores correspondientes a los modelos az-PBC1 y az-PBC2, y el intercambio directo  $K_{ab}$  se reduce, de acuerdo con la disminución de la deslocalización de los orbitales naturales.

Por tanto, se puede concluir que la ampliación del espacio modelo es importante para una reproducción correcta del acoplamiento magnético y que los orbitales naturales obtenidos en el proceso IDDCI proporcionan una buena descripción y reproducen las densidades de espín experimentales, que son un reflejo de la deslocalización de los orbitales magnéticos.

Cabría objetar a estos resultados que se ha utilizado un modelo de mayor simetría que la geometría experimental del complejo, pero cabe esperar que tenga una influencia limitada como discutimos anteriormente para el modelo az-m6. Otra objeción se refiere a la base mínima utilizada en sistema modelo az-m6b para la descripción de los átomos del esqueleto carbonado de los ligandos piridina por limitaciones computacionales. Dado el escaso papel jugado por la modelización de los ligandos externos, este efecto probablemente no es significativo.

#### 5.3.4.3. Efecto de la correlación $\pi^2 \rightarrow \pi^{*2}$ del puente en los complejos *end-to-end*

Dado el importante papel de la correlación  $\pi^2 \rightarrow \pi^{*2}$  en los complejos *end-on*, se hace necesario revisar su papel en los compuestos *end-to-end*. Se han repetido una serie de cálculos sobre el compuesto modelo con coordinación *end-to-end*, az-m2, ampliando el espacio de referencia con los orbitales  $\pi_g$  y  $\pi_u$  del ligando puente. Así pues, el espacio modelo contiene cuatro orbitales y seis electrones. El valor de  $J$  a nivel DDCI con orbitales ROHF es de  $-22 \text{ cm}^{-1}$  en lugar de  $-28 \text{ cm}^{-1}$  con el CAS mínimo como espacio modelo (ver Tabla 5.10). Cuando se usan orbitales naturales, se obtiene  $-18 \text{ cm}^{-1}$  en lugar de  $-24 \text{ cm}^{-1}$  (ver Tabla 5.10). En los dos casos el valor de  $J$  está entre el 75 – 80% del valor calculado con el CAS mínimo. Así pues, la conclusión es que existe un efecto mucho menor de los orbitales  $\pi$  del ligando puente en los sistemas con coordinación *end-to-end* que en los sistemas *end-on*, y por lo tanto la descripción mínima del espacio de referencia es una aproximación razonable

para los primeros. Sin embargo, la ampliación del espacio de referencia en los complejos *end-on* es crucial para una correcta descripción de la deslocalización de los orbitales magnéticos y en consecuencia, de las densidades de espín y del valor de la constante de acoplamiento magnético.

### 5.3.5. MECANISMOS DETERMINANTES DEL ACOPLAMIENTO EN LOS DOS TIPOS DE COORDINACIÓN

El diferente comportamiento magnético de los dos tipos de coordinación merece ser analizado con un poco de atención. Como hemos visto anteriormente, las dos principales contribuciones de la correlación dinámica al acoplamiento son la polarización dinámica de las configuraciones de transferencia de carga y la polarización de espín. La polarización dinámica es negativa y por lo tanto no puede explicar la diferencia de signo, en cambio la polarización de espín puede resultar ferromagnética o antiferromagnética como puede interpretarse mediante la regla de Ovchinnikov<sup>48</sup>. Se ha evaluado la contribución a la polarización de espín (*PS*) en ambos tipos de coordinación, incluyendo en el espacio de IC únicamente los determinantes responsables de ésta, como se indicó en el capítulo 4. El resto de efectos de correlación dinámica (*CD*) se han evaluado por diferencia de la *PS* y la contribución de valencia,  $J_{CAS(2,2)}$ , de la  $J_{DDCI}$ . Los resultados, utilizando orbitales ROHF, se presentan en la Tabla 5.17.

**Tabla 5.17** Polarización de espín (*PS*) y resto de efectos de correlación dinámica (*CD*)<sup>a)</sup> con orbitales ROHF para los modelos az-m6, az-PBC1 y az-PBC2. Todos los resultados en  $\text{cm}^{-1}$ .

Modelo	$2K_{ab}$	$-\frac{4t_{ab}^2}{U}$	$J_{CAS(2,2)}$	<i>PS</i>	<i>CD</i> <sup>a)</sup>	$J_{DDCI}$	$J_{\text{exp}}$
az-m6	78	-10	68	126	-54	140	$105 \pm 25$ <sup>12</sup>
az-PBC1	12	-94	-82	-59	-660	-802	$< -800$ <sup>10</sup>
az-PBC2	2	-4	-2	0	-26	-28	$-13$ <sup>9</sup>

a)  $CD = J_{DDCI} - J_{CAS(2,2)} - PS$

Para el modelo *end-on*, az-m6, las contribuciones más importantes a  $J$  son ferromagnéticas: el intercambio directo  $2K_{ab}$  y la polarización de espín, con 78 y 126  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente. En este caso la polarización de espín estabiliza el triplete y representa el 90% de la  $J_{\text{DDCI}}$  igual a 140  $\text{cm}^{-1}$ . El resto de la correlación dinámica es pequeña, contribuyendo con  $-54 \text{ cm}^{-1}$  a la  $J$  global. Se han calculado las mismas contribuciones para los modelos *end-to-end*, az-PBC1 y az-PBC2. En este caso, la polarización de espín es negativa (estabilizando al singulete) para el modelo az-PBC1 y prácticamente cero para el modelo az-PBC2. El intercambio directo  $2K_{ab}$  y la polarización de espín son pequeñas en comparación con  $J_{\text{DDCI}}$ : 12 y  $-59 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente para el modelo az-PBC1 y 2 y 0  $\text{cm}^{-1}$  para el az-PBC2. La contribución total representa en ambos casos menos del 10% de  $J_{\text{DDCI}}$ , y el factor dominante es la correlación dinámica que es negativa. En el cálculo completo, estos efectos no son aditivos pero su papel cualitativo se conserva. Así pues el mayor intercambio directo, asociado a una distancia Cu – Cu menor, y el signo positivo de la polarización de espín son responsables del carácter ferromagnético de los complejos *end-on*. Por el contrario, el intercambio cinético, pero sobre todo los otros efectos de correlación dinámica, entre los que domina la polarización de las configuraciones de transferencia de carga, como se vio en el capítulo anterior, determinan el carácter antiferromagnético de la coordinación *end-to-end*.

Este capítulo ha ilustrado, con dos familias de complejos binucleares de Cu(II) con ligandos puente, el análisis efectuado en el capítulo 4. Se ha puesto de manifiesto que el método DDCI efectuado sobre un CAS mínimo e iterando los orbitales, proporciona una estimación correcta de la constante de acoplamiento magnético en los sistemas antiferromagnéticos. En estos sistemas un factor determinante del acoplamiento es la contribución de los determinantes  $2h+1p$ , que permiten la relajación de las configuraciones de transferencia de carga ligando – metal ( $l \rightarrow a, b$ ). Cuando no se incluyen estas contribuciones en los cálculos DDCI2, el valor del acoplamiento magnético se infravalora sistemáticamente. La ampliación del espacio DDCI2 con los determinantes  $2h+1p$  asociados exclusivamente a algunos orbitales del ligando, demuestra que estas contribuciones tienen un papel importante pero esta práctica puede ser peligrosa por su arbitrariedad. Es por tanto preferible hacer el cálculo DDCI completo, que permite además incluir los determinantes  $1h+2p$  cuyo efecto, aunque menor, no es aditivo. Por otra parte, en los compuestos ferromagnéticos, el factor determinante del acoplamiento es la polarización de espín.

El papel de los ligandos externos parece no ser muy importante en los cálculos DDCI, cuando el tipo de coordinación es semejante. Este resultado es bastante distinto del que han observado otros autores en cálculos DFT, en particular con el funcional B3LYP. Una interpretación plausible es que los orbitales magnéticos DFT, al estar excesivamente deslocalizados son mucho más sensibles al entorno. Finalmente, se ha observado que puede ser necesario incluir la correlación del ligando puente, no incluida en los cálculos DDCI con un CAS mínimo, en casos como los complejos con doble puente aziduro en coordinación *end-on*, en que la diferencia de energía entre orbitales ocupados y virtuales del ligando está subestimada. Al incluirla ampliando el CAS, se obtiene un valor correcto de la constante de acoplamiento y las densidades de espín calculadas reproducen muy bien las experimentales.

## REFERENCIAS

- 
- <sup>1</sup> Hall, G. R.; Duggan, M.; Hendrickson, D. N. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 1956.
  - <sup>2</sup> Felthouse, T. R.; Laskowski, E. J.; Bieksza, D. S.; Hendrickson, D. N. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1976**, 777.
  - <sup>3</sup> Felthouse, T.R.; Laskowski, E. J.; Hendrickson, D. N. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 1077.
  - <sup>4</sup> Julve, M.; Verdaguer, M.; Gleizes, A.; Philoche–Levisalles, M.; Kahn, O. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3808.
  - <sup>5</sup> Julve, M.; Verdaguer, M.; Kahn, O.; Gleizes, A.; Philoche–Levisalles, M. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 368.
  - <sup>6</sup> Soto, L.; Garcia–Lozano, J.; Escriva, E.; Legros, J. P.; Tuchagues, J. P.; Dahan, F.; Fuertes, A. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3378.
  - <sup>7</sup> Soto, L.; Garcia–Lozano, J.; Escriva, E.; Beneto, M.; Dahan, F.; Tuchagues, J. P.; Legros, J. P. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 2619.
  - <sup>8</sup> Glerup, J.; Goodson, P.A.; Hodgson, D. J.; Michelsen, K. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 6255.
  - <sup>9</sup> Felthouse, T. R.; Hendrickson, D. N. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 444.
  - <sup>10</sup> Chaudhuri, P.; Oder, K.; Wieghardt, K.; Nuber, B.; Weiss, J. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2818.
  - <sup>11</sup> Escuer, A.; Font–Bardía, M.; Peñalba, E.; Solans, X.; Vicente, R. *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, *298*, 195.
  - <sup>12</sup> Sikorav, S.; Bkouche–Waksman, L., Kahn, O. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 490.
  - <sup>13</sup> Aebersold, M. A.; Gillon, B.; Plantevin, O.; Pardi, L.; Kahn, O.; Bergerat, P.; von Seggern, I.; Tuzcek, F.; Öhrström, L.; Grand, A.; Lelièvre–Berna, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5238.
  - <sup>14</sup> Escuer, A.; Goher, M. A. S.; Mautner, F. A.; Vicente, R. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2107.
  - <sup>15</sup> Charlot, M. F.; Verdaguer, M.; Journaux, Y.; de Loth, P.; Daudey, J. P. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3802.
  - <sup>16</sup> Alvarez, S.; Julve, M.; Verdaguer, M. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4500.

- 
- <sup>17</sup> Cano, J.; Alemany, P.; Alvarez, S.; Verdaguer, M.; Ruiz, E. *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 476.
- <sup>18</sup> Ruiz, E.; Cano, J.; Alvarez, S.; Alemany, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11122.
- <sup>19</sup> Adamo, C.; Barone, V.; Bencini, A.; Totti, F.; Ciofini, I. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1996.
- <sup>20</sup> Fabrizi de Biani, F.; Ruiz, E.; Cano, J.; Novoa, J. J.; Alvarez, S. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3221.
- <sup>21</sup> Blanchet-Boiteux, C.; Mouesca, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 861.
- <sup>22</sup> Hendrickson D. N. en *Magnetic exchange interactions propagated by multi-atom bridges*, editado por Willett, R. D.; Gatteschi, D.; Kahn, O., NATO Advanced Studies Series C, Vol. 140, p. 523 (Reidel, Dordrecht, 1985).
- <sup>23</sup> Barandiarán, Z.; Seijo, L. *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 409.
- <sup>24</sup> Pierloot, K.; Dumez, B.; Widmark, P.-O.; Roos, B. O. *Theor. Chim. Acta* **1995**, *90*, 87.
- <sup>25</sup> a) Noodleman, L.; Norman, J. G. Jr *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 4903; b) Noodleman, L. *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 5737; c) Noodleman, L.; Davidson, E. R. *Chem. Phys.* **1986**, *109*, 131; d) Noodleman, L.; Peng, C.; Case, D. A.; Mouesca, J. M. *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *144*, 199.
- <sup>26</sup> Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- <sup>27</sup> a) Martin, R. L.; Illas, F. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *79*, 1539; b) Illas, F.; Martin, R. L. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 2519; c) de Graaf, C.; Moreira, I. de P. R.; Illas, F.; Martin, R. L. *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 3457.
- <sup>28</sup> a) McLean, A. D.; Chandler G. S. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639; b) Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650.
- <sup>29</sup> a) Ditchfield, R.; Hehre, W. J.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 724; b) Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257.
- <sup>30</sup> Julve, M.; Verdaguer, M.; Gleizes, A.; Philoche-Levisalles, M.; Kahn, O. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3808.
- <sup>31</sup> a) Calzado, C. J.; Sanz, J. F.; Malrieu, J. P.; Illas, F. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *307*, 102; b) Moreira, I. de P. R.; Illas, F.; Calzado, C. J.; Sanz, J. F.; Malrieu, J. P.; Ben Amor,

- 
- N. Maynau, D. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, R6593; c) Calzado, C. J.; Sanz, J. F.; Malrieu, J. P. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 5158.
- <sup>32</sup> Román, P.; Guzmán–Miralles, C.; Luque, A.; Beitia, J. I.; Cano, J.; Lloret, F.; Julve, M.; Alvarez, S. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3741.
- <sup>33</sup> Charlot, M.–F.; Kahn, O.; Chaillet, M.; Larrieu, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2574.
- <sup>34</sup> Tandon, S. S.; Thompson, L. K.; Manuel, M. E.; Bridson, J. N. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5555.
- <sup>35</sup> Ribas, J.; Montfort, M.; Kumer–Ghosh, B.; Solans, X. *Angew. Chem.* **1994**, *33*, 2087.
- <sup>36</sup> Castell, O.; Caballol, R.; García, V. M.; Handrick, K. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1609.
- <sup>37</sup> Scaringe, R. P.; Tesis doctoral, Universidad de Carolina del Norte, (1977).
- <sup>38</sup> Scaringe, R. P.; Hodgson, D. J.; Hatfield, W. E. *Transition Met. Chem.* **1981**, *6*, 340.
- <sup>39</sup> Hay, P. J.; Thibeault, J. C.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4884.
- <sup>40</sup> Broer, R.; Maaskant, W. J. A. *Chem. Phys.* **1986**, *102*, 103.
- <sup>41</sup> Castell, O.; Miralles, J.; Caballol, R. *Chem. Phys.* **1994**, *179*, 377.
- <sup>42</sup> Castell, O.; Caballol, R. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 668.
- <sup>43</sup> a) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648; b) Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Frisch, M. J.; Chabalowski, C. F. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623.
- <sup>44</sup> a) Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200; b) Painter, G. S. *Phys. Rev.* **1981**, *B24*, 4664; c) Becke, A. D. *Phys. Rev.* **1988**, *A38*, 3098; d) Perdew, J. P. *Phys. Rev.* **1986**, *B33*, 8822.
- <sup>45</sup> de Graaf, C.; Sousa, C.; Moreira, I. de P. R.; Illas, F. *J. Phys. Chem. A*, **2001**, *105*, 11371.
- <sup>46</sup> a) Anderson, P. W. *Phys. Rev.* **1950**, *79*, 350; b) Anderson, P. W. en *Theory of the Magnetic Interaction: exchange in insulators and superconductors*, editado por Turnbull, F.; Seitz, F., Solid State Phys., Vol. 14, p. 99 (Academic Press, New York, 1963).
- <sup>47</sup> García, V. M.; Castell, O.; Caballol, R.; Malrieu, J. P. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *238*, 222.
- <sup>48</sup> Ovchinnikov, A. A. *Theor. Chim. Acta* **1978**, *47*, 297.

## **6. CONCLUSIONES**



Las conclusiones de este trabajo al análisis físico del acoplamiento magnético se pueden resumir en los siguientes puntos:

1. La deslocalización metal – ligando de los orbitales magnéticos tiene un papel muy importante en la magnitud de la constante de acoplamiento magnético. Esta deslocalización es dependiente de la aproximación teórica utilizada. Tomando los orbitales naturales DDCI como referencia, los orbitales magnéticos ROHF están muy localizados sobre los centros metálicos, mientras que los orbitales magnéticos a nivel DFT, en concreto cuando se utiliza el funcional B3LYP, están excesivamente deslocalizados hacia los ligandos. La deslocalización está directamente relacionada con la magnitud del acoplamiento magnético, a medida que aumenta la deslocalización el acoplamiento resulta más antiferromagnético.
2. Existe una relación directa entre el potencial de intercambio de Fock y la deslocalización metal – ligando: cuando aumenta el porcentaje de intercambio de Fock, disminuye la deslocalización.
3. Los efectos físicos que gobiernan el acoplamiento magnético no se pueden concentrar únicamente en el espacio de valencia, con el simple balance de los intercambios directo,  $2K_{ab}$ , y cinético,  $-\frac{4t_{ab}^2}{U}$ . Entre los efectos importantes de correlación dinámica, la magnitud y el signo de la polarización de espín dependen del sistema. Los determinantes 1h+1p, proporcionan correcciones de cuarto orden (o superior) consistentes en la repolarización de las formas iónicas. Y los determinantes 2h+1p y 1h+2p tienen un efecto importante y éste debe interpretarse como el acoplamiento dinámico de los dipolos de transición ligando – metal con los dipolos de transición de los electrones vecinos, y como un incremento de la integral de salto de origen dispersivo. Estas dos contribuciones no son aditivas.
4. El método DDCI2 infravalora sistemáticamente el valor del acoplamiento magnético en todos los sistemas estudiados. La inclusión de los determinantes 2h+1p a esta lista, que representan la relajación de las configuraciones de transferencia de carga ligando–metal ( $l \rightarrow a,b$ ), puede sobrestimar el valor de  $J$ . Es mejor utilizar el método DDCI ya que incluye todas los efectos físicos que contribuyen al acoplamiento magnético.

5. Los parámetros  $K_{ab}$ ,  $t_{ab}$  y  $U$  dependen del tipo de orbitales utilizados. La mayor deslocalización en los orbitales naturales hace que, a nivel CASCI,  $K_{ab}$  y  $|t_{ab}|$  sean mayores y  $U$  menor si se comparan con los valores obtenidos al mismo nivel con orbitales ROHF.
6. Es posible proyectar la información física del acoplamiento en el esquema simple de valencia a partir de la teoría de los Hamiltonianos efectivos construidos a partir de cálculos de IC que contienen la correlación dinámica. De esta forma, los parámetros  $K_{ab}$ ,  $t_{ab}$  y  $U$  se revisan por efecto de los determinantes externos al espacio de valencia. Aunque los resultados puedan ser dependientes del tipo de Hamiltoniano efectivo utilizado se puede concluir que la integral de intercambio efectiva  $K_{ab}^{ef}$  sufre cambios importantes debidos a la correlación dinámica y puede cambiar de signo probablemente debido a la polarización de espín, que el valor absoluto de la integral de salto  $t_{ab}^{ef}$  se reduce respecto a su valor CASCI por el efecto de los determinantes 1h+1p pero vuelve a incrementarse por el efecto de los determinantes 2h+1p y que la autorepulsión  $U^{ef}$  se reduce dramáticamente respecto al valor CASCI debido, esencialmente, al efecto de la polarización dinámica de las formas iónicas VB provocada por los determinantes 1h+1p. Esta reducción se traduce en un incremento considerable de la relación  $(c_I / c_N)$  en la función de onda del singulete.
7. También es posible extraer los parámetros  $K_{ab}$ ,  $t_{ab}$  y  $U$  de cálculos realizados mediante el método DFT a partir de diferentes soluciones de las ecuaciones de Khon–Sham. La integral de intercambio  $K_{ab}^{ef}$  puede ser negativa, el valor de  $t_{ab}^{ef}$  está en buena concordancia con los valores *ab initio* y la autorepulsión  $U$  suele estar infravalorada. Esta característica se debe al potencial de intercambio de Fock y es consistente con la sobrestimación del carácter antiferromagnético y el exceso de deslocalización en los orbitales magnéticos.
8. En los compuestos bincucleares de Cu(II) con puente oxalato, los resultados a nivel DDCI2 están infravalorados y por tanto es necesario incluir los determinantes 2h+1p 1h+2p pertenecientes a la lista DDCI. Así pues, los resultados DDCI muestran una buena concordancia con el experimento y se espera un papel poco importante de los ligandos externos.
9. En los complejos binucleares de Cu(II) con doble puente aziduro, la correlación de los ligandos puente es importante, especialmente en los complejos con

coordinación *end-on*. Por ello, el CAS mínimo no es suficiente para describirlos. La ampliación del CAS con los orbitales  $\pi_g$  y  $\pi_u$  de los ligandos puente es crucial para una correcta descripción del sistema y por tanto para reproducir el valor del acoplamiento magnético, así como también las densidades de espín.

10. En los sistemas con doble puente aziduro con coordinación *end-on*, el intercambio directo y la polarización de espín (ambos positivos) son los dos factores dominantes responsables del carácter ferromagnético, mientras que la polarización dinámica de las configuraciones de transferencia de carga (negativa) es el factor responsable del carácter antiferromagnético en los compuestos *end-to-end*.

Por otra parte, en el campo del desarrollo metodológico, la conclusión es que la utilización de la matriz densidad diferencia proporciona una colección de orbitales dedicados ordenados por número de participación. Esta jerarquía permite la selección de los orbitales más participativos a la transición energética de interés para una posible ampliación del espacio modelo o para un truncamiento racional de la base de orbitales moleculares.

# APÉNDICE 1



**Apéndice 1.** Contribuciones de tercer orden de la QDPT a la integral de salto efectiva,  $t_{ab}^{ef}$ .

Es posible analizar las contribuciones predominantes a tercer orden de la QDPT al Hamiltoniano efectivo. Llamemos  $\Delta\hat{H}^{(3)}$  la corrección de tercer orden dada por:

$$\langle I | \Delta\hat{H}^{(3)} | J \rangle = \sum_{\alpha \in S} \sum_{\beta \notin S} \frac{\langle I | \hat{H} | \alpha \rangle \langle \alpha | \hat{H} | \beta \rangle \langle \beta | \hat{H} | J \rangle}{(E_J^{(0)} - E_\alpha^{(0)})(E_J^{(0)} - E_\beta^{(0)})} - \sum_{\alpha \in S} \sum_{K \in S} \frac{\langle I | H | \alpha \rangle \langle \alpha | H | K \rangle \langle K | H | J \rangle}{(E_J^{(0)} - E_\alpha^{(0)})(E_K^{(0)} - E_\alpha^{(0)})} \quad [\text{A.1}]$$

Muchas de las contribuciones a estos dos términos son no ligadas y se cancelan. Vamos a analizar las contribuciones ligadas del segundo término de la ecuación [A.1] y especialmente aquellas que acoplan los determinantes iónicos y neutros del espacio modelo. Estas contribuciones involucran excitaciones que actúan de forma diferencial sobre los determinantes iónicos y neutros, y en especial son de gran efecto las excitaciones 1h+1p. En el segundo sumando se espera una gran contribución cuando  $|I\rangle = |a\bar{a}\rangle = |K\rangle$  y  $|J\rangle = |a\bar{b}\rangle$  o  $|J\rangle = |b\bar{a}\rangle$ :

$$\langle a\bar{a} | \Delta H^{(3)} | b\bar{a} \rangle = - \sum_{\alpha \in S} \frac{\langle a\bar{a} | H | \alpha \rangle \langle \alpha | H | a\bar{a} \rangle \langle a\bar{a} | H | b\bar{a} \rangle}{(E_{a\bar{b}}^{(0)} - E_\alpha^{(0)})(E_{a\bar{a}}^{(0)} - E_\alpha^{(0)})} \quad [\text{A.2}]$$

donde  $E_{a\bar{a}}^{(0)}$  y  $E_{a\bar{b}}^{(0)}$  son las energías de los determinantes VB iónicos y neutros respectivamente. Para el subconjunto  $\{|\alpha\rangle\}$  de los determinantes 1h+1p que actúan sobre las formas iónicas se puede escribir:

$$\langle a\bar{a} | \Delta\hat{H}^{(3)} | b\bar{a} \rangle = - \sum_h^{\text{occ}} \sum_p^{\text{vir}} \frac{\langle h | \check{J}_a - \check{J}_b | p \rangle^2 t_{ab}}{(U + \Delta E_{h \rightarrow p})(\Delta E_{h \rightarrow p})} \quad [\text{A.3}]$$

donde  $\check{J}_a = \frac{1}{2}(\hat{J}_a - \hat{K}_a)$ . Esta contribución hace disminuir la magnitud de  $t_{ab}$ . Si se hace la aproximación sobre las energías de excitación  $h \rightarrow p$ :

$$\Delta E_{h \rightarrow p} = \overline{\Delta E}_{h \rightarrow p} \quad \forall h, p \quad [\text{A.4}]$$

en la ecuación [A.3]:

$$\langle a\bar{a} | \Delta \hat{H}^{(3)} | b\bar{a} \rangle = - \frac{t_{ab}}{\Delta E_{h \rightarrow p}} \sum_h^{occ} \sum_p^{vir} \frac{\langle h | \tilde{J}_a - \tilde{J}_b | p \rangle^2}{(U + \Delta E_{h \rightarrow p})} \quad [A.5]$$

Si se compara con la ecuación [4.71] del capítulo 4, la ecuación [A.5] se puede escribir como:

$$\langle a\bar{a} | \Delta \hat{H}^{(3)} | b\bar{a} \rangle = t_{ab} \left( \frac{\Delta U}{\Delta E_{h \rightarrow p}} \right) \quad [A.6]$$

donde  $\Delta U = U^{eff} - U$  es de signo negativo y representa el cambio de la autorepulsión debida al efecto de los determinantes  $1h+1p$  definida en la ecuación [4.71] del capítulo 4. Así pues los determinantes  $1h+1p$  disminuyen la amplitud de la interacción  $\langle a\bar{a} | H^{eff} | b\bar{a} \rangle$ . No obstante el elemento de matriz  $\langle b\bar{a} | \hat{H}^{eff} | a\bar{a} \rangle$  no se verá afectado por tal efecto debido a que no existe ninguna contribución ligada relevante a:

$$\langle b\bar{a} | \Delta H^{(3)} | a\bar{a} \rangle = - \sum_{\alpha \notin S} \frac{\langle b\bar{a} | H | \alpha \rangle \langle \alpha | H | b\bar{a} \rangle \langle b\bar{a} | H | a\bar{a} \rangle}{(E_{ab}^{(0)} - E_{\alpha}^{(0)}) (E_{a\bar{a}}^{(0)} - E_{\alpha}^{(0)})} \quad [A.7]$$

La teoría de perturbaciones casi degeneradas nos conduce, si converge, al Hamiltoniano efectivo no hermítico de Bloch. Con lo expuesto se demuestra porqué los elementos del Hamiltoniano efectivo de Bloch cumplen la siguiente tendencia:

$$\left| \langle a\bar{a} | H_{Bloch}^{eff} | b\bar{a} \rangle \right| < \left| \langle b\bar{a} | H_{Bloch}^{eff} | a\bar{a} \rangle \right| \quad [A.8]$$

como se observó en los resultados numéricos del apartado 4.4.2.6 del capítulo 4.