

THE DIFFERENCE-DEDICATED CONFIGURATION INTERACTION METHOD: AN ACCURATE PROCEDURE TO CALCULATE ENERGY TRANSITIONS

J. Cabrero, E. Bordas, C. de Graaf, M. Reguero, R. Caballol*

Departament de Química Física i Inorgànica and Instituts d'Estudis Avançats
Universitat Rovira i Virgili, Pl. Imperial Tarraco, 1
43005 Tarragona, Spain

Abstract: The Difference Dedicated Configuration Interaction method is described and its performance illustrated by applications on electronic transitions, singlet-triplet separations and magnetic exchange coupling.

Keywords: *ab initio*, Configuration Interaction, optical transition, magnetic coupling.

1. INTRODUCTION

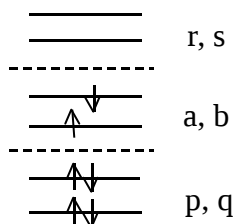
Nowadays, a large variety of spectroscopic techniques can provide very accurate energy transitions. Theoreticians usually determine these energy differences from the independent calculation of several roots of the Schrödinger equation, evaluated at a given level of approximation. Although the variational principle gives a reference criterion to evaluate the quality of the approximate wavefunction, the importance of getting as low as possible absolute energies is often over-emphasized. This criterion does not necessarily imply the minimum error in the calculated transition since the correlation energy included by the truncated expansion of the wavefunction may be very different for each state. Moreover, single-reference wavefunctions do not provide in general good descriptions of excited states. The consequence is that the error may be very different for each energy evaluated and that it is difficult to obtain reliable energy transitions from independent calculations, even performed at a high level of accuracy. The problem becomes particularly dramatic for very small energy differences such as those found between the different spin multiplets in magnetic systems, very often lower than 100 cm^{-1} ($\sim 5 \cdot 10^{-4}$ hartree).

Different formalisms have been proposed to evaluate energy differences. Single reference^{1,2,3,4,5,6,7} or multireference^{8,9,10} Green's functions formalisms have been used to determine ionization potentials, electron affinities or electronic spectra. Equation of Motion (EOM)^{11,12,13,14} and Random Phase Approximation (RPA)^{15,16} have been used coupled to single reference^{17,18,19,20} or multireference Coupled Cluster (CC) methods^{21,22,23,24,25}. Among Configuration Interaction (CI) methods, Goddard and collaborators have proposed the Correlation Consistent CI (CCCI)^{26,27}, useful for singlet-triplet energy gaps in carbenic systems, and the Dissociation Consistent CI (DCCI)^{28,29}, well adapted to calculate dissociation energies. The Difference Dedicated Configuration Interaction (DDCI)³⁰ method is a variational method specifically designed to calculate energy differences such as ionization potentials, electron affinity, optical transitions, magnetic exchange coupling, etc. An iterative procedure (IDDCI)³¹ has been implemented to ensure the independence of the results of the molecular orbital (MO) set. Many examples, especially in magnetic systems, have shown the performance of the method that is described in the next section.

2. THE DDCI METHOD TO EVALUATE ENERGY DIFFERENCES

The CI space used in the DDCI procedure is selected from second-order Perturbation Theory considerations. Perturbation Theory is however only used formally to truncate the CI space, to include only the contributions that are relevant for the energy difference(s) of interest.

Grounded on the early perturbative calculations of singlet-triplet (S-T) gaps in biradicalar systems by De Loth *et al.*³², DDCI allows to evaluate variationally any type of vertical energy difference³⁰ from a common set of MOs for all states. The first step in the scheme is the definition of a minimal model space S , that gives a zero-order description of the transition(s) to be calculated. For this purpose the MO set is partitioned in three subsets, namely doubly occupied, p, q , active, a, b , and virtual, r, s , as shown in the scheme:



In the most general case, the model space is taken as the minimal Complete Active Space (CAS) including the orbitals that describe the transition at the single electron level. If the transition has a strongly mixed character, other orbitals have to be added to the active space. Some examples will help us to illustrate how this minimal CAS is chosen.

- i) Optical transitions may often be described with two active orbitals. Nevertheless, there are important exceptions such as the strong valence-Rydberg mixing occurring in some unsaturated hydrocarbon excited states: the ${}^1A_g \rightarrow {}^1B_{1u}$ transition in ethylene presents such a problem. To take into account this mixed character, Rydberg orbitals of the correct symmetry have to be added to the active space³³. The active space is thus defined from the configurations generated with two electrons and three active MOs: the occupied and the virtual ones implicated in the transition, b_{2u} , b_{3g} , and a Rydberg orbital of the same symmetry, R_{b3g} .
- ii) Ionization Potentials (IP) and Electron Affinities (EA) may as well be calculated by the same procedure. Taking potassium³⁴ as an example, for the

first IP, ${}^2\text{S}(\text{K}) \rightarrow {}^1\text{S}(\text{K}^+)$, the active space is defined by one electron and one orbital, 4s, plus a fictitious orbital of low energy (1s), situated at $r \rightarrow \infty$, in order to keep constant the number of electrons; in the same way, for the EA ${}^1\text{S}(\text{K}^-) \rightarrow {}^2\text{S}(\text{K})$, the active orbitals are the 4s and 4p atomic orbitals, and the CAS is generated by two electrons in four orbitals (plus the 1s orbital at $r \rightarrow \infty$).

- iii) The exchange coupling constant in bicentric magnetic systems is proportional to the energy difference between different multiplicity states. The active space is generated by the number of magnetic orbitals and of unpaired electrons of the system: two electrons and two orbitals for diradicalar systems^{35,36} such as Cu(II) dinuclear complexes, four electrons and four orbitals in Ni(II) dimers³⁷, six electrons and six orbitals in Cr(III) dimers³⁸, etc. The active molecular orbitals in these weakly interacting systems are bonding and antibonding molecular orbitals occupied by the unpaired d electrons of the metal centers.

Once the model space (namely the CAS) is defined, the external correlation is included up to the second-order in the framework of the quasi-degenerate perturbation theory. At this level of theory, the elements of the effective Hamiltonian built on the previously defined model space are, for $|\Phi_I\rangle, |\Phi_J\rangle \in S$:

$$\langle \Phi_I | \hat{H}_{\text{eff}}^{(2)} | \Phi_J \rangle = \langle \Phi_I | \hat{H} | \Phi_J \rangle + \sum_{\Phi_\alpha \notin S} \frac{\langle \Phi_I | \hat{V} | \Phi_\alpha \rangle \langle \Phi_\alpha | \hat{V} | \Phi_J \rangle}{E_J^{(0)} - E_\alpha^{(0)}} \quad [1]$$

where $\hat{V}$ is the perturbation operator and $E_J^{(0)}$ and $E_\alpha^{(0)}$ are the zero-order energies of the determinants $|\Phi_J\rangle$ and $|\Phi_\alpha\rangle$, respectively.

From the Slater rules it is easy to demonstrate that the purely inactive $\{|\Phi_\alpha\rangle = |D_{pq,rs}^+ \Phi_I\rangle\}$ double excitations, *i.e.* those involving two electrons from the doubly occupied MOs to virtual ones, do not give any contribution to the off-diagonal elements,

$$\langle D_{pq,rs}^+ \Phi_I | \hat{H} | \Phi_J \rangle = 0 \quad \text{for } I \neq J \quad [2]$$

These purely inactive double excitations give very important contributions to the correlation energy, but at the Møller-Plesset level only shift by the same value the diagonal elements of the effective Hamiltonian:

$$\sum_{D_{pq,rs}^+ \Phi_I} \frac{\langle \Phi_I | \hat{V} | D_{pq,rs}^+ \Phi_I \rangle \langle D_{pq,rs}^+ \Phi_I | \hat{V} | \Phi_J \rangle}{E_J^{(0)} - E_{D_{pq,rs}^+ \Phi_I}^{(0)}} = \sum_{p,q,r,s} \frac{|\langle pq || rs \rangle|^2}{\Delta_{pq \rightarrow rs}} \quad [3]$$

where the denominator is a difference of orbital energies:

$$\Delta_{pq \rightarrow rs} = \epsilon_p + \epsilon_q - \epsilon_r - \epsilon_s \quad [4]$$

and thus do not contribute to the spectrum.

To include higher orders of perturbation as well as to avoid intruder states, a well-known problem of perturbative effective Hamiltonians, the above perturbative arguments are extrapolated to build a CI space that includes all the second-order excitations that are significant in the spectrum evaluation. It means that the same contributors to the perturbative calculation are included in a CI space, which is then treated variationally. In that way, interactions between double excitations are automatically allowed. Hence, the CI subspace includes the CAS and single and double excitations on them involving at least one active orbital. Figure 1 schematizes the type of determinants included and excluded of the CI, when compared to the ‘full’ CAS Single Double CI (CAS*SDCI).

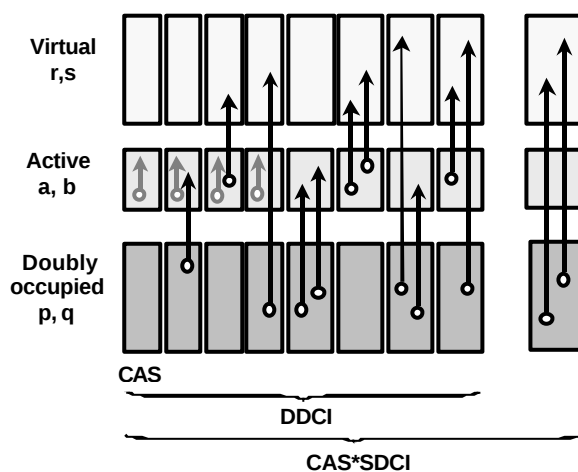


Figure 1. Schematic representation of the contributions to the DDCI space

Because DDCI is entirely variational, it is an uncontracted method and therefore allows the external correlation to modify the coefficients of the zero-order CAS wavefunction. This is an advantage over CAS + perturbative calculations such as CASPT2³⁹, which can only overcome this difficulty by sufficiently enlarging the CAS. When compared with CAS*SDCI calculations, the DDCI subspace has several advantages. The first one is the computational cost, since DDCI dimension scales as $\text{dim}[\text{CAS}] * N^3$, where N is the size of the orbital set, instead of $\text{dim}[\text{CAS}] * N^4$. The second one arises from the fact that the purely inactive double excitations, responsible of the major part of electron correlation, are not included and thus the calculated correlation energy is only a small part of the total one, avoiding large size-consistency errors, at least for a small number of active electrons. The counterpart is of course that DDCI cannot give good absolute energies.

DDCI gives thus energy differences from purely variational calculations. A DDCI space is generated for each desired symmetry and the energies and wavefunctions for all the searched states are obtained by diagonalization.

An important point is the choice of the MOs since the results are dependent on them. An iterative improvement in the active orbitals (IDDCI)³¹ has been proposed to avoid this difficulty. The DDCI wavefunction for each state,

$$\Psi_i = \sum_k c_{ki} \Phi_k \quad i = 1, n \quad [5]$$

gives the first order density matrix, R_i ,

$$R_i = \langle \Psi_i | \hat{R} | \Psi_i \rangle \quad [6]$$

and an average density matrix may be obtained:

$$\bar{R} = \sum_i R_i / n \quad [7]$$

which after diagonalization gives average natural orbitals (NOs) adapted to the different states. The procedure is iterated to self-consistency and gives energy differences independent of the starting MOs. The improvement of the active orbitals is shown by the weight of the CAS projection of the wavefunction that increases along the iterative procedure. Furthermore, the analysis of the NO occupation numbers gives a criterion on the quality of the CAS which may be

revised. The main advantage of the IDDCI procedure over other cheaper methods to obtain average orbitals, such as state average CASSCF calculations, is that it allows to mix states belonging to different irreducible representations without any difficulty.

The arguments that lead to the DDCI selected space are only strictly correct for vertical transitions, but the method may as well be applied to calculate adiabatic transitions. The contributions of the neglected double excitations to the correlation energy of each state vary with the geometry and their effect must be evaluated and added to the results of the DDCI calculations. In previous works we proposed that this correction should be estimated at the MP2 level: in substituted carbenes⁴⁰, where there are significant differences between the geometries of the singlet and the triplet state, this correction contributes about 10% to the gap. When the perturbative estimation is not accurate enough, a previous good knowledge of the ground state potential energy surface is needed. This can either be obtained from independent accurate calculations or from experimental information. The transition(s) between the ground state and the excited state(s), calculated at the DDCI level for each geometry is (are) then added to the energy of the ground state. The controversial ground state of tetramethyleneethane⁴¹ – triplet or singlet, depending on the experimental data origin – could be rationalized by this procedure. Very accurate potential energy curves for K_2 excited states were as well calculated in this way³⁴.

The ROHF molecular orbitals have been obtained by using the MOLCAS 4.1 package⁴². The CASDI⁴³ and the DDCI-SCIEL⁴⁴ programs have been used in the CI calculations and in the determination of the natural MOs.

3. COMPARISON WITH SOME FULL CI BENCHMARKS

The performance of DDCI has been quoted with the current state-of-the-art methods to calculate optical transitions, especially with Coupled Cluster methods such as EOM-CCSD⁴⁵, including the effect of triple excitations such as CCSDT-3⁴⁶ and CC3⁴⁷ or the Self-Consistent Size-Consistent (SC^2) CI method⁴⁸. Full CI calculations on small systems as Be, CH^+ , BH, and CH_2 ^{49,50,51} have been used as benchmarks by several authors^{49,52,53,54,55,56}. IDDCI has also been applied to these molecules⁵⁷ with the same basis sets and geometries. For Be⁵⁰, sixteen states have been calculated, the lowest 1S , $^1P^0$ and 1D states, giving DDCI spaces with around 10000 determinants in all cases. For CH^+ ⁵¹ the first excited $^1\Sigma^+$, $^1\Pi$ and $^1\Delta$ states were calculated, with CI spaces including around 2000 determinants. For BH⁴⁹ three $^1\Sigma^+$, three $^1\Pi$ and the first $^1\Delta$ states were calculated. Finally, for CH_2 ⁴⁹ ten states of A_1 , A_2 , B_1 and B_2 symmetries were calculated. For these two last

molecules, the CI spaces ranged from 8000 to 20000 determinants, depending on the symmetry.

Figure 2 summarizes the results on these series of calculations by representing the mean absolute deviations from FCI obtained by the different methods: Coupled Cluster Singles and Doubles, different levels of application of EOM treatment, such as EOM-CCSD or CCSDT-3, or the Linear Response (LR) approach, such as CC3. Results obtained with the size-consistent self-consistent SDCl technique, $(SC)^2SDCl$, are also available. The general trend is that IDDCI results compare advantageously with the other methods. The mean absolute error is always lower than 0.1 eV: 0.008 eV for Be, 0.03 for BH, 0.05 for CH_2 and 0.09 for CH^+ . When comparing the results for this last molecule with the impressive quality of the MCLR⁵¹ calculation, it should be pointed out that the latter includes more than 200000 determinants in the active space, *i.e.* 13% of the whole CI space, in front of the 0.2 % used in the IDDCI calculation.

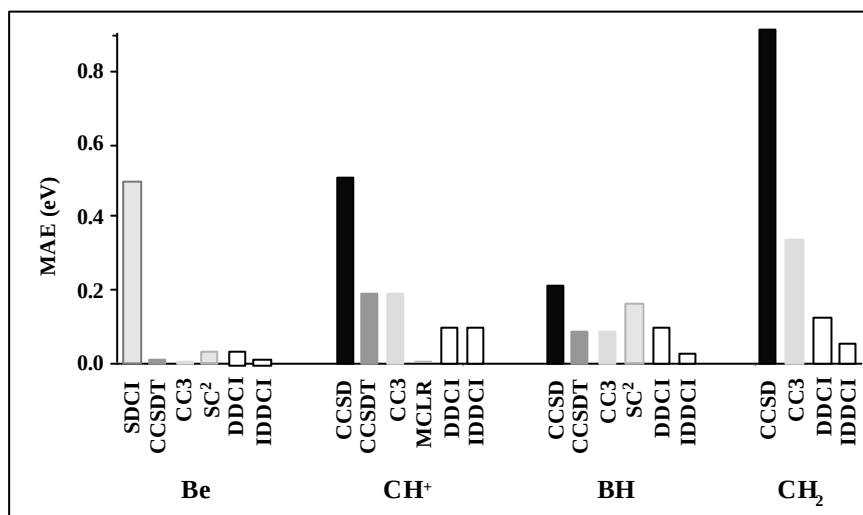


Figure 2. Mean absolute error with respect to FCI calculations

Another observation is that the error range of IDDCI transitions is quite similar for all the transitions of a given system. It is particularly relevant since transitions with a predominant biphotonic character are obtained with the same accuracy while single-reference methods give very large errors, even by including the effects of triples as CC3 or CCSDT-3.

4. THE VERTICAL SPECTRUM OF ETHYLENE

Several systems have been studied to test the capability of the DDCI method to reproduce the experimental spectra. In particular, the lowest vertical transitions of ethylene³³ have been calculated. A large Atomic Natural Orbitals (ANO) basis set has been used in this case for carbon and diffuse s and d functions centered on the C-C bond have been added to correctly describe the Rydberg character when necessary. The active space includes two electrons and three active orbitals (the π , the π^* and a Rydberg orbital of the appropriate symmetry) for all the states. The DDCI spaces include around 40000 determinants for all the symmetries. The results reported in Table 1 show that in general the agreement with the experiment is quite good, and that the performance is in general better than with CASPT2, which is nowadays accepted to give small errors for a large series of compounds. Among the results, the ${}^1A_g \rightarrow {}^1B_{1u}$ transition deserves a special comment, since the ${}^1B_{1u}$ state presents a strong mixing between a valence ionic $\pi \rightarrow \pi^*$ and a Rydberg $\pi \rightarrow 3d_\pi$ component. The variational character of DDCI allows the relaxation of the CAS contributions under the dynamic correlation effects and the transition is quite well reproduced, unlike the CASPT2 method which has an error of 0.4 eV for this transition.

Table 1. Vertical transitions (eV) in ethylene

Excited state	IDDCI	CASPT2 ⁵⁸	Experiment
${}^1B_{3u}$ (3s)	7.09	7.17	7.11 ^{59,60,61,62}
${}^1B_{1g}$ (3p σ)	7.76	7.85	7.80 ^{63,64}
${}^1B_{2g}$ (3p σ)	7.96	7.95	7.90 ⁶⁴
${}^1B_{1u}$ (V)	7.90	8.40	8.0 ^{65, a)}
$2{}^1A_g$ (3p π)	8.33	8.40	8.28 ⁶⁴
$2{}^1B_{3u}$ (3d σ)	8.59	8.66	8.62 ^{59,60,61,66}
1A_u (3d π)	9.12	8.94	
${}^1B_{2u}$ (3d δ)	9.10	9.18	9.05 ^{59,66}
$2{}^1B_{1u}$ (3d π)	9.35	9.31	9.33 ^{67,68}
${}^3B_{1u}$ (V)	4.58	4.39	4.36 – 4.60 ^{67,68}
${}^3B_{3u}$ (3s)	6.95	7.05	6.98 ⁶⁰
${}^3B_{1g}$ (3p σ)	7.83	7.80	7.79 ⁶⁰
${}^3B_{2g}$ (3p σ)	7.92	7.90	
$2{}^3A_g$ (3p π)	8.19	8.26	8.15 ⁶⁰
$2{}^3B_{3u}$ (3d σ)	8.56	8.57	8.57 ⁶⁰
3A_u (3d π)	9.13	8.94	
${}^3B_{2u}$ (3d δ)	9.05	9.09	
$2{}^3B_{1u}$ (3d π)	9.16	9.07	

^{a)} from theoretical estimations

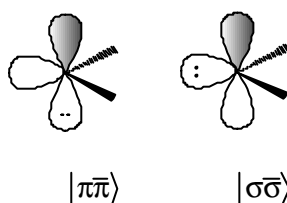
5. ADIABATIC TRANSITIONS

Adiabatic transitions can also be studied provided that the effects of the neglected purely inactive double excitations are taken into account. Several types of systems have been studied and in many cases it has been shown that it is enough to include the effect of double excitations at the second-order perturbation theory level to reach good energy separations. This is the case for first row atoms systems but not for systems with highly polarizable cores. An accurate description of the ground state is needed in this case.

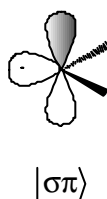
5.1. Singlet-triplet gap in substituted carbenes and silylenes

The first application was the calculation of the singlet-triplet gap in singly and doubly halogeno-substituted carbenes and silylenes⁴⁰. In the unsubstituted molecules of this series, CH₂ and SiH₂, the singlet state can be described at zero-order as a combination of the σ^2 and the π^2 configurations:

$$\Psi(1^1A_1) = \lambda |[\text{core}]\sigma\bar{\sigma}\rangle - \mu |[\text{core}]\pi\bar{\pi}\rangle$$



and the triplet as the configuration $\Psi(1^3B_1) = |[\text{core}]\sigma\pi\rangle$



Therefore, the active space is generated by two orbitals and two electrons.

Large basis sets including two d and one f functions are needed at the carbenic center to obtain accurate values of the singlet-triplet gap. Since triplet bond angle is about 25-30° larger for all the molecules, the differential contribution of the inactive double excitations is included at the MP2 level. This correction ranges between 0.3 and 2.4 kcal mol⁻¹. The zero point energy correction has also been added. Table 2 reports the results for this series, which are in an excellent agreement with the experimental ones, within the chemical precision. Only CH₂ has a triplet ground state and the degree of substitution tends to stabilize the singlet state. The values are quite comparable with the results of Goddard *et al.* obtained with DCCI, which includes a very similar part of the correlation. In view of this excellent agreement it may be predicted that trifluoromethylcarbene, CHCF₃, with a calculated gap of 11.1 kcal mol⁻¹, has a triplet ground state like CH₂.

Table 2. Singlet-triplet gap (kcal mol⁻¹) in carbenes and silylenes.

	DDCI	DCCI ^{69,a)}	MP4 ^{70,a)}	MRCI+Q ⁷¹	LDA ⁷²	LDA/NL ⁷²	EXP
CH ₂	9.5	10.0	12.9	9.5	12.2	7.2	9.1 ⁷³
CF ₂	-56.3	-57.1	-57.6		-55.8	-55.6	-56.7 ⁷⁴
CCl ₂	-19.7	-20.5	-20.5		-21.9	-23.8	
CBr ₂	-15.6		-16.5		-20.9	-22.4	
CHF	-15.1	-14.7	-14.3				-14.6 ⁷⁵
CHCl	-5.8	-5.1	-4.8				>-11.4 ⁷⁵
CHBr	-5.3		-4.4				>-9 ⁷⁵
SiH ₂	-19.7	-21.5		-20.2			-21.0,-18.0 ⁷⁶
SiHF	-40.0	-41.3					
SiF ₂	-75.9	-76.6			-75.9	-76.3	-75.2, -77.2 ⁷⁷
CHCF ₃	11.1						

a) Zero point energy included

5.2. Systems with highly polarizable cores

In systems with highly polarizable cores the inter-shell correlation, namely the core-valence correlation, plays an important role in the description of the spectroscopy and of the dissociation energy. To treat these systems, large core basis sets including internal polarization functions and very large CI are to be used implying high computational costs and possible size-extensivity errors. Alternatively, effective core potentials (ECP) are also used, which try to simulate the effect of the static and dynamical polarization of the core by the valence electrons. ECP results are in general accurate but some empirical parameters and some cut-off radii are needed and the core-polarizability is assumed to remain constant, even with variable occupation of the valence orbitals in the different

states.

As a third possibility that avoids external parameters but has a relatively low computational cost, IDDCI has been applied to alkaline atoms, alkaline hydrides and K_2 ³⁴. Large basis sets have been used in all cases and a relativistic small [Ar3d¹⁰] core pseudopotential has been used for Rb⁷⁸. The active spaces depend on the symmetry and on the dissociation products. The largest DDCI space in all these calculations includes around 90000 determinants.

Ionization potentials, electron affinities and the lowest electronic transitions of K and Rb have been calculated. The largest error with respect to the experiment found in all these energies has been 0.08 eV. In the diatomic systems, the equilibrium distance is very different for different states and therefore the geometry relaxation has to be included in the calculation. Dissociation and adiabatic transition energies calculated at the IDDCI level without the contribution of the inactive double excitations are in general underestimated. However, when the effect of the inactive double excitations is included at the MP2 level, as shown in Table 3, all the spectroscopic constants are in very good agreement with the experimental ones, and in general closer to experiment than ECP ones. The largest error found for the equilibrium distances is 0.04 Å. The performance is particularly good for the energetic parameters, dissociation energies or adiabatic excitation energies, where the largest deviation is 0.05 eV.

Table 3. Spectroscopic constants for the ground and the lowest excited singlet states of KH and RbH. IDDCI: DDCI potential energy curve with iteratively optimized MOs including the MP2 contribution of inactive double excitations. R_e , equilibrium distance; D_e , dissociation energy; w_e , vibrational constant; T_e , adiabatic excitation energy.

		X ¹S⁺			A ¹S⁺		
		IDDCI	ECP⁷⁹	Exp⁸⁰	IDDCI	ECP⁸¹	Exp⁸⁰
KH	R_e (Å)	2.27	2.24	2.24	3.68	3.80	3.68
	D_e (eV)	1.96	1.81	1.92	1.19	1.08	1.18
	w_e (cm⁻¹)	987	1022	984	246	288	228
	T_e (eV)				2.37	2.16	2.36
RbH	R_e (Å)	2.38	2.36	2.37	3.66		3.70
	D_e (eV)	1.76	1.81	1.77	1.08		1.04
	w_e (cm⁻¹)	971	950	938	232		245
	T_e (eV)				2.25		2.30

For K_2 , dispersion effects that correspond to double excitations of core

electrons in both atoms do not belong to the DDCI space and this affects the shape of the potential energy curves. This fraction of the correlation energy of the core electrons cannot be isolated when symmetry-adapted MOs are used and the MP2 calculation of the excluded effects does not ensure sufficient precision in this case and gives up to 0.4 eV error in D_e . However, there is very precise experimental information about the $1^1\Sigma_g^+$ ground state potential energy curve of K_2^{82} and the potential curves of the excited states may be calculated by adding the vertical transition between the ground state and the excited states to each point of the experimental $1^1\Sigma_g^+$ curve.

Table 4. Spectroscopic constants for some low excited states of K_2 . IDDCI: IDDCI vertical energy difference to the $1^1\Sigma_g^+$ ground state added to the experimental potential energy curve⁸². R_e , equilibrium distance; D_e , dissociation energy; T_e , adiabatic excitation energy; w_e , vibrational constant.

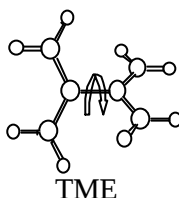
		R_e (Å)	D_e (eV)	T_e (eV)	w_e (cm ⁻¹)
$1^1S_u^+$	IDDCI	4.55	0.774	1.366	69.82
	CCSD ⁸⁶	4.57	0.760	1.318	72.28
	ECP ⁸³	4.53	0.781	1.365	70.42
	Exp ⁸⁴	4.55	0.785	1.377	70.55
$1^3S_u^+$	IDDCI	5.29	0.038	0.510	28.14
	CCSD ⁸⁶	5.29	0.011	0.520	28.65
	ECP ⁸³	5.73	0.029	0.503	20.81
	Exp ⁸⁵	5.77	0.032	0.520	21.63
1^1P_u	IDDCI	4.25	0.241	1.911	74.58
	CCSD ⁸⁶	4.30	0.131	1.948	73.54
	ECP ⁸³	4.24	0.234	1.912	74.05
	Exp ⁸²	4.24	0.223	1.906	74.89
1^3P_u	IDDCI	3.91	0.938	1.213	92.43
	CCSD ⁸⁶	3.91	0.928	1.150	91.82
	ECP ⁸³	3.88	0.928	1.218	94.80
	Exp ⁸⁴	3.88	0.933	1.229	91.54

As shown in Table 4, the results are in excellent agreement with experimental data, within 0.02 eV error range, and with accurate ECP calculations and of better quality than CCSD⁸⁶ calculations. The only exception is the

equilibrium distance for the $1^3\Sigma_u^+$ state because of the very flat potential curve of this state, which gives a dissociation energy lower than 0.04 eV.

5.3. Tetramethyleneethane

The controversial ground state of the tetramethyleneethane (TME) biradical⁴¹, schematically represented below, can also be explained from the same type of calculation, by adding the vertical IDDCI energy differences to an accurate calculation of the ground state, at the CAS(2,2)*SDCI level, including ACPF corrections. A triplet or a singlet ground state has been alternatively proposed as ground state, depending on the experimental source.



The torsion angle is different at the equilibrium geometries of both states (90° for the singlet, 45° for the triplet). In our calculations, the singlet state is found more stable than the triplet one for any conformation, but only $0.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ below the triplet state at the triplet minimum geometry. At this geometry, the singlet and triplet states can therefore be considered almost degenerate. The spin-orbit coupling of these states has been determined to be negligible by Michl⁸⁷. If the mechanism of the reaction that produces the TME diradical leads to triplet products, the decay from the triplet to the singlet must be slow. Therefore, the triplet state can be populated and consequently experimentally observed. In any case, the S-T energy difference is tuned by the torsion coordinate, to the extent that the ground state can be modified when the TME is incorporated in a larger structure that constrains rotationally the diradical.

6. MAGNETIC SYSTEMS

6.1. General aspects

In transition metal polynuclear complexes where the metallic centers are bridged by large diamagnetic ligands, the weak interaction between the metallic

centers is dominated by the spin coupling between the unpaired electrons of the metal through the bridge ligand. This type of interaction may lead to high spin or low spin ground states, but in general the separation of the different spin multiplets is very small. The phenomenon is observed in molecular systems as well as in periodic solids such as cuprates. A lot of bridged metal binuclear compounds with a wide variety of bridging ligands have been described. Among the metals, Cu(II) is one of the most frequent and there is a large variety of bridges of different structural complexity, among which chloro⁸⁸, azido⁸⁹, oxo, hydroxo⁹⁰, oxalato⁹¹, etc., are the most simple ones. In general, there is a strong relationship between the magnetic behaviour and the structural factors such as the metal coordination, the nature of the external ligands, the geometrical structure of the metal-bridge-metal unity, etc.

In the early 1970s successful qualitative interpretations^{92,93} of the magneto-structural correlations were established for dimeric Cu(II) systems. In the 1980s, the first quantitative approaches to evaluate the exchange coupling constant also dealt with copper binuclear complexes. Among these methods, the second-order perturbative treatment by de Loth *et al.* for biradicals³² gave reasonable agreement with experiment for a number of systems. Noodleman's broken symmetry approach⁹⁴ was also applied to a number of systems.

The coupling constant is 'experimentally' obtained by fitting the experimental data (magnetic susceptibility, EPR or other) to the microscopic expression of the observable. The spectrum needed in the partition function is obtained from the phenomenological Heisenberg Hamiltonian, which expression for a two center systems is:

$$\hat{H} = -2J\hat{S}_1\hat{S}_2 \quad [8]$$

where $\hat{S}_1$ and $\hat{S}_2$ are the local spin operators and J is the exchange coupling constant. The energy difference between two states of S and $S-1$ total spin is given by:

$$E(S-1) - E(S) = 2JS \quad [9]$$

In this formulation, a negative value of the coupling constant indicates antiferromagnetic coupling (low spin ground state), usually interpreted through Anderson's⁹⁵ superexchange mechanism. Other terms may be added to [8] to obtain better data fitting but only when the contribution of these additional terms becomes important, i.e., when the energy transitions significantly deviate from expression [9].

A consequence of the indirect extraction of J is that, although great precision is got in the experimental data, the final value depends on the model adopted to fit the data to and also of the quality of the fitting. This makes it difficult to precise its error range.

The theoretical estimation of J consists thus in evaluating the energy difference between states of different multiplicity. The magnetic interaction in diradicals such as Cu (II) (d^9) binuclear complexes leads to two possible states, a triplet (T) and a singlet (S), and the separation is:

$$E_S - E_T = 2J \quad [10]$$

Parallely, for Ni (II) (d^8) dimmers, the triplet-quintet (Q) difference is given by:

$$E_T - E_Q = 4J \quad [11]$$

DDCI has been applied to a large number of magnetic systems, from the molecular as well as from the solid state fields. The magneto-structural dependence of the $[L_3Cu(\mu-C_2O_4)CuL_3]^{2+}$ and $[L_4Ni(\mu-C_2O_4)NiL_4]^{2+}$ complexes are among the recent applications.

6.2. Oxalato-bridged copper and nickel binuclear complexes

Oxalato-bridged Cu(II) binuclear complexes constitute a very rich family since there is a wide variety of compounds with different external ligands^{91,96,97,98,99,100}. Most frequently, copper is pentacoordinated⁹⁶⁻¹⁰⁰, in complexes with $[(L_3)_2(\mu-C_2O_4)Cu_2]^{2+}$ generic formula where L_3 stands for external ligands, from three monodentate to a single tridentate ligand, usually coordinated by nitrogen or oxygen centers. In parallel with the volume of experimental information, theoreticians have also paid attention to the μ -oxalato Cu(II) binuclear complexes applying different levels of theory and rationalizing the magneto-structural dependence.^{92,101,102,103}

Pentacoordination is compatible with a large flexibility of the geometry of the coordinated copper cation. All the structures found are intermediate between three limit structures, represented in Figure 3. Different types of interaction are found between the oxalato bridge and the metal centers. The NNOO structure, Fig. 3a), is a square basis pyramid with two oxygen atoms of the ligand coordinated to the metal; in the TBP trigonal bipyramid structure, Fig. 3b), and the NNNO square basis pyramid, Fig. 3c), only one oxygen atom is coordinated to the metal. The α angle allows to summarize the structural differences in a single parameter.

Several complexes with saturated N-coordinated ligands have been crystallographically and magnetically characterized⁹⁶⁻⁹⁹. It is accepted that the external ligands play a limited role in the magnitude of the coupling, provided that the electronegativity of the ligand and the type of coordination are preserved. Because of the large size of the external ligands, the DDCI calculations have been performed³⁶ on a model in which all the nitrogen coordinated ligands are substituted by NH_3 groups, $[(\text{NH}_3)_6(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\text{Cu}_2]^{2+}$, and the remaining crystallographic parameters are used. Several centrosymmetric experimental structures have been considered, and the three limit geometries, represented in Figure 3, have been added since they have been discussed previously^{102,104} in the analysis of the magnetic trends of this family.

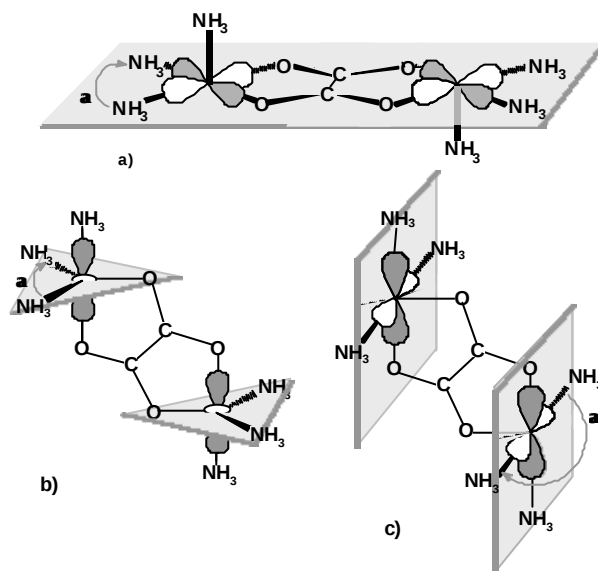


Figure 3. Schematic representation of $[(\text{NH}_3)_6(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\text{Cu}_2]^{2+}$ structure, in the three limit structures: a) square basis pyramid, NNOO; b) trigonal bipyramid, TBP; c) square basis pyramid NNNO.

The basis set includes 2d and 1f functions for the metal, DZP basis set for the oxalato ligand and DZ basis set for the external ligands. The active space is generated by two electron and two active orbitals, the symmetry combinations of the magnetic orbitals.

Table 5 reports the DDCI results obtained for this family. The NNOO coordination, with $\alpha = 90^\circ$, presents the strongest antiferromagnetic coupling and the NNNO coordination, with $\alpha = 180^\circ$ the weakest one. For the experimental structures, the coupling constant has intermediate values, according to α . This trend has been justified in previous rationalizations based on one electron arguments^{102,104}, such as the overlap between the oxygen pair orbitals and the metal magnetic d orbitals, as shown in Figure 3.

Table 5. Structural dependence of the magnetic exchange coupling constant, J (cm^{-1}), in $[(L_3)_2(m\text{-C}_2\text{O}_4)\text{Cu}_2]^{2+}$ complexes. For the definition of a , see Figure 3. DDCI calculations performed on the $[(\text{NH}_3)_6(m\text{-C}_2\text{O}_4)\text{Cu}_2]^{2+}$ model.

Structure	a ($^\circ$)	J_{DDCI}	J_{B3LYP}	J_{exp}
NNOO	90	-139		
TBP	120	-72		
NNNO	180	-2		
$[(\text{Et}_5\text{dien})_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\text{Cu}_2](\text{BPh}_4)_2^{\text{a}}$	130	-38	-81 ^{103, b)}	-37 ^{96,98}
$[(\text{Et}_5\text{dien})_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\text{Cu}_2](\text{PF}_6)_2^{\text{a}}$	153	-13		-10 ^{96,98}
$[(\text{tmen}, 2\text{-MeIm})_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\text{Cu}_2](\text{PF}_6)_2^{\text{a}}$	153	-7		-7 ⁹⁹
$[(\text{dien})_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\text{Cu}_2](\text{ClO}_4)_2^{\text{a}}$	160	-2		< -1 ⁹⁷

^{a)} dien = diethylenetriamine, Et_5dien = 1,1,4,7,7-pentaethyldiethylenetriamine, tmen = N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine, 2-MeIm = 2-methylimidazole

^{b)} Calculated with Noodleman's⁹⁴ unrestricted broken symmetry method, with $J = E_{\text{BS}} - E_{\text{T}}$, where BS stands for the broken-symmetry state.

DFT calculations have also been performed¹⁰³ on a series of complexes of the same family, with the B3LYP¹⁰⁵ functional and the Noodleman's expression. When taking into account that the broken symmetry state is approximately midway between the true singlet and the triplet states, B3LYP overestimates J by a factor of 2. Although the trends are in agreement with the experimental ones, it is a general fact that DFT methods tend to overestimate the antiferromagnetic coupling because of the tendency of these methods to overestimate delocalization effects. This trend is related to a strong delocalization of the spin density, as demonstrated from the comparison with FCI on models¹⁰⁶. Polarized neutron diffraction experiments on oxamato and oxamido bridged Mn(II)-Cu(II) compounds¹⁰⁷ have given evidence that DFT predicts too low spin densities on the metal.

The role of the external ligands is a matter of discussion. From one-electron considerations¹⁰⁸ and DFT calculations¹⁰³, it has been argued that an

increase of the σ donor character of the ligands gives rise to a stronger antiferromagnetic character. The apical nitrogen coordinated group can be substituted by H_2O in near NNOO coordination structures in $[(\text{L}_2, \text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\text{Cu}_2]^{2+}$ complexes^{99,109}. Since it is not possible to find equivalent structures with only a different apical ligand and, as shown previously, the magnetic coupling is extremely sensible to small geometrical differences, DDCI calculations have been performed on the NNOO model (see Figure 3) with a H_2O ligand in the apical position. From the above discussion, a weaker antiferromagnetic coupling was expected for the $[(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\text{Cu}_2]^{2+}$ complex since H_2O is a more electronegative ligand. However, the DDCI coupling constant, $J = -141 \text{ cm}^{-1}$, does not confirm this hypothesis, and shows that one electron arguments, although often very useful, have to be used prudently in problems with complex correlation mechanisms.

Two structures corresponding to crystallographically^{99,109} characterized complexes were as well calculated. The influence of the pyramidalization of the complex in the coupling, schematized in Figure 4 is shown in Table 6.

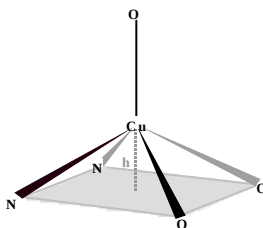


Figure 4. Schematic representation of the pyramidalization distortion in the $[(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\text{Cu}_2]^{2+}$ model

The first result reported in the table is in a reasonable agreement with the experimental value. As shown by the precedent results with nitrogen coordinated external ligands, distortions from the square basis NNOO coordination tend to give weaker antiferromagnetic coupling, which is in agreement with the trend shown in this case. The B3LYP results is overestimated as previously discussed.

The Ni(II) homologues have less versatile structures because of the almost octahedral coordination of the metal. Two hexacoordinated complexes have also been calculated, on the $[(\text{NH}_3)_8(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\text{Ni}_2]^{2+}$ and $[(\text{NH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\text{Ni}_2]^{2+}$ models, following experimental structures^{108,110}. The DDCI active space is generated by the magnetic orbitals, *i.e.* by four electrons in four orbitals. Table 7 shows that the results are of the same quality as for copper complexes.

Table 6. Influence of pyramidalization on the magnetic exchange coupling constant, J (cm^{-1}), in $[(L_2, H_2O)_2(m-C_2O_4)Cu_2]^{2+}$ complexes. For the definition of h , see Figure 4. DDCI calculations performed on the $[(NH_3)_4(H_2O)_2(m-C_2O_4)Cu_2]^{2+}$ model.

Structure	h (Å)	J_{DDCI}	J_{B3LYP}	J_{exp}
$[(tmen, H_2O)_2(\mu-C_2O_4)Cu_2](ClO_4)_2^a$	0.182	-163	-338 ^{103, b)}	-193 ⁹⁹
$[(tmen, H_2O)_2(\mu-C_2O_4)Cu_2](PF_6)_2^{109, a)}$	0.208	-143		

^{a)} tmen = N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine

^{b)} Calculated with Noodleman's⁹⁴ unrestricted broken symmetry method, with $J = E_{\text{BS}} - E_{\text{T}}$, where BS stands for the broken-symmetry state.

Table 7. Exchange coupling constant, J (cm^{-1}), in $[(L_3, H_2O)_2(m-C_2O_4)Ni_2]^{2+}$ complexes. DDCI calculations performed on the $[(NH_3)_8(m-C_2O_4)Ni_2]^{2+}$ and the $[(NH_3)_6(H_2O)_2(m-C_2O_4)Ni_2]^{2+}$ models.

Structure	J_{DDCI}	J_{exp}
$[(Me_2ciclen)_2(\mu-C_2O_4)Ni_2](ClO_4)_2$	-11	-17 ¹¹⁰
$[(dien_2, H_2O)_2(\mu-C_2O_4)Ni_2]Cl_2^a$	-10	-14 ¹⁰⁸

^{a)} Me₂ciclen = 1,7-dimethyl-1,4,7,10-tetraazacyclododecane, dien = diethylenetriamine

Many other magnetic systems have been calculated with DDCI. Particularly interesting results have been obtained by F. Illas *et al.*^{111,112,113,114,115} in ionic solids. Since magnetic coupling is a local phenomenon^{116,117}, solids can be treated with the same level of complexity as molecules by using cluster models, where the Madelung field of the periodic lattice is conveniently simulated. The agreement with experiment follows the same trend of accuracy as presented here.

7. CONCLUSIONS AND PERSPECTIVES

As illustrated by the preceding applications, many types of energy differences can be calculated with DDCI within the highest level of accuracy obtained at present by quantum chemistry methods that include high level treatments of correlation. The basic feature of the method consists in including in a variational CI only the part of the correlation energy that contributes to the energy difference from a second-order perturbative analysis. Optical vertical and adiabatic transitions, singlet-triplet gaps and exchange magnetic coupling constants are obtained with small deviations from experiment. It gives the possibility of using the method to predict with reliability the behaviour of new systems. In particular,

magnetic interactions and charge transfer in new materials offer a large field of applications. Examples of the predictive capacity have been given recently^{113,114}.

Many systems of technological interest have a complex structure and need very large computation requirements. The active spaces increase very quickly with the number of active electrons and the dimension of the CI space becomes unmanageable. Although techniques as Dedicated MOs¹¹⁸ have been proven to be efficient to truncate the MO set, many systems go beyond the present possibilities. Different strategies may be explored. One possibility is the selection of the most relevant configurations of the CAS. This largely reduces the multireference model spaces and consequently the total space. Another way is to combine variational and perturbative methods in the DDCI scheme through effective Hamiltonian techniques. These strategies do not rule out each other. Work is in progress in both directions.

Finally, although size extensivity error is much smaller than in methods including a larger part of the correlation energy, it may become significant when a large number of active electrons are correlated and size-consistency corrections can probably become very important. The development of new multireference size-extensive corrections is another important goal to obtain accurate results in electronically complex systems.

Acknowledgments

The authors want to thank J. P. Malrieu and F. Illas for many fruitful discussions and D. Maynau for kindly providing us the CASDI program. Some results presented here were obtained by V. M. García Taravilla and E. Rodríguez. We are indebted to the DGICYT of the Ministerio de Educación y Ciencia of Spain (project PB98-1216-CO2-02) and the CIRIT of the Generalitat de Catalunya (grant SGR99-182) for their financial support.

REFERENCES

- ¹ L. S. Cederbaum, W. Domcke, *Advan. Chem. Phys.* 36 (1977) 205.
- ² G. Csanak, H. S. Taylor, R. Yaris, *Advan. At. Mol. Phys.* 7 (1971) 287.
- ³ J. Linderberg, Y. Öhrn, "Propagators in quantum chemistry". Academic Press, London, 1973.
- ⁴ G. D. Purvis, Y. Öhrn, *J. Chem. Phys.* 60 (1974) 4063.
- ⁵ J. Paldus, J. Cisek, *J. Chem. Phys.* 60 (1974) 149.
- ⁶ M. W. Ribarsky, *Phys. Rev. A* 12 (1975) 1739.
- ⁷ J. Oddershede, J. Jørgensen, *J. Chem. Phys.* 66 (1977) 1541.
- ⁸ D. L. Yeager, P. Jørgensen, *Chem. Phys. Lett.* 65 (1979) 77.
- ⁹ P. Albertsen, P. Jørgensen, D. L. Yeager, *Mol. Phys.* 41 (1980) 409.
- ¹⁰ D. L. Yeager, "Applied many-body methods in spectroscopy and electronic structure". D. Mukherjee, Ed. Plenum Press, New York, 1992.
- ¹¹ D. J. Rowe, *Rev. Mod. Phys.* 40 (1968) 153.
- ¹² T. I. Shibuya, V. Mckoy, *Phys. Rev. A* 2 (1970) 2208.
- ¹³ C. W. McCurdy, T. N. Rescigno, D. L. Yeager, V. Mckoy, "Methods of electronic structure theory". H. F. Schaefer, Ed. Plenum Press New York, 1977.
- ¹⁴ J. Oddershede, *Adv. Quantum Chem.* 11 (1978) 275.
- ¹⁵ P. L. Altick, A. E. Glassgold, *Phys. Rev. A* 133 (1984) 632.
- ¹⁶ A. L. Fetter, J. D. Walecka, "Quantum Theory of many particle systems". McGraw-Hill, New York, 1971.
- ¹⁷ H. Monkhorst, *Int. J. Quantum Chem.* 31 (1987) 421.
- ¹⁸ J. Geertsen, M. Rittby, R. J. Bartlett, *Chem. Phys. Lett.* 164 (1989) 57.
- ¹⁹ D. J. Watts, R. J. Bartlett, *Chem. Phys. Lett.* 233 (1995) 81.
- ²⁰ M. Nooijen, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* 102 (1995) 3629.
- ²¹ A. Banerjee, J. Kenney, J. Simons, *Int. J. Quantum Chem.* 16 (1979) 1209.
- ²² E. Dalgaard, *Phys. Rev. A* 26 (1982) 42.
- ²³ U. Kaldor, A. Hague, *Chem. Phys. Lett.* 128 (1986) 45.
- ²⁴ R. Graham, D. L. Yeager, J. Olsen, P. Jørgensen, R. Harrison, S. Zarr, R. J. Barlett, *J. Chem. Phys.* 85 (1986) 6544.
- ²⁵ J. Geersten, J. Oddershede, G. E. Scuseria, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* 21 (1987), 475.
- ²⁶ E. A. Carter, W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 4651.
- ²⁷ E. A. Carter, W. A. Goddard III, *J. Chem. Phys.* 88 (1988) 3132.
- ²⁸ E. A. Carter, W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 1485.
- ²⁹ E. A. Carter, W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2180.
- ³⁰ J. Miralles, O. Castell, R. Caballol, J. P. Malrieu, *Chem. Phys.* 172 (1993) 33.
- ³¹ V. M. García, O. Castell, R. Caballol, J. P. Malrieu, *Chem. Phys. Lett.* 238 (1995) 222.
- ³² P. de Loth, P. Cassoux, J. P. Daudey, J. P. Malrieu, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4007.
- ³³ V. M. García, R. Caballol, J. P. Malrieu, *Chem. Phys. Lett.* 261 (1996) 98.
- ³⁴ V. M. García, R. Caballol, J. P. Malrieu, *J. Chem. Phys.* 109 (1998) 504.
- ³⁵ a) O. Castell, J. Miralles, R. Caballol, *Chem. Phys.* 179 (1994) 377; b) O. Castell, R. Caballol, R. Subra, A. Grand, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 154; c) J. Cabrero, N. Ben Amor, R. Caballol, *J. Phys. Chem. A*, 103 (1999) 6220.
- ³⁶ J. Cabrero, N. Ben Amor, C. de Graaf, F. Illas, R. Caballol, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 9983.
- ³⁷ O. Castell, R. Caballol, V. M. Garcia, K. Handrick, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 1609.

-
- 38 O. Castell, R. Caballol, *Inorg. Chem.* 38 (1999) 668.
- 39 a) K. Andersson, P. Å. Malmqvist, B. O. Roos, A. J. Sadlej, K. Wolinsky, *J. Chem. Phys.* 94 (1990) 5483; b) K. Andersson, P. Å. Malmqvist, B. O. Roos, *J. Chem. Phys.* 96 (1992) 1218.
- 40 V. M. García, O. Castell, M. Reguero, R. Caballol, *Mol. Phys.* 87 (1996) 1395.
- 41 E. Rodríguez, M. Reguero, R. Caballol, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 6253.
- 42 MOLCAS version 4. K. Andersson, M. R. A. Blomberg, M. P. Fülscher, G. Karlström, R. Lindh, P. A. Malmqvist, P. Neogrády, J. Olsen, B. O. Roos, A. J. Sadlej, M. Schütz, L. Seijo, L. Serrano-Andrés, P. E. M. Siegbahn, P. O. Widmark, Lund University, Sweden, 1997.
- 43 CASDI program: N. BenAmor, D. Maynau, *Chem. Phys. Lett.* 286 (1998) 211.
- 44 a) R. Caballol, J. P. Malrieu, *Chem. Phys. Lett.* 188 (1992) 543; b) SCIEL program: R. Caballol, J. P. Malrieu, J. P. Daudey, O. Castell, 1998.
- 45 S. R. Gwaltney, M. Nooijen, R. J. Bartlett, *Chem. Phys. Lett.* 248 (1996) 189.
- 46 D. J. Watts, R. J. Bartlett, *Chem. Phys. Lett.* 258 (1996) 581.
- 47 O. Christiansen, H. Koch, P. Jørgensen, *J. Chem. Phys.* 103 (1995) 7429.
- 48 J. L. Heully, J. P. Malrieu, I. Nebot-Gil, J. Sánchez Marín, *Chem. Phys. Lett.* 256 (1996) 589.
- 49 H. Koch, O. Christiansen, P. Jørgensen, J. Olsen, *Chem. Phys. Lett.* 244 (1995) 75.
- 50 R. L. Graham, D. L. Yeager, J. Olsen, P. Jørgensen, R. Harrison, S. Zarrabian, R. Bartlett, *J. Chem. Phys.* 85 (1986) 6544.
- 51 J. Olsen, A. M. Sánchez de Merás, H. J. Aa. Jensen, P. Jørgensen, *Chem. Phys. Lett.* 154 (1989) 380.
- 52 S. R. Gwaltney, M. Nooijen, R. J. Bartlett, *Chem. Phys. Lett.* 248 (1996) 189.
- 53 O. Christiansen, H. Koch, P. Jørgensen, *J. Chem. Phys.* 103 (1995) 7429.
- 54 H. Koch, O. Christiansen, P. Jørgensen, *Chem. Phys. Lett.* 243 (1995) 409.
- 55 D. J. Watts, R. J. Bartlett, *Chem. Phys. Lett.* 258 (1996) 581.
- 56 J. L. Heully, J. P. Malrieu, I. Nebot-Gil, J. Sánchez-Marín, *Chem. Phys. Lett.* 256 (1996) 621.
- 57 V. M. García, M. Reguero, R. Caballol, *Theor. Chem. Acc.* 98 (1997) 56.
- 58 L. Serrano-Andrés, M. Merchán, I. Nebot-Gil, R. Lindh, B. O. Roos, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 3151.
- 59 R.S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* 66 (1977) 2448.
- 60 D. G. Wilden, J. Comer, *J. Phys. B* 13 (1980) 1009.
- 61 R. Mc Diarmid, *J. Phys. Chem.* 84 (1980) 64.
- 62 A. J. Merer, R. S. Mulliken, *Chem. Rev.* 69 (1969) 639.
- 63 A. Gedanken, N. A. Keubler, M. B. Robin, *J. Chem. Phys.* 76 (1982) 46.
- 64 B. A. Williams, T. A. Cool, *J. Chem. Phys.* 94 (1991) 6358.
- 65 a) L. E. Mc Murchie, E. R. Davidson, *J. Chem. Phys.* 67 (1977) 5613; b) R. Lindh, B. O. Roos, *Intern. J. Quantum Chem.* 25 (1989) 813.
- 66 K. E. Johnson, D. B. Johnston, S. Libsky, *J. Chem. Phys.* 70 (1979) 3844.
- 67 E. H. van Veen, *Chem. Phys. Lett.* 41 (1976) 540.
- 68 W. H. Flicker, A. Mosher, A. Kuppermann, *Chem. Phys. Lett.* 36 (1975) 56.
- 69 S. K. Shin, W. A. Goddard III, J. L. Beauchamp, *J. Chem. Phys.* 94 (1990) 6963.
- 70 A. Gobbi, G. Frenkin, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1993) 1162; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 66 (1993) 3153.
- 71 K. K. Murray, D. G. Leopold, T. M. Miller, W. C. Lineberger, *J. Chem. Phys.* 89 (1988) 5442..
- 72 G. L. Gustev, T. Ziegler, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 7220.

-
- ⁷³ P. Jensen, P. R. Bunker, *J. Chem. Phys.* 89 (1988) 1327.
⁷⁴ S. Koda, *Chem. Phys. Lett.* 55 (1978) 353; *Chem. Phys.* 66 (1982) 383.
⁷⁵ K. K. Murray, D. G. Leopold, T. M. Miller, W. C. Lineberger, *J. Chem. Phys.* 89 (1988) 5442.
⁷⁶ J. Berkowitz, J. P. Greene, H. Cho, B. Ruscic, *J. Chem. Phys.* 86 (1987) 1235.
⁷⁷ D. R. Rao, *J. Mol. Spectrosc.* 34 (1970) 284.
⁷⁸ T. Leininger, A. Nicklass, W. Küchle, H. Stoll, M. Dolg, A. Bergner, *Chem. Phys. Lett.* 255 (1996) 274.
⁷⁹ P. Fuentealba, O. Reyes, H. Stoll, H. Preuss, *J. Chem. Phys.* 87 (1987) 5338.
⁸⁰ K. P. Hurber, G. Herberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*. vol. IV. (Amsterdam, 1979)
⁸¹ G. H. Jeung, J. P. Daudey, J. P. Malrieu, *J. Phys. B* 16 (1983) 699.
⁸² J. Heinze, U. Schühle, F. Engelke, C. D. Caldwell, *J. Chem. Phys.* 87 (1987) 45.
⁸³ S. Magnier, Ph. Millié, *Phys. Rev. A* 54 (1996) 204.
⁸⁴ G. Jong, L. Li, T.-J. Whang, W. C. Stalley, J. A. Coxon, M. Li, A. M. Lyyra, *J. Mol. Spectrosc.* 155 (1992) 115.
⁸⁵ L. Li, A. M. Lyyra, W. T. Luh, W. C. Stalley, *J. Chem. Phys.* 93 (1990) 8452.
⁸⁶ G. H. Jeung, A. J. Ross, *J. Phys. B* 21 (1988) 1473.
⁸⁷ Z. Havlas, J. Michl, *J. J. Mol. Struct. (Theochem)* 398 (1997) 281.
⁸⁸ a) A. Bencini, D. Gatteschi, C. Zanchini, *Inorg. Chem.* 24, 1985, 704; b) R. D. Willett, in "Magneto Structural Correlations in Exchange Coupled Systems", NATO Advanced Studies Series. C, Vol.140, p.389. R. D. Willett, D. Gatteschi, O. Kahn, Eds. Reidel, Dordrecht, 1985.
⁸⁹ a) J. Comarmond, P. Pluméré, J.- M. Lehn, Y. Agnus, R. Louis, R. Weiss, O. Kahn, I. Morgestern-Badarau, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 6330; b) O. Kahn, S. Sikorav, J. Gouteron, S. Jeannin, Y. Jeannin, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 2883.
⁹⁰ W. E. Hatfield, in "Magneto Structural Correlations in Exchange Coupled Systems", NATO Advanced Studies Series. C, Vol.140, p. 555. R. D. Willett, D. Gatteschi, O. Kahn, Eds. Reidel, Dordrecht, 1985.
⁹¹ J. Glerup, P. A. Goodson, D. J. Hodgson, K. Michelsen, K. *Inorg. Chem.* 34 (1995) 6255.
⁹² P. J. Hay, J. C. Thibault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 4884.
⁹³ O. Kahn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 834, and references therein.
⁹⁴ L. J. Noodleman, *Chem. Phys.* 74 (1981) 5737.
⁹⁵ a) P. W. Anderson, *Phys Rev.* 2 (1959) 115; b) P. W. Anderson, in "Theory of the Magnetic Interaction: exchange in insulators and superconductors", *Solid State Phys.*, Vol. 14, p. 99. F. Seitz, D. Turnbull, Eds. Academic Press, New York, 1963.
⁹⁶ G. R. Hall, M. Duggan, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 1956.
⁹⁷ T. R. Felthouse, E. J. Laskowski, D. S. Biekksza, D. N. Hendrickson, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1977) 777.
⁹⁸ T. R. Felthouse, E. J. Laskowski, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 1077.
⁹⁹ M. Julve, M. Verdaguer, A. Gleizes, M. Philoche-Levisalles, O. Kahn, *O. Inorg Chem.* 23 (1984) 3808.

-
- ¹⁰⁰ a) M. Julve, M. Verdaguer, O. Kahn, A. Gleizes, M. Philoche-Levisalles, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 368; b) L. Soto, J. Garcia-Lozano, E. Escriva, J. P. Legros, J. P. Tuchagues, F. Dahan, A. Fuertes, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 3378; c) L. Soto, J. Garcia-Lozano, E. Escriva, M. Beneto, F. Dahan, J. P. Tuchagues, J. P. Legros, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1991) 2619.
- ¹⁰¹ M. F. Charlot, M. Verdaguer, Y. Journaux, P. de Loth, J. P. Daudey, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 3802.
- ¹⁰² S. Alvarez, M. Julve, M. Verdaguer, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 4500.
- ¹⁰³ J. Cano, P. Alemany, S. Alvarez, M. Verdaguer, E. Ruiz, *Chem. Eur. J.* 4 (1998) 476.
- ¹⁰⁴ O. Kahn, "Molecular Magnetism", VCH, New York, 1993.
- ¹⁰⁵ A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648.
- ¹⁰⁶ R. Caballol, O. Castell, F. Illas, I. de P. R. Moreira, J. P. Malrieu, *Phys. Chem. A* 101 (1997) 7860.
- ¹⁰⁷ a) V. Barone, B. Gillon, O. Plantevin, A. Cousson, C. Mathonière, O. Kahn, A. Grand, L. Öhrström, B. Delley, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 11822; b) V. Barone, B. Gillon, A. Cousson, C. Mathonière, O. Kahn, A. Grand, L. Öhrström, B. Delley, M. Bonnet, J. X. Boucherle, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 3500.
- ¹⁰⁸ P. Román, C. Guzmán-Miralles, A. Luque, J. I. Beitia, J. Cano, F. Lloret, M. Julve, S. Alvarez, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 3741.
- ¹⁰⁹ J. Sletten, *Acta Chem. Scand. A* 37 (1983) 569.
- ¹¹⁰ A. Bencini, A. Bianchi, P. Paoli, E. García, Y. Jeannin, M. Julve, V. Marcelino, M. Levisalles, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 963.
- ¹¹¹ F. Illas, J. Casanovas, M. A. Garcia-Bach, R. Caballol, O. Castell, *Phys. Rev. Lett.* 71 (1993) 3549.
- ¹¹² I. de P. R. Moreira, F. Illas, C. J. Calzado, J. F. Sanz, J. P. Malrieu, N. Ben Amor, D. Maynau, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 6593.
- ¹¹³ D. Muñoz, F. Illas, I. de P. R. Moreira, *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000) 1579.
- ¹¹⁴ C. de Graaf, I. de P. R. Moreira, F. Illas, R. L. Martin, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 3457.
- ¹¹⁵ C. de Graaf, F. Illas, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 014404
- ¹¹⁶ J. M. Ricart, R. Dovesi, C. Roetti, V. R. Saunders, *Phys. Rev. B* 59 (1995) 2381.
- ¹¹⁷ F. Illas, I. de P. R. Moreira, C. de Graaf, O. Castell, J. Casanovas, *Phys. Rev. B* 56 (1997) 5069.
- ¹¹⁸ C. J. Calzado, J. P. Malrieu, J. Cabrero, R. Caballol, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 11636.

The electronic structure of CaCu_2O_3 : Spin ladder or 1-dimensional spin chain?

Esther Bordas, Coen de Graaf,* and Rosa Caballol

*Departament de Química Física i Inòrganica, Universitat Rovira i Virgili
Plaça Imperial Tàrraco 1, 43005 Tarragona, Spain*

Carmen J. Calzado

*Departamento de Química Física, Universidad de Sevilla
c/Prof. García González s/n, 41012 Sevilla, Spain*

Quantum chemical calculations on embedded cluster models have been performed to extract accurate estimates of the magnetic coupling J and hopping parameters t of CaCu_2O_3 . It is shown that this copper oxide compound is best described as a quasi one-dimensional spin chain with weak interchain interactions within and between the Cu_2O_3 planes. This magnetic structure is not reflected in the hopping parameters, since we find a large interplane hopping. Hence, the use of the simple second-order expression that relates J , t , and the on-site repulsion U ($J = -4t^2/U$) is not justified in all cases.

PACS numbers: 75.30.Et, 74.25.Jb, 75.10.Dg, 75.50.Ee

I. INTRODUCTION

The spin ladders form a group of compounds with a wide variety of interesting phenomena. In relation to the high critical temperature superconductivity, the copper oxide spin ladders received a lot of attention since the publication of the crystal structure of SrCu_2O_3 and derivatives by Hiroi and co-workers¹ in 1991. The even-legged ladders in this series of compounds show spin-gap behavior and finite spin-spin correlation length, while the odd-legged ladders behave as isolated spin chains.^{2,3} Beside these planar copper oxide spin ladders, other compounds with similar characteristics have been described in the literature being $(\text{La,Ca,Sr})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ and $\text{LaCuO}_{2.5}$ the most important ones.⁴⁻⁶ The first one exhibits Cu_2O_3 spin ladder planes similar to SrCu_2O_3 combined with CuO_2 spin chain layers, whereas in the latter compound the ladders are oriented in such a way that large interladder coupling can be expected which gives rise to a three-dimensional magnetic network with long-range order below ~ 110 K.⁷

Recently, Kiryukhin and co-workers discussed the magnetic properties of the structurally related CaCu_2O_3 .⁸ The buckling of the spin ladder Cu_2O_3 planes in this compound reduces the magnetic interactions along the rungs of the ladder and it was argued that CaCu_2O_3 is actually not a spin ladder, but should be considered as a quasi one-dimensional spin 1/2 chain. Consequently, a phase transition is observed at ~ 25 K, where magnetic ordering sets in. The dominant magnetic interaction is along the legs of the ladders (J_{leg}) in the b direction of the crystal (see Fig. 1). The high temperature magnetic susceptibility was fitted with the theoretical expression for a 1D spin-1/2 chain based on the Bethe ansatz with a J -value of -170 meV. Weaker interactions of about 10 meV were assumed along the rung (J_{rung}) and along the c -direction between different ladder planes (J_c). The interladder interaction within the spin ladder planes (a - b

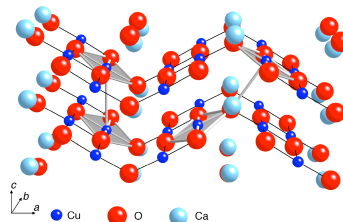


FIG. 1: Crystal structure of CaCu_2O_3 . Thick grey lines connect the cluster atoms used to compute the two different interplane interactions. The c , 1 and c , 2 interaction paths are schematically depicted on the left- and right-side, respectively.

planes) was argued to be of less importance being highly frustrated. The Néel temperature (T_N) is significantly higher than in Sr_2CuO_3 (5.4 K) and Ca_2CuO_3 (11 K), for which the interchain magnetic interactions are of the order of -1 meV.^{9,10}

Based on x-ray absorption spectroscopy combined with density functional theory (DFT) calculations, Kim *et al* make an attempt to quantify more precisely the magnetic interactions in CaCu_2O_3 .¹¹ The DFT calculations are performed within the local density approximation + U (LDA+ U , where U is the on-site repulsion energy for two electrons on the same Cu atom). By fitting the resulting band structure, the hopping parameters were determined along the rung ($t_{\text{rung}} \sim 250$ meV) and in the c -direction between different spin ladder planes ($t_c \sim 125$ meV). From the simple superexchange expression $J = -4t^2/U$, the authors estimate the corresponding magnetic coupling parameters. Using $U \sim 3$ -5 eV, they arrive at $J_{\text{rung}} \sim -50$ meV and $J_c \sim \pm 20$ meV. With a ratio $J_{\text{rung}}/J_{\text{leg}} = 0.3$, a pseudoladder magnetic structure is proposed and the authors ascribe the disappearance of

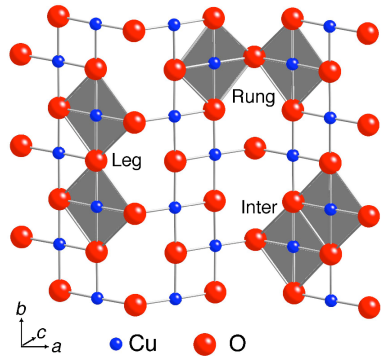


FIG. 2: Schematic representation of the two-center clusters in the a - b plane.

the spin gap to the relatively large magnetic interaction between different ladder planes.

Quantum chemical calculations on embedded clusters are used here to further quantify the magnetic interaction and hopping parameters in CaCu_2O_3 . The methodology solves as accurate as possible the exact (non-relativistic) Hamiltonian within the material model defined by the embedded cluster. In this way, the important electron correlation effects present in many transition metal compounds can be treated very accurately, and electronic structure parameters can be derived without any further assumption. This *ab initio* computational strategy has been applied very successfully over the last ten years and has reproduced, clarified and even predicted the magnetic interaction and hopping parameters in many transition metal compounds (see Refs. 12–21 and references therein).

II. COMPUTATIONAL INFORMATION

The clusters used in the calculation of the electronic structure parameters contain two or four copper atoms and all oxygens coordinating them. Figure 2 shows the two-center clusters that are used to determine the interactions along the rung, the leg and between ladders in the a - b plane. The clusters used to extract information about the interactions between magnetic centers in different a - b planes are depicted in Fig. 1. The four-center cluster contains four Cu atoms placed on the same ladder in a rectangular geometry and all the oxygens coordinated to them. All clusters are embedded in optimized point charges (OPCs) that represent the Madelung potential due to the rest of the crystal. This Madelung potential is calculated by an Ewald summation assuming formal ionic point charges, i.e. $2+$ for Cu and Ca and $2-$ for O. The optimized point charges reproduce the exact

Madelung potential on a dense grid in the cluster region with a standard deviation less than 0.1 meV. The choice of formal ionic charges is consistent with the assignment of an integer number of electrons to the cluster to ensure overall charge neutrality. Furthermore, there exist by now substantial evidence in the literature that the electronic structure parameters considered here do not critically depend on the value of the charges to calculate the Madelung potential.^{22–24} This observation only holds for ionic transition metal compounds. In case of materials with covalent bonds such as CuGeO_3 , the embedding procedure with formal charges does not lead to meaningful results and alternative embedding schemes should be applied.^{25,26} In the results section, we will shortly come back to the influence of the Madelung potential on the properties studied here.

To avoid artificial polarization of the electronic charge distribution due to the cluster atoms towards the point charges, total ion potentials (TIPs)²⁷ replace the point charges on the boundary of the cluster. These TIPs account for the Coulomb and exchange interactions between the cluster atoms and the atoms directly around it. The Ca^{2+} TIP corresponds to the large core potential of Durand and Barthelat²⁸ and the Cu^{2+} TIP is a modification of the original large core potential to include the $3d$ shell in the potential.²⁹ The geometry of the cluster has been taken from experiment.⁸

The validity of the embedded cluster model to extract electronic structure parameters in ionic transition metal compounds has been established in two ways. In the first place, several studies have been published that contrast embedded cluster results with periodic calculations. In all cases, the calculated values are very similar given that the approximation to the N -electron wave function is identical in both approaches.^{30–33} Secondly, cluster size effects have been studied before in other cuprates (Li_2CuO_2 , Sr_2CuO_3 and La_2CuO_4) and nickel compounds (NiO , KNiF_3 and K_2NiF_4) by comparing results obtained with two, three, four and even five magnetic centers. In none of these cases significant effects were observed.^{10,12,13,34}

Two different computational schemes have been applied to approximate the exact N -electron wave function of the cluster electrons. The first scheme is the complete active space self consistent field (CASSCF), which simultaneously optimizes the spatial extent of the orbitals and the wave function expansion in the space spanned by the N -electron configurations that can be constructed by distributing the unpaired electrons in all possible ways over the active orbitals. For the undoped clusters, the active orbitals are mainly localized on the copper centers although they show some delocalization onto the neighboring oxygen ions. The two-center clusters CAS contains two orbitals and two electrons. In the four-center cluster, there are four magnetic orbitals and four electrons in the CAS. For the doped clusters, we used active spaces with one electron less. The active orbitals turn out to be more delocalized with large contributions from

the neighboring O-2p orbitals.⁴⁵

The CASSCF approach accounts for the direct exchange K between the two magnetic centers and the kinetic exchange $-4t^2/U$. However, this description of the electronic structure leads to a severe overestimation of U , and consequently too small magnetic coupling parameters. Secondly, we include the remaining electron correlation effects such as spin polarization, ligand to metal charge transfer configurations, etc. (see Ref. 35 for a detailed discussion) with the difference dedicated configuration interaction (DDCI). This method is specially designed to obtain accurate relative energies of different electronic states,³⁶ and has been proven to give magnetic interaction parameters in close agreement with experiment. The molecular orbital set is obtained by means of the iterative DDCI (IDDCI) scheme³⁷ to avoid any possible bias toward one of the electronic states. In this approach, an average density matrix is constructed from the DDCI density matrices of all electronic states. The vectors that are obtained from the diagonalization of this average density matrix serve as input for a new DDCI cycle. The procedure is repeated until convergence, what usually happens within 4-6 iterations.

The basis set to expand the one-electron functions have the following characteristics: The Cu (21s, 14p, 10d, 4f) primitive set is contracted to (6s, 5p, 4d, 1f) functions and the O (14s, 9p, 4d) primitive set is contracted to (4s, 3p, 1d) functions.^{38,39} Calculations have been performed with MOLCAS5.4⁴⁰ and CASDI.⁴¹

III. RESULTS

A. Magnetic coupling

Table I lists the magnetic coupling and hopping parameters ordered by increasing Cu-Cu interatomic distance. Beside the usual in-plane interactions along the leg, the rung and between copper atoms situated on different ladders (J_{inter} and t_{inter}), we also investigated two different interplane interactions. The interaction between copper atoms in different planes separated by 3.5 Å along the c -axis (see Fig. 1, on the left) is labelled with the subscript $c,1$. A second possible interaction pathway is shown on the right in Fig. 1 and is referred to with the subscript $c,2$. Although the copper atoms are further separated in space, the relative orientation of the CuO_4 units with an oxygen atom connecting both metallic centers could be more favorable for magnetic interaction and hopping processes than along the $c,1$ -path parallel to the c -axis. To complete the discussion, we also mention the in-plane interactions along the diagonal of the Cu_4O_{12} plaquettes.⁴²

The corner sharing CuO_4 squares along the legs of the ladders provide the optimum geometry for a strong magnetic coupling. Both for CASSCF and IDDCI, the coupling along the leg gives indeed the largest magnetic interaction. For CASSCF, we find -24 meV, but the inclusion of electron correlation effects strongly enhances the

TABLE I: CASSCF and IDDCI magnetic coupling J and hopping parameters t (in meV) for CaCu_2O_3

	$d(\text{Cu-Cu})$	Magnetic coupling		Hopping	
		CASSCF	IDDCI	CASSCF	IDDCI
inter	2.8 Å	3.0	24.3	-124	-143
rung	3.3 Å	-1.9	-11.3	-250	-244
$c,1$	3.5 Å	0.02	0.09	-16	-2.8
leg	4.1 Å	-24.0	-134.1	-720	-622
$c,2$	4.8 Å	0.09	0.75	-122	-134
diag	5.3 Å	-0.04	-0.16	-14	-30

magnitude of the coupling. Our final IDDCI estimate of the coupling is -134 meV (1610 K). The experimental estimate based on the fitting of the temperature dependence of the magnetic susceptibility ($\chi(T)$) is -160 ± 25 meV (1950 ± 300 K).⁸ Our *ab initio* estimate is on the lower limit of this range, but in the fitting of the experimental data only the interaction along the leg was considered, the influence of other magnetic interactions on $\chi(T)$ was not accounted for.

The interaction along the rung is much weaker because of the distorted Cu-O_r-Cu bond (O_r is the oxygen located on the rung) with an angle of 123°. The buckling of the ladder planes makes the ratio J_{rung}/J_{leg} calculated with IDDCI less than 0.1, whereas it is close to 1 in the structurally related spin ladder compound SrCu_2O_3 . In a computational experiment, we gradually restore the linearity of the Cu-Cu linkage along the rung by varying the Cu-O_r-Cu angle at fixed distances. The embedding is kept frozen. As expected, J_{rung} increases monotonically with increasing bond angle and J_{rung}/J_{leg} approaches 0.3, as proposed in Ref. 11, for 140°. For angles as large as 170°, the ratio is 0.7, still significantly smaller than 1.

To study the stability of the results with respect to the Madelung potential, we varied the value of the embedding point charges around the formal ionic value of ± 2 by increasing and decreasing them with 20%. In line with previous findings,²²⁻²⁴ J_{rung} is found to be rather stable with the variation of the Madelung potential. It varies between -13.2 meV and -9.5 meV for the reduced and increased point charges, respectively.

The interladder interaction in the Cu_2O_3 planes is ferromagnetic and about twice as large as the rung coupling. However, it has recently been mentioned that IDDCI possibly slightly overestimates ferromagnetic couplings,^{22,43} and the present value of 24 meV should be taken as an upper limit. The remaining magnetic coupling within the ladder planes J_{diag} has been calculated from a four-center cluster. Calzado and Malrieu showed that the energy eigenvalues of the spin wave function no longer give sufficient information and J_{diag} can only be determined with the help of effective Hamiltonians.¹² The resulting value for J_{diag} is much smaller than those found in La_2CuO_4 ¹² and SrCu_2O_3 ,⁴² which again can be ascribed to the buckling of the ladder planes.

The lack of a bridging ligand and the relative orienta-

tion of the CuO_4 units make the magnetic coupling along the c -axis very weak. The CuO_4 plaquettes involved in $J_{c,1}$ are stacked in a parallel way, comparable to the interchain coupling in the above-mentioned 1D spin chains Sr_2CuO_3 and Ca_2CuO_3 . In the present case, however, the CuO_4 units are displaced with respect to each other by approximately 1.8 Å. This makes the overlap between the magnetic orbitals (mainly of $\text{Cu-}3d_{x^2-y^2}$ character) even less favorable and $J_{c,1}$ (IDDCI) is less than 0.1 meV (~ 1 K), which is significantly smaller than the ~ -1 meV for Sr_2CuO_3 and Ca_2CuO_3 . The relative orientation of the CuO_4 units is rather different for $J_{c,2}$. Despite the larger Cu-Cu interatomic distance, $J_{c,2}$ is larger than $J_{c,1}$. This is in line with the observation that the magnetic orbitals are no longer parallel and the rung oxygen provides some type of bridge between the two copper atoms involved in the magnetic coupling parametrized by $J_{c,2}$.

B. Hopping parameters

The differences in CASSCF and IDDCI hopping parameters listed in Table I are less pronounced than for the magnetic coupling parameters. The insensitivity of the hopping parameter to the exact details of the electron correlation treatment has been observed before for other systems^{10,44} and implies that this parameter is essentially a one-electron property. This allows us to compare our cluster model IDDCI estimates to those obtained from the periodic calculations by Kim *et al.* within the LDA + U scheme.¹¹

The largest hopping is found along the legs of the ladders. The IDDCI value (-622 meV) is comparable to the hopping along similar Cu-O-Cu bonds found in the two-dimensional antiferromagnets La_2CuO_4 ⁴⁵ and related cuprates.³⁰ Whereas J_{rung} is more than ten times smaller than J_{leg} , the corresponding hopping parameter is only smaller by a factor of 2.5. The IDDCI estimate of -244 meV is in remarkable good agreement with the LDA+ U value of ~ 250 meV proposed for the rung.

The interplane hopping parameters can only be obtained from the mapping of the IDDCI wave functions onto an effective Hamiltonian. The lack of an inversion center in the Cu_2O_8 clusters (two CuO_4 plaquettes in different ladder planes) makes that the energy eigenvalues of the two lowest doublet states are not sufficient to calculate t . The difference observed for the magnetic interactions along the pathways $c,1$ and $c,2$, is more pronounced for the hopping parameters: $t_{c,1}$ is very small, only -3 meV, while $t_{c,2}$ is an order of magnitude larger and similar to the in-plane interladder hopping t_{inter} . These results suggest that the band dispersion in the c -direction observed by Kim *et al.* is due to the hopping of electrons (or holes) between CuO_4 plaquettes with a relative orientation as shown on the right in Fig. 1, i.e. the $c,2$ interaction path. Our interplane hopping ($t_{c,2} = -134$ meV) is again very close to the LDA+ U value of

TABLE II: On-site repulsion energy (in eV) for different copper oxide compounds estimated from $-4t^2/J$ using IDDCI parameters (U_{pert}) and calculated with IDDCI (U_{var})

compound	t (meV)	J (meV)	U_{pert}	U_{var}
CaCu_2O_3				
inter	-143	24.3	3	5.8
rung	-244	-11.3	21	6.7
$c,1$	-3	0.09	3	
leg	-622	-134.1	12	6.5
$c,2$	-134	0.75	96	
$\text{La}_2\text{CuO}_4^a$	-598	150	9.5	7.3
$\text{Li}_2\text{CuO}_2^b$				
NN	-143	12.2	6.7	
NNN	120	1.9	26	
$\text{Sr}_2\text{CuO}_3^c$				
in-chain	659	-246	7.1	
inter	30	-0.44	8.3	

^aValues taken from Ref. 30,45,48

^bValues refer to in-chain nearest neighbor (NN) and next-nearest neighbor (NNN) interactions.¹³

^cValues taken from Ref. 10

~ 125 meV. Finally, we find a hopping parameter of -30 meV along the diagonal of the buckled Cu_4O_{12} plaquettes. This interaction should probably also be included in a simulation of the macroscopic properties of CaCu_2O_3 .

C. Validity of the superexchange relation

With the *ab initio* values for t and J at hand, the question arises to what extent the simple superexchange relation $U = -4t^2/J$ can be used to estimate one of the three parameters once the other two are known. Several examples can be found in the literature where assumptions about the relative size of different J 's have been made solely based on the magnitude of the hopping parameters. Beside for CaCu_2O_3 , this strategy has also been applied for Li_2CuO_2 and $\text{Li}_2\text{VOSiO}_4$.^{46,47} Table II recompiles the estimates of U based on the superexchange formula (U_{pert}) using J and t obtained with IDDCI. We add the values for La_2CuO_4 , Li_2CuO_2 and Sr_2CuO_3 . The on-site repulsion parameter can also be determined variationally from quantum chemical calculations by means of the projection of the IDDCI wave functions onto an effective Hamiltonian as outlined in Ref. 48. We use U_{var} for the values obtained by this more accurate procedure.

It is readily seen that the applicability of the formula is not universal. For nearest neighbor interactions along (almost) lineal Cu-O-Cu bonds, U_{pert} is at most of the right order of magnitude. For other type of interactions, the U_{pert} estimates show a large dispersion and unphysical values as large as 96 eV are obtained for the interaction in CaCu_2O_3 along $c,2$. U_{var} is related (but not equal) to the energy difference between the neutral state (with mainly $\text{Cu-}3d^9 - \text{O-}2p^6 - \text{Cu-}3d^9$ contributions), and the ionic state (mainly $\text{Cu-}3d^{10} - \text{O-}2p^6 - \text{Cu-}3d^8$).

The variationally determined on-site repulsion parameters for CaCu_2O_3 obtained with different clusters are more consistent than those calculated with the superexchange relation. We obtain $U_{\text{var}}=5.8, 6.7$ and 6.5 eV for the in-plane interladder, the rung and the leg clusters, respectively.

The failure of the perturbative expression to relate t with J shows that the reduction of the magnetic coupling constant to its kinetic exchange compound is too crude an approximation. In the first place, it should be noted that within the Anderson model, the magnetic coupling J is the sum of a ferromagnetic term J^F , generally ascribed to direct exchange, and an antiferromagnetic term J^{AF} due to the kinetic exchange. Hence, strictly speaking the superexchange formula only relates t with the antiferromagnetic component and not to the magnetic coupling itself. Secondly, the hopping parameter t as determined from doped clusters does not have exactly the same meaning as the t in the superexchange relation. In the latter relation, t is related to the Hamilton matrix element between the neutral and the ionic states,⁴⁸ while it parametrizes the mobility of the holes in the cluster calculations. The same holds for the values derived from the LDA band structure calculations.

IV. CONCLUSIONS

The IDDCI magnetic interactions parameters suggest that CaCu_2O_3 is best described as a quasi 1D spin chain. The chains are coupled in the a direction through the distorted rungs and non-zero interplane interactions along the c -axis, especially $J_{c,2}$. These interactions can be at the origin of the long range ordering below the Néel temperature. The magnetic structure of the compound is however not as simple as the related Ca_2CuO_3 . In that case the mean-field expression⁴⁹ that relates the magnetic in-chain and interchain coupling parameters to T_N gives

very reasonable results for the DDCI parameters.¹⁰ The application of the same equation for CaCu_2O_3 leads to an overestimation of T_N by at least an order of magnitude. Obviously, other interactions than J_{rung} and $J_{c,2}$ also play a role in the magnetic structure. The role of the frustrated in-plane interladder interaction is expected to be small. The Quantum Monte Carlo simulations of Johnston *et al.* for the planar spin ladder SrCu_2O_3 suggest that this coupling does not influence the magnetic susceptibility up to $J_{\text{inter}}/J_{\text{leg}}=0.2$.⁵⁰ The four-body cyclic exchange (estimated with *ab initio* calculations⁴² to be 4 meV) and J_{diag} may play an important role in the magnetic structure.

The close resemblance between the theoretical estimates of t from a periodic modelization of the crystal (the LDA+ U calculations of Kim *et al.*¹¹) and from a cluster model approach (the present IDDCI estimates) gives additional evidence of the appropriateness of the local model to extract this type of parameters.

An interesting observation from the calculations is that the magnetic structure cannot be directly extracted from the size of the hopping parameters along the different interaction paths. The magnetic interaction along the c -axis is much smaller than can be expected at first sight from the size of the hopping parameter. This behavior is not unique for CaCu_2O_3 but has also been observed for other cuprates, e.g. Li_2CuO_2 . We conclude that only for similar interaction paths, the magnitude of t serves as a guide for the relative size of the corresponding magnetic couplings.

Acknowledgments

Financial support has been provided by the Spanish Ministry of Science and Technology under Project No. BQU2002-04029-C02-02, and the DURSI of the Generalitat de Catalunya (grant SGR01-00315).

* Electronic address: coen@correu.urv.es

¹ Z. Hiroi, M. Azuma, M. Takano, and Y. Bando, J. Sol. St. Chem. **95**, 230 (1991).

² T. M. Rice, Z. Phys. B **103**, 165 (1997).

³ E. Dagotto, Rep. Prog. Res. **62**, 1525 (1999).

⁴ T. Siegrist, S. M. Zahurak, D. W. Murphy, and R. S. Roth, Nature **334**, 231 (1988).

⁵ E. M. McCarron III, M. A. Subramanian, J. C. Calabrese, and R. L. Harlow, Mat. Res. Bull. **23**, 1355 (1988).

⁶ Z. Hiroi and M. Takano, Nature **377**, 41 (1995).

⁷ S. Matsumoto, Y. Kitaoka, K. Ishida, K. Asayama, Z. Hiroi, N. Kobayashi, and M. Takano, Phys. Rev. B **53**, 11942 (1996).

⁸ V. Kiryukhin, Y. J. Kim, K. J. Thomas, F. C. Chou, R. W. Erwin, Q. Huang, M. A. Kastner, and R. J. Birgeneau, Phys. Rev. B **63**, 5122 (2001).

⁹ H. Rosner, H. Eschrig, R. Hayn, S.-L. Drechsler, and J. Málek, Phys. Rev. B **56**, 3402 (1997).

¹⁰ C. de Graaf and F. Illas, Phys. Rev. B **63**, 014404 (2001).

¹¹ T. K. Kim, H. Rosner, S.-L. Drechsler, Z. Hu, C. Sekar, G. Krabbes, J. Málek, M. Knapfer, J. Fink, and H. Eschrig, Phys. Rev. B **67**, 024516 (2003).

¹² C. J. Calzado and J.-P. Malrieu, Phys. Rev. B **63**, 214520 (2001).

¹³ C. de Graaf, I. de P. R. Moreira, F. Illas, O. Iglesias, and A. Labarta, Phys. Rev. B **66**, 014448 (2002).

¹⁴ F. Illas, J. Casanovas, M. A. Garcia-Bach, R. Caballol, and O. Castell, Phys. Rev. Lett. **71**, 3549 (1993).

¹⁵ A. B. van Oosten, R. Broer, and W. C. Nieuwpoort, Chem. Phys. Lett. **257**, 207 (1996).

¹⁶ C. J. Calzado, J. F. Sanz, J.-P. Malrieu, and F. Illas, Chem. Phys. Lett. **307**, 102 (1999).

¹⁷ I. de P. R. Moreira, F. Illas, C. J. Calzado, J. F. Sanz, J.-P. Malrieu, N. Ben Amor, and D. Maynau, Phys. Rev. B **59**, 6593 (1999).

¹⁸ C. de Graaf, I. de P. R. Moreira, I. F., and R. L. Martin,

- Phys. Rev. B **60**, 3457 (1999).
- ¹⁹ D. Muñoz, F. Illas, and I. de P. R. Moreira, Phys. Rev. Lett. **84**, 1579 (2000).
 - ²⁰ N. Suaud and M.-B. Lepetit, Phys. Rev. Lett. **88**, 056405 (2002).
 - ²¹ L. Hozoi, A. H. de Vries, A. B. van Oosten, R. Broer, J. Cabrero, and C. de Graaf, Phys. Rev. Lett. **89**, 076407 (2002).
 - ²² C. de Graaf, L. Hozoi, and R. Broer, J. Chem. Phys. **120**, 961 (2004).
 - ²³ C. Sousa, J. Casanovas, J. Rubio, and F. Illas, J. Comp. Chem. **14**, 680 (1993).
 - ²⁴ C. de Graaf, R. Broer, and W. C. Nieuwpoort, Chem. Phys. Lett. **271**, 372 (1997).
 - ²⁵ E. Ruiz, J. Cano, S. Alvarez, P. Alemany, and M. Verdaguier, Phys. Rev. B **61**, 54 (2000).
 - ²⁶ T. Klüner, N. Govind, Y. A. Wang, and E. A. Carter, J. Chem. Phys. **116**, 42 (2002).
 - ²⁷ N. W. Winter, R. M. Pitzer, and D. K. Temple, J. Chem. Phys. **86**, 3549 (1987).
 - ²⁸ P. Durand and J. C. Barthelat, Theor. Chim. Acta **38**, 283 (1975).
 - ²⁹ F. Illas, J. Rubio, and J. C. Barthelat, Chem. Phys. Lett. **119**, 397 (1985).
 - ³⁰ D. Muñoz, I. de P. R. Moreira, and F. Illas, Phys. Rev. B **65**, 224521 (2002).
 - ³¹ J. M. Ricart, R. Dovesi, C. Roetti, and V. R. Saunders, Phys. Rev. B **52**, 2381 (1995).
 - ³² I. de P. R. Moreira and F. Illas, Phys. Rev. B **55**, 4129 (1997).
 - ³³ Y.-S. Su, T. A. Kaplan, S. D. Mahanti, and J. F. Harrison, Phys. Rev. B **59**, 10521 (1999).
 - ³⁴ F. Illas, I. de P. R. Moreira, C. de Graaf, O. Castell, and J. Casanovas, Phys. Rev. B **56**, 5069 (1997).
 - ³⁵ C. J. Calzado, J. Cabrero, J.-P. Malrieu, and R. Caballol, J. Chem. Phys. **116**, 2728 (2002).
 - ³⁶ J. Miralles, J. P. Daudey, and R. Caballol, Chem. Phys. Lett. **198**, 555 (1992).
 - ³⁷ V. M. García, O. Castell, R. Caballol, and J.-P. Malrieu, Chem. Phys. Lett. **238**, 222 (1995).
 - ³⁸ P.-O. Widmark, P.-Å. Malmqvist, and B. O. Roos, Theor. Chim. Acta **77**, 291 (1990).
 - ³⁹ R. Pou-Américo, M. Merchán, I. Nebot-Gil, P.-O. Widmark, and B. O. Roos, Theor. Chim. Acta **92**, 149 (1995).
 - ⁴⁰ K. Andersson, M. Barysz, A. Bernhardsson, M. R. A. Blomberg, D. L. Cooper, T. Fleig, M. P. Fülscher, C. de Graaf, B. A. Hess, G. Karlström, et al., *Molcas version 5.4*, Department of Theoretical Chemistry, University of Lund (2002).
 - ⁴¹ D. Maynau and N. Ben Amor, CASDI suite of programs, Université Paul Sabatier, Toulouse (1997).
 - ⁴² C. J. Calzado, C. de Graaf, E. Bordas, R. Caballol, and J.-P. Malrieu, Phys. Rev. B **67**, 132409 (2003).
 - ⁴³ J. Cabrero, C. de Graaf, E. Bordas, R. Caballol, and J.-P. Malrieu, Chem. Eur. J. **9**, 2307 (2003).
 - ⁴⁴ C. J. Calzado and J.-P. Malrieu, Chem. Phys. Lett. **317**, 404 (2000).
 - ⁴⁵ C. J. Calzado, J. F. Sanz, and J.-P. Malrieu, J. Chem. Phys. **112**, 5158 (2000).
 - ⁴⁶ R. Weht and W. E. Pickett, Phys. Rev. Lett. **81**, 2502 (1998).
 - ⁴⁷ H. Rosner, R. R. P. Singh, W. H. Zheng, J. Oitmaa, and S.-L. Drechsler, Phys. Rev. Lett. **88**, 186405 (2002).
 - ⁴⁸ C. J. Calzado, J. Cabrero, J.-P. Malrieu, and R. Caballol, J. Chem. Phys. **116**, 3985 (2002).
 - ⁴⁹ H. J. Schulz, Phys. Rev. Lett. **77**, 2790 (1996).
 - ⁵⁰ D. C. Johnston, M. Troyer, S. Miyahara, D. Lidsky, K. Ueda, M. Azuma, Z. Hiroi, M. Takano, M. Isobe, Y. Ueda, et al., unpublished, Cond-Mat/0001147 (2000).

1.1. INTRODUCCIÓN

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

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

Aproximación teórica al acoplamiento magnético

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1.2. EL MODELO DE ANDERSON

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

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

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

Aproximación teórica al acoplamiento magnético

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

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

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

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

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

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

donde K_{ab} es la integral de intercambio

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

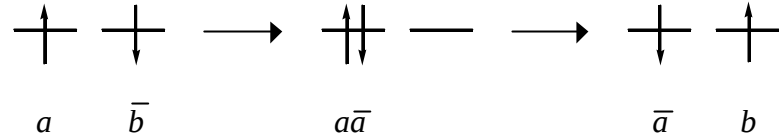
$$t = \langle a\bar{b}|\hat{H}|a\bar{a}\rangle = \langle a\bar{b}|\hat{H}|b\bar{b}\rangle = \dots \quad (1.11)$$

la contribución antiferromagnética se expresa finalmente como:

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

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

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



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

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

1.3. APROXIMACIONES CUALITATIVAS

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1.4. ESTIMACIONES SEMICUANTITATIVAS

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

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

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

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

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

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

y

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

donde

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1.5. MÉTODO DDCI

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

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

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

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

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

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

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

Aproximación teórica al acoplamiento magnético

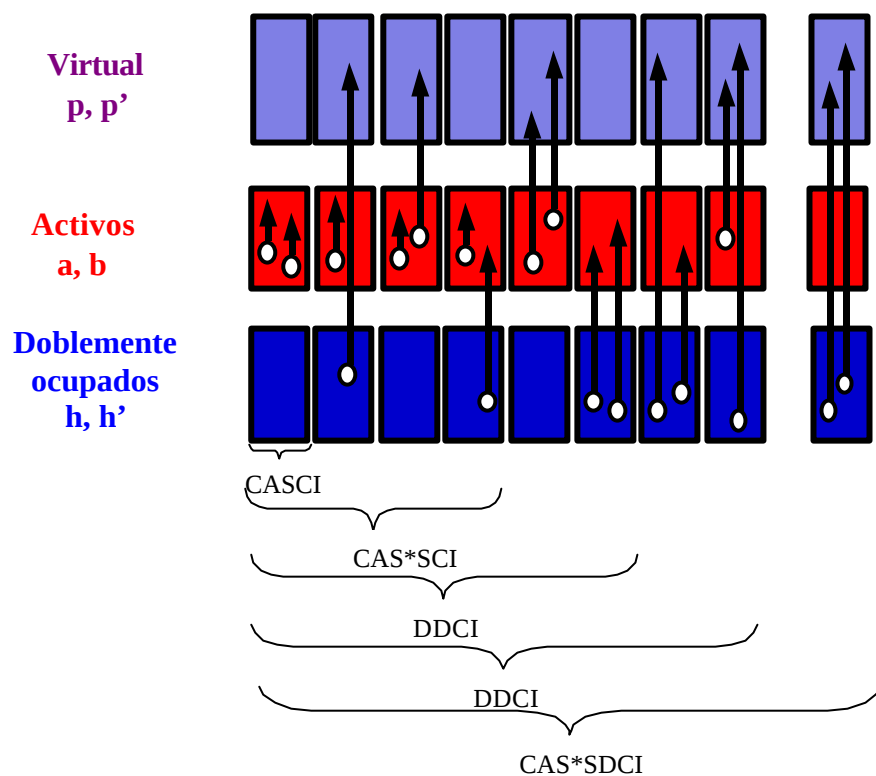
orbitales de la capa d incompleta del metal. El CAS contiene los determinantes neutros e iónicos del modelo de Anderson a una banda.

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

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

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

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



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

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

Aproximación teórica al acoplamiento magnético

El método DDCI presenta una serie de ventajas:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1.6. MÉTODO CASPT2

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

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

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

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

con

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

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

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

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

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

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

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

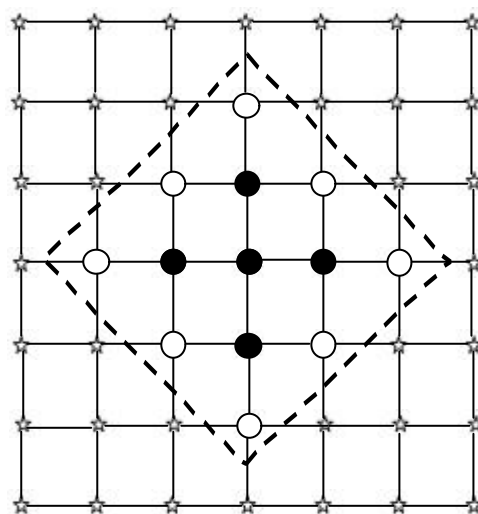
1.7.1. MODELO EMBEDDED CLUSTER

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

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

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

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



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

1.7.2. MÉTODOS PERIÓDICOS

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

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

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

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

1. 8. REFERENCIAS

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

- [15] J. P. Daudey, P. de Loth, J. P. Malrieu, Magneto structural correlations in exchange coupled systems, editado por R. D. Willet, D. Gatteschi, O. Kahn, Nato advanced studies ser. C, Vol. 140, p. 87 (Reidel, Dordrecht, 1985).
- [16] P. de Loth, J. P. Daudey, H. Astheimer, L. Walz, W. Haase, J. Chem. Phys. 23 (1985) 5048.
- [17] P. de Loth, P. Karafiloglou, J. P. Daudey, O. Kahn, J. Am. Chem. Soc. 110 (1988) 5676.
- [18] J. P. Malrieu, J. Chem. Phys. 47 (1967) 4555.
- [19] V. M. García, O. Castell, R. Caballol, J. P. Malrieu, Chem. Phys. Lett. 238 (1995) 222.
- [20] K. Andersson, P. -Å. Malmqvist, B. O. Roos, A. J. Sadlej, K. Wolinski, J. Phys. Chem. 94 (1990) 5483.
- [21] B. O. Roos, K. Andersson, M. P. Fülscher, L. Serrano-Andrés, K. Pierloot, M. Merchán, V. Molina, J. Mol. Struct. 388 (1996) 257.
- [22] B. O. Roos, Adv. Chem. Phys. 69 (1987) 399.
- [23] A. C. Wahl, G. Das, Methods of electronic structure theory, editado por H. F. Schaeffer III, p. 57 (Plenum, Nueva York, 1977).
- [24] H.-J. Werner, P. J. Knowles, J. Chem. Phys. 89 (1988) 5803.
- [25] P. J. Knowles, H.-J. Werner, Theor. Chim. Acta 84 (1992) 95.
- [26] I. de P. R. Moreira, F. Illas, C. J. Calzado, J. F. Sanz, J. P. Malrieu, N. Ben Amor, D. Maynau, Phys. Rev. B 59 (1999) 6593.
- [27] C. de Graaf, C. Sousa, I. de P.R. Moreira, F. Illas, J. Phys. Chem. A 105 (2001) 11371.
- [28] C. de Graaf, L. Hozoi, R. Broer, J. Chem. Phys. 120 (2004) 961.
- [29] C. Sousa, J. Casanovas, J. Rubio, F. Illas, J. Comp. Chem. 14 (1993) 680.

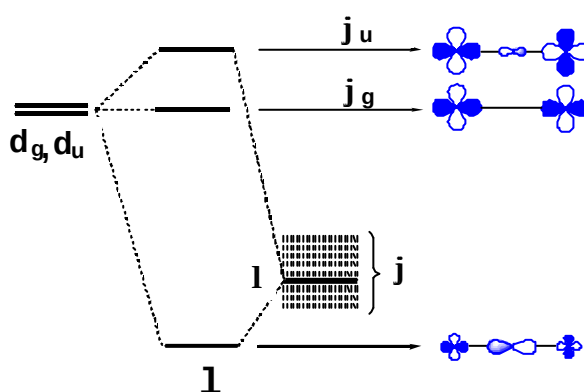
- [30] C. de Graaf, R. Broer, W. C. Nieuwpoort, Chem. Phys. Lett. 271 (1997) 372.
- [31] N. W. Winter, R. M. Pitzer, D. K. Temple, J. Chem. Phys. 86 (1997) 3549.
- [32] I. de P. R. Moreira, F. Illas, Phys. Rev. B 55 (1997) 4129.

2.1 INTRODUCCIÓN

Las configuraciones incluidas en el método DDCI [1], descrito en el capítulo 1, permiten tener en cuenta los efectos físicos más significativos que contribuyen al acoplamiento magnético, un estudio detallado de los cuales se puede encontrar en la referencia [2]. Es necesario resaltar que cuando el metal tiene muchos electrones desapareados, es decir, para sistemas con CAS grandes, los espacios DDCI no son tratables. El objetivo es, de forma razonada, llegar a encontrar una alternativa al método DDCI intentando mantener la máxima calidad en los resultados pero disminuyendo la demanda computacional.

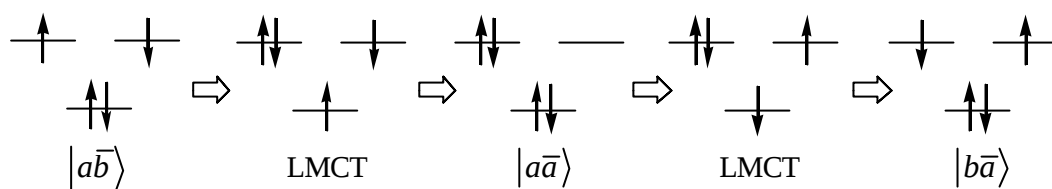
En el espacio DDCI para sistemas magnéticos, el CAS mínimo sólo contiene los orbitales magnéticamente activos y sus electrones y contempla las formas neutras y las iónicas del modelo de Anderson [3]. Sólo tiene en cuenta las interacciones a través del puente mediante la deslocalización de los orbitales activos hacia el ligando ya que éstos se obtienen a partir de un cálculo CASSCF. La figura 2.1 esquematiza dicha deslocalización.

Figura 2.1. Diagrama de orbitales moleculares donde se muestra la interacción entre los orbitales del metal y del ligando.



Como se ha comentado en el capítulo 1, el papel del ligando en el superintercambio fue puesto de relieve por Anderson [4], introduciendo a través de las configuraciones de transferencia de carga del ligando hacia el metal (LMCT) efectos de cuarto orden, como muestra el esquema de la figura 2.2.

Figura 2.2. Efectos de cuarto orden introducidos a través de las configuraciones de LMCT.

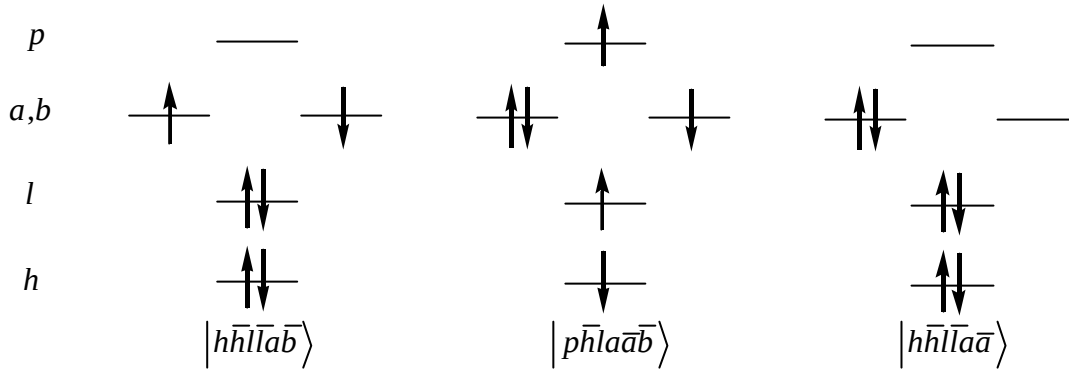


donde a y b son orbitales localizados ortogonales obtenidos por combinación de ϕ_g y ϕ_u .

El papel de las configuraciones LMCT en el acoplamiento magnético ha sido discutido en diversos estudios [5-10]. Añadiendo las monoexcitaciones al CAS mínimo, se añaden estas contribuciones, además de otros términos, pero su peso es muy bajo si se ha partido de orbitales CASSCF y el efecto en la constante de acoplamiento es insuficiente. La polarización dinámica de la distribución de carga de las configuraciones LMCT tiene un papel decisivo [11] en el acoplamiento. Estas contribuciones presentes en el espacio DDCI, no lo están en el espacio CAS mínimo*Simple ni tampoco en el DDCI2. Implican formalmente monoexcitaciones sobre las configuraciones LMCT, y por tanto, a tres orbitales inactivos. Su papel puede interpretarse a través de la corrección que introducen en la integral de salto, t , y por tanto en el intercambio cinético. El esquema de la figura 2.3 muestra que este tipo de determinantes introduce una corrección de

segundo orden a $t = \langle a\bar{b} | \hat{H} | a\bar{a} \rangle$ y por tanto de cuarto orden a J , de acuerdo con la expresión 1.13 (capítulo 1). Esto se pone de relieve en diversos estudios [2,11,19].

Figura 2.3. Esquema de los determinantes que implican monoexcitaciones sobre las configuraciones LMCT.



Partiendo de un CAS mínimo sólo el espacio DDCI contiene estas configuraciones, pero si se incluye el orbital del ligando y sus electrones en el CAS, este CAS extendido, CAS_{ext} , incluye las configuraciones LMCT y añadiendo simplemente monoexcitaciones, CAS_{ext}^*S , se incluyen las contribuciones importantes de polarización indicadas.

Este método ya fue introducido por Calzado y Malrieu [12,13] en el estudio de los parámetros de estructura electrónica para el compuesto $La_{(2-x)}Sr_xCuO_4$ y posteriormente aplicado por Gellé *et al.* [14] en una serie de óxidos de cobre monoplanares.

Su ventaja es la considerable reducción de la dimensión del espacio de ICs respecto a la del método DDCI con un CAS mínimo utilizado tradicionalmente. Así pues, si se comparan las dimensiones de los espacios de los dos métodos, se ve que para el método CAS_{ext}^*S ésta es de $n_{CAS} \times n_{oc} \times n_{virt}$ donde n_{CAS} es el número

de determinantes en el espacio activo completo, CAS, n_{oc} es el número de orbitales inactivos y n_{virt} es el número de orbitales virtuales, mientras que la dimensión del espacio de IC para el método DDCI es $n_{CAS} \times n_{orb} \times n_{oc} \times n_{virt}$ donde n_{orb} se refiere al número total de orbitales. La utilización de este nuevo procedimiento lleva a pensar que sería posible el estudio de sistemas con un gran número de electrones magnéticos y de orbitales ya que aunque aumente el tamaño del espacio activo, el método CAS_{ext}*S es de un coste computacional menor.

2.2 CONSTRUCCIÓN DEL ORBITAL l

El problema inmediato cuando se quiere utilizar este procedimiento es reconocer entre los inactivos cuál es el orbital l , véase su representación en la figura 2.1, que habrá que añadir al CAS para introducir la LMCT en el espacio modelo. Este reconocimiento no es siempre fácil porque el orbital del ligando participa con pesos variables en muchos orbitales inactivos. Así que lo que hace falta es intentar concentrar en un orbital inactivo el máximo de información sobre el ligando puente.

Para construir un orbital con estas características, que se denominará l para mantener la analogía con el esquema cualitativo, se describirán a continuación diferentes procedimientos donde en cada uno de ellos se ha elaborado una receta para ser aplicada después de forma sistemática con el objetivo de reproducir la constante de acoplamiento magnético para una gran familia de sistemas magnéticos mediante el cálculo CAS_{ext}*S.

2.2.1. UTILIZACIÓN DE LA COMPOSICIÓN DE LOS ORBITALES ACTIVOS PARA CONSTRUIR l

PROCEDIMIENTO a: Transformación mediante un cambio de fase entre metal y ligando

El esquema de la figura 2.1 muestra la interacción entre las combinaciones adaptadas a la simetría de orbitales del metal, d_g y d_u , y orbitales del ligando puente. Un razonamiento monoelectrónico permite explicar el carácter de los orbitales magnéticos, ϕ_g y ϕ_u . El esquema también muestra que la composición cualitativa del orbital l ha de ser la misma que la del activo de la misma simetría aunque con pesos diferentes de λ , y también que, al ser el orbital λ del ligando un orbital más estable que los d del metal, l tiene carácter enlazante entre el ligando y el metal de acuerdo con el modelo de Anderson [4]. Los ligandos externos no tienen en principio ningún papel en el acoplamiento.

Con estas premisas cualitativas, una primera intuición consiste en construir un orbital l a partir de la información del orbital activo, la que corresponde al ligando, y también la que tiene que ver con el metal, pero cambiando el carácter antienlazante por el enlazante. Para hacer esto, si los coeficientes del orbital activo ϕ_g (o ϕ_u) se ordenan; orbitales atómicos (OA) de los ligandos externos, OAs internos del metal, OAs d del metal, OAs del ligando, etc., $\mathbf{c} = [\mathbf{c}_{\text{externos}}, \mathbf{c}_{s,p\text{Metal}}, \mathbf{c}_d, \mathbf{c}_\lambda, \dots]$, se construye un orbital modelo m con coeficientes $\mathbf{c}_m = [0, \dots, 0, -\mathbf{c}_d, \mathbf{c}_\lambda, 0, \dots, 0]$. Puede objetarse que el peso metal/ligando del orbital l no tendría que ser el del orbital activo sino más bien el inverso, pero es mejor introducir pocas informaciones adicionales y optar sólo por los aspectos cualitativos. La proyección de m en el subespacio de los orbitales inactivos, que da como resultado el orbital l diseñado para ampliar el CAS, es de esperar que corrija este aspecto. El procedimiento de proyección se describe al final de este apartado.

PROCEDIMIENTO b: Transformación utilizando la componente del ligando puente.

Dado que el peso del ligando puente ha de ser predominante en el orbital l , otro procedimiento sería el de construir dicho orbital de forma que concentre la máxima información posible de éste, es decir, intentar reproducir el orbital con pequeñas colas de ortogonalización. Como la información sobre la composición cualitativa de l se da a partir del vector m , se construye éste de la siguiente forma; los coeficientes del orbital m serán, en este caso, $\mathbf{c}_m = [0, \dots, 0, \mathbf{c}_\lambda, 0, \dots, 0]$, dando el valor 0 a los orbitales atómicos de los ligandos externos y a los del metal.

La proyección de m con esta nueva composición sobre el subespacio de los orbitales inactivos acaba dando el orbital l .

PROCEDIMIENTO c: Transformación utilizando las componentes de todos los ligandos.

Los argumentos planteados hasta el momento llevan a realizar una nueva prueba, la de construir el orbital l para que éste incluya toda la información correspondiente a los ligandos, tanto la del ligando puente como la de los ligandos externos. Así los coeficientes de m serán, $\mathbf{c}_m = [\mathbf{c}_{\text{externos}}, 0, \mathbf{c}_\lambda]$. Con la posterior proyección, se obtiene l .

Una vez obtenido el orbital m se ortogonaliza a los orbitales activos usando una proyección. Si $\hat{P}$ es el proyector sobre los orbitales inactivos doblemente ocupados, $l = \hat{P}|m\rangle = \left[\sum_i^{N_{\text{inactivos}}} |i\rangle\langle i| \right] |m\rangle$. La expresión de los coeficientes de l en la base atómica es: $\mathbf{c}_l = \left[\sum_i \mathbf{c}_i \mathbf{c}_i^+ \right] \mathbf{S} \mathbf{c}_m$, donde $\mathbf{S}$ es la matriz del solapamiento

atómico. Con esta proyección, se obtiene un orbital l ortogonal al espacio activo, $\langle a|l \rangle = 0$, que posteriormente se normaliza. Pero los orbitales inactivos, $\{i\}$, no son ortogonales a l y, además, el conjunto $\{\{i\} + l\}$ contiene un orbital en exceso que implica una dependencia lineal y se tiene que eliminar uno para evitarla. Para ortogonalizar los orbitales inactivos al nuevo, l , podemos utilizar el procedimiento de Gram-Schmidt, que es un procedimiento jerárquico donde los orbitales más modificados son los últimos. No se modifica l ni los orbitales activos. Otros procedimientos más complejos de ortogonalización, como la ortogonalización de Löwdin, basados en rotaciones entre los orbitales, modificarían también l . El procedimiento es en este caso irrelevante ya que una vez fijado el orbital l , $\text{CAS}_{\text{ext}}^*S$ es invariante con las rotaciones de los orbitales inactivos restantes, por eso se opta por la ortogonalización de Gram-Schmidt. No sería necesario ningún criterio para eliminar el orbital en exceso ya que de nuevo, el resultado, una vez fijados los activos ϕ_g y ϕ_u y l , es invariante. Pero es más informativo que el orbital que se elimine sea el más parecido, por solapamiento, con l . Así pues, se calcula el recubrimiento de todos los inactivos con l , $\text{Ov}_{il} = \langle i|l \rangle \xrightarrow{\text{baseatómica}} \mathbf{c}_i^+ \mathbf{S} \mathbf{c}_l = \text{Ov}_{il}$ y se elimina el inactivo con $|\text{Ov}_{il}|$ mayor. Finalmente se normalizan todos los nuevos orbitales y se reordenan para que l sea el último inactivo.

2.2.2. OTROS PROCEDIMIENTOS

Otros autores han propuesto procedimientos para definir o simplemente reconocer el orbital l . Para contrastar la eficacia de los procedimientos anteriores, se ha utilizado también el procedimiento de reconocimiento utilizado por Gellé *et al.* [14], y los denominados “orbitales dedicados” [15-18].

PROCEDIMIENTO d: Sistematización de la elección de l entre los orbitales canónicos ocupados.

Otro método que ha intentado sistematizar la elección de l es el que propone Gellé *et al.* [14]. Partiendo de la importancia de las excitaciones de transferencia de carga del ligando hacia el metal, la selección del orbital entre los orbitales canónicos se hace en base al solapamiento con el orbital atómico d del metal con mayor peso en el orbital activo.

PROCEDIMIENTO e: Utilización de orbitales moleculares dedicados.

Otra opción es la utilización de orbitales dedicados a las diferencias de energía [15-17] que se obtienen mediante la diferencia de matrices densidad entre dos estados, singulete y triplete en dímeros de Cu, calculados a nivel CAS*S [18]. El orbital ocupado con mayor número de participación de cada simetría suele tener fuerte componente en el puente. Este método tiene una ventaja respecto a los anteriores y es que se trata de un procedimiento no arbitrario. Una vez obtenidos los orbitales dedicados, se añade el de mayor participación de cada simetría al CAS y se utiliza el método CAS_{ext}*S con el CAS ampliado.

2.3. RESULTADOS

Se muestran a continuación, en las tablas 2.1 y 2.2, los resultados que se han obtenido para el cálculo de las constantes de acoplamiento aplicando el método CAS_{ext}*S. El CAS extendido contiene los orbitales magnéticamente activos y sus electrones más los orbitales del ligando (o ligandos) según los diferentes procedimientos descritos y sus correspondientes electrones. En un primer paso, se añaden tantos orbitales del ligando como orbitales activos y de la misma simetría

que éstos. Se han comparando estos valores con los calculados utilizando el método estándar DDCI con CAS mínimo.

Para comprobar la validez de los diferentes procedimientos se ha trabajado con una serie de óxidos de cobre la estructura de los cuales está constituida por capas planas de CuO_2 . Estos planos están separados entre sí por dos o más capas en las que no hay átomos de cobre. Por ejemplo, en el óxido La_2CuO_4 , entre dos capas de CuO_2 hay dos capas de LaO . Por lo tanto, la gran distancia entre ellas hace que las interacciones importantes se den en los planos CuO_2 . La serie de materiales comprende: $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$, La_2CuO_4 , $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ y $\text{TlBa}_2\text{CuO}_5$. Estos sistemas han sido estudiados ampliamente con métodos *ab initio* basados en la función de onda [14,19,20 y referencias incluidas]. Los resultados obtenidos de la constante de acoplamiento magnético para estos compuestos se muestran en la tabla 2.1. Se han extendido los mismos cálculos a compuestos con estructura de escalera de espín (*spin ladders*) [21,22]: SrCu_2O_3 , CaCu_2O_3 i $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$. Para obtener las constantes de acoplamiento magnético se ha utilizado el modelo de *cluster* descrito en el capítulo 1. Para todos estos *clusters* con dos centros magnéticos el CAS extendido contiene 4 orbitales y 6 electrones.

Todos los cálculos para los cupratos con estructura de perovskita se han realizado usando una base de tipo ANO (*Atomic Natural Orbitals*) [23]: (5s4p1d) para el oxígeno puente y (3s2p) para el resto de los oxígenos. Los electrones más internos del cobre, $1s^2 2s^2 2p^6$, han sido reemplazados por un potencial efectivo de Hay y Wadt [24]. Para los electrones de valencia se ha usado la base correspondiente (3s3p3d).

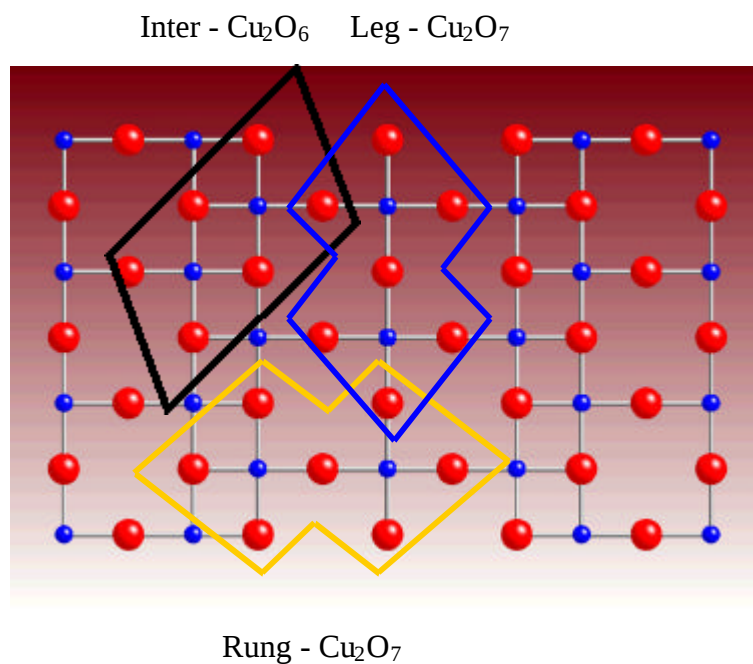
Se ha utilizado el paquete MOLCAS 5.4 [25] para la optimización de los orbitales moleculares utilizados en los cálculos de IC y para la transformación de las integrales a la base de orbitales moleculares. Los cálculos posteriores de IC se han realizado con el código CASDI [26].

Tabla 2.1. Constante de acoplamiento magnético en meV para óxidos de cobre obtenida mediante los diferentes procedimientos con el método CAS_{ext}^*S . Resultados comparados con el cálculo a nivel DDCI con CAS mínimo.

Compuesto	DDCI	CAS_{ext}^*S				
	CAS mínimo	Procedimiento:				
		a	b	c	d	e
La_2CuO_4	-140	-174	-146	-179	-143	-162
$Sr_2CuO_2Cl_2$	-131	-196	-149	-183	-139	-161
$TlBa_2CuO_5$	-167	-238	-183	-229	-125	-203
$HgBa_2CuO_4$	-159	-196	-168	-198	-154	-196

Aunque la estructura de los *spin ladders* se describirá con más detalle en el capítulo siguiente, así como el modelo utilizado para analizar las diferentes interacciones, en este capítulo se han utilizado *clusters* de dos centros para el cálculo de la constante de acoplamiento mediante los diferentes procedimientos y se ha obtenido la interacción magnética entre dos iones de cobre en las diferentes direcciones posibles dentro de la estructura de estos sólidos iónicos. La figura 2.4 muestra un plano del compuesto $Sr_2Cu_3O_5$ donde se pueden ver las diferentes interacciones calculadas y los iones de cobre y de oxígeno incluidos en los *clusters*.

Figura 2.4. Plano del compuesto $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$. Visión esquemática de los iones de cobre (color azul) y oxígenos (color rojo) incluidos en los diferentes modelos de *cluster*.



Los resultados obtenidos para los *spin ladders* se muestran en la tabla 2.2. Los cálculos para *spin ladders* se han realizado usando una base de tipo ANO: (5s4p3d) para el cobre, (4s3p1d) para el oxígeno puente y (3s2p) para el resto de los oxígenos.

Tabla 2.2. Constante de acoplamiento magnético en meV para compuestos *spin ladders* obtenida para los diferentes procedimientos con el método CAS_{ext}*S. Resultados comparados con el valor obtenido a nivel DDCI con CAS mínimo.

Compuesto		DDCI CAS mínimo	CAS _{ext} *S Procedimiento:				
			a	b	c	d	e
SrCu ₂ O ₃	leg	-175	-277	-209	-218	-181	-211
	rung	-152	-270	-209	-183	-215	-190
	inter	21	19	6	34	28	24
CaCu ₂ O ₃	leg	-130	-210	-153	-158	-115	-152
	rung	-16	-36	-28	-24	-9	-6
	inter	17	14	8	24	10	19
Sr ₂ Cu ₃ O ₅	leg ^{2a}	-184	-314	-235	-229	-178	-232
	rung	-165	-287	-219	-202	-117	-91
	inter	21	43	34	35	29	28
	leg	-172	-272	-205	-214	-173	-207

^a leg2 se refiere a la pata interior en este compuesto de tres patas.

Como se observa en las tablas 2.1 y 2.2, todos los métodos que implican una transformación del orbital inactivo del ligando (**a**, **b**, **c**, **e**) sobrestiman el valor de la constante de acoplamiento respecto al valor de referencia obtenido a nivel DDCI. El procedimiento **b**, en el que los orbitales que se incluyen en el CAS son los que sólo contienen información del ligando puente, es el que la sobrestima menos, pero tal como se comprueba con los valores de la tabla 2.2, cuando el acoplamiento es ferromagnético, el valor de la constante de acoplamiento es menor para los compuestos SrCu₂O₃ y CaCu₂O₃, lo que induce a pensar que o bien se

sobrestima la contribución antiferromagnética o se subestima la componente ferromagnética. Lo mismo pasa cuando se construye el orbital l con la misma composición que el orbital activo pero con carácter enlazante entre el ligando y el metal (Procedimiento **a**).

Otro punto a analizar son los valores de la constante de acoplamiento obtenidos llevando a cabo el procedimiento **d**. Como se observa en la tabla 2.1 en todos los compuestos excepto para el $\text{TiBa}_2\text{CuO}_5$ se llega al mismo resultado tanto con la utilización del método DDCI con CAS mínimo como con el $\text{CAS}_{\text{ext}}^*\text{S}$. Se podría pensar que es un buen procedimiento para reproducir los valores de la constante de acoplamiento magnético, pero si se observan los valores de la tabla 2.2 para los *spin ladders* se ve como sólo en algunos casos se llega a los mismos resultados cuando comparamos los dos métodos. Se concluye, entonces, que la aplicabilidad de este procedimiento no es general.

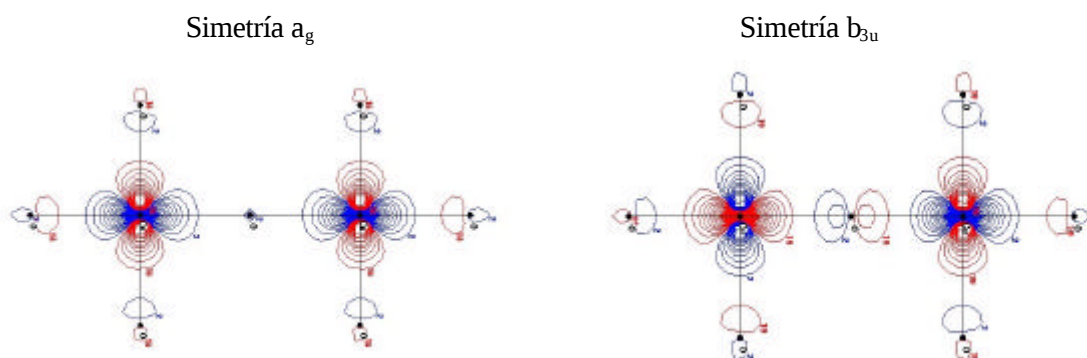
Los resultados obtenidos a partir de la utilización de orbitales dedicados (Procedimiento **e**) también muestran una constante sobrestimada. Este método no siempre da orbitales con el carácter deseado del ligando, posiblemente por el hecho que se obtienen a un nivel de IC muy bajo. A partir de la representación de los orbitales que se añaden al espacio activo se podrá observar que están demasiado deslocalizados.

Por lo que muestran todos los resultados obtenidos mediante los diferentes procedimientos utilizando el nivel de cálculo $\text{CAS}_{\text{ext}}^*\text{S}$, no se puede concluir que ninguno de ellos sea una receta general para aplicarla con el objetivo de reproducir la constante de acoplamiento obtenida a nivel DDCI.

Para intentar explicar los resultados de la constante de acoplamiento obtenidos, se van a analizar los orbitales que se añaden al espacio activo. Concretamente se representará estos orbitales para el compuesto $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$. Los dos orbitales magnéticos u orbitales activos de simetría a_g y b_{3u} se representan en la

figura 2.5. Estos orbitales son igualmente representativos de los otros óxidos de cobre.

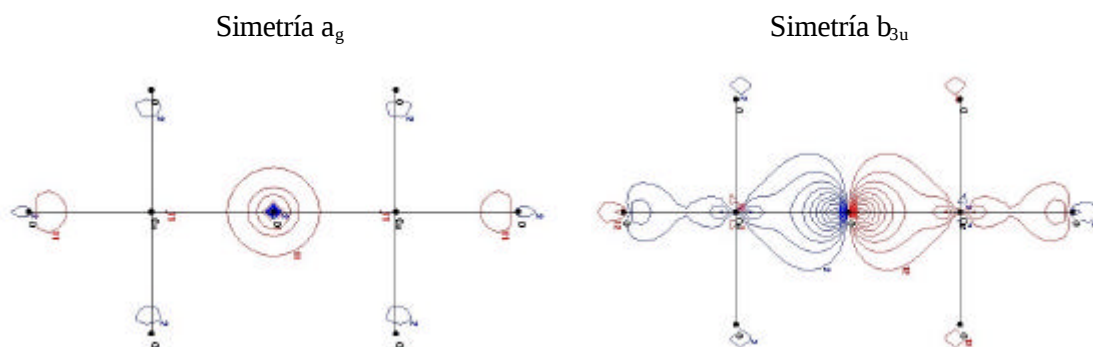
Figura 2.5. Orbitales magnéticos para el compuesto $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$.



Como se ve en la figura, los orbitales activos están altamente localizados en los átomos de cobre con pequeñas colas en los ligandos. En el orbital de simetría a_g existe una pequeña contribución del orbital 2s del ligando puente mientras que el orbital de simetría b_{3u} presenta una contribución más grande del orbital 2p del mismo ligando puente.

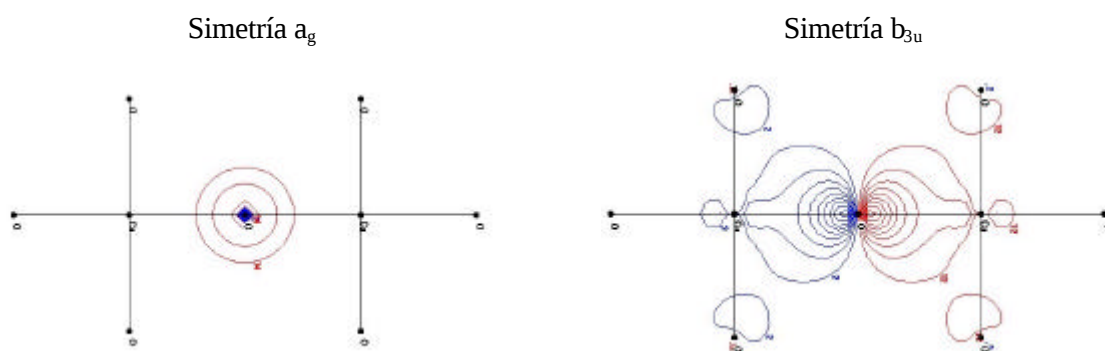
Seguidamente se analizan los orbitales inactivos que se añaden al CAS en los diferentes procedimientos. En la figura 2.6 se observan los orbitales inactivos que se incluyen en el espacio activo en el procedimiento **a**. Mientras que el orbital a_g tiene sólo contribución del orbital s del oxígeno puente, en el de simetría b_{3u} se observa una combinación de orbitales del oxígeno puente con los orbitales d de los centros metálicos.

Figura 2.6. Orbitales obtenidos mediante la transformación del orbital del ligando en combinación con el del metal.



Casi lo mismo se puede ver en la figura 2.7. Así como en el orbital de simetría a_g sólo tiene peso el orbital s del oxígeno puente, en la simetría b_{3u} también tienen contribución los orbitales d de los átomos de cobre. Si se comparan con los orbitales de la figura 2.6, en éstos hay menos deslocalización hacia los ligandos externos. De todos los procedimientos estudiados, se verá que los orbitales obtenidos mediante este procedimiento son los que están más localizados en el oxígeno puente, zona de la molécula donde es importante que el orbital tenga un peso significativo ya que es éste, en principio, el que está implicado en el ‘superintercambio’.

Figura 2.7. Orbitales obtenidos mediante la transformación en el ligando puente (procedimiento **b**).



La figura 2.8 muestra los orbitales construidos por el procedimiento **c**. En este caso se ve que en las dos simetrías los orbitales están deslocalizados. Tienen pesos importantes los orbitales del oxígeno puente, los orbitales de los átomos de cobre y los orbitales de los ligandos externos. Esta misma deslocalización es la que se observa en la figura 2.9 donde están representados los orbitales obtenidos mediante el procedimiento **e**.

Figura 2.8. Orbitales construidos por transformación en todos los ligandos (Procedimiento **c**).

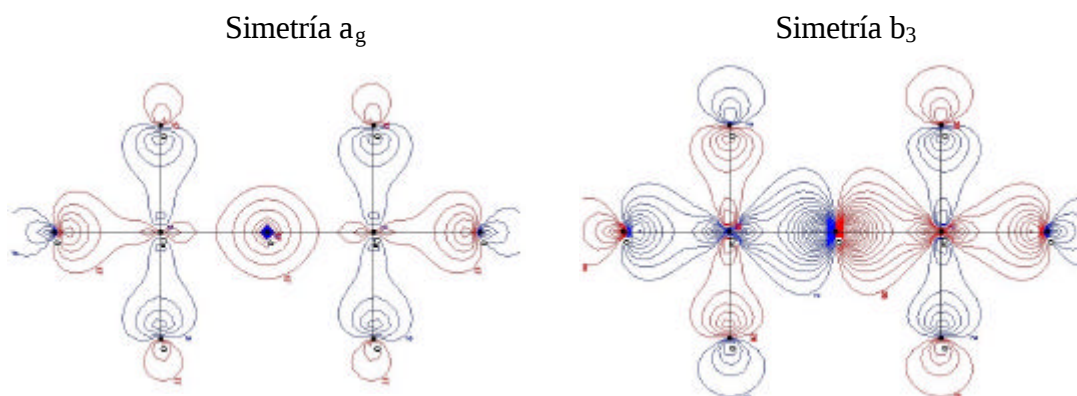
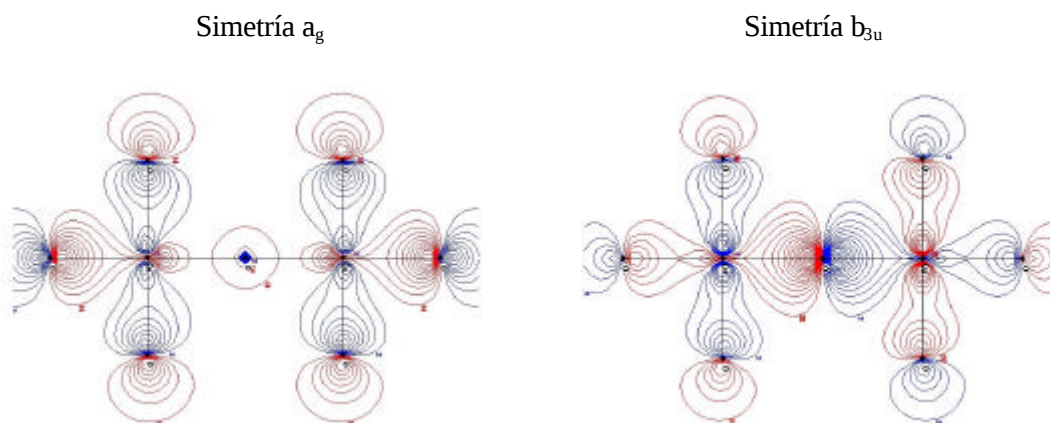
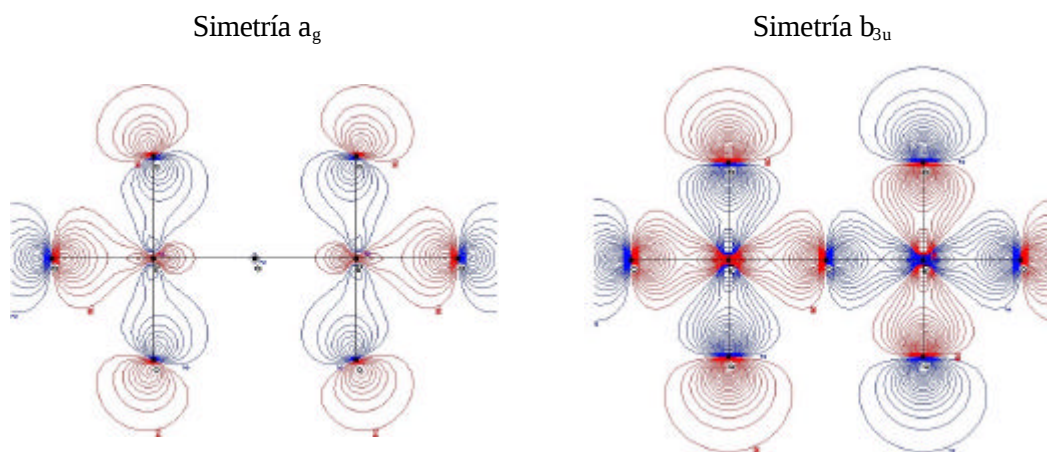


Figura 2.9. Orbitales moleculares más dedicados añadidos al CAS [13] (Procedimiento e).



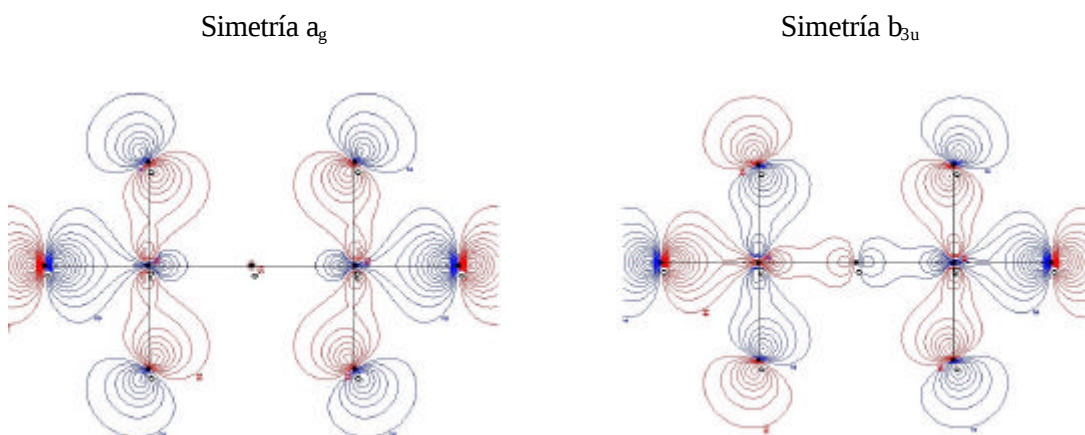
En la última figura (figura 2.10) los orbitales inactivos dibujados son los que se han obtenido por el procedimiento **d**. Se ha visto que en todos los compuestos en los que se ha probado esta metodología hay por cada simetría un orbital del ligando que presenta un gran solapamiento con cada orbital magnético del metal. Se puede ver en la figura 2.10 como en el orbital de simetría a_g tienen un peso significativo los orbitales p de los diferentes oxígenos externos que se encuentran dirigidos hacia los centros metálicos, pero no se observa ninguna contribución significativa del orbital del oxígeno del puente, tal como sucedía en los casos vistos anteriormente. En el segundo orbital, el de simetría b_{3u} , se observa que existe un gran solapamiento de los orbitales de los diferentes átomos de oxígeno con los orbitales atómicos d de los centros metálicos. Éste, en principio, era uno de los razonamientos planteados al llevar a cabo el procedimiento pero no se puede controlar que esto implique un papel importante del orbital p del oxígeno del puente.

Figura 2.10. Orbitales obtenidos por el procedimiento **d** [14].



Aún teniendo en cuenta estas consideraciones, el resultado de la constante de acoplamiento para el compuesto $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$ obtenido mediante este procedimiento es -154 meV (ver tabla 2.1), valor similar al que se obtiene con el método DDCI (-159 meV). Para probar la arbitrariedad de este método y demostrar que, aunque se busque el orbital inactivo de mayor solapamiento con el orbital atómico d del metal, no siempre se obtiene el orbital molecular de mayor peso en el orbital del oxígeno puente, se representan en la figura 2.11 los dos orbitales inactivos construidos para el compuesto de $\text{TlBa}_2\text{CuO}_5$.

Figura 2.11. Orbitales obtenidos por el procedimiento **d** para el compuesto $\text{TlBa}_2\text{CuO}_5$.



En el orbital de simetría b_{3u} se ve cómo, a diferencia del obtenido para el compuesto de $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$ (figura 2.10), hay escaso peso del ligando puente aunque el solapamiento con el orbital atómico del metal es muy parecido. Se puede pensar que por esta razón en este compuesto, $\text{TlBa}_2\text{CuO}_5$, el valor de la constante de acoplamiento que resulta de aplicar el procedimiento **d** es de -125 meV mientras que el obtenido con el método DDCI es de -167 meV .

Para analizar la aparente contradicción dada por el hecho que la adición al CAS de orbitales muy diferentes lleve a acoplamientos magnéticos similares, se han llevado a cabo cálculos adicionales, para el compuesto $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$, en los cuales se ha añadido al espacio activo cada uno de los orbitales del ligando por separado, en un caso el orbital de simetría a_g y en el otro el de simetría b_{3u} . Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 2.3.

Tabla 2.3. Constante de acoplamiento magnético en meV a nivel CAS_{ext}*S para el óxido de cobre HgBa₂CuO₄. Comparación de resultados obtenidos con diferentes funciones de onda de referencia. $J_{\text{DDCI}} = -159$ meV.

Espacio activo	Procedimiento:	b	d	e
CAS mínimo		-87	-87	-87
+ a _g		-99	-11	-35
+ b _{3u}		-155	-253	-273
+ a _g , b _{3u}		-168	-154	-196

El papel del orbital proyectado a_g (Procedimiento **b**) no es muy importante, lo que era de esperar debido a la fuerte contribución que tiene del orbital s del átomo de oxígeno. Este orbital s del oxígeno está muy bajo en energía y por tanto la interacción con los orbitales magnéticos de los centros metálicos es poca. Ésta es una de las razones por la que el orbital proyectado de simetría a_g no contribuye al valor de J . En cambio, el papel del orbital de simetría b_{3u} sí que es importante ya que su mayor contribución proviene del orbital 2p del oxígeno puente. En los otros dos casos (Procedimientos **d** y **e**) donde los orbitales del ligando están más deslocalizados, los dos orbitales añadidos al espacio activo actúan en direcciones opuestas. El orbital de simetría a_g introduce fuertes interacciones ferromagnéticas y da una J que es muy pequeña en comparación con la obtenida con el CAS mínimo. Por al contrario, el orbital b_{3u} introduce una contribución antiferromagnética muy grande y el valor de la constante de acoplamiento aumenta. Así pues los resultados obtenidos mediante estos dos procedimientos al añadir los dos orbitales contienen la cancelación parcial de los dos efectos. Parece también que el efecto ferromagnético introducido por el orbital dedicado a_g es menos fuerte que el introducido por el orbital seleccionado por el procedimiento **d**. Al contrario,

el efecto antiferromagnético debido al orbital dedicado b_u es significativamente mayor. Como consecuencia, la suma de los dos efectos da J demasiado grandes cuando se añaden orbitales dedicados al CAS mientras que en muchos casos el criterio seguido en el procedimiento **d** da mejores resultados.

Continuando con el objetivo de encontrar una alternativa al método DDCI pero que permita obtener de igual forma unos buenos resultados y, si es posible, disminuir el coste computacional, se ha pensado en aumentar el nivel de cálculo de CAS_{ext}^*S a DDCI2 [27] también con un CAS extendido.

Para entender mejor cuales son los determinantes incluidos en el espacio activo mínimo y los que se añaden a éste al aumentar el tamaño del CAS con los diferentes métodos utilizados (CAS_{ext}^*S y CAS_{ext}^*DDCI2) y poder también analizar su efecto o contribución al acoplamiento magnético, se representarán a continuación de forma esquemática dichos determinantes.

El primer paso es la clasificación de los orbitales moleculares en los siguientes subconjuntos [2]:

- a) Conjunto de orbitales inactivos doblemente ocupados que se indicarán como h . En este conjunto está incluido el orbital del ligando, l .
- b) Conjunto de orbitales activos ϕ_g, ϕ_u , formalmente localizados en cada centro magnético : a, b .
- c) Conjunto de orbitales inactivos virtuales que se indicarán como p .

A continuación, en la figura 2.12, se expone un determinante de cada uno de los tipos que definen el espacio activo mínimo. De la misma manera se representan en la figura 2.13 los determinantes que, por el hecho de añadir l al CAS, se añaden al espacio activo mínimo.

Figura 2.12. Determinantes incluidos en el CAS mínimo.

	Neutros	Iónicos
Orb. virtuales p	—	—
Orb. activos a, b	$\downarrow$ $\uparrow$	$\uparrow\downarrow$ —
Orb. doblemente ocupados h	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$

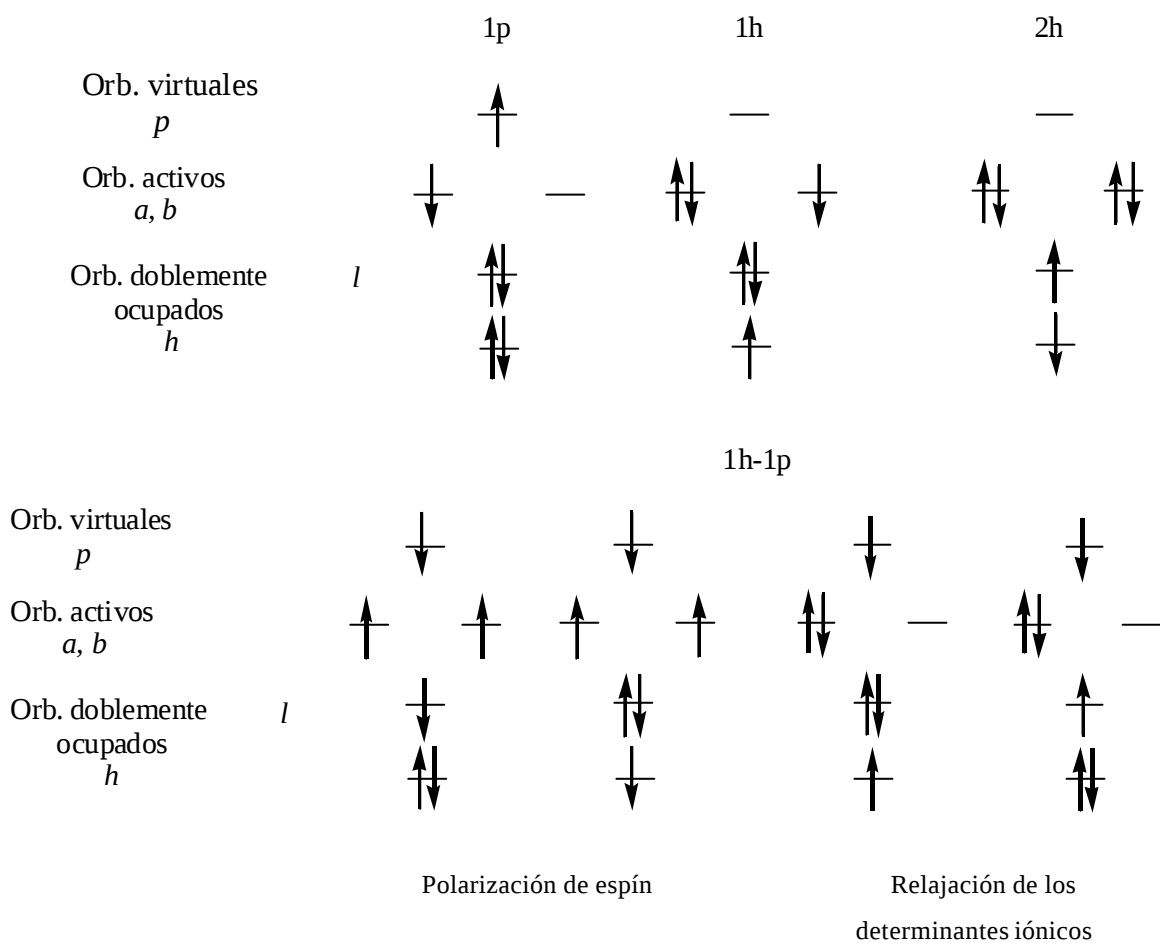
Figura 2.13. Determinantes que se añaden cuando se incluye el orbital l al CAS.

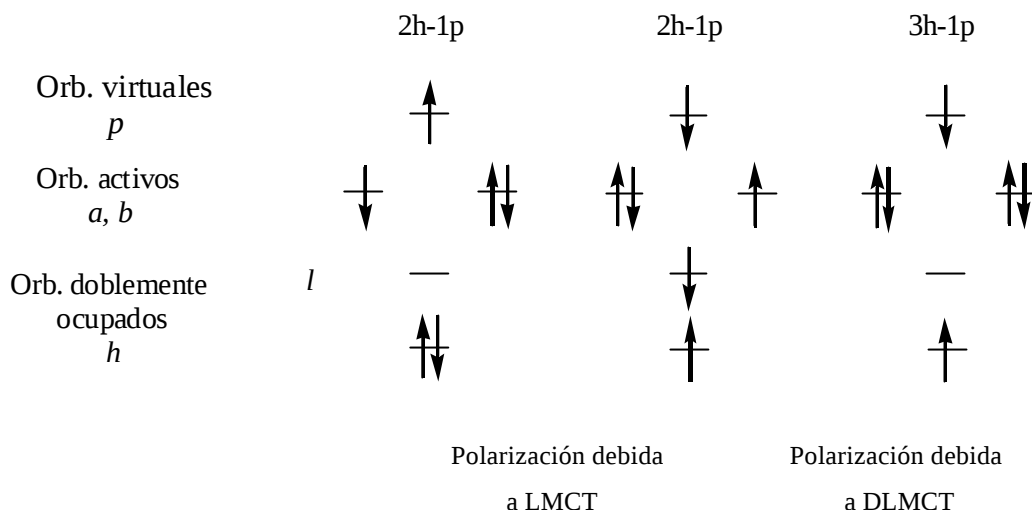
	LMCT	Doble LMCT (DLMCT)
Orb. virtuales p	—	—
Orb. activos a, b	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$
Orb. doblemente ocupados h	$\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	— $\uparrow\downarrow$

Considerando como espacio modelo los determinantes del CAS mínimo, el resto de determinantes añadidos en CAS_{ext}^*S y CAS_{ext}^*DDCI2 se pueden clasificar según el número de electrones excitados desde el *core* y por el número de electrones promocionados al espacio virtual. De este modo h significa orbitales doblemente ocupados o huecos y p orbitales virtuales o partículas.

Se representan esquemáticamente en la figura 2.14 los determinantes que se obtienen con excitaciones simples sobre el CAS_{ext} . El conjunto de determinantes que se tratan con el método CAS_{ext}^*S es la suma de los determinantes que se representan en las figuras 2.12, 2.13 y 2.14.

Figura 2.14. Determinantes que se obtienen con excitaciones simples sobre el CAS_{ext} .





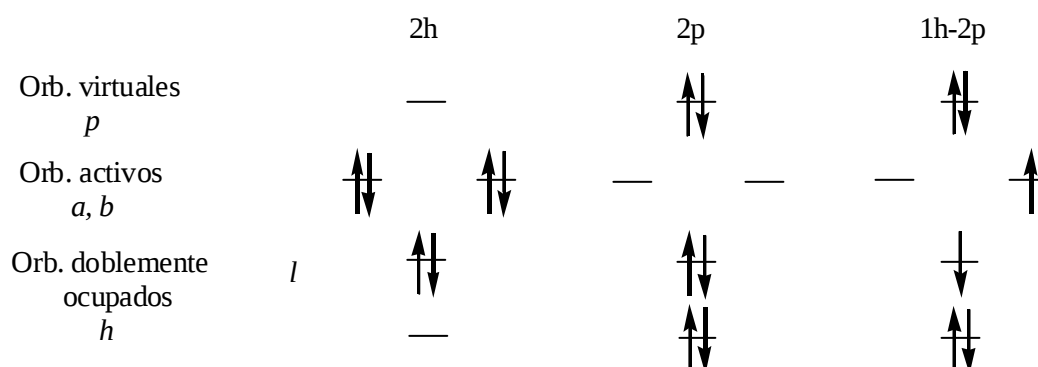
Los determinantes del tipo 1h-1p, dentro de los cuales se puede diferenciar entre aquellos en los que el hueco se forma en el orbital del ligando o en los que se da en un orbital inactivo cualquiera, incluyen la polarización de espín y los determinantes que describen la polarización de la densidad de carga en respuesta a las fluctuaciones de carga entre los centros metálicos (relajación de las formas iónicas, o en otras palabras, apantallamiento de U). En general, no es posible predecir el signo de la contribución de la polarización de espín [2], aunque existen reglas empíricas para racionalizar su signo en algunos casos [28]. La contribución de la relajación de las formas iónicas es marcadamente antiferromagnética como ya se indicó en los primeros análisis (de Loth *et al.*).

Los determinantes correspondientes a 2h-1p incluyen la polarización de la distribución de carga en respuesta a la LMCT. Como se ha indicado, en distintos trabajos se ha puesto de relieve la importancia de este tipo de excitaciones en la evaluación de J , a la cual aportan una gran contribución antiferromagnética. Este hecho se comprueba también con los resultados obtenidos con el método $\text{CAS}_{\text{ext}}^*\text{S}$. En las tablas 2.1 y 2.2 se ve como utilizando este método se obtiene un aumento

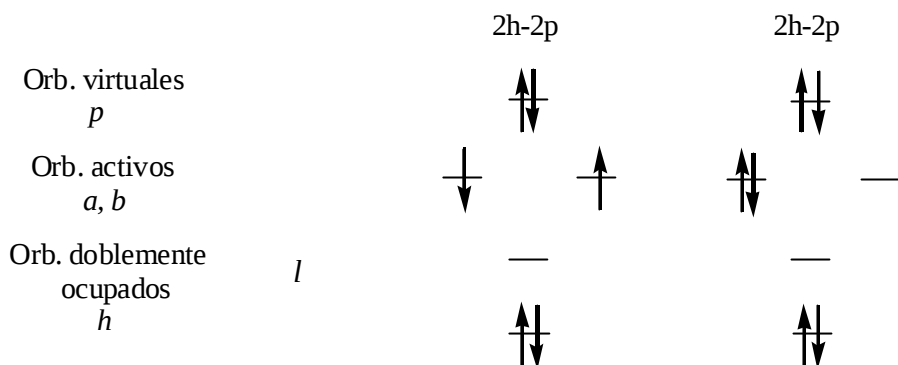
muy grande del carácter antiferromagnético de la interacción comparado con los valores que se obtienen sin contar con este tipo de determinantes, es decir, a nivel CASCI con CAS mínimo [2]. No obstante se observa una sobrestimación del valor de la constante de acoplamiento cuando se compara con el valor de referencia obtenido a nivel DDCI. Esto es posiblemente debido a que, en comparación con el método DDCI, en CAS_{ext}^*S no están incluidos los determinantes 2p y 1h-2p. Se ha observado para cuatro sistemas similares a los presentes que estos últimos determinantes aportan una contribución ferromagnética al valor de J [2, 29].

En la figura 2.15 se muestra un esquema de los determinantes que se añaden a los ya descritos con el método DDCI2 con CAS extendido. Se puede observar que entre estos determinantes se encuentran los que corresponden a 1h-2p. El número de determinantes de tipo 1h-2p es más pequeño que en un cálculo DDCI ya que el hueco sólo puede ser creado en el orbital l y en ningún otro inactivo. El análisis de los efectos físicos en las referencias [2,11,19,30] destaca que la mayor contribución de los determinantes 1h-2p proviene de cuando se combina una transferencia de carga del metal hacia el ligando puente (1p) con una excitación tipo 1h-1p en respuesta a este proceso. Este último efecto es óptimo cuando el hueco también se crea en el ligando puente, es decir, en el orbital l .

Figura 2.15. Determinantes añadidos a los anteriores con CAS_{ext}^* DDCI2.



Procedimientos alternativos al método DDCI



El CAS_{ext}^*DDCI2 también introduce determinantes donde se generan 2 huecos en el orbital l del ligando puente y 2 partículas en orbitales virtuales. Cuando esos orbitales virtuales están asociados con el puente, la función de onda incluye correlación dinámica (o en este caso, correlación atómica) del ligando puente. Por el hecho de incluir la correlación dinámica, aumenta la diferencia de energía entre el orbital del ligando y los orbitales magnéticos, por lo que la interacción entre éstos disminuye, y en consecuencia el valor de J podría disminuir.

Se ha utilizado, por tanto, el método DDCI2 añadiendo al espacio activo los orbitales magnéticamente activos y sus electrones más los orbitales doblemente ocupados del ligando y sus correspondientes electrones. Estos orbitales inactivos que se han añadido al CAS son los que se han construido mediante el procedimiento **b** porque en general dan lugar a resultados más próximos a los cálculos DDCI. Además estos orbitales resultan estar muy localizados en el puente por lo que se espera que tanto el efecto de incluir los determinantes de tipo $1h-1p$ como la inclusión parcial de la correlación dinámica sea máxima. En los otros casos, en los que se obtienen orbitales mucho más deslocalizados, el efecto de la correlación dinámica sería menos significativa. Los resultados obtenidos llevando a

cabo este método se muestran a continuación tanto para los óxidos de cobre (ver tabla 2.4) como para los compuestos *spin ladders* (ver tabla 2.5).

Tabla 2.4. Constante de acoplamiento magnético en meV para los óxidos de cobre. Comparación de resultados obtenidos a diferentes niveles de cálculo; DDCI con CAS mínimo, CAS_{ext}*S y DDCI2 con CAS extendido en el que los orbitales añadidos se han obtenido por el procedimiento **b**.

Compuesto	DDCI	CAS _{ext} *S	DDCI2
	CAS mínimo		CAS extendido
La ₂ CuO ₄	-140	-146	-136
Sr ₂ CuO ₂ Cl ₂	-131	-149	-131
TlBa ₂ CuO ₅	-167	-183	-166
HgBa ₂ CuO ₄	-159	-168	-154

Tabla 2.5. Constante de acoplamiento magnético en meV para compuestos *spin ladders*. Comparación de resultados obtenidos a diferentes niveles de cálculo; DDCI con CAS mínimo, CAS_{ext}*S y DDCI2 con CAS extendido en el que los orbitales añadidos se han obtenido por el procedimiento **b**.

Compuesto		DDCI CAS mínimo	CAS _{ext} *S	DDCI2 CAS extendido
SrCu ₂ O ₃	leg	-175	-209	-180
	rung	-152	-209	-176
	inter	21	6	5
CaCu ₂ O ₃	leg	-130	-153	-130
	rung	-16	-28	-22
	inter	17	8	6
Sr ₂ Cu ₃ O ₅	leg2	-184	-235	-200
	rung	-165	-219	-185
	inter	21	34	25
	leg	-172	-205	-176

Como se observa en los valores obtenidos por el método DDCI2 con CAS extendido los resultados de la constante de acoplamiento son en todos los casos similares a los obtenidos mediante en método DDCI con CAS mínimo, tanto para los cupratos de referencia (tabla 2.4) como para los *spin ladders* (tabla 2.5). Se ve también que se mejoran los resultados respecto a los obtenidos a nivel CAS_{ext}*S. Al aumentar el nivel de cálculo a DDCI2 la sobrestimación de J observada a nivel CAS_{ext}*S disminuye, llegando a reproducir de forma sistemática los valores encontrados en DDCI, especialmente en los óxidos de cobre. Además, se cumple otro de los objetivos propuestos reduciendo el coste computacional ya que el

número de determinantes por simetría es unas cinco veces menor en $CAS_{ext} * DDCI2$ que en DDCI. La reducción del número de determinantes es aún mayor, unas 20 veces, cuando se compara $CAS_{ext} * S$ con DDCI. En la tabla 2.6 se lista el número de determinantes para el estado singulete y para los tres niveles de cálculo.

Tabla 2.6. Número de determinantes en la IC para el estado singulete en los óxidos de cobre monoplanares para tres niveles de cálculo distintos.

Compuesto	DDCI	DDCI2	$CAS_{ext} * S$
	CAS mínimo	CAS extendido	
La_2CuO_4	$7 \cdot 10^5$	$1.5 \cdot 10^5$	$3.5 \cdot 10^4$
$Sr_2CuO_2Cl_2$	$6.5 \cdot 10^5$	$1.4 \cdot 10^5$	$3.4 \cdot 10^4$
$TlBa_2CuO_5$	$6.5 \cdot 10^5$	$1.4 \cdot 10^5$	$3.4 \cdot 10^4$
$HgBa_2CuO_4$	$5 \cdot 10^5$	$9 \cdot 10^4$	$3.1 \cdot 10^4$

En el modelo de Anderson a dos bandas (capítulo 1, ecuación 1.13) el proceso de ‘superintercambio’ involucra a los orbitales d del metal y al orbital 2p del ligando. Hasta ahora se ha incluido en el CAS siempre tantos orbitales del ligando como orbitales magnéticos. Analizando los orbitales obtenidos con el procedimiento **b** (figura 2.7), se observa que a parte de los orbitales del modelo de Anderson, se introduce otro orbital, el que corresponde al 2s del oxígeno. Los resultados listados en la tabla 2.3 ya sugieren que este orbital juega un papel menor en el ‘superintercambio’. Se efectuó una nueva serie de cálculos para estudiar el comportamiento de $CAS_{ext} * S$ y $CAS_{ext} * DDCI2$ escogiendo el modelo de Anderson a dos bandas como punto de partida, descartando del CAS el orbital a_g que sólo

Procedimientos alternativos al método DDCI

tiene contribución del orbital s del átomo de oxígeno. En el espacio activo se han incluido por tanto sólo los orbitales magnéticamente activos con sus electrones y el orbital doblemente ocupado del ligando de simetría b_{3u} con sus dos electrones. Los resultados obtenidos a nivel CAS_{ext}^*S y DDCI2 con un CAS extendido (3,4) se muestran en la tabla 2.7.

Tabla 2.7. Constante de acoplamiento magnético en meV para los cupratos de referencia. Comparación de resultados obtenidos a 3 niveles de cálculo distintos y con tres espacios activos diferentes. Los orbitales añadidos al CAS se han obtenido por el procedimiento **b**. La última línea corresponde al número de determinantes en la IC para estado singulete del compuesto $Sr_2CuO_2Cl_2$.

Compuesto	DDCI CAS mínimo	$CAS(3, 4)^*S$	DDCI2 CAS (3, 4)	$CAS(4,6)^*S$	DDCI2 CAS (4, 6)
La_2CuO_4	-140	-138	-139	-146	-136
$Sr_2CuO_2Cl_2$	-131	-137	-134	-149	-131
$TlBa_2CuO_5$	-167	-171	-171	-183	-166
$HgBa_2CuO_4$	-159	-155	-156	-168	-154
Determinantes	$6.5 \cdot 10^5$	$2.0 \cdot 10^4$	$4.3 \cdot 10^4$	$3.4 \cdot 10^4$	$1.4 \cdot 10^5$

Como se puede comprobar, observando los resultados obtenidos con este nuevo espacio tanto con CAS_{ext}^*S como con CAS_{ext}^*DDCI2 , se reproducen de forma sistemática los valores de la constante de acoplamiento que da el método DDCI. Las diferencias entre los dos métodos es ahora casi despreciable.

Si observamos sólo los valores de la constante de acoplamiento obtenidos a partir del CAS ampliado (4,6) y los del CAS (3,4) son bastante similares pero al haber disminuido el espacio activo también se reduce el número de determinantes

por lo que el coste computacional es menor. A nivel CAS_{ext}^*S el número de determinantes se reduce 1,7 veces y a nivel DDCI2 (que es el procedimiento que reproduce mejor el valor de J) se reduce hasta unas 3 veces.

La misma serie de cálculos se han realizado para los *spin ladders* y los resultados se presentan a continuación en la tabla 2.8.

Tabla 2.8. Constante de acoplamiento magnético en meV para *spin ladders*. Comparación de resultados obtenidos a 3 niveles de cálculo distintos y con tres espacios activos diferentes. Los orbitales añadidos al CAS se han obtenido por el procedimiento **b**.

Compuesto		DDCI CAS mínimo	CAS(3,4)*S	DDCI2 CAS (3, 4)	CAS(4,6)*S	DDCI2 CAS (4, 6)
SrCu ₂ O ₃	leg	-175	-197	-188	-209	-180
	rung	-152	-196	-186	-209	-176
	inter	21	3	2	6	5
CaCu ₂ O ₃	leg	-130	-144	-137	-153	-130
	rung	-16	-36	-33	-28	-22
	inter	17	7	6	8	6
Sr ₂ Cu ₃ O ₅	leg2	-184	-220	-210	-235	-200
	rung	-165	-202	-192	-219	-185
	inter	21			34	25
	leg	-172	-193	-185	-205	-176

Las conclusiones que se pueden extraer de estos resultados son similares a las descritas anteriormente para los óxidos de cobre. Aunque los resultados obtenidos a partir del CAS (3,4) para los *spin ladders* no reproduzcan tan bien el

Procedimientos alternativos al método DDCI

valor de J que da el método DDCI, al disminuir el espacio activo respecto el CAS (4,6) y por tanto reducir también el número de determinantes, hace que se pueda considerar una buena aproximación para el cálculo de la constante de acoplamiento.

2. 4. REFERENCIAS

- [1] J. Miralles, O. Castell, R. Caballol, J. P. Malrieu, Chem. Phys. 33 (1993) 172.
- [2] C. J. Calzado, J. Cabrero, J. P. Malrieu, R. Caballol, J. Chem. Phys. 116 (2002) 2728.
- [3] P. W. Anderson, Phys. Rev. 79 (1950) 350.
- [4] P. W. Anderson, Phys. Rev. 115 (1959) 2.
- [5] R. Broer, W. J. A. Maaskant, Chem. Phys. 102 (1986) 103.
- [6] A. B. van Oosten, R. Broer, W. C. Nieuwpoort, Chem. Phys. Lett. 257 (1996) 207.
- [7] C. de Graaf, R. Broer, W. C. Nieuwpoort, Chem. Phys. Lett. 271 (1997) 372.
- [8] I. de P. R. Moreira, F. Illas, C. J. Calzado, J. F. Sanz, J. P. Malrieu, N. Ben Amor, D. Maynau, Phys. Rev. B 59 (1999) 6593.
- [9] J. Cabrero, N. Ben Amor, C. de Graaf, F. Illas, R. Caballol, J. Phys. Chem. A 104 (2000) 9983.
- [10] R. Broer, L. Hozoi, W. C. Nieuwpoort, Mol. Phys. 101 (2003) 233.
- [11] C. J. Calzado, Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla, España (1998).
- [12] C. J. Calzado, J. P. Malrieu, Eur. Phys. J. 21 (2001) 375.
- [13] C. J. Calzado, J. P. Malrieu, Phys. Rev. B 63 (2001) 214520.
- [14] A. Gellé, M. L. Munzarová, M. B. Lepetit, F. Illas, Phys. Rev. B 68 (2003) 125103.
- [15] J. Miralles, R. Caballol, J. P. Malrieu, Chem. Phys. 153 (1991) 25.
- [16] O. Castell, R. Caballol, V. M. García, K. Handrick, Inorg. Chem. 35 (1996) 1609.

- [17] C. J. Calzado, J. P. Malrieu, J. Cabrero, R. Caballol, J. Phys. Chem. A 104 (2000) 11636.
- [18] C. J. Calzado, J. F. Sanz, O. Castell, R. Caballol, J. Phys. Chem. A 101 (1997) 1716.
- [19] C. J. Calzado, J. F. Sanz, J. P. Malrieu, F. Illas, Chem. Phys. Lett. 307 (1999) 102.
- [20] D. Muñoz, I. de P. R. Moreira, F. Illas, Phys. Rev. B 65 (2002) 224521.
- [21] T. M. Rice, Z. Phys. B 103 (1997) 165.
- [22] E. Dagotto, Rep. Prog. Res. 62 (1999) 1525.
- [23] K. Pierloot, B. Dumez, P.-O. Widmark, B. O. Roos, Theor. Chim. Acta 90 (1995) 87.
- [24] P. J. Hay, W. R. Wadt, J. Chem. Phys. 82 (1985) 270.
- [25] K. Anderson, M. Barysz, A. Bernhardsson, M. R. A. Blomberg, D. L. Cooper, T. Fleig, M. P. Fülscher, C. de Graaf, B. A. Hess, G. Karlström, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, J. Neogrády, P. Olsen, B. O. Roos, B. Schimmelpfennig, M. Schütz, L. Seijo, L. Serrano-Andrés, P. E. M. Siegbahn, J. Ståhring, T. Thorsteinsson, V. Veryazov, P.-O. Widmark, MOLCAS versión 5.4, Department of Theoretical Chemistry, Universidad de Lund (2002).
- [26] D. Maynau, N. Ben Amor, Programa CASDI, departamento de Física Cuántica, Universidad Paul Sabatier, Toulouse (1997).
- [27] J. Miralles, J. P. Daudey, R. Caballol, Chem. Phys. Lett. 198 (1992) 555.
- [28] A. A. Ovchinnikov, Theor. Chim. Acta 47 (1978) 297.
- [29] J. Cabrero, Tesis Doctoral, Universidad Rovira i Virgili, Tarragona 2002.
- [30] C. J. Calzado, J. F. Sanz, J. P. malrieu, J. Chem. Phys. 112 (2000) 5158.

3.1. INTRODUCCIÓN

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

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

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

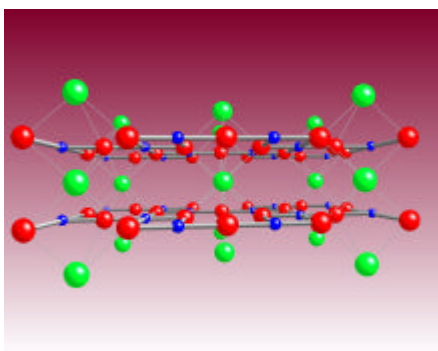
Se discutirá en este capítulo cómo obtener información sobre los diferentes parámetros de estructura electrónica en los *spin ladders* de metales de transición mediante cálculos *ab initio*. Concretamente se ha realizado el estudio de tres sistemas que presentan escaleras de óxido de cobre: SrCu_2O_3 , CaCu_2O_3 y $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$.

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

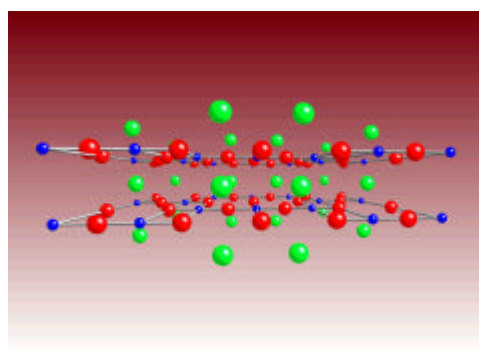
Ca^{2+} , tal como se muestra en la figura 3.1. Estas capas son planas en SrCu_2O_3 y $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$, pero se muestran altamente distorsionadas en CaCu_2O_3 .

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

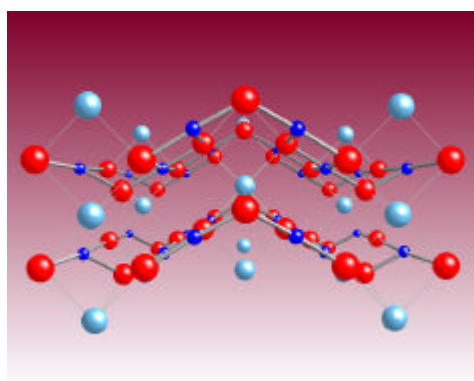
SrCu_2O_3



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

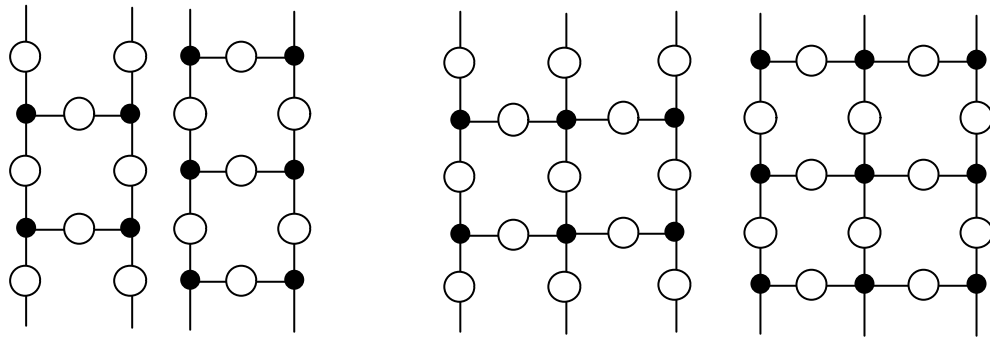


CaCu_2O_3



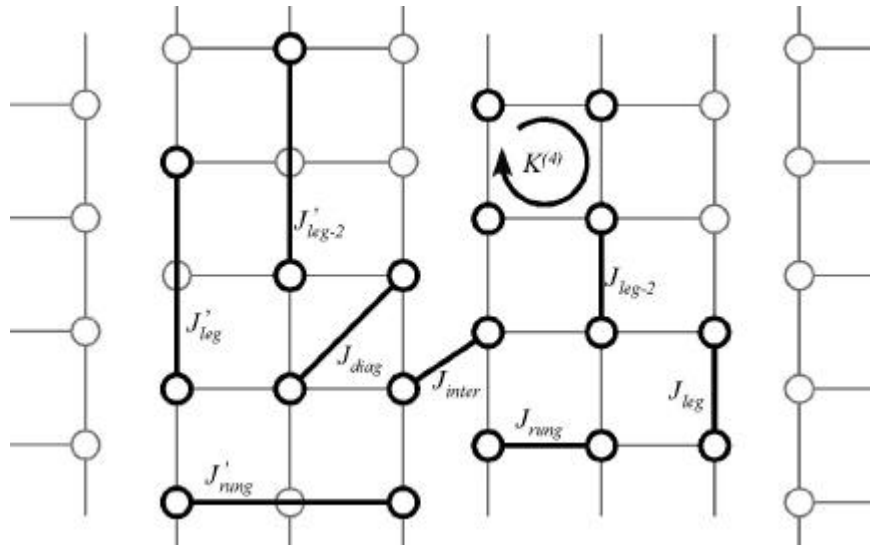
En la figura 3.2, se muestran esquemáticamente las posiciones de los átomos en los planos de cobre y oxígeno, comparando $(\text{Sr,Ca})\text{Cu}_2\text{O}_3$ (izquierda) con $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ (derecha). Las líneas negras indican los caminos de mayor recubrimiento magnético entre los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

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



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

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



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

Debido a la dependencia de la interacción magnética con la geometría de los enlaces Cu-O-Cu, es necesario comentar que en los dos compuestos con estroncio (SrCu_2O_3 y $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$) estos enlaces forman un ángulo cercano a 180° tanto en los *rungs* como en los *legs* y que las longitudes de enlace son también similares en las dos direcciones. Estas observaciones harían prever que la relación entre las constantes de acoplamiento magnético, $J_{\text{rung}} / J_{\text{leg}}$, fuera cercana a 1. Esto

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

El ángulo de enlace Cu-O-Cu para cobres situados en diferentes escaleras es de 90° (aproximadamente 91.8° en CaCu_2O_3). La naturaleza rectangular de este enlace sugiere una débil interacción entre las escaleras y de carácter ferromagnético. Por eso se toman como modelo de estos materiales escaleras aisladas en todos los ajustes de datos experimentales a expresiones teóricas para sacar parámetros de estructura electrónica. En el presente estudio se calcula explícitamente la interacción magnética entre escaleras para comprobar la validez de la suposición de escaleras aisladas.

Por otro lado, el compuesto de calcio, CaCu_2O_3 , muestra planos distorsionados en las escaleras de espín y consecuentemente los enlaces Cu-O-Cu forman un ángulo de unos 123° . Aunque la distancia entre los dos átomos de cobre es más corta en este caso, el acoplamiento es menor ya que la interacción se da a través del enlace Cu-O-Cu, por lo que esta distorsión hace que la interacción a lo largo del *rung* sea más débil que a lo largo del *leg*. Por esta razón la relación $J_{\text{rung}} / J_{\text{leg}}$ se espera que sea significativamente más pequeña que en SrCu_2O_3 y $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$.

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

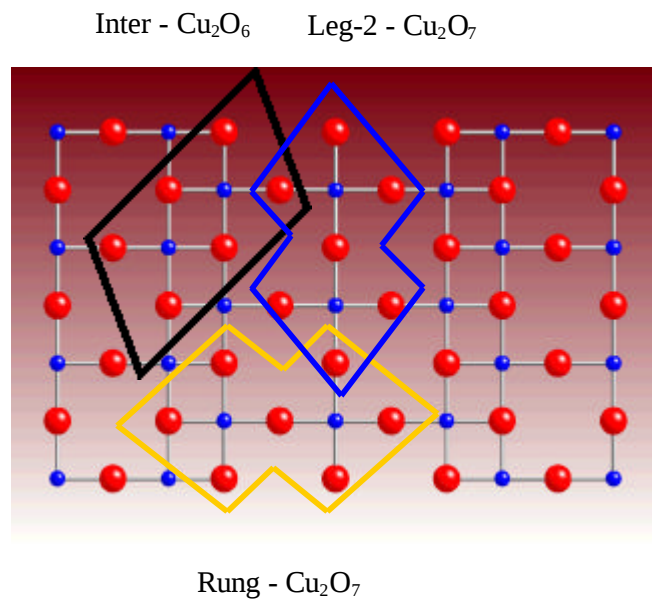
de datos experimentales. Dentro de este grupo se podrían considerar las interacciones diagonales, J_{diag} , y las interacciones a segundos vecinos, J' .

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

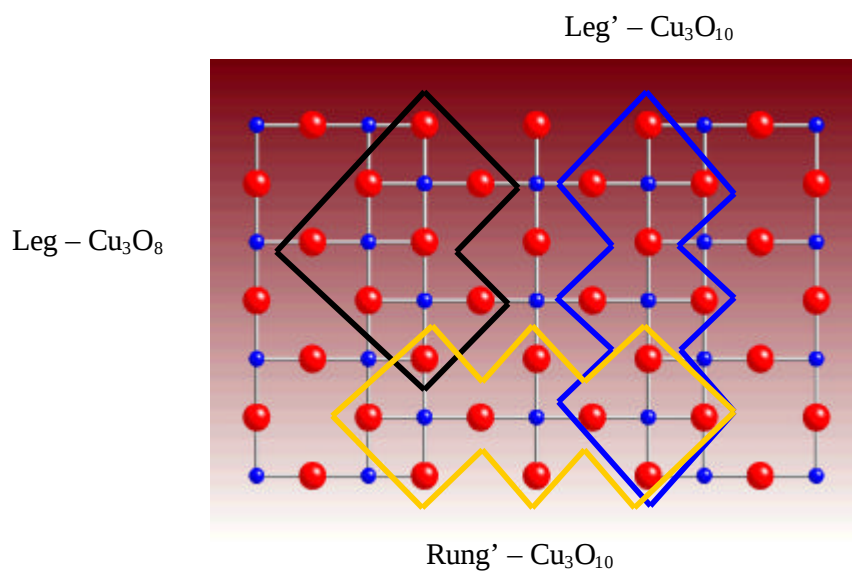
Para estudiar los parámetros de estructura electrónica de los *spin ladders* se ha aplicado la técnica de *embedded cluster* explicada en el primer capítulo. El tamaño del *cluster* apropiado para extraer un determinado parámetro es una cuestión compleja y no existe una norma general para la elección del modelo más conveniente. No obstante existe suficiente experiencia en la literatura que indica como construir *clusters* apropiados. Para acoplamientos magnéticos y parámetros relacionados, se puede en general considerar que un *cluster* con los centros magnéticos involucrados y sus primeros vecinos, da una representación precisa del material siempre cuando el entorno del *cluster* se simula como se explicó en el capítulo 1. La figura 3.4 muestra un plano del compuesto $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ donde se puede ver que para calcular las interacciones magnéticas en el *rung*, *leg-2* y *inter* es suficiente utilizar un *cluster* con dos iones de cobre. Un *cluster* Cu_2O_7 permite construir un modelo del material para calcular la interacción en el *rung* y en el *leg-2* y un *cluster* Cu_2O_6 permite lo mismo en el *interladder*. Para obtener la constante de acoplamiento magnético a segundos vecinos se ha utilizado un *cluster* Cu_3O_{10} en los dos *legs* y en el *rung*.

El problema surge cuando se quiere determinar la constante de acoplamiento magnético en el *leg* de los *spin ladders* SrCu_2O_3 y CaCu_2O_3 o lo que es lo mismo, el *leg* exterior del compuesto de $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$. Aunque el *cluster* con dos iones de cobre parece la elección natural, la existencia del ion de cobre en la cadena de espín vecina (figura 3.4) tiene un efecto significativo en el acoplamiento magnético de los dos centros metálicos anteriores como se mostrará más adelante.

a) *Clusters* con dos iones cobre.



b) *Clusters* con tres iones cobre.



La presencia de este tercer ion hace que se haya utilizado un *cluster* triangular, Cu_3O_8 , para calcular la interacción en el *leg*. Un resumen de los diferentes modelos de *cluster* utilizados se muestra en la tabla 3.1. Para construir los *clusters* se han cogido los parámetros estructurales de la literatura [6,16,17].

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

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

Número de iones de cobre	Modelo de <i>cluster</i>	Interacción
Dos	Cu_2O_6	J_{inter}
	Cu_2O_7	$J_{\text{rung}}, J_{\text{leg-2}}$
Tres	Cu_3O_8 (triangular)	J_{leg}
	Cu_3O_{10} (lineal)	$J'_{\text{leg}}, J'_{\text{rung}}, J'_{\text{leg-2}}$
Cuatro	Cu_4O_{12} (cuadrado)	$J_{\text{diag}}, K^{(4)}$ [21,32]

3.4. RESULTADOS

3.4.1. INTEGRAL DE SALTO

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

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

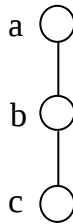
El cálculo de la integral de salto, t , requiere el uso de *clusters* dopados, es decir, utilización del mismo *cluster* válido para calcular el parámetro de interacción magnética, J , pero con un electrón menos. El efecto que se consigue es el de introducir un hueco adicional en la red cristalina del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

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

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

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

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



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

H_{ef}	$ ab\rangle$	$ bc\rangle$	$ ac\rangle$
$ ab\rangle$	E_1	$-t'$	t
$ bc\rangle$	$-t'$	E_1	t
$ ac\rangle$	t	t	E_2

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

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

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

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

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

$$\begin{aligned} g_1 &= -0.512555(a + c) - 0.688893b \\ g_2 &= -0.487121(a + c) + 0.724863b \\ u &= 0.707107(c - a) \end{aligned}$$

A continuación se proyectan los vectores propios $|^3\Psi_1\rangle$, $|^3\Psi_2\rangle$ y $|^3\Psi_3\rangle$ sobre el espacio modelo:

$$\begin{aligned} |\hat{P}^3\Psi_1\rangle &= 0.553494|ac\rangle + 0.371958(|ab\rangle + |bc\rangle) \\ |\hat{P}^3\Psi_2\rangle &= -0.508635|ac\rangle + 0.378437(|ab\rangle + |bc\rangle) \\ |\hat{P}^3\Psi_3\rangle &= 0.531656(|ab\rangle - |bc\rangle) \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} |\hat{P}^3\Psi_1\rangle &= 0.724863|ac\rangle + 0.487121(|ab\rangle + |bc\rangle) \\ |\hat{P}^3\Psi_2\rangle &= -0.688894|ac\rangle + 0.512554(|ab\rangle + |bc\rangle) \\ |\hat{P}^3\Psi_3\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|ab\rangle - |bc\rangle) \end{aligned}$$

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

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

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

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

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

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

que resultan:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Tabla 3.2. Integral de salto t para los compuestos SrCu_2O_3 , CaCu_2O_3 y $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ en meV a nivel DDCI. En el compuesto $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ para los casos t_{leg} y t'_{leg} los dos valores corresponden a la cadena de espín interna y externa respectivamente.

	SrCu_2O_3	CaCu_2O_3	$\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$
t_{leg}	-625	-570	-625 / -619
t_{rung}	-574	-247	-624
t_{inter}	84	124	77
t'_{leg}	-51	-18	-76 / -18
t'_{rung}			-50

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

3.4.2. PARÁMETROS DE HAMILTONIANOS MODELO DE VALENCIA

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

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

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

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

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

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

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

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

Tabla 3.3. Intercambio directo, K_{ab} (en meV), integral de salto, t (en meV) y autorrepulsión efectiva en un centro, U (en eV) para SrCu_2O_3 y CaCu_2O_3 a nivel DDCI. Hamiltoniano efectivo según la definición de Bloch.

H_{efectivo} Bloch	Compuesto		U	K_{ab}	t_{ni}	t_{in}
	SrCu_2O_3	leg	5.8	63	-1068	-430
		rung	5.8	51	-945	-404
		inter	5.4	10	34	-18
	CaCu_2O_3	leg	6.2	63	-1078	-383
		rung	6.6	15	-412	-183
		inter	5.8	9	93	14

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

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

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

Tabla 3.4. Intercambio directo, K_{ab} (en meV), integral de salto, t (en meV) y autorrepulsión efectiva en un centro, U (en eV) para SrCu_2O_3 y CaCu_2O_3 a nivel DDCI. Hamiltoniano efectivo construido a partir de la ortogonalización de Gram-Schmidt.

H_{efectivo} G-S	Compuesto		U	K_{ab}	t
	SrCu_2O_3	leg	6.1	-25	-443
		rung	6.1	-21	-414
		inter	5.4	10	-18
	CaCu_2O_3	leg	6.5	-18	-393
		rung	6.7	2	-184
		inter	5.8	8.5	14

Tabla 3.5. Intercambio directo, K_{ab} (en meV), integral de salto, t (en meV) y autorrepulsión efectiva en un centro, U (en eV) para SrCu_2O_3 y CaCu_2O_3 a nivel DDCI. Resultados obtenidos con el Hamiltoniano intermedio.

H_{efectivo} Inter.	Compuesto		U	K_{ab}	t
	SrCu_2O_3	leg	6.6	-20	-476
		rung	6.7	-15	-455
		inter	26.6	11	-85
	CaCu_2O_3	leg	6.8	-16	-410
		rung	6.5	2	-177
		inter	15.4	9	-36

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

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

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

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

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

3.4.3. PARÁMETRO DE INTERACCIÓN MAGNÉTICA

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

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

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

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

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

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

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

Tabla 3.6. Constantes de acoplamiento magnético en meV para los compuestos SrCu_2O_3 , CaCu_2O_3 y $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$. Los dos valores para J_{leg} y J'_{leg} del compuesto $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ corresponden a la cadena de espín interna y externa respectivamente.

Compuesto		J_{rung}	J'_{rung}	J_{leg}	J'_{leg}	J_{inter}
SrCu_2O_3	DDCI	-152		-175	-0.5	21
	IDDCI	-156		-191	-2.2	35
$\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$	DDCI	-165	-1.6	-184 / -172	-2.1 / -1.5	21
	IDDCI	-175	-3.0	-198 / -187	-4.0 / -2.8	40
CaCu_2O_3	DDCI	-16		-130	0.8	17
	IDDCI	-11		-144	< 0.1	29

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

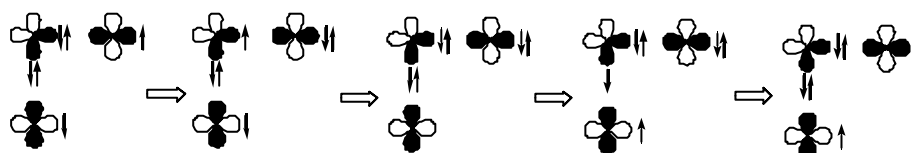
Al observar los valores de la tabla, se ve que la interacción a lo largo del *rung* es muy diferente en los *spin ladders* con estroncio y en el compuesto con calcio. La distorsión del enlace Cu-O-Cu provoca una drástica disminución de la interacción en esta dirección. La débil interacción que se observa en el *rung* y también en el *interladder* para el compuesto CaCu_2O_3 , lleva a concluir que este sistema se entiende mejor si se considera como una cadena de espín en una dimensión.

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

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

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

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



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

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

Como se ha comentado en el apartado 3.3 de este capítulo, existe una dependencia con el tamaño del *cluster* en la interacción a lo largo del *leg*. En ningún estudio anterior de diferentes óxidos de cobre se observaron cambios apreciables en el acoplamiento magnético cuando se aumentó el *cluster* con más centros magnéticos [25,35-37]. Los *spin ladders* son un caso especial dentro de los óxidos de cobre quizá debido a la presencia de un tercer átomo de cobre en la cadena de espín vecina y muy cercano al enlace Cu-O-Cu donde tiene lugar la interacción (figura 3.2). En la tabla 3.7 se muestran los valores de J_{leg} obtenidos con *clusters* de diferentes tamaños para los tres *spin ladders*; primero el *cluster* tradicional con dos centros (Cu_2O_7), después el *cluster* con tres cobres en el mismo *leg* (Cu_3O_{10}) y finalmente un *cluster* triangular en el que se ha añadido el cobre de la otra escalera situado muy próximo al enlace Cu-O-Cu.

Tabla 3.7. J_{leg} en meV a nivel IDDCI para los compuestos SrCu_2O_3 , CaCu_2O_3 y $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ con diferente tamaño de *cluster*.

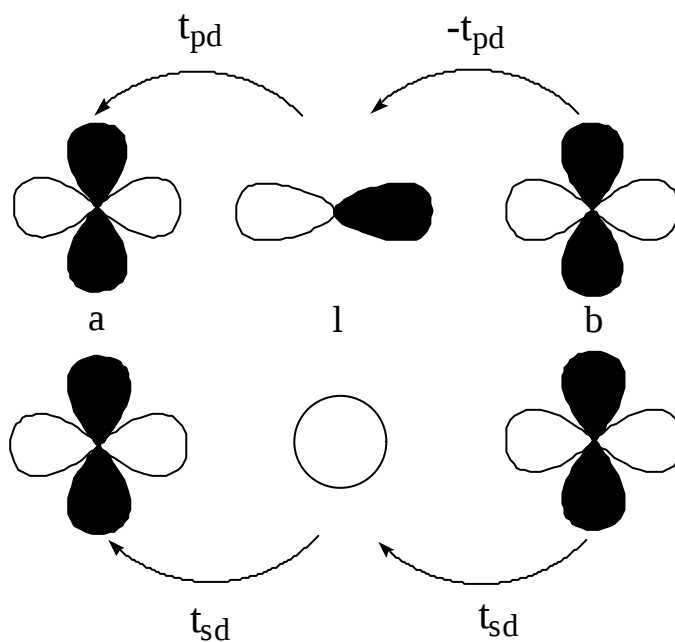
Compuesto	J_{leg}		
	Cu_2O_7	Cu_3O_{10}	Cu_3O_8
SrCu_2O_3	-190	-186	-157
CaCu_2O_3	-146	-134	-104
$\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$	-186	-173	-154

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

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

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

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



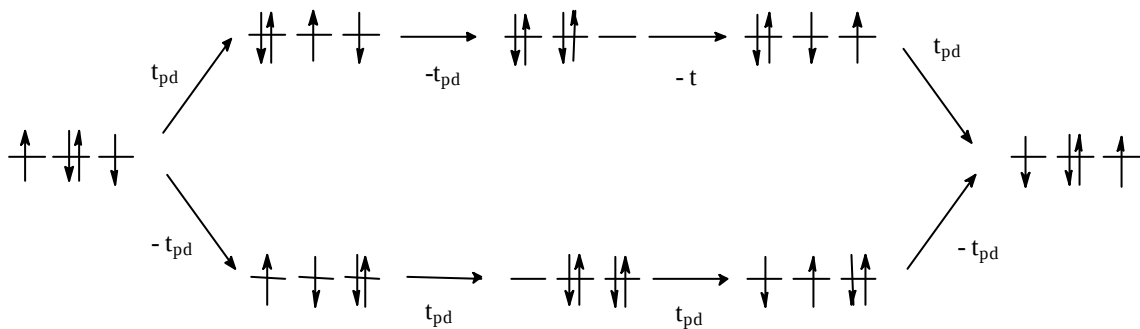
Los procesos que dan lugar a contribuciones perturbativas a cuarto orden al acoplamiento magnético a través del intercambio cinético tiene como expresión:

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

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

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

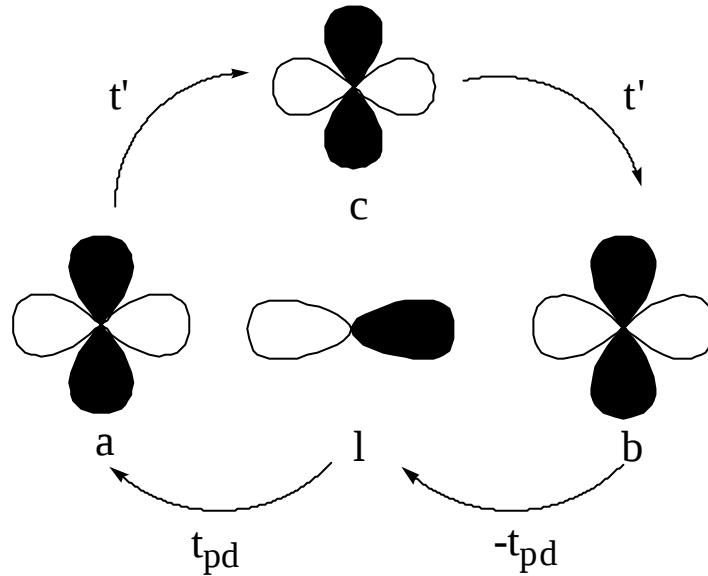
Figura 3.7. Movimiento de los electrones considerando dos centros magnéticos y el ligando puente.



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

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

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



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

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

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

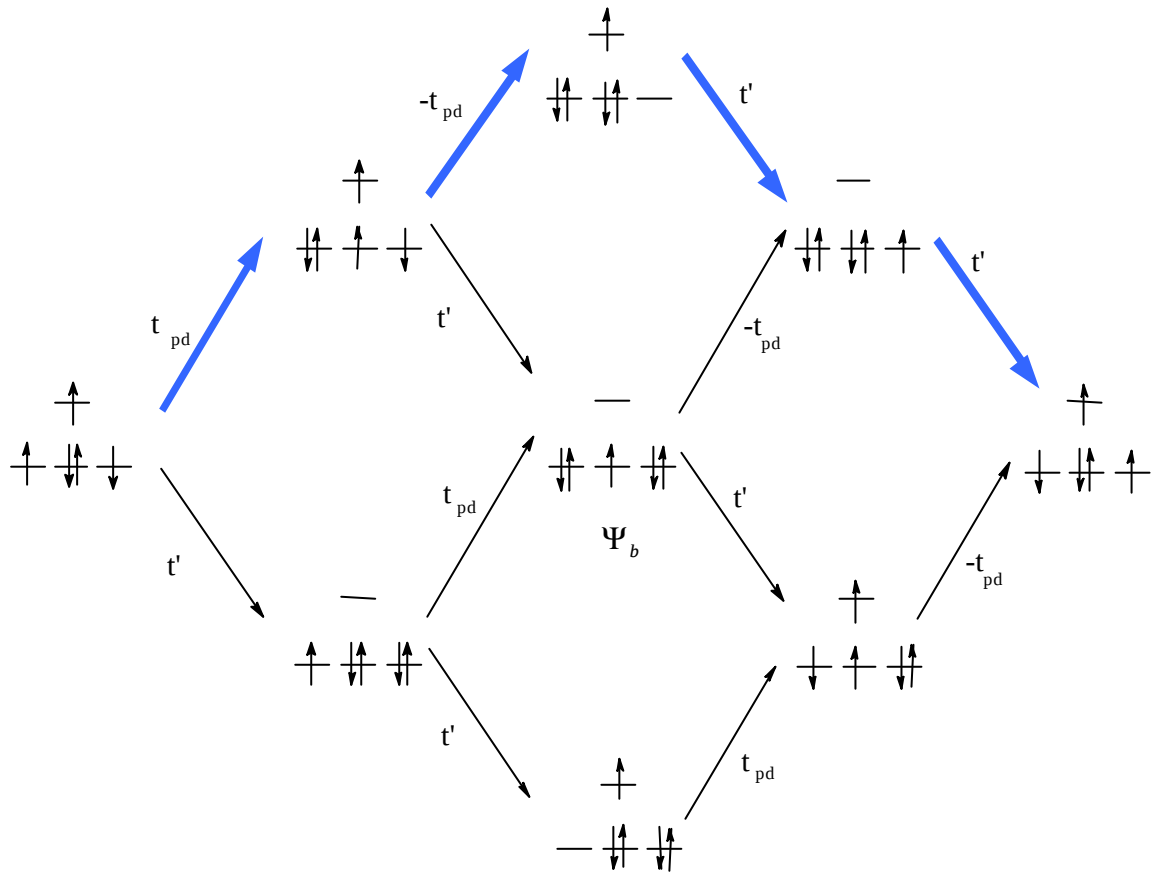
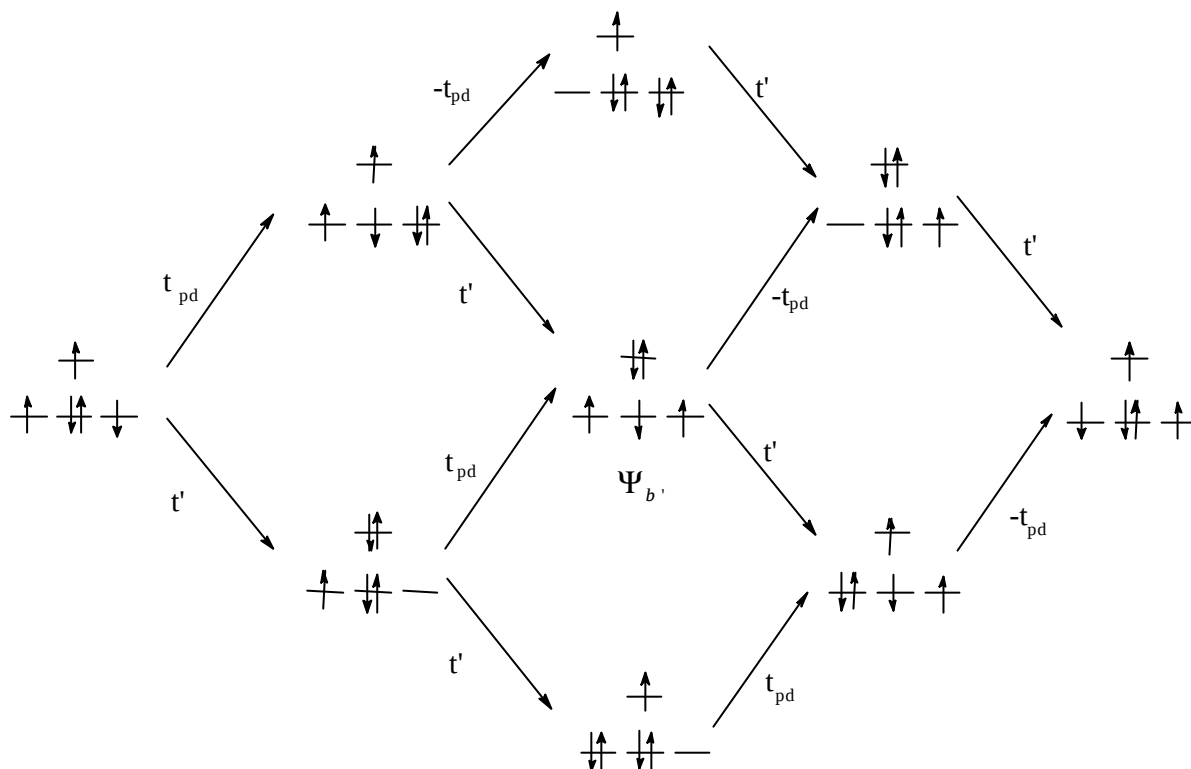


Figura 3.10. Movimiento de los electrones considerando tres centros magnéticos y el ligando puente. *Anticlockwise*.



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

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

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

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

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

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

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

3.5 UTILIZACIÓN DE ORBITALES PROMEDIO

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

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

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

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

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

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

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

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

3.6. REFERENCIAS

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

- [16] D. C. Johnston, M. Troyer, S. Miyahara, D. Lidsky, K. Ueda, M. Azuma, Z. Hiroi, M. Takano, M. Isobe, Y. Ueda, *et al.*, no publicado, Cond-Mat/0001147 (2000).
- [17] V. Kiryukhin, Y. J. Kim, K. J. Thomas, F. C. Chou, R. W. Erwin, Q. Huang, M. A. Kastner, R. J. Birgeneau, Phys. Rev. B 63 (2001) 5122.
- [18] K. Anderson, M. Barysz, A. Bernhardsson, M. R. A. Blomberg, D. L. Cooper, T. Fleig, M. P. Fülcher, C. de Graaf, B. A. Hess, G. Karlström, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, J. Neogrády, P. Olsen, B. O. Roos, B. Schimmelpfennig, M. Schütz, L. Seijo, L. Serrano-Andrés, P. E. M. Siegbahn, J. Ståhring, T. Thorsteinsson, V. Veryazov, P.-O. Widmark, MOLCAS versión 5.4, Department of Theoretical Chemistry, Universidad de Lund (2002).
- [19] D. Maynau, N. Ben Amor, Programa CASDI, Departamento de Física Cuántica, Universidad Paul Sabatier, Toulouse (1997).
- [20] K. Pierloot, B. Dumez, P.-O. Widmark, B. O. Roos, Theor. Chim. Acta 90 (1995) 87.
- [21] C. J. Calzado, C. de Graaf, E. Bordas, R. Caballol, J. P. Malrieu, Phys. Rev. B 67 (2003) 132409.
- [22] C. J. Calzado, J. F. Sanz, J. P. Malrieu, J. Chem. Phys. 112 (2000) 5158.
- [23] C. J. Calzado, J. Cabrero, J. P. Malrieu, R. Caballol, J. Chem. Phys. 116 (2002) 3985.
- [24] C. J. Calzado, J. P. Malrieu, Eur. Phys. J. B 21 (2001) 375.
- [25] C. J. Calzado, J. P. Malrieu, Phys. Rev. B 63 (2001) 214520.
- [26] J. Miralles, O. Castell, R. Caballol, J. P. Malrieu, Chem. Phys. 33 (1993) 172.

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

4.1. INTRODUCCIÓN

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

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

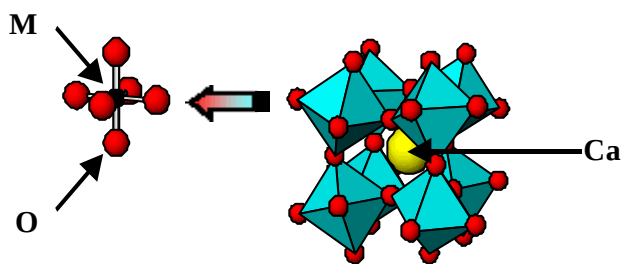
Un aspecto poco estudiado hasta el momento es la determinación de parámetros espectroscópicos mediante técnicas *ab initio* [13]. Un parámetro ampliamente usado en estudios teóricos basados en Hamiltonianos modelo es $10D_q$, que parametriza el campo ligando. No existen datos experimentales concluyentes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

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

4.2. ESTRUCTURA CRISTALINA Y ELECTRÓNICA DEL COMPUESTO CaMnO_3 .

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

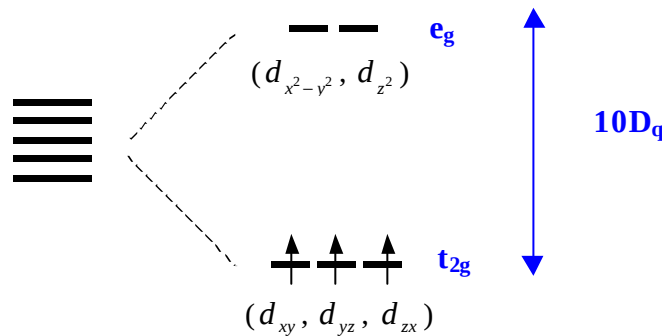
Figura 4.1. Estructura de la perovskita distorsionada CaMnO_3 .



La configuración electrónica del ion Mn^{4+} en el compuesto CaMnO_3 es $[\text{Ne}]3s^2 3p^6 3d^3$. Es un ion de un metal de transición con configuración d^3 y la teoría que describe cómo estos iones de metales de transición están perturbados por su entorno químico [15, 16], es la teoría del campo ligando.

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

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

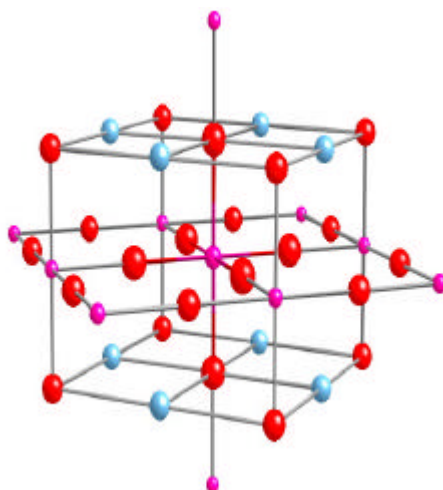


El estado fundamental de los iones desapareados satisfacen la primera regla de Hund la cual argumenta que la repulsión electrostática entre electrones se minimiza si éstos se colocan tan lejos unos de otros como sea posible con espines paralelos en diferentes orbitales [18].

4.3. DETALLES COMPUTACIONALES

Para llevar a cabo el estudio teórico de la estructura electrónica del compuesto CaMnO_3 la metodología utilizada es la aproximación del modelo *embedded cluster* descrito en el primer capítulo. En un primer instante el *cluster* contiene el ion del metal de transición, Mn^{4+} , y seis átomos de oxígeno: $[\text{MnO}_6]^{8-}$. El entorno cristalino de este *cluster* está formado por un rango de cargas puntuales para poder reproducir el potencial de Madelung en la región del *cluster*. Utilizando pseudopotenciales (TIPs) se construye un modelo de las interacciones de los electrones del *cluster* con los electrones del entorno inmediato. Se representa en la figura 4.3 un esquema del *cluster* MnO_6 y su entorno de TIPs y de cargas puntuales. Al ser la estructura real del compuesto CaMnO_3 la de una perovskita distorsionada y por tanto de simetría C_i , el coste computacional es muy elevado y por esta razón se construye un modelo de la estructura hasta obtener un *cluster* de simetría D_{2h} . Esto no sólo reduce el coste computacional sino que también facilita la interpretación de los resultados.

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



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

4.4. EXCITACIONES d-d

4.4.1. CLUSTER MnO_6

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

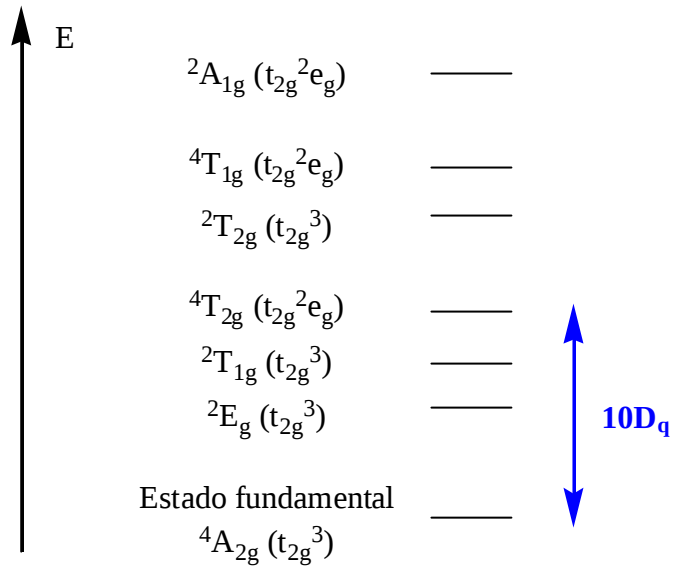
core hacia un estado continuo o, a más bajas energías, se pueden dar excitaciones localizadas dentro de la capa 3d parcialmente ocupada del metal.

Este apartado se centra en el estudio de estas excitaciones locales dentro de la capa 3d del ion Mn^{4+} . A partir de la obtención del valor de las energías de las correspondientes excitaciones d-d, también se podrá determinar la energía del campo cristalino para el compuesto CaMnO_3 . Debido a la naturaleza local, casi atómica, de las transiciones d-d en materiales con metales de transición, la aproximación del modelo de *cluster* resulta apropiado para describir estos estados electrónicos y ya ha sido aplicado en una amplia variedad de sistemas mostrando la habilidad de este método para calcular y predecir el espectro de excitación [24-27].

El diagrama de Tanabe-Sugano [28] para una configuración d^3 en un entorno octaédrico da una primera estimación de la energía relativa de los diferentes estados. En la figura 4.4 se muestran estos diferentes estados ordenados por energía relativa y las configuraciones electrónicas más importantes para cada uno de ellos, aunque no las únicas. Para indicar los estados se ha usado el término espectral del grupo de simetría O_h .

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

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



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

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

donde el índice i representa cada uno de los estados.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

↑
↓ 10D_q

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$\updownarrow 10D_q$

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

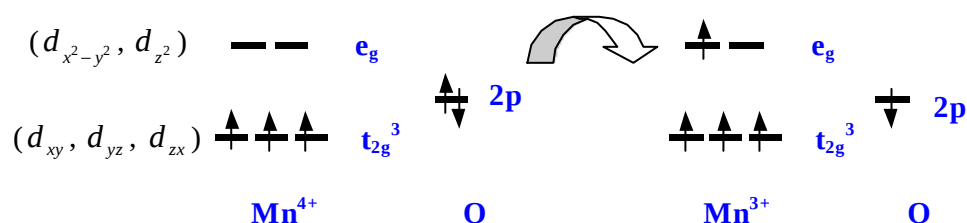
átomos de oxígeno, debido a las contribuciones covalentes al enlace con el Al, probablemente están más deslocalizados en el *cluster* grande que en el pequeño donde se encontraban únicamente direccionados hacia el ion Mn^{4+} . Esto reduciría la magnitud del campo ligando que ejercen los oxígenos sobre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

4.5. ESTADOS DE TRANSFERENCIA DE CARGA

4.5.1. CLUSTER MnO_6

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

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



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

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

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

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

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

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

Tabla 4.5. Análisis de la población de Mulliken de los orbitales del espacio activo 5d5p correspondiente al estado fundamental del compuesto CaMnO_3 .

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

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

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

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

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

Tabla 4.7. Análisis de la población de Mulliken de los orbitales del espacio activo 5d5p correspondiente al estado $b^4\text{T}_{1g}$ del compuesto CaMnO_3 .

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

Al observar los resultados de este análisis y comparándolo igual que antes, al estado fundamental, se puede ver cómo uno de los orbitales 2p del oxígeno ya no está doblemente ocupado sino que un electrón se ha transferido a un orbital e_g de la capa 3d del ion manganeso. Por tanto la configuración electrónica dominante del estado $b^4\text{T}_{1g}$ es $t_{2g}^3 e_g^1 \underline{L}$.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Parámetros espectroscópicos ab initio de la manganita CaMnO_3

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

4.6. ESTADO DE OXIDACIÓN DEL Mn

Los análisis de Mulliken realizados en los apartados anteriores también ayudan a estudiar la carga del ion Mn en la perovskita CaMnO_3 . Para realizar este estudio se hace la aproximación de considerar que los 18 electrones del *core* del Mn no intervienen en ningún tipo de excitación. A partir de esta suposición y para conocer el número total de electrones asociados al Mn, es necesario contar los electrones en el manganeso según el análisis de Mulliken.

Se comprobará que independientemente de que se realice el estudio en el estado fundamental, en estado d^3 o en un estado de transferencia de carga, la carga encontrada para el Mn es siempre la misma. Para ilustrar este resultado se muestra como ejemplo en la tabla 4.12 el estado fundamental de CaMnO_3 habiéndose representado el material con el *cluster* $[\text{MnO}_6\text{Al}_6\text{Ca}_8\text{O}_{16}]$. Para obtener los valores que aparecen en la tabla 4.13 se suman los productos de los números de ocupación con la densidad de población de Mulliken correspondiente al orbital atómico del Mn-3d, valores que se extraen de los mostrados anteriormente en la tabla 4.9.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

4.7. REFERENCIAS

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

- [17] F. A. Cotton, Chemical applications of group theory, tercera edición (Wiley, New York, 1990).
- [18] M. Gerloch, Orbitals, terms and states (Wiley, Chichester, 1986).
- [19] K. Pierloot, B. Dumez, P.-O. Widmark, B. O. Roos, Theor. Chim. Acta 90 (1995) 87.
- [20] B. O. Roos, Adv. Chem. Phys. 69 (1987) 399.
- [21] K. Andersson, P. -Å. Malmqvist, B. O. Roos, A. J. Sadlej, K. Wolinski, J. Phys. Chem. 94 (1990) 5483.
- [22] K. Andersson, P. -Å. Malmqvist, B. O. Roos, J. Chem. Phys. 96 (1992) 1218.
- [23] K. Anderson, M. Barysz, A. Bernhardsson, M. R. A. Blomberg, D. L. Cooper, T. Fleig, M. P. Fülscher, C. de Graaf, B. A. Hess, G. Karlström, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, J. Neogrády, P. Olsen, B. O. Roos, B. Schimmelpfennig, M. Schütz, L. Seijo, L. Serrano-Andrés, P. E. M. Siegbahn, J. Ståhring, T. Thorsteinsson, V. Veryazov, P.-O. Widmark, MOLCAS versión 5.4, Department of Theoretical Chemistry, Universidad de Lund (2002).
- [24] A. J. H. Wachters, W. C. Nieuwpoort, Phys. Rev. B 5 (1972) 4291.
- [25] A. Freitag, V. Staemmler, D. Cappus, C. A. Ventrice Jr., K. Al Shamerey, H. Kuhlenbeck, H. J. Freund, Chem. Phys. Lett. 210 (1993) 10.
- [26] C. de Graaf, R. Broer, Phys. Rev. B 62 (2000) 702.
- [27] C. Sousa, C. de Graaf, F. Illas, G. Pacchioni, Prog. Theor. Chem. & Phys. B 7 (2001) 227.
- [28] Y. Tanabe, S. Sugano, J. Phys. Soc. Japan 9 (1954) 753.
- [29] J. S. Griffith, The Theory of Transition Metal Ions, (Cambridge University Press, Cambridge, 1971).
- [30] E. W. Pickett, D. J. Singh, Phys. Rev. B 53 (1996) 1146.

Parámetros espectroscópicos ab initio de la manganita CaMnO_3

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

Toward a variational treatment of the magnetic coupling between centers with elevated spin moments

Esther Bordas^a Rosa Caballol^a Coen de Graaf^a
Jean-Paul Malrieu^b

^a*Departament de Química Física i Inòrganica, Universitat Rovira i Virgili
Plaça Imperial Tàrraco 1, 43005 Tarragona, Spain*

^b*Laboratoire de Physique Quantique, IRSAMC
Université Paul Sabatier, 31062 - Toulouse, France*

Abstract

A multireference configuration interaction scheme is presented to calculate electronic structure parameters for systems with an elevated number of unpaired electrons. The paper concentrates on the magnetic coupling but the method can also be applied to other parameters. The reference wave function contains not only the usual configurations contained in the Anderson model but is extended with ligand-to-metal charge transfer configurations. Subsequently a small subset of the complete difference dedicated configuration interaction space is included in the calculation. Different strategies to introduce the charge transfer configurations in the reference wave function are compared. Projected model ligand vectors ensure the optimal inclusion of the charge transfer effects and good agreement with more extensive calculations is obtained at a more reduced computational cost.

Key words: magnetic coupling, *ab initio* calculations, DDCI, spin ladders, high- T_c superconductors, ferrimagnetism

PACS: 31.15.Ar, 75.30Et, 71.15.-m, 71.70.Gm, 75.50.Gg

1 Introduction

The theoretical study of the coupling between localized spin moments in molecules and solids is an emerging field. The constant increase of computer-power and the development of new quantum chemical computational schemes

Email address: coen@quimica.urv.es (Coen de Graaf).

allows the (quantum-)chemists to treat larger and more realistic systems with higher accuracy. In the last decade, the density functional theory (DFT) has been widely applied to the study of the magnetic coupling [1–7]. Medium-sized molecules can be treated without the necessity to model any part of the system, such as bulky external ligands. One has, however, to rely on the broken symmetry approach to describe electronic states that cannot be expressed with a single Kohn-Sham determinant [8,9]. Moreover, the mapping of energy expectation values of such symmetry broken states and the eigenvalues of the Heisenberg Hamiltonian is subject of discussion [2,7,10–17].

Alternatively, one can apply wave-function based *ab initio* methodologies. Electronic states with any spin coupling can be defined rigorously and the mapping with the Heisenberg Hamiltonian is unique. Both the difference dedicated configuration interaction (DDCI) [18] and the complete active space second-order perturbation theory (CASPT2) [19,20] have been successfully applied to many systems. Not only, experimental data could be reproduced satisfactorily, but also can one analyze and interpret the magnetic coupling in a direct way [21–34].

The major drawback of the wave-function based methods is the high computational cost in comparison to DFT. DDCI diagonalizes a subset of the multireference singles and doubles CI (MR-SDCI) space. The reduction is based on the understanding that up to second-order quasi-degenerate perturbation theory, the effect of the double excitation from doubly occupied to virtual orbitals cause a uniform shift in the diagonal elements of the CI matrix. Hence, they do not contribute to the energy difference between electronic states and can be left out of the calculation. Since these double excitations are most numerous, the dimension of the DDCI space is largely reduced in comparison to a MR-SDCI calculation. Although total energies lose their meaning and results at different geometries cannot be compared, the method produces very accurate vertical excitation energies. The vast majority of the DDCI studies concerning magnetic systems have been performed for the coupling between two $S=1/2$ magnetic centers. In that case the size of the reference wave function is limited and the treatment of remaining electron correlation effects is straightforward.

The DDCI calculations beyond the $S=1/2$ dimers become more cumbersome. The calculation of the magnetic coupling parameter J between two $S=1$ centers (e.g. in a dinuclear Ni(II) complex) is still possible, but the calculation is rather expensive and external ligands need to be modeled with smaller groups and small basis sets. A further increase of the spin moment or the nuclearity leads to intractable CI expansions.

Because of the perturbational nature of CASPT2, the computational limits for this method are somewhat less rigid. A CASPT2 calculation is still feasible

for a reference wave function constructed with 15 magnetic orbitals and 15 unpaired electrons. This opens the way to an *ab initio* evaluation of the magnetic coupling between elevated spin moments and/or in complexes with more than two magnetic centers. Although, a reference wave function that only includes the magnetic orbitals and unpaired electrons usually gives good estimates of J , it should include part of the ligand to metal charge transfer (LMCT) effects to obtain quantitative agreement with experiment for strongly coupled systems such as copper oxides [35]. Moreover, the method becomes unreliable for couplings smaller than $\sim |8| \text{ cm}^{-1}$ and shows important deviations from the expected Heisenberg splitting between states of different multiplicity in case of elevated spin moments [36].

2 Methodology

From the above discussion, it is clear that an alternative, less expensive strategy is required to extend the applicability of *ab initio* wave function based calculations. One such scheme is based on a further reduction of the determinants in the CI expansion. DDCI2 [37] treats a subset of determinants that imply a change in the occupation of at least two active orbitals [38]. This set of determinants is significantly smaller than the full DDCI set but normally only reproduces about 50% of the experimental coupling. This methodology has been applied for Cr(III) and Ni(II) dimers [39,40] and in the study of the magnetic coupling in $\text{Na}_6\text{Fe}_2\text{S}_6$ [41].

Alternatively, one could reduce the CI expansion by eliminating molecular orbitals (MO's). However, the orbital energies are in general not a good criterion to decide upon the importance of the MO's for the relative energy of the electronic states. Instead, the unitary transformation to dedicated orbitals of the molecular orbitals obtained at a low-level calculation [42] makes it possible to order the orbitals with respect to their contribution to the magnetic coupling and to cut the MO space in a rational way. The computational cost of DDCI is reduced with (almost) no loss of precision down to CI expansions that are only 30% of the complete DDCI space [42].

The importance of LMCT configurations for the magnetic coupling has been recognized in many studies (see Refs [21,24,43–47] and references therein) and is considered as one of the key ingredients of the superexchange. Calzado and co-workers [22] unraveled the relative importance of many more mechanisms in the calculation of J . They classify all determinants external to the CAS by the number of holes (h) in the doubly occupied orbitals and particles (p) in the virtual orbitals with respect to the determinants in the CAS.

It was shown that a CI with the single excitations on top of the CAS (CAS*S)

usually results in $\approx 50\%$ of the full DDCI result. This CAS*S contains the $1h$, the $1p$, and the $1h-1p$ determinants, and hence the LMCT determinants. However the coefficients of these excitations remain rather small. Adding the $2h$ and $2p$ determinants (i. e. the DDCI2 subset) does not significantly affect the results. Hence, it was concluded that the remaining $2h-1p$ and $1h-2p$ determinants play a very important role. Further analysis showed that not all determinants in the latter group contribute equally to J [21]. The most relevant contributions arise from the ligand to metal charge transfer (LMCT) excitations coupled to excitations that account for the polarization of the electron density in reaction to this LMCT process. This polarization increases the weight of the LMCT excitations in the wave function and in general very good agreement with experimental magnetic couplings is obtained for the full DDCI calculation.

By introducing the LMCT determinants in the CAS, the excitations that account for the polarization –i.e. the $2h-1p$ determinants– already appear at the CAS*S level. This observation opens a third possibility to reduce the computational cost of the variational determination of J . This extended CAS*singles method was introduced by Calzado and Malrieu [48,49] in the study of electronic structure parameters in $\text{La}_{(2-x)}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ and recently discussed in more detail by Gellé *et al.* [50]. The central question of the method is the choice of the active space: What ligand orbitals should be included in the active space to obtain the most efficient description of the LMCT process and the polarization of the electron density in response to that? Calzado and Malrieu use the dedicated orbital transformation to identify the most implicated ligand orbitals and add them to the active space. An alternative choice has been presented by Gellé *et al.* Their choice is based on the overlap of the canonical doubly occupied Hartree-Fock orbitals with the atomic basis function that has the highest coefficient in the singly occupied (or magnetic) orbitals of the spin state with highest multiplicity. In both proposals, the active space is extended with as many ligand orbitals as there are magnetic orbitals.

The results of the CI singles calculations with an extended CAS reference wave function (CAS(ext)*S) are certainly encouraging, but several questions remain to be answered. In the first place, the methodology proposed has only been tested for antiferromagnetic interactions in ionic insulators (copper oxides and nickel fluorides) with perovskite structure. No evidence have been presented that the results can be extrapolated to insulators with less symmetric crystal structure or to molecular systems with more complex bridging ligands. Furthermore, it remains unclear from the two previous works why ligand orbitals are added to the active space that do not have any significant contribution from the bridging ligand, but are instead delocalized over the external ligands (see Fig. 4a of Ref. [49] and Fig. 3 of Ref. [50]). This is in contradiction with the usual understanding of the magnetic coupling as a through bridge process where the external ligands only play a minor role.

In the present paper, we will analyze and critically compare the different choices of extending the active space. An orbital transformation will be presented that ensures the optimal inclusion of the LMCT determinants in the active space. Furthermore, we will establish to what extent CAS*S with an extended CAS reference wave function is valid for more complex insulators and molecular complexes. Finally, the method will be applied to estimate the magnetic coupling between centers with elevated spin moments.

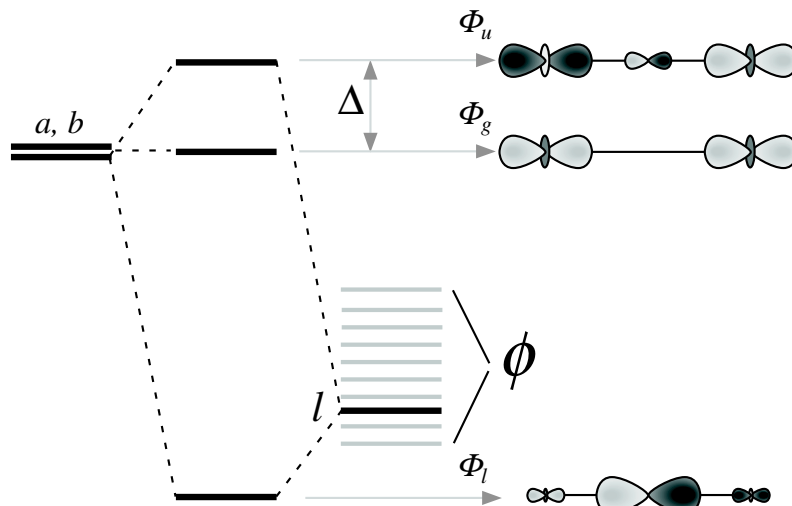


Fig. 1. Molecular orbital diagram showing the interaction between metal centered and ligand-type orbitals. See text for further details.

3 Choice of the ligand orbitals

Figure 1 summarizes schematically the one-electron reasoning of the Anderson model [51] or the Hay-Thibeault-Hoffmann model [52] for antiferromagnetic superexchange. The degenerate orbitals a and b are singly occupied atomic-like orbitals localized on the magnetic centers. On the right side of the diagram, l is one of the ligand orbitals among the whole set of doubly occupied ligand orbitals ϕ . The interaction of l with a and b gives rise to two non-degenerate magnetic orbitals Φ_g and Φ_u and a molecular orbital Φ_l , which is basically localized on the bridging ligand. The splitting Δ between the magnetic orbitals is a measure of the magnetic coupling between the unpaired electrons. To achieve optimal superexchange, l should be localized on the bridge and close in energy to a and b .

The canonical self-consistent field (SCF) orbitals are usually delocalized over the whole system and no guarantee can be given that there exist an orbital

among the doubly occupied that is sufficiently localized on the bridging ligand. Dedicated orbitals are usually determined from a CAS*S calculation with a minimal CAS reference. One of the major effects of such calculations is the drastic reduction of the effective on-site repulsion parameter U , which is a measure of the energy difference between the neutral determinants (n electrons per magnetic site) and the ionic determinants ($n + 1$ or $n - 1$ electrons per magnetic site). Hence, CAS*S dedicated orbitals are actually biased toward the energy lowering of the ionic determinants, which is optimal when orbitals are delocalized over all ligands coordinating the magnetic site and not just the bridging ligands that connect the magnetic sites.

To ensure more control over the shape of the ligand orbital that will be added to the CAS, we perform a unitary transformation of the doubly occupied Hartree-Fock orbitals by the projection of a model vector $|\tilde{l}\rangle$ of pure bridging ligand character onto the inactive space.

$$|l\rangle = \hat{P}|\tilde{l}\rangle = \left[\sum_i^n |i\rangle\langle i| \right] |\tilde{l}\rangle \quad (1)$$

with $|i\rangle$ an inactive canonical Hartree-Fock orbital and n the total number of inactive orbitals. The projected model vector $|l\rangle$ is orthogonal to the active orbitals but not to the inactive orbitals. The inactive orbital with the largest overlap with $|\tilde{l}\rangle$ is eliminated and the remaining orbitals are orthogonalized onto the projected vector by means of the Gram-Schmidt procedure. Afterwards, $|l\rangle$ is added to the active space.

When there are m active orbitals, we construct a maximum of m ligand-type vectors $|\tilde{l}\rangle$ by putting all coefficients in the magnetic orbitals to zero except those corresponding to basis functions centered on the bridging ligand. Only the ligand-type vectors with a norm above a certain threshold are projected onto the inactive space. For example, the ligand-type vector resulting from magnetic orbital Φ_g in Figure 1 does not have any significant contribution from the ligand. By symmetry, only the deep-lying s -type orbital can contribute to this magnetic orbital. However, its contribution is so tiny that the resulting ligand-type vector has a very small norm and is not further concerned.

4 Test calculations

To test the new strategy of constructing the extended CAS reference wave function, J has been calculated for four members of the widely studied perovskite copper oxide family [53,54]. These compounds exhibit large couplings along the linear Cu–O–Cu bonds with marked LMCT effects. The minimal

Table 1

DDCI and CAS(ext)*S magnetic coupling parameters (in meV) of four copper oxides with similar perovskite structure. The last row lists the number of determinants in the CI for the singlet state of $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$.

Compound	DDCI	CAS(ext)*S			Exp.
		Projection	Dedicated	Overlap [50]	
La_2CuO_4	-140	-138	-162	-143	-128 ± 6^a , -134 ± 5^b
$\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$	-131	-137	-161	-139	-125^c
$\text{TlBa}_2\text{CuO}_5$	-167	-171	-203	-125	
$\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$	-159	-155	-196	-154	
Determinants	$5.2 \cdot 10^5$	$1.7 \cdot 10^4$	$3.1 \cdot 10^4$	$3.1 \cdot 10^4$	

^a Ref. [55] ^b Ref. [56] ^c Ref. [57]

active space contains two electrons and two orbitals that transform following the a_g and b_{1u} irreducible representations of the D_{2h} symmetry group. Figure 2 gives a graphical representation of the two active or magnetic orbitals of $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$. These orbitals are representative for the other copper oxide systems.

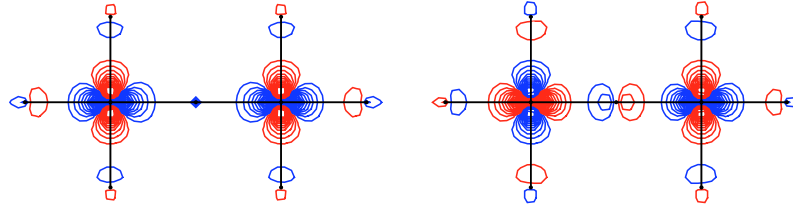


Fig. 2. The a_g (left) and b_{1u} (right) magnetic orbitals for $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$.

DDCI based on such active space accurately reproduces experimental J 's [24,53,54] and will be used as reference data. Table 1 compares the results of CAS(ext)*S calculations with the three different strategies to extend the active space mentioned in the previous section. In the case of extending the active space with the most dedicated orbitals (column 4, Dedicated) or by selecting the ligand orbitals by the overlap criterion (column 5, Overlap), the extended CAS contains four orbitals and six electrons. However, in the new strategy of projection (column 3, Projection), the model vector of a_g symmetry has a very small norm and has been discarded. Hence, the results in column 3 are obtained with an extended CAS of only three orbitals and four electrons.

A first look at Table 1 shows that all J -values calculated with CAS(ext)*S are within 25% of the DDCI value. This is a significant improvement with respect to the CAS*S values based on the minimal active space, which typically

deviate 40-50% from the DDCI values. A closer analysis evidences that the extension of the active space with the most dedicated orbitals systematically overestimates J by about 20%. The Projection and Overlap procedure lead to values in significant better agreement with DDCI, although the CI expansion in the former procedure is smaller. Moreover, the overlap selection criterion is not without shortcomings. The value for $\text{TlBa}_2\text{CuO}_5$ is 25% smaller than the DDCI reference, whereas such deviations are not observed for the projected ligand vectors.

The shape of the projected ligand orbital added to the CAS (see Fig. 3 on the right) has a markedly different character than those added by the other two procedures. The projected orbital of b_{1u} symmetry is highly localized on the bridging oxygen whereas the dedicated and canonical SCF orbitals (see Fig. 4 and 5) are essentially delocalized over the whole cluster. To analyze the apparent contradiction that the addition of different shaped orbitals to the CAS lead to similar magnetic couplings, we performed additional calculations in which either the a_g or b_{1u} ligand orbital is added to the active space. Results are listed in Table 2.

The role of the projected a_g orbital is rather unimportant, which is not unexpected for a deep-lying O-2s orbital. In case of delocalized ligand orbitals, the two orbitals added to the active space act in opposite direction. The a_g orbital introduces strong ferromagnetic interactions and give a J that is much smaller for the minimal CAS. On the contrary, the b_{1u} orbital introduces antiferromagnetic contributions and increases J . For the delocalized b_{1u} orbitals, this effect is largely overestimated and unrealistic J 's are obtained. The fact that good results are obtained with the Overlap selection and reasonable results with dedicated orbitals when both orbitals are added seems to be due to a cancellation of the two effects. Moreover, it can be seen that the ferromagnetic effect introduced by the dedicated a_g orbital is less strong than for the orbital selected by overlap. On the contrary, the antiferromagnetic effect due to the b_{1u} dedicated orbital is significantly larger. As a consequence the sum of the two effects gives too large a J when dedicated orbitals are added to the CAS, whereas (in most cases) the overlap criterion gives better results. Note that the effect of adding the a_g or b_{1u} orbital is not additive and only indicate the tendency in the CI calculation with both orbitals in the CAS.

Remains the question why the Overlap criterion fails to select a good ligand orbital in some cases and does not correctly reproduce the DDCI value. As mentioned before a deviation of 25% is found for $\text{TlBa}_2\text{CuO}_5$. The key to this question can be found in Figs. 5 and 6. Because the a_g orbital is very similar for $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$ and $\text{TlBa}_2\text{CuO}_5$ the addition of this orbital to the CAS introduces an equal amount of ferromagnetic interaction for both compounds. However, the shape of the b_{1u} orbital is markedly different, although the overlap with the atomic orbitals on the magnetic centers are very similar. In the

Table 2

CAS*S magnetic coupling parameters (in meV) of $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$ with different reference wave functions.

Active space	Projection	Dedicated	Overlap
minimal CAS	-87	-87	-87
+ a_g	-99	-35	-11
+ b_{1u}	-155	-273	-253
+ a_g, b_{1u}	-168	-196	-154

case of $\text{TlBa}_2\text{CuO}_5$, the b_{1u} orbital is less localized on the bridging ligand, and hence, not so effective for antiferromagnetism. This leads to a partial compensation only of the ferromagnetic interaction introduced by the a_g orbital and too small a J -value.

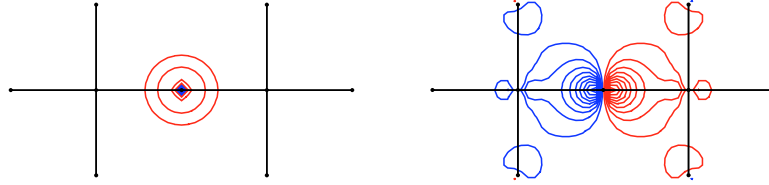


Fig. 3. $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$ projected ligand orbitals of a_g (left) and b_{1u} (right) symmetry. Only the b_{1u} orbital is added to the active space.

Fig. 4. Most dedicated ligand orbitals added to the extended CAS for $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$

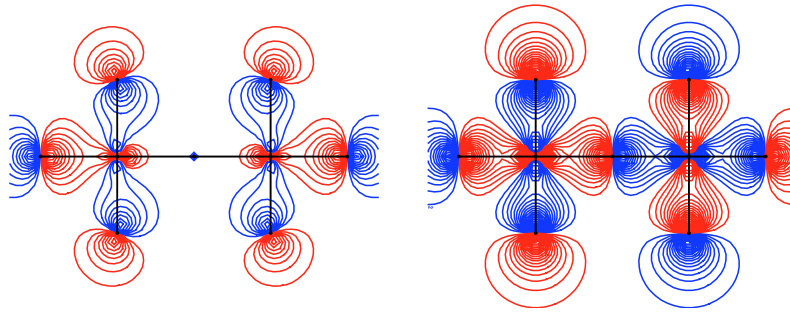


Fig. 5. Canonical SCF ligand orbitals in the extended CAS for $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$ selected by overlap following the procedure outlined in Ref. [50].

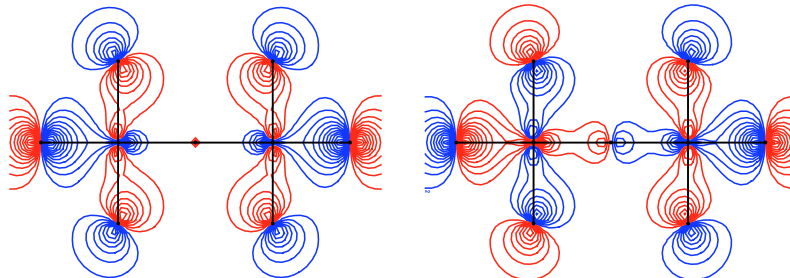


Fig. 6. Canonical SCF ligand orbitals in the extended CAS for $\text{TlBa}_2\text{CuO}_5$ selected by overlap following the procedure outlined in Ref. [50].

5 Spin ladder compounds

In order to establish the validity of the CAS(ext)*S approach, we now turn our attention to less symmetric copper oxide systems. In the next section we will study molecular systems and systems with elevated spin moments. The spin ladder systems SrCu_2O_3 , CaCu_2O_3 and $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ recently received a lot of attention [58,59] being an interpolation between the quasi one-dimensional spin-1/2 chains and the two-dimensional layered perovskites, discussed in the previous section. These systems exhibit many interesting physical phenomena, although we will restrict the discussion here to magnetic coupling parameters. The Cu^{2+} ions are arranged in quasi isolated spin ladders with two (SrCu_2O_3 and CaCu_2O_3) or three legs ($\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$). Magnetic coupling occurs along the legs and the rungs that connect the different legs of the same ladder. The Sr compounds have almost planar ladder planes resulting in similar coupling along rung and leg, whereas the ladder planes in CaCu_2O_3 are strongly distorted and hence, the coupling along the rung is much smaller than along the leg. Additionally, there is a weak interladder coupling in all three compounds.

Table 3 lists the results of CAS(ext)*S calculations and compares them to DDCI values obtained with a minimal active space. For the leg and rung interactions only one ligand orbital has been added to the active space. This orbital is very similar in shape as the b_{1u} depicted in Fig. 3. However, the interladder interaction is mediated by two oxygen ions and hence two ligand-centered O-2p orbitals have to be added to the active space.

The CAS(ext)*S compares less favorable with DDCI than for the simpler perovskites, deviations of about 20 meV are observed and in some cases (e.g. $J_{leg(1)}$ in $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$) even larger differences occur. In almost all cases the interaction is predicted to be too antiferromagnetic (i.e. overestimation for negative J and underestimation for positive J). The behaviour of CAS(ext)*S with dedicated orbitals is even worse, all antiferromagnetic interactions are systematically overestimated by a large amount. The Overlap selection criterion gives in gen-

Table 3

Magnetic coupling parameters (in meV) of the spin ladder compounds SrCu_2O_3 , CaCu_2O_3 , and $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$. Projected ligand vectors are added to the active space. The last row lists the number of determinants in the CI for the singlet state used to calculate J_{leg} in SrCu_2O_3 .

Compound		DDCI	CAS(ext)*S	CAS(ext)*DDCI2
SrCu_2O_3	leg	-175	-197	-188
	rung	-152	-196	-186
	inter	21	6	5
CaCu_2O_3	leg	-130	-144	-137
	rung	-16	-36	-33
	inter	17	8	6
$\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$	leg(1) ^a	-184	-220	-210
	rung	-165	-202	-192
	inter	21	34	25
	leg(2)	-172	-193	-185
Determinants		$6.1 \cdot 10^5$	$2.2 \cdot 10^4$	$4.1 \cdot 10^4$

^a leg(1) refers to the middle leg in the three-legged ladder, leg(2) is the outer leg

eral more reasonable agreement with DDCI, but in some cases the J -value is very different due to the uncontrollable nature of the canonical SCF orbitals.

To improve the performance of the limited CI with an extended CAS, we added the $2h$ and $2p$ excitations to the CI space, i.e. we perform a DDCI2 with an extended CAS. With respect to the leading $\text{Cu-3d}^9\text{-O-2p}^6\text{-Cu-3d}^9$ configurations, the CI now also contains the $2h\text{-}2p$ excitations in which two electrons from the bridging ligand are excited to the virtual space. This type of excitations account (at least partially) for the dynamical correlation effects of the electrons on the bridge. As a consequence, the LMCT state becomes slightly more unfavorable and the interaction with the leading configuration reduces. This leads to a smaller antiferromagnetic coupling. In a one-electron reasoning (see Fig. 1), the introduction of electron correlation on the bridge lowers the orbital energy of the ligand orbital l . This makes the separation with the metal-centered orbitals a and b larger, and the splitting Δ smaller.

CAS(ext)*DDCI2 also introduces the $1h\text{-}2p$ type of determinants in the N -electron wave function. These excitations contribute ferromagnetically to the magnetic coupling parameter [22], and are hence also expected to reduce the overestimation of the negative J 's by CAS(ext)*S.

The last column in Table 3 indeed shows that the antiferromagnetic interac-

Table 4

DDCI, CAS(ext)*S and CAS(ext)*DDCI2 magnetic coupling parameters (in meV) for La_2NiO_4 . The last row lists the number of determinants for the singlet state. $J_{\text{exp}} = -31$ meV

	DDCI	CAS(ext)*S		CAS(ext)*DDCI2	
		Projection	Dedicated	Overlap	Projection
$E_S - E_T$	-24.1	-33.3	-38.4	-33.1	-32.0
$\frac{1}{2}(E_T - E_Q)$	-26.3	-36.8	-44.4	-36.9	-35.8
$\frac{1}{3}(E_S - E_Q)$	-25.6	-35.6	-42.4	-35.6	-34.5
Determinants	$7.7 \cdot 10^6$	$2.3 \cdot 10^5$	$1.7 \cdot 10^6$	$1.7 \cdot 10^6$	$4.2 \cdot 10^5$

tions are less antiferromagnetic now and the values are in better agreement with DDCI. On the other hand for the smaller ferromagnetic interactions the situation is less clear. Although the absolute differences are of the same order as the larger antiferromagnetic interactions, the relative error is quite large and it remains unclear whether CAS(ext)*S or CAS(ext)*DDCI2 is a suitable methodology to calculate ferromagnetic interactions.

CAS(ext)*DDCI2 hardly improves the results with dedicated orbitals neither repairs the incidental failures (e.g. for $\text{TlBa}_2\text{CuO}_5$) when canonical orbitals selected by overlap are added to the CAS. This is closely related with the fact that the orbitals added to the CAS in these procedures are delocalized over the whole cluster. The electrons in these orbitals experience much less dynamical correlation effects than electrons in localized orbitals such as the ones obtained by projection. Finally, it is observed that the results with projected orbitals for the cuprates listed in Table 1 are not affected by the inclusion of the 2h and 2p excitations.

6 La_2NiO_4 and molecular complexes

The magnetic coupling in Ni(II) perovskites are in general much smaller than the corresponding Cu(II) compounds. This can be ascribed to the fact that the LMCT energy is higher in the Ni-compounds. La_2NiO_4 still has a sizeable magnetic coupling (experiment: $J = -31$ meV [60]) and is used here as a first test to treat systems with more than two unpaired electrons. The minimal CAS contains four electrons and four orbitals with mainly Ni-3d(x^2-y^2) and Ni-3d($2z^2-x^2-y^2$) character. This active space is extended with one projected ligand orbital of O-2p character, i.e. a CAS(6,5) (6 electrons and 5 orbitals). In the case of selection by overlap or dedicated orbitals, four ligand orbitals have to be added to the minimal CAS, resulting in a CAS(12,8).

The two $S=1$ spin moments on Ni^{2+} couple to quintet, triplet and singlet, and two independent estimates of J can be calculated from the energy differences. The results in Table 4 indicate small deviations of the pure Heisenberg splitting, which can be ascribed to the appearance of biquadratic terms in the magnetic coupling [25]. The ratio $E_T - E_Q/E_S - E_Q$ is 0.686 for DDCI, where the pure Heisenberg splitting gives a ratio of 1/3. This deviation of 3% is significantly larger than the ratio reported by Moreira and co-workers for K_2NiF_4 [25].

Concerning the comparison of the different CAS(ext)*S strategies with DDCI, the general features observed for the copper oxides can also be recognized for the Ni compound. Table 4 shows that CAS(ext)*S slightly overestimates the antiferromagnetic contributions to J in comparison with the DDCI result, although the comparison with the experimental value is as good as for DDCI. This overestimation is largest when the four dedicated orbitals with highest participation number are added to the CAS. Adding one projected ligand orbital or four canonical orbitals selected by overlap give identical results. The CI expansion is however almost ten times longer in the latter case. Adding the 2h and 2p excitations to the CI-space (CAS(ext)*DDCI2) slightly reduces the difference with DDCI as observed before. Note that the number of Slater determinants is still smaller than in the CAS*S calculation with a CAS(12,8) reference wave function.

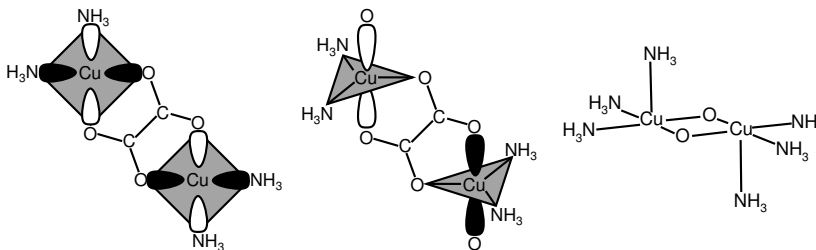


Fig. 7. Schematic representation of the oxalato-bridged Cu(II) complexes with square pyramidal (SPY) (left) and trigonal bipyramidal (TBP) (middle) Cu coordination, and the oxo-bridged Cu(II) complex (right). The axial NH_3 group for Cu_2 -oxalato (SPY) is not shown.

The model systems depicted in Fig. 7 are used to establish the performance for molecular complexes. These model systems have been studied before [1,21,61,62] and exhibit magnetic coupling ranging from moderately antiferromagnetic to rather large ferromagnetic. Only the trigonal bipyramidal Cu(II) oxalato-bridged model (Cu_2 -oxalato (TBP)) represents a real molecule, namely $(\text{Et}_5\text{dien})_2\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)$, with $\text{Et}_5\text{dien} = 1,1,4,7,7$ -pentaethyldiethylenetriamine. The experimental magnetic coupling of this molecule is -9.3 meV [63,64]. The other two models are hypothetical molecules.

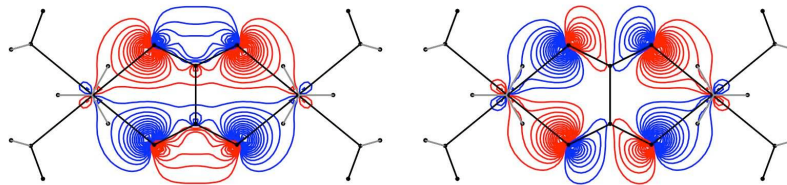


Fig. 8. Cu–2-oxalato (SPY) projected ligand orbitals.

Table 5

DDCI, CAS(ext)*S and CAS(ext)*DDCI2 magnetic coupling parameters (in meV) for three dinuclear Cu(II) molecular complexes. The last row lists the number of determinants for the singlet state in Cu₂-oxalato (SPY).

Molecule	DDCI	CAS(ext)*S			CAS(ext)*DDCI2
		Projection	Dedicated	Overlap	Projection
Cu ₂ -oxalato (SPY)	-22.4	-21.9	-18.9	-10.0	-20.7
Cu ₂ -oxalato (TBP)	-7.3	-10.4	-2.5	-2.8	-9.7
Cu ₂ -oxo	44	70	101	-92	41
Determinants	1.9·10 ⁶	1.0·10 ⁵	1.0·10 ⁵	1.0·10 ⁵	4.2·10 ⁵

The polyatomic nature of the bridges that connect the two Cu ions in the three complexes makes that there exist valence bridge molecular orbitals with the same symmetry for both magnetic orbitals. The extended CAS contains four orbitals and six electrons. Figure 8 shows the projected ligand orbitals added to the CAS for Cu₂-oxalato (SPY) and Table 5 resumes the results obtained with the different orbital choices to introduce LMCT excitations in the CAS. The projected ligand orbitals can best be described as bonding and anti-bonding linear combinations of oxalato O-2p orbitals with small in-phase contributions of the Cu-3d_{xy} orbital.

Taking the DDCI with minimal CAS as reference values (second column), we observe that CAS(ext)*S behaves reasonably well for the antiferromagnetic systems but overestimates the ferromagnetic coupling in Cu₂-oxo. CAS(ext)*DDCI2 hardly affects the results for the Cu₂-oxalato complexes, but corrects the overestimation of J for Cu₂-oxo. The extension of the CAS with dedicated orbitals gives in general worse results, and the selection of canonical SCF orbitals by overlap is invalidated for these kind of systems. In all three cases the DDCI J -value is not reproduced and in the case of Cu₂-oxo the coupling parameter is completely wrong as strong antiferromagnetic coupling is predicted where a moderate ferromagnetic coupling is expected. The failure is again due to the fact that at least one of the orbitals added to the CAS have negligible contribution of the bridging ligand.

Finally, we report the results of a hetero dinuclear complex, namely the $[(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Ni}(\text{NH}_3)]_3$ model as described in Ref. [34]. Ni(II) has an electronic configuration $[\text{core}]3d^8$ with two unpaired electrons and Cr(III) is $[\text{core}]3d^3$ with three unpaired electrons. Hence, the minimal CAS contains five magnetic orbitals and five electrons, which leads to a DDCI expansion of $1.56 \cdot 10^8$ determinants. This is obviously too large to be handled and alternative strategies are necessary. The dedicated orbital transformation and subsequent controlled reduction of the MO-space is one possibility, but the CI-space needs to be reduced significantly below the critical value of $\approx 30\%$ and results should be looked at with caution [33].

The calculation of the magnetic coupling constant of the Ni-Cr complex with the CAS(ext)*S methodology involves an active space with 10 orbitals (5 magnetic plus 5 ligand-centered orbitals) and 15 electrons. The CI singles on top of this extended reference wave function leads to a coupling constant of 6.3 cm^{-1} with practically no deviation from the pure Heisenberg splitting. This result is in rather good agreement with the experimental value of 9 cm^{-1} [65]. The number of determinants in this CAS(ext)*S calculation is becoming rather large because of the size of the CAS, however, one could easily reduce the computational cost by using dedicated virtual orbitals in combination with the CAS(ext)*S methodology. This combination opens the way to a variational evaluation of the magnetic coupling constants (and other electronic structure parameters) in systems with even more unpaired electrons.

7 Conclusions

Accurate estimates of the coupling constants between magnetic centers and other electronic structure parameters can be computed from a minimal active space, reduced to the magnetic orbitals and the magnetic electrons, provided that: i) the magnetic orbitals are obtained from a variational calculation, which incorporates an optimal delocalization between the metal and the ligands, and ii) this CASCI calculation is followed by an extensive multireference CI, including all semi active double excitations on the top of the CAS, i.e. a DDCI calculation.

The CAS(ext)*S method is presented as a reasonably accurate alternative to this rather expensive standard DDCI method to variationally determine the magnetic coupling parameter and other electronic structure parameters in magnetic systems. The methodology is based on the understanding that LMCT excitations play a fundamental role in the magnetic coupling provided the N-electron wave function accounts for the dynamical repolarization of the electron charge distribution in response to such processes. DDCI accounts for these effects through the $2h-1p$ excitations, but it can also be accomplished

by performing a CI singles with a reference wave function extended with the LMCT configurations.

Where the active space to construct the reference wave function for DDCI is easily chosen (all magnetic orbitals and the corresponding unpaired electrons), the extended active space is less trivially obtained. It should be ensured that it includes in an optimal way the LMCT effects. Three different procedures to extend the active space are compared and the results show that the projection of a model vector with pure bridging ligand character onto the inactive orbital space provides an efficient scheme to introduce all important LMCT configurations in the reference wave function. Contrary to the other two schemes its final results do not depend on the partial cancelation of two antagonist contributions (cf. Table 2).

For the relatively simple lamellar cuprates, CAS(ext)*S reproduces with great precision the DDCI values, which in turn are in very good agreement with available experimental data. In the less symmetric spin ladder cuprates, the methodology performs less well and tends to overestimate the antiferromagnetic component of the coupling. This overestimation is partially remedied by adding the $2h$ and $2p$ excitations to the CI expansion according to the DDCI2 scheme. The wave function contains now dynamical correlation effects of the electrons in the bridging ligand orbital added to the CAS. This tends to reduce the importance of LMCT excitations. Moreover, the wave function includes $1h-2p$ type of excitations, which have been shown to contribute ferromagnetically to the coupling. The test calculations on the molecular systems reveal that the extension of the CAS with a ligand orbital selected by overlap with the magnetic orbital [50] is not a universal recipe. This procedure badly fails for the three systems considered in this paper. The extension of the active space with the most dedicated orbital is also not a guarantee for good estimates of the magnetic coupling parameter.

Finally, the possibilities are explored of the treatment of systems with elevated spin moments. The coupling between two Ni(II) cations in La_2NiO_4 is correctly reproduced and also for the more challenging Ni-Cr dimer a good variational estimate is obtained. The combination of the CAS(ext)*S or CAS(ext)*DDCI2 with the reduction of the virtual MO-space by means of a dedicated orbital transformation seems to be a very promising way to proceed to even larger systems, either with more magnetic centers or in dimers (and probably trimers) with higher spin moment per magnetic center.

A Computational information

Cu_2O_7 and Ni_2O_{11} cluster models are used to represent the perovskite copper and nickel oxides, respectively. These clusters are embedded in point charges that represent the Madelung potential in the cluster region. To avoid boundary effects, the point charges closest to the cluster are replaced with total ion potentials that account (at least partially) for the short-range attractive and repulsive interactions between the cluster atoms and its nearest neighbours. For the spin ladders, the interaction along rung and leg is also calculated with an embedded Cu_2O_7 cluster, whereas the interladder interaction is derived from a Cu_2O_6 cluster. The cluster geometry is adopted from the experimental structure.

In the perovskite copper oxides systems, the inner electrons of the Cu ions ($1s^2 2s^2 2p^6$) are replaced with the Hay and Wadt pseudopotential. The valence electrons are described with the corresponding basis set of triple- ζ quality [66]. The atomic basis sets for the transition metal centers (Cu, Ni, Cr) in the rest of the systems are of the atomic natural orbitals (ANO) type with a (5s,4p,3d,1f) contraction [67]. The lighter atoms (C and O) bridging the magnetic centers are described with (3s,2p,1d) contracted ANO basis functions [68]. The atoms that form the external ligands are described with (3s,2p) contracted ANO basis functions in all systems but for the perovskite copper oxides. In this case the O-1s electron is replaced with the Durand-Barthelat pseudopotential and the valence electrons are described with the corresponding double- ζ basis set [69].

Defining the Heisenberg Hamiltonian as $\hat{H} = -J\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$, the magnetic coupling parameter J is obtained from $E(S) - E(S-1) = SJ$, where $E(S)$ is the energy of the electronic state with spin multiplicity S .

Optimization of the molecular orbitals used in the CI calculations and the transformation of the integrals to the molecular orbital basis have been done with the MOLCAS 5.4 code [70], the subsequent CI calculations have been done with the CASDI code [71].

References

- [1] E. Ruiz, S. Alvarez, P. Alemany, Chem. Commun. (1998) 2767.
- [2] E. Ruiz, J. Cano, S. Alvarez, P. Alemany, J. Comput. Chem. 20 (1999) 1391.
- [3] E. Ruiz, S. Alvarez, A. Rodríguez-Forteza, P. Alemany, Y. Pouillon, C. Massobrio, Magnetism: Molecules to Materials II, Wiley-VCH, 2001, Ch. 7, pp. 227–279.
- [4] V. Barone, A. Bencini, A. Ciofini, C. A. Daul, F. J. Totti, J. Am. Chem. Soc. 120 (1998) 8357.
- [5] A. Rodríguez-Forteza, P. Alemany, S. Alvarez, E. Ruiz, Eur. J. Inorg. Chem. 1 (2004) 143–153.
- [6] I. Ciofini, F. Illas, C. Adamo, J. Chem. Phys. 120 (2004) 3811–3816.
- [7] M. Atanasov, C. A. Daul, Chem. Phys. Lett. 381 (2003) 584–591.
- [8] L. Noodleman, J. Chem. Phys. 74 (1981) 5737.
- [9] X. Yamaguchi, anderen, Chem. Phys. Lett. 164 (1989) 210.
- [10] R. Caballol, O. Castell, F. Illas, I. de P. R. Moreira, J. P. Malrieu, J. Phys. Chem. A 101 (1997) 7860.
- [11] T. Soda, Y. Kitagawa, T. Onishi, Y. Takano, Y. Shigeta, H. Nagao, Y. Yoshioka, K. Yamaguchi, Chem. Phys. Lett. 319 (2000) 223–230.
- [12] F. Illas, I. de P. R. Moreira, C. de Graaf, V. Barone, Theor. Chem. Acc. 104 (2000) 265–272.
- [13] C. Blanchet-Boiteux, J.-M. Mouesca, J. Phys. Chem. A 104 (2000) 2091–2097.
- [14] J. R. Hart, A. K. Rappé, S. M. Gorun, T. H. Upton, J. Phys. Chem. 96 (1992) 6255–6263.
- [15] D. Dai, M.-H. Whangbo, J. Chem. Phys. 114 (2001) 2887–2893.
- [16] M. Filatov, S. Shaik, Chem. Phys. Lett. 304 (1999) 429–437.
- [17] J. Gräfenstein, A. M. Hjerpe, E. Kraka, D. Cremer, J. Phys. Chem. A 104 (2000) 1748–1761.
- [18] J. Miralles, O. Castell, R. Caballol, J.-P. Malrieu, Chem. Phys. 172 (1993) 33–43.
- [19] K. Andersson, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, A. J. Sadlej, K. Wolinski, J. Phys. Chem. 94 (1990) 5483–5488.
- [20] K. Andersson, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, J. Chem. Phys. 96 (1992) 1218–1226.

- [21] J. Cabrero, N. Ben Amor, C. de Graaf, F. Illas, R. Caballol, J. Phys. Chem. A 104 (2000) 9983–9989.
- [22] C. J. Calzado, J. Cabrero, J.-P. Malrieu, R. Caballol, J. Chem. Phys. 116 (2002) 2728–2747.
- [23] C. J. Calzado, J. Cabrero, J.-P. Malrieu, R. Caballol, J. Chem. Phys. 116 (2002) 3985.
- [24] I. de P. R. Moreira, F. Illas, C. J. Calzado, J. F. Sanz, J.-P. Malrieu, N. Ben Amor, D. Maynau, Phys. Rev. B 59 (1999) 6593–6596.
- [25] I. de P. R. Moreira, N. Suaud, N. Guihéry, J.-P. Malrieu, R. Caballol, J. M. Bofill, F. Illas, Phys. Rev. B 66 (2002) 134430.
- [26] V. Staemmler, K. Fink, Chem. Phys. 278 (2002) 79.
- [27] N. Suaud, A. Gaita-Ariño, J. M. Clemente-Juan, J. Sánchez-Marín, E. Coronado, J. Am. Chem. Soc. 124 (2002) 15134–15140.
- [28] N. Guihéry, J. P. Malrieu, J. Chem. Phys. 119 (2003) 8956.
- [29] M. B. Lepetit, N. Suaud, A. Gelle, V. Robert, J. Chem. Phys. 118 (2003) 3966–3973.
- [30] C. de Graaf, I. de P. R. Moreira, F. Illas, O. Iglesias, A. Labarta, Phys. Rev. B 66 (2002) 014448.
- [31] L. Hozoi, C. Presura, C. de Graaf, R. Broer, Phys. Rev. B 67 (2003) 035117.
- [32] J. Cabrero, C. de Graaf, E. Bordas, R. Caballol, J.-P. Malrieu, Chem. Eur. J. 9 (2003) 2307.
- [33] N. Queralt, C. de Graaf, J. Cabrero, R. Caballol, Mol. Phys. 101 (2003) 2095–2102.
- [34] D. Taratiel, J. Cabrero, C. de Graaf, R. Caballol, Polyhedron 22 (2003) 2409–2414.
- [35] C. de Graaf, C. Sousa, I. de P. R. Moreira, F. Illas, J. Phys. Chem. A 105 (2001) 11371–11378.
- [36] D. Taratiel, N. Queralt, C. de Graaf, R. Caballol, unpublished .
- [37] J. Miralles, J. P. Daudey, R. Caballol, Chem. Phys. Lett. 198 (1992) 555.
- [38] J.-P. Malrieu, J. Chem. Phys. 47 (1967) 4555–4558.
- [39] O. Castell, R. Caballol, V. M. García, K. Handrick, Inorg. Chem. 35 (1996) 1609.
- [40] O. Castell, R. Caballol, Inorg. Chem. 38 (1999) 668.
- [41] M. Mödl, A. Povill, J. Rubio, F. Illas, J. Phys. Chem. A 101 (1997) 1526–1531.

- [42] C. J. Calzado, J.-P. Malrieu, J. Cabrero, R. Caballol, J. Phys. Chem. A 104 (2000) 11636.
- [43] P. de Loth, P. Cassoux, J. P. Daudey, J.-P. Malrieu, J. Am. Chem. Soc. 103 (1981) 4007–4016.
- [44] R. Broer, W. J. A. Maaskant, Chem. Phys. 102 (1986) 103–111.
- [45] A. B. van Oosten, R. Broer, W. C. Nieuwpoort, Chem. Phys. Lett. 257 (1996) 207–212.
- [46] C. de Graaf, R. Broer, W. C. Nieuwpoort, Chem. Phys. Lett. 271 (1997) 372–376.
- [47] R. Broer, L. Hozoi, W. C. Nieuwpoort, Mol. Phys. 101 (2003) 233–240.
- [48] C. J. Calzado, J.-P. Malrieu, Eur. Phys. J. 21 (2001) 375.
- [49] C. J. Calzado, J.-P. Malrieu, Phys. Rev. B 63 (2001) 214520.
- [50] A. Gellé, M. L. Munzarová, M. B. Lepetit, F. Illas, Phys. Rev. B 68 (2003) 125103.
- [51] P. W. Anderson, Phys. Rev. 115 (1959) 2.
- [52] P. J. Hay, J. C. Thibeault, R. J. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 97 (1975) 4884.
- [53] C. J. Calzado, J. F. Sanz, J.-P. Malrieu, F. Illas, Chem. Phys. Lett. 307 (1999) 102–108.
- [54] D. Muñoz, I. de P. R. Moreira, F. Illas, Phys. Rev. B 65 (2002) 224521.
- [55] P. E. Sulewski, P. A. Fleury, K. B. Lyons, C.-W. Cheong, Z. Fisk, Phys. Rev. B 41 (1990) 225.
- [56] G. Aeppli, S. M. Hayden, H. A. Mook, Z. Fisk, S.-W. Cheong, D. Rytz, J. P. Remeika, G. P. Espinosa, A. S. Cooper, Phys. Rev. Lett. 62 (1989) 2052–2055.
- [57] D. Vaknin, S. K. Sinha, C. Stassis, L. L. Miller, D. C. Johnston, Phys. Rev. B 41 (1990) 1926–1933.
- [58] E. Dagotto, Rep. Prog. Res. 62 (1999) 1525.
- [59] T. M. Rice, Z. Phys. B 103 (1997) 165–172.
- [60] K. Nakajima, K. Yamada, S. Hosoya, T. Omata, Y. Endoh, J. Phys. Soc. Jpn. 62 (1993) 4438.
- [61] J. Cano, P. Alemany, S. Alvarez, M. Verdaguer, E. Ruiz, Chem. Eur. J. 4 (1998) 476.
- [62] E. Ruiz, C. de Graaf, P. Alemany, S. Alvarez, J. Phys. Chem. A 106 (2002) 4938–4941.
- [63] G. R. Hall, M. Duggan, D. N. Hendrickson, Inorg. Chem. 14 (1975) 1956.

- [64] T. R. Felthouse, E. J. Laskowski, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 1077.
- [65] M. Ohba, H. Tamaki, N. Matsumoto, H. Okawa, *Inorg. Chem.* 32 (1993) 5785.
- [66] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 299.
- [67] R. Pou-Amérigo, M. Merchán, I. Nebot-Gil, P.-O. Widmark, B. O. Roos, *Theor. Chim. Acta* 92 (1995) 149–181.
- [68] P.-O. Widmark, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, *Theor. Chim. Acta* 77 (1990) 291–306.
- [69] P. Durand, J. C. Barthelat, *Theor. Chim. Acta* 38 (1975) 283.
- [70] K. Andersson, M. Barysz, A. Bernhardsson, M. R. A. Blomberg, D. L. Cooper, T. Fleig, M. P. Fülscher, C. de Graaf, B. A. Hess, G. Karlström, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, J. Neogrády, P. and Olsen, B. O. Roos, B. Schimmelpfennig, M. Schütz, L. Seijo, L. Serrano-Andrés, P. E. M. Siegbahn, J. Ståhring, T. Thorsteinsson, V. Veryazov, P.-O. Widmark, MOLCAS version 5.4, Department of Theoretical Chemistry, University of Lund (2002).
- [71] D. Maynau, N. Ben Amor, CASDI suite of programs, Department of Quantum Physics, University Paul Sabatier, Toulouse (1997).

5.1. CONCLUSIONES

Las conclusiones del estudio de la estructura electrónica y de las propiedades magnéticas en una serie de compuestos polinucleares de cobre así como la metodología utilizada en dicho estudio se resumen a continuación. También se recopilan las principales conclusiones que se pueden extraer del estudio de parámetros espectroscópicos realizado en la manganita CaMnO_3 .

1. Se obtienen estimaciones correctas de las constantes de acoplamiento magnético y otros parámetros de estructura electrónica partiendo de un espacio activo mínimo reducido a los orbitales magnéticos y sus electrones efectuando un cálculo de interacción de configuraciones multirreferencial que incluya todas las diexcitaciones semiactivas, como hace el método DDCI. Los resultados obtenidos en este trabajo corroboran esta conclusión, ya indicada por otros autores. No obstante, el coste computacional del método DDCI, sugiere la necesidad de una estrategia alternativa.
2. El procedimiento de interacción de configuraciones que incluye un CAS extendido añadiendo el orbital con fuerte carácter del ligando y sus monoexcitaciones, es una alternativa razonable al método DDCI para determinar variacionalmente el parámetro de acoplamiento magnético y otros parámetros de estructura electrónica en sistemas magnéticos. Este espacio asegura la inclusión en la función de onda de la polarización de la distribución de carga en respuesta a la transferencia de carga del ligando hacia el metal (LMCT).
3. Aunque el espacio activo necesario para construir la función de onda de referencia para DDCI es fácil de escoger, no es tan trivial obtener el espacio activo extendido. Este debe asegurar que incluya de forma óptima los efectos LMCT. Se han comparado diferentes procedimientos para obtener el espacio

Conclusiones y perspectivas

activo extendido y los resultados muestran que la proyección de un vector modelo con carácter puro del ligando puente en el conjunto de orbitales inactivos resulta un esquema efectivo para introducir todas las configuraciones importantes LMCT en la función de onda de referencia.

4. Una interacción de configuraciones que incluya un CAS extendido añadiendo el orbital con fuerte carácter del ligando y sus monoexcitaciones, reproduce con buena precisión los valores de constantes de acoplamiento obtenidas a nivel DDCI, los cuales, a la vez, están en buen acuerdo con los valores experimentales. En los *spin ladders* este tratamiento reproduce peor los valores y tiende a sobrestimar la componente antiferromagnética del acoplamiento. Esta sobrestimación se remedia parcialmente añadiendo las excitaciones 2h y 2p a la expansión IC de acuerdo con el esquema DDCI2. La función de onda contiene así efectos de correlación dinámica de los electrones del ligando puente. Esto tiende a reducir la importancia de las excitaciones LMCT. Además, la función de onda incluye las excitaciones del tipo 1h-2p, las cuales contribuyen ferromagnéticamente al acoplamiento en los sistemas expuestos.
5. Los cálculos revelan que la extensión del CAS con un orbital canónico del ligando seleccionado por solapamiento con los orbitales atómicos tipo d del metal, no es una receta universal. La extensión del espacio activo con los orbitales más dedicados no es tampoco una garantía para buenas estimaciones del parámetro de acoplamiento magnético.
6. La particular estructura de los *spin ladders* da lugar a un gran número de interacciones diferentes entre los centros de cobre. Para el acoplamiento magnético la interacción a segundos vecinos es muy pequeña, justificando que se desprecie en estudios de propiedades macroscópicas. En cambio sí que se tiene que tener en cuenta la interacción *interladder* ya que se obtienen para ésta valores, en valor absoluto, de un orden de magnitud mayores que las interacciones a segundos vecinos en el *leg* y en el *rung*.

7. Las interacciones a lo largo de los enlaces Cu-O-Cu son importantes en los compuestos con Sr (SrCu_2O_3 y $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$) mientras que la distorsión de los planos en el compuesto de Ca (CaCu_2O_3) reduce considerablemente la interacción a lo largo de los *rungs*. También se observa una débil interacción en el *interladder*. Este hecho hace que se entienda mejor el compuesto CaCu_2O_3 si se considera como una cadena unidimensional de espín.
8. La geometría del enlace Cu-O-Cu es similar tanto en el *leg* como en el *rung* en los compuestos SrCu_2O_3 y $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ y por tanto la interacción en las dos direcciones también es parecida, obteniéndose en los resultados una relación entre las dos constantes de acoplamiento, J_{rung} y J_{leg} cercana a 1.
9. Debido a la presencia en los *spin ladders* de un tercer cobre en la cadena de espín vecina muy cercano al camino de intercambio Cu-O-Cu, se comprueba que existe una dependencia con el tamaño del *cluster* en la interacción a lo largo del *leg*. Por ello es necesario para obtener una buena estimación de esta interacción la utilización de un *cluster* con tres centros metálicos, Cu_3O_8 . Este *cluster* ya está libre de los efectos debidos al tamaño.
10. El cálculo del intercambio directo K_{ab} , de la integral de salto t y la autorrepulsión efectiva en un centro U , utilizando técnicas de Hamiltonianos efectivos presenta inconvenientes en los tres procedimientos utilizados: Hamiltoniano de Bloch, Hamiltoniano hermítico mediante ortogonalización de Gram-Schmidt y Hamiltoniano efectivo intermedio. El difícil reconocimiento de los estados altos en energía repercute sobre todo en el procedimiento de Bloch, del cual resulta un Hamiltoniano no hermítico, ya que la descomposición espectral precisa las energías y los coeficientes de los estados iónicos y neutros proyectados. Ortogonalizando la proyección de las funciones según Gram-Schmidt para construir el Hamiltoniano efectivo se obtienen valores negativos de K_{ab} . De los tres procedimientos se sugiere la utilización de este último ya que estos valores negativos desaparecen cuando se usan

Conclusiones y perspectivas

funciones IDDCI. Se desaconseja el uso del Hamiltoniano intermedio ya que los valores de U obtenidos indican que la información presente en los estados más bajos no es suficiente para derivar todos los parámetros con la precisión deseada.

11. La integral t entre dos centros magnéticos sin centro de inversión o en el caso de los *clusters* de tres centros, se calcula mediante valores y vectores propios de los estados de interés como un elemento del Hamiltoniano efectivo.
12. Se han estudiado las excitaciones locales dentro de la capa 3d del ion manganeso en la perovskita CaMnO_3 obteniéndose los valores de las energías de las excitaciones d-d y la energía del campo cristalino a dos niveles de cálculo distintos CASSCF y CASPT2. El valor de $10D_q$ con el *cluster* $[\text{MnO}_6]$ a nivel CASPT2 se ajusta a la estimación dada por el método LSDA (≈ 3 eV). Se observa una disminución del parámetro $10D_q$ en 1 eV cuando se trata el material con el *cluster* $[\text{MnO}_6\text{Al}_6\text{Ca}_8\text{O}_{16}]$.
13. En la perovskita CaMnO_3 no se encuentran estados con carácter predominante de transferencia de carga por debajo de los 4.5 eV con el *cluster* $[\text{MnO}_6]$, aunque utilizando el *cluster* $[\text{MnO}_6\text{Al}_6\text{Ca}_8\text{O}_{16}]$, este valor también se reduce en 1 eV.
14. El análisis de población de Mulliken de los orbitales del espacio activo permite analizar las principales configuraciones electrónicas de cada estado pudiendo determinar así el tipo de excitación que tiene lugar en el material para una energía concreta.
15. En el compuesto CaMnO_3 , tanto para el estado fundamental como para un estado excitado d^3 o un estado de transferencia de carga, la carga formal del ion manganeso se mantiene igual a +3.

5.2. PERSPECTIVAS

De las conclusiones de este trabajo se extrae una estrategia de cálculo que puede ser útil en el futuro, para el estudio de acoplamientos magnéticos entre centros con momento de espín elevado, ya sean sistemas moleculares heterobimetálicos o compuestos de la familia de las manganitas, discutido en el capítulo 4. Se propone el siguiente esquema computacional: en primer lugar se construye un conjunto de orbitales promedio de todos los estados de espín y después se transforman los orbitales inactivos con el objetivo de construir orbitales localizados en el puente con la misma simetría que los orbitales magnéticos. Estos orbitales inactivos localizados en el puente añadidos a los orbitales magnéticos definen el CAS; seguidamente se hace una IC con las monoexcitaciones sobre este CAS extendido. Si fuera necesario reducir el coste computacional aún más, se puede proceder a una transformación a orbitales dedicados dentro del conjunto de los virtuales y eliminar los orbitales con menor número de participación del espacio de OMs con que se construye el espacio CAS_{ext}^*S .

Accurate determination of the electronic structure parameters of the spin ladder compounds SrCu_2O_3 , $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ and CaCu_2O_3

Esther Bordas, Coen de Graaf,* and Rosa Caballol

Departament de Química Física i Inòrganica, Universitat Rovira i Virgili

Plaça Imperial Tàrraco 1, 43005 Tarragona, Spain

Carmen J. Calzado

Departamento de Química Física, Universidad de Sevilla

c/Prof. García González s/n, 41012 Sevilla, Spain

Abstract

Ab initio embedded cluster calculations have been employed to calculate a large number of electronic structure parameters of three different spin ladders, namely SrCu_2O_3 , CaCu_2O_3 , and $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$. Using the iterative difference dedicated configuration interaction methodology, magnetic couplings J and hopping amplitudes t are determined for first to fourth nearest neighbors. In addition, the four-body cyclic exchange J_{ring} is extracted and the direct exchange K , the neutral-ionic hopping integral t_0 and the on-site repulsion U are calculated for first and second nearest neighbor copper ions. The spin ladders can be considered as an interpolation between the one-dimensional spin chains and the two-dimensional antiferromagnets. Hence, results are compared with similar parameters in the spin chain Sr_2CuO_3 , and the two-dimensional antiferromagnet La_2CuO_4 .

PACS numbers: 75.30.Et, 74.25.Jb, 75.10.Dg, 75.50.Ee

I. INTRODUCTION

The rapid increase of the dimensions of the exact Hamiltonian prohibits the *ab initio* study of collective properties in the copper oxide planes of the lamellar cuprates and other compounds as quasi one-dimensional (1D) spin 1/2 chains, or spin ladders. For this reason, the low-energy physics is often mapped onto a model Hamiltonian parameterized by a set of effective parameters. This largely reduces the computational cost and has been shown to be a very successful way to study the intriguing physics of the copper oxide compounds. One of the simplest model Hamiltonians contains two parameters, namely the nearest neighbor magnetic interaction parameter J and the hopping integral t , leading to the so-called t - J model.¹ This model is easily extended by considering not only the nearest neighbor interactions but also the interaction between centers that are more separated in space.²⁻⁴ In this way, interactions along the diagonal of the plaquettes in CuO_2 planes, interplane or inter-chain interactions can be included in the model. The extension of the t - J model is however not limited to next nearest neighbor magnetic or hopping parameters, but parameters of different nature can also be included. One example is the four-spin cyclic exchange term. This interaction has been invoked to explain the large side band of the 0.4 eV peak observed in the lamellar cuprates.^{5,6} The interaction has also been suggested to be of importance in the spin ladders.⁷⁻⁹ The fitting of the magnetic susceptibility¹⁰ and neutron scattering data¹¹ with just J_{rung} and J_{leg} leads to a ratio between the two magnetic interaction parameters of 0.5. This surprising result changes to a more isotropic ratio when the four-spin cyclic exchange is included in the analysis of the experimental data.

Despite the successes of the model Hamiltonian approach to explain and/or predict many details of the cuprate physics, it has the draw-back that in some cases the effective model parameters are not easily derived from experiment. For compounds with just one dominant superexchange path, the magnetic interaction parameter can be accurately derived from neutron scattering or magnetic susceptibility data. However, for more complicated systems the result of the fitting of the experimental data can be dependent on the number and nature of interactions considered in the fitting as illustrates the case of the spin ladders mentioned above. It is even more difficult to extract accurate estimates of the hopping parameters from experiment. The value of the nearest neighbor hopping parameter of 0.5 eV derived for $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ is commonly extrapolated to other cuprates with similar Cu-

O-Cu bonds. Although this is certainly not an absurd assumption, it is not completely clear to what extent this hopping parameter varies from compound to compound. Similar considerations can be made about next-nearest neighbor hopping interactions, which has been claimed to be involved in the formation of charge stripes in the CuO_2 planes of the lamellar cuprates.^{12–15}

An alternative way to obtain information about the magnitude of the effective model parameters is to perform electronic structure calculations. In many studies band structure density functional calculations are performed, where the electron-electron interaction is treated in the local density approximation (LDA). This means that the exchange-correlation part of the functional is taken from a model system corresponding to the non-interacting electron gas. In the case of the strongly correlated cuprates this approximation has rather important consequences. LDA predicts many cuprate compounds to be metallic, where experimentally a clear insulating character is observed.^{16–19} It is by now well-known that magnetic interaction parameters derived from LDA calculations do not reflect realistic values. For example, $J(\text{LDA})$ for La_2CuO_4 is more than 1 eV,^{20,21} while it is generally accepted (both confirmed from experimental and from theoretical studies^{22–27}) that this interaction is accurately parameterized by a J -value of 0.13 eV. It is not very well established to what extent the hopping parameters derived from LDA calculations give an accurate parameterization of the dynamics of the holes.

Density functionals that introduce non-local terms do not improve upon the LDA results,²¹ while the application of hybrid functionals or $\text{LDA}+U$ ^{28,29} introduces a parameter in the calculations (the amount of exact Fock exchange and the on-site repulsion, respectively) that can be optimized to give the desired result.^{30–32} An alternative theoretical scheme is offered by the wave function based methods, which allow for a rigorous treatment of the electron correlation effects. It is generally not possible to go beyond the Hartree-Fock level in a band structure calculation with a wave function based computational scheme, but the embedded cluster model approach avoids this limitation and will be applied here to derive *ab initio* electronic structure parameters for the two-leg spin ladder compounds CaCu_2O_3 and SrCu_2O_3 , and the three-leg ladder compound $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$.

The spin ladder compounds interpolate between the 1D spin chains and the 2D antiferromagnetic planes found in the parent compounds of the superconductors and, hence, form a very interesting object of study.^{33–35} Experimental data and theoretical studies with model

Hamiltonians indicate that the transition from 1D to 2D is far from smooth. Even-legged ladders exhibit a spin gap and finite spin-spin correlations, whereas the odd-legged ladders behave as effective 1D spin chains, i.e. no spin gap and no spin ordering when $T \rightarrow 0$.³⁶⁻³⁸ There are however several points that need to be clarified or studied in more depth. In the first place, as has already been mentioned before, it is not completely clear how J_{rung} relates to J_{leg} . Secondly, it is almost always assumed that the spin ladders can be treated as isolated systems, although the interladder interactions have been claimed to be significant by some authors.³⁹ Furthermore, it is interesting to have independent estimates of the different hopping parameters and the four-spin cyclic exchange in the three compounds in order to assess the dependence of these parameters on the geometry of the Cu-O-Cu bonds. In SrCu_2O_3 and $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ these bonds have angles of approximately 180 (rung and leg) or close to 90 degrees (interladder), whereas in CaCu_2O_3 the deformation of the Cu_2O_3 planes causes Cu-O-Cu angles of 123 degrees.

II. DEFINITION OF THE MODEL PARAMETERS

We parametrize an extended model Hamiltonian that includes up to fourth neighbor magnetic interactions and hopping parameters. Moreover, we calculate the cyclic exchange J_{ring} , the direct exchange K , the neutral-ionic hopping integral t_0 , and the on-site repulsion U . Fig. 1 illustrates the interactions that we consider in this study.

The first neighbor interaction parameters J_{inter} and t_{inter} measure the strength of the interladder coupling. The rectangular Cu-O-Cu bonds suggests that this interaction is rather weak and ferromagnetic in nature. In the case of the strontium compounds, the second neighbor interactions J_{rung} , J_{leg} , and the respective t 's take place along linear Cu-O-Cu bonds and are the strongest present in these spin ladder compounds. Their relative size is controversial and will be discussed in this paper. For the calcium ladder, a strong spatial anisotropy is expected in its second neighbor interactions. The bending of the Cu-O-Cu bond along the rung makes the interaction along the leg much larger than along the rung. The interactions between third neighbors (J_{diag} and t_{diag}) and fourth neighbors (J'_{leg} , J'_{rung} and the respective t 's) are small, but probably important corrections. In the three leg ladder compound $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ we distinguish between inner and outer legs as indicated in Fig. 1.

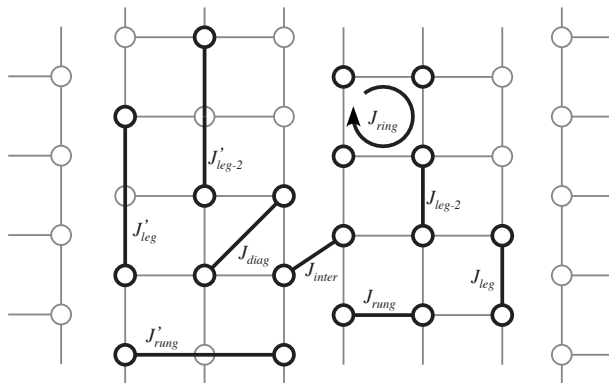


FIG. 1: Schematic view of the Cu_2O_3 layer in $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$. Open circles represent Cu ions, oxygen ions (not shown) are located halfway on the thin gray lines that connect coppers. The different interactions between the Cu ions are indicated with black lines. The same nomenclature is used for the hopping parameters.

Finally, K , t_0 and U have been calculated for first (interladder) and second (rung + leg) neighboring copper ions.

Interactions between different ladder planes are expected to be very small for the planar spin ladder compounds. The relative orientation of the CuO_4 units is similar to that in the spin chain compounds Ca_2CuO_3 and Sr_2CuO_3 . For these compounds the nearest neighbor interchain magnetic coupling has been estimated to be as small as 1 meV.⁴⁰ Therefore we do not consider such interactions in the present study. The situation is somewhat different in the buckled Ca ladder compound, for which significant interplane interactions have been suggested based on periodic LDA calculations.⁴¹ In the discussion of the results we will shortly review some results of *ab initio* calculations on this subject.⁴²

III. COMPUTATIONAL APPROACH

A. Material model

The local nature of the interactions under study allows us to model the material within the so-called cluster model approach. There exist by now a large amount of evidence of

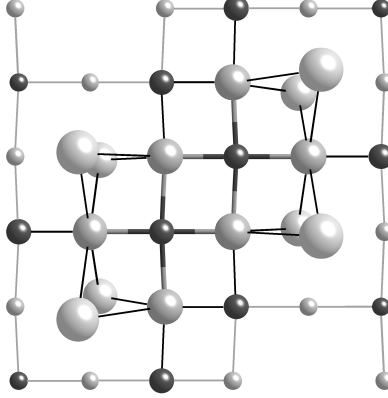


FIG. 2: Cu_2O_6 cluster embedded in TIPs and point charges (only partially shown) used to calculate J_{inter} and t_{inter} in SrCu_2O_3 with the refined structure. Black spheres represent Cu ions, gray spheres represent O and light gray spheres represent Sr. Large spheres connected by black-gray lines are cluster atoms, TIPs are connected to the cluster atoms by thin black lines and small spheres are point charges.

the reliability of the cluster model approach to calculate such interactions. Several studies have been published that contrast the cluster results with periodic calculations. In all cases, the calculated values are very similar given that the approximation to the N -electron wave function is identical in both approaches.^{43–46}

A small cluster is cut from the crystal and is treated with state-of-the-art quantum chemical techniques to obtain highly correlated N -electron wave functions. This cluster contains the copper ions involved in the interaction and its direct oxygen neighbors. To include the remainder of the crystal in the material model, the cluster is embedded in a static potential that accounts for the long-range electrostatic interactions with a point charge approximation and the short-range interaction between cluster and immediate surroundings by means of properly designed total ions potentials (TIPs).⁴⁷

Fig. 2 shows the cluster model to extract the first neighbour interactions in SrCu_2O_3 . The quantum chemically treated region corresponds to a Cu_2O_6 cluster, which is embedded

TABLE I: Cluster models used to extract the different magnetic interactions between copper ions. The same applies for the hopping parameters.

Number of Cu centers	Cluster model	Interaction
two centers	Cu_2O_6	J_{inter}
	Cu_2O_7	J_{rung}, J_{leg-2}
three-centers	Cu_3O_8 (triangular)	J_{leg}
	Cu_3O_{10} (linear)	$J'_{leg}, J'_{rung}, J'_{leg-2}$
four-centers	Cu_4O_{12} (rectangular)	J_{diag}, J_{ring}

in 6 TIPs for Cu^{2+} , 8 TIPs for Sr^{2+} and point charges (only a small fraction is shown in Fig. 2). The clusters used to extract the other interactions have been constructed in a similar fashion and are tabulated in Table I. Although a cluster with just two copper ions seems the natural choice to calculate the magnetic interaction along the leg, the inclusion of the copper ion on the neighboring leg has a relatively large effect on the magnetic coupling of the copper ions along the leg, and therefore, we use the triangular Cu_3O_8 cluster to calculate this interaction. In the discussion of the results we will come back to this point.

Structural parameters have been taken from the literature.^{48–50} For SrCu_2O_3 , we compare the results obtained from the original structural determination by Hiroi *et al.*⁴⁸ and the refinement proposed by Johnston.⁴⁹

B. Approximation to the exact N -electron wave function

The strong electron correlation effects are incorporated in the electronic wave function by state-of-the-art quantum chemical methods. Here, we opt for the difference dedicated configuration interaction (DDCI) scheme, specially designed to calculate energy differences with high accuracy.^{51,52} Over the last decade, this method has been successfully applied to calculate magnetic interaction parameters in biradicals, inorganic molecules and a wide family of ionic insulators including the parent compounds of the high- T_c superconductors (see Refs. 24,46,53–57 and references therein).

The reference wave function for the DDCI is obtained by distributing the unpaired electrons in all possible ways over the $\text{Cu-}3d_{x^2-y^2}$ orbitals, i.e. a complete active space CI

(CASCI), which corresponds to the well-known Anderson model with unscreened parameters. The open-shell orbitals are the active or magnetic orbitals, while all other orbitals will be referred to as inactive or virtual orbitals, depending on the occupation in the reference wave function. The fact that U is overestimated by a factor of 3 in the CASCI wave function explains that the magnetic interaction parameters obtained at this level are far too small and improvement is required. The DDCI space is constructed by all single and double replacements of electrons with respect to the reference under the restriction that at least one active orbital is involved. This precisely excludes the double replacements from the inactive to the virtual orbitals, which are most numerous and hence largely reduces the computational demand of the calculation. The justification of this restriction lies in the observation that up to second-order perturbation theory the double replacements from inactive to virtual orbitals shift all diagonal elements in the CI matrix by the same amount and do not contribute to the off-diagonal elements. Hence, these double replacements do not contribute to the energy difference of the electronic states.

The choice of the orbitals to construct the Slater determinants that form the basis of the CI space is somewhat arbitrary. A common choice is to take the Hartree-Fock orbitals of the spin state with highest multiplicity. This can, however, bias the results and to eliminate any dependence of the results on the orbital choice, we adopt an iterative scheme of the DDCI method (IDDCI).⁵⁸ After the diagonalization of the CI space, the one-particle density matrices of the electronic states involved in the interaction are averaged and diagonalized. The DDCI procedure is repeated with the resulting average natural orbitals until convergence in the energy differences of the electronic states is obtained.

For the four center cluster used to calculate J_{ring} , the DDCI expansion is too large to be handled by present computer resources. Therefore, a more approximate computational scheme has been applied. The reference wave function is extended with oxygen to copper charge transfer configurations, but the CI space is built from single excitations only. This extended-CAS + singles method gives approximately the same results for the two-center cluster as the more rigorous DDCI but the computational cost is much lower.^{59–61}

Finally, to expand the one-electron functions (or so-called orbitals), we use an atomic natural orbital basis set with (5s, 4p, 3d) contracted Gaussian type functions for Cu and (4s, 3p) contracted functions for O.^{62,63} Calculations have been performed with the MOLCAS 5.4 Quantum Chemistry software package⁶⁴ and the CASDI code.⁶⁵

C. Extraction of the effective parameters

With the N -electron wave functions of Sec. III B as approximations to the eigenfunctions of the exact non-relativistic Hamiltonian of the cluster models defined in Sec. III A, it is possible to calculate all the electronic structure parameters discussed above. In the two-center and three-center clusters, the magnetic interaction parameters are directly related to the energy differences of the electronic states that arise from the different couplings of the spin moments localized on the Cu ions. The mapping of the energy eigenvalues onto the eigenvalues of the Heisenberg Hamiltonian defines J_{rung} , J_{leg-2} and J_{inter} as the energy difference of the singlet and the triplet: E(S)-E(T). The Heisenberg Hamiltonian for the linear and triangular three-center clusters is

$$\hat{H} = -J_1(\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 + \hat{S}_2 \cdot \hat{S}_3) - J_2\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_3. \quad (1)$$

The energy eigenvalues of the electronic eigenstates are related to J_1 and J_2 by the following relations: $J_1 = 2/3(E_{D1} - E_Q)$; and $J_2 = J_1 - (E_{D1} - E_{D2})$, with E_{D1} , E_{D2} , and E_Q the energy eigenvalues of the two doublets and quartet states, respectively. For the linear clusters, J_1 and J_2 correspond to J_{leg} and J'_{leg} , respectively. In case of the triangular cluster, J_1 and J_2 correspond to J_{inter} and J_{leg} . The calculation of the hopping parameters discussed in Sec. IV B requires the use of doped clusters, i.e. with one electron less compared to the calculation of the magnetic interaction parameters. When the cluster with two magnetic centers exhibits an inversion center, t 's are obtained from half the energy difference of the electronic states in which either the bonding or anti-bonding combination of the magnetic orbitals is occupied.²³

To extract the other electronic structure parameters, the energy eigenvalues are not sufficient and also information about the wave function is necessary. For this purpose the effective Hamiltonian theory is applied, in which the IDDCI wave functions are projected onto a simple valence effective Hamiltonian. The matrix elements of this effective Hamiltonian can be related to the electronic structure parameters as described in Refs. 55,59,60.

TABLE II: Magnetic coupling parameters (in meV) for SrCu_2O_3 , CaCu_2O_3 and $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$. The two values for values for J_{leg} and J'_{leg} in case of $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ correspond to the outer leg and inner leg (leg-2 in Fig. 1), respectively. All results correspond to IDDCI values, except J_{diag} , which is given at the extended-CAS + singles level.

	SrCu_2O_3		CaCu_2O_3	$\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$
	Idealized	Refined		
J_{leg}	-155	-155	-139	-190 / -186
J_{rung}	-150	-125	-11.5	-175
J_{inter}	34.9	35.5	28.2	34.5
J'_{leg}	-2.7	-2.7	0	-4 / -3.6
J'_{rung}				-3
J_{diag}	-13		-0.4	-14

IV. RESULTS

A. Magnetic interaction parameters

1. Leg interactions

Starting with the second neighbor interactions, we observe rather similar magnetic coupling along the legs of the ladders in all three compounds, see Table II. Given the similarity of the Cu–O–Cu exchange path, this is not a surprising observation. Furthermore, we do not see a significant difference in J_{leg} comparing the idealized structure of SrCu_2O_3 to the refinement reported by Johnston.⁴⁹ As stated in Sec. III A, we find a moderate cluster size dependency of the interaction along the leg. Adding a third copper ion on the same leg hardly affects J_{leg} as observed in many other applications. However, adding the nearest Cu^{2+} on the leg of the next ladder has a significant effect on J_{leg} , which decreases by approximately 17%. To check the convergence of J_{leg} with the cluster size, we constructed a four center cluster with two copper ions on one leg and two on the leg of the neighboring ladder (see Fig. 3).

In Table III, we compare the results of several approximations for the N -electron wave function, because the DDCI calculation is not feasible for the cluster with 4 Cu centers.

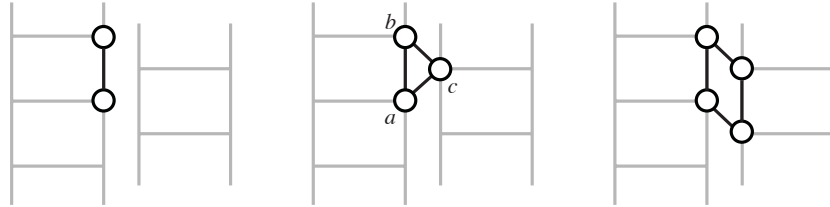


FIG. 3: Schematic representation of the two, three and four-center clusters used to investigate the cluster size convergence of J_{leg}

The complete active space second-order perturbation theory (CASPT2) method provides a perturbational treatment of the electron correlation effects and has been proven to give a rather good description of the magnetic coupling in TM materials.⁵³ DDCI1 and DDCI2 diagonalize subsets of the complete DDCI space and commonly reproduce between 50%-70% of the full DDCI value. At all levels of approximation, the magnetic coupling parameter reduces going from the two-center cluster to the triangular three-center cluster but stays nearly constant when a fourth Cu center is added to the cluster. Extrapolating these findings to the DDCI calculations, we conclude that the DDCI value of the three-center cluster is free of cluster size effects. Similar effects occur for J_{leg} in CaCu_2O_3 and $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$. Cluster size effects have been studied before in other cuprates (Li_2CuO_2 , Sr_2CuO_3 and La_2CuO_4) and nickel compounds (NiO , KNiF_3 and K_2NiF_4), but in none of these cases a significant effect has been found.^{40,60,66,67} Also in the present study, we not only performed a cluster size study for J_{leg} but also for J_{rung} in $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$. In this case, the results are almost identical for the two-center cluster (half of the rung) and the three-center cluster containing a complete rung. Hence, the overestimation of J_{leg} in the two-center cluster for the spin ladders seems to be a special case, probably due to the appearance of a third Cu atom very close to the Cu–O–Cu exchange path along the leg.

In an attempt to clarify the cluster size effect due to the third copper (center c in Fig. 3), we analyze two possible mechanisms that could affect J_{leg} . In the first place, we verify the validity of the embedding of the two-center cluster by replacing the third copper center with a diamagnetic Zn^{2+} cation. The ionic radius of Zn^{2+} is very similar to the one of Cu^{2+} , and hence, this diamagnetic cation gives a good representation of the charge distribution of a real Cu^{2+} ion without having to deal with unpaired electrons. It can be argued that

TABLE III: J_{leg} (in meV) for SrCu_2O_3 with the refined structure obtained with two-center, three-center and four-center clusters.

	CASSCF	CASPT2	DDCI1	DDCI2	DDCI	IDDCI
two centers	-34.3	-130.6	-91.1	-96.5	-158.8	-186.0
three-centers	-32.8	-123.8	-86.7	-92.4	-122.2	-154.9
four-centers	-32.5	-122.3	-87.9	-93.0		

the representation of center c with a TIP in the two-center clusters is too approximate being located so close to the magnetic exchange path. Nevertheless, we do not observe any significant difference in J_{leg} with the Cu-TIP replaced by a real Zn^{2+} ion.

Having established that the reduction of J_{leg} cannot be ascribed to the embedding, we determine how this additional copper center modifies the kinetic exchange between the two copper centers on the same leg (centers a and b in Fig. 3). Before doing that we shortly review the usual kinetic exchange process considering only the centers a and b and the bridging ligand. The major contribution to the kinetic exchange between these centers arises from the process schematically depicted in Fig. 5.

Since all intermediate determinants are external to the model space S , we only have to consider the following term of the complete fourth-order perturbation theory expression to estimate the sign and magnitude of the pathways:

$$\sum_{\alpha \notin S} \sum_{\beta \notin S} \sum_{\gamma \notin S} \frac{\langle \Phi_I | \hat{V} | \Phi_\alpha \rangle \langle \Phi_\alpha | \hat{V} | \Phi_\beta \rangle \langle \Phi_\beta | \hat{V} | \Phi_\gamma \rangle \langle \Phi_\gamma | \hat{V} | \Phi_J \rangle}{(E_J^0 - E_\alpha^0)(E_J^0 - E_\beta^0)(E_J^0 - E_\gamma^0)}, \quad (2)$$

where Φ_I corresponds to the $|llab\rangle$ determinant and Φ_J to the $|llba\rangle$ determinant. The interaction matrix elements along the pathways are obtained using the definitions in Fig. 4 of the effective hopping parameters: $\langle a | \hat{H} | l \rangle = -\langle b | \hat{H} | l \rangle = t_{pd}$. With this parametrization, the nominator is equal to t_{pd}^4 . Expressing the relative energies of the intermediate determinants with respect to the final determinant Φ_J in terms of the on-site repulsion U and the ligand to metal charge transfer energy Δ , the denominator in Eq. 2 for the pathway in Fig. 5 is given by $-\Delta \cdot -U \cdot -\Delta = -\Delta^2 U$. The final perturbative expression for the kinetic exchange contribution to the magnetic coupling is therefore $-4t_{pd}^4/\Delta^2 U$ (the factor four is due to the fact that there are four possible pathways that connect $|allb\rangle$ and $|\underline{a}llb\rangle$), in accordance with the usual understanding that this effect gives an antiferromagnetic contribution to the

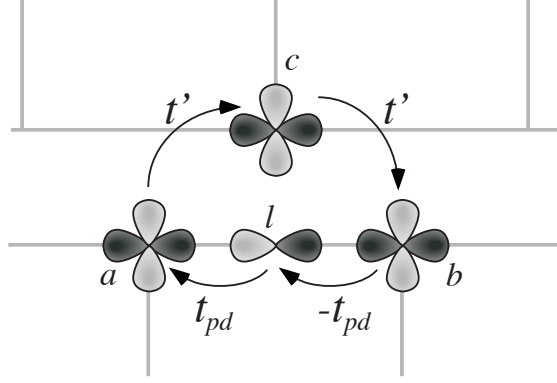


FIG. 4: Definition of the hopping parameters used in the fourth-order perturbation analysis of the changes in the kinetic exchange due to the third copper ion

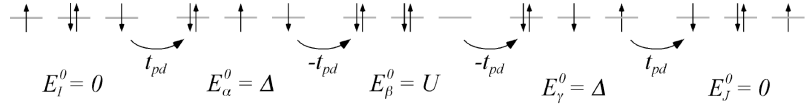


FIG. 5: Kinetic exchange mechanism between two copper ions on the same leg. Interaction matrix elements between the subsequent states are indicated below the arrows. Relative energies are also shown.

magnetic coupling between the two copper centers (see also Sec. IV C).

The analysis for the three-center cluster is somewhat more involved, but follows exactly the same reasoning. Starting from the $|llabc\rangle$ determinant, there are twelve four-step pathways to reach the $|llbac\rangle$ determinant, not counting the usual pathways described above when center c is not considered. Fig. 6 schematizes the six pathways in which the electron movement is clockwise and Fig. 7 denotes the other six pathways with anti-clockwise electron movement.

The hopping from an electron involving center c is parametrized as $\langle a|\hat{H}|c\rangle = \langle b|\hat{H}|c\rangle = t'$ (see Fig 4). In the determination of the sign of the nominator one should carefully take into account the permutations in the respective determinants. In the figures of the clockwise and anti-clockwise pathways, we denote the interaction matrix elements following

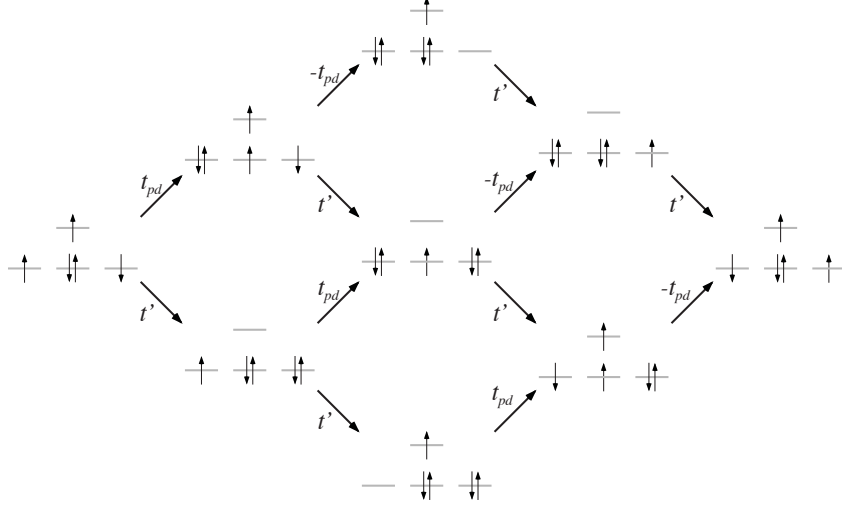


FIG. 6: Four-step pathways with clockwise electron movement.

the procedure of maximal coincidence of the two determinants involved. For example the upper anti-clockwise pathway considers the following matrix elements: $\langle llabc|\hat{V}|blabc\rangle = -t_{pd}$; $\langle blabc|\hat{V}|bllbc\rangle = t_{pd}$; $\langle bllbc|\hat{V}|bllcc\rangle = t'$; $\langle bllcc|\hat{V}|blla c\rangle = t'$. This leads to $-t_{pd}^2 t'^2$ for all six anti-clockwise pathways. However, to convert the final determinant in the desired form $|llbac|$ one needs to permute b and l, causing a change in the sign of the overall expression, and hence a positive nominator. The same holds for the other five anti-clockwise pathways.

For the six clockwise pathways, the nominator is $-t_{pd}^2 t'^2$. An even number of permutations is required to get the desired Φ_J , and therefore these nominators do not change sign and remain negative. Remembering that the denominator in Eq. 2 is always negative, the clockwise pathways decrease the kinetic exchange leading to a more ferromagnetic J_{leg} , while the anti-clockwise pathways enhances the kinetic exchange and lead to a more effective magnetic coupling along the leg.

Since the absolute value of the nominators is the same in all cases, the relative importance of the different pathways can only be assessed through the denominators. As before, we express the relative energies in terms of U and Δ , which implies the assumption that Δ is equal for charge transfer from the ligand to any of the three metal centers. Furthermore, we

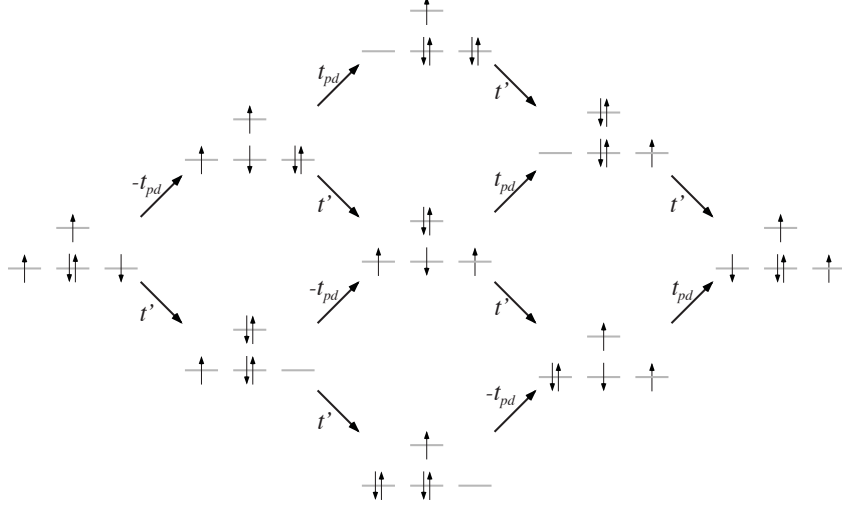


FIG. 7: Four-step pathways with anti-clockwise electron movement.

neglect the contribution to the energy of the magnetic coupling between unpaired electrons in this perturbative analysis. It can readily be seen that the only difference between the two diagrams arises from the determinant in the middle. The energy of the $|aabb|$ determinant intervening in four of the six clockwise pathways lies at $U + \Delta$, while the $|ccal|$ determinant, which appears four times in the anti-clockwise pathways, only has a relative energy of Δ . From this, we expect a larger contribution to the kinetic exchange of the anti-clockwise pathways, which would lead to a stronger antiferromagnetic coupling along the leg. This is opposite to what we observe comparing the two-center with the three-center cluster (see Table III). Hence, we conclude that the reduction of J_{leg} is caused by other mechanisms (e.g. spin polarization or any other process discussed in Ref. 68) which become very cumbersome to analyze with perturbation theory arguments.

2. Rung interactions

The results in Table II show that the interactions across the rung are very different in the spin ladders with Sr and the one with Ca. The bending of the Cu–O–Cu angle causes a

TABLE IV: SrCu_2O_3 Madelung potential (in eV) at atomic sites for idealized and refined structures. O_r and O_l refer to the oxygens located on the rung and leg, respectively.

Atom	Idealized	Refined
Cu	-24.38	-24.97
Sr	-19.67	-18.98
O_r	21.35	22.09
O_l	22.45	22.25
$\Delta_{Mad}(\text{O}_r\text{-Cu})$	45.73	47.06
$\Delta_{Mad}(\text{O}_l\text{-Cu})$	46.82	47.21

drastic decrease of the magnetic coupling along the rung in CaCu_2O_3 . Actually the decrease is such that this compound is better understood as containing quasi 1D spin 1/2 chains with weak interchain interactions, J_{rung} and J_{inter} . Another remarkable feature is the noticeable difference between the magnetic coupling in the idealized structure of SrCu_2O_3 and the refined one. In the latter structure, we calculate a value which is almost 15% smaller than in the idealized structure. At first sight this is rather surprising since geometrical parameters as the Cu-O-Cu bond angle and the Cu-O bond length hardly change the exchange path along the rung, whereas there are small changes on the leg, for which the magnetic coupling is constant. The explanation can be found in the Madelung potential at the atomic centers listed in Table IV. The potential is calculated assuming formal charges for all atoms, i.e. 2+ for Cu and Sr and 2- for O. In a simple ionic model, the difference in Madelung potential between the copper and oxygen sites Δ_{Mad} is a measure of the charge transfer energy. For smaller absolute difference, a lower oxygen to metal charge transfer energy is expected and hence a larger magnetic coupling. Table IV shows that this energy difference increases both for the leg and rung oxygen, but the change is much more pronounced for the rung oxygen, explaining the relatively large decrease of J_{rung} for the refined structure.

3. Other magnetic interactions

Although the Cu-Cu distance is smallest for the interladder interaction, its magnitude is much smaller than the interaction along the leg or rung of the spin ladders. The Cu-

O-Cu bond angle of approximately 90 degrees makes that two orthogonal O-2p orbitals are involved in the superexchange process, instead of only one for bonding angles around 180 degrees. This causes a much less effective superexchange and hence a smaller magnetic coupling. Moreover the short Cu-Cu distance increases the direct exchange between the copper ions, which explains the ferromagnetic character of the interladder interaction in all three spin ladders. The ratio between the interladder coupling and the coupling along the legs never exceeds the value of 0.2. It has been shown that below this limit, the interladder interaction does not significantly affect the values of the intraladder interactions when fitting to experimental data.⁴⁹

The only remaining magnetic interaction of significant magnitude is the diagonal coupling between Cu on different legs of the same ladder. Several studies have been concerned with the influence of this coupling on the phase diagram of the the spin 1/2 ladders.⁶⁹⁻⁷¹ LDA+*U* calculations indicate that this coupling in the spin ladders is ferromagnetic⁴⁹ in contrast to what is found, both experimentally and theoretically, in the closely related two-dimensional antiferromagnet La₂CuO₄, for which this interaction is antiferromagnetic with an amplitude of about -5 to -10 meV.^{59,60,72} Our *ab initio* values for J_{diag} indicate that this is also the case for the planar spin ladders, whereas it is very weak for CaCu₂O₃. We conclude that in the study of the phase diagram of spin 1/2 ladders, a realistic set of parameters should include a moderate antiferromagnetic diagonal coupling. The other couplings are of the order of a few meV and can probably be neglected.

B. Hopping parameters from doped clusters

The second group of calculations addresses the size of the parameters that control the mobility of holes doped into the lattice. The 2D parent compounds of the high T_c superconductors are commonly doped with holes by replacing some of the trivalent ions (e.g. La³⁺ or Y³⁺) by divalent ions as Sr²⁺. Alternatively, interstitial oxygen ions can be introduced to create holes in the copper-oxide planes. Actually, the spin ladder systems studied here are not commonly submitted to this type of doping. The most common experimental realizations of hole-doped ladder systems are found in the incommensurate Sr_{14-x}Ca_xCu₂₄O₄₁ compounds, for which superconductivity has been found for $x=13.6$.⁷³

It is well-known that the holes are not localized on the copper sites but have a more delo-

TABLE V: IDDCI effective hopping parameters (in meV) for SrCu_2O_3 , CaCu_2O_3 and $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$. The two values for t_{leg} and t'_{leg} in case of $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ correspond to the outer leg and inner leg (leg-2 in Fig. 1), respectively.

	SrCu_2O_3		CaCu_2O_3	$\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$
	Idealized	Refined		
t_{leg}	-653	-655	-599	-638 / -650
t_{rung}	-609	-561	-240	-658
t_{inter}	103.3	165	141	103
t'_{leg}		-51	-18	-18 / -76
t'_{rung}				-50

calized character and extend onto the nearest neighbor oxygens. This behavior is correctly reproduced in *ab initio* cluster calculation as demonstrated by Calzado, Sanz and Malrieu for holes in La_2CuO_4 .²⁵ In line with these results, we find a similar delocalization of the holes onto the oxygens for the spin ladders. Beside this qualitative validation of the cluster model to correctly describe doping in ionic copper oxide structures, it is also convenient to have a more quantitative test of the cluster model validity. In previous applications of this approach it was already shown that quantum chemical cluster calculations satisfactorily reproduce the generally accepted value of $t=500$ meV for La_2CuO_4 and related lamellar cuprates.^{23,25,46} Additional evidence has been given in a study of the spin chains Ca_2CuO_3 and Sr_2CuO_3 , where it was found that the LDA values of cluster and periodic calculations are very similar.⁴⁰ Moreover, it has been shown that t is relatively insensitive to the computational strategy applied; LDA, CASSCF, DDCI (and other schemes) give approximately the same result.^{40,74} This allows us to assess the validity of the cluster model by comparing our IDDCI estimate for t_{rung} in CaCu_2O_3 with the recently published estimate of the same parameter based on periodic LDA calculations.⁴¹

Table V lists the IDDCI hopping parameters for the three ladder systems. The largest hopping parameters are found along the (almost) linear Cu–O–Cu bonds, i.e. along the legs in all three ladder systems and along the rungs in the Sr ladders. The values are comparable to the hopping along similar Cu–O–Cu bonds found in the two-dimensional antiferromagnets La_2CuO_4 ²⁵ and related cuprates.⁴⁶ The buckling of the Cu_2O_3 planes in the Ca compound

reduces the hopping amplitude of the holes along the rung with a factor of about 2.5. The loss of the linearity in the Cu–O–Cu linkage reduces the overlap between the metal centered orbitals that accommodate the unpaired electron. The interladder hopping amplitudes are still smaller in line with the decreasing Cu–O–Cu angle.

Our IDDCI estimate of -240 meV for t_{rung} in CaCu_2O_3 is in remarkable good agreement with the periodic LDA value of ~ 250 meV recently reported by Kim *et al.*⁴¹ These authors also find important hopping parameters along the c -axis, i.e. between ladders in different planes. The fit of the LDA band structure results in a t_c of ~ 125 meV. DDCI cluster calculations reported in Ref. 42 give $t_c=134$ meV and confirm the importance of the hopping between different ladder planes. Nevertheless, the conclusion of Kim *et al.* that this relatively large hopping leads to important magnetic coupling along the c -axis was not confirmed in the DDCI study. The J -values for magnetic coupling along the c -axis are less than 1 meV.

C. Other electronic structure parameters

The valence Hamiltonian descriptions of magnetic coupling by Anderson⁷⁵, Hay, Thibault and Hoffmann⁷⁶, and Kahn and Briat⁷⁷ are based on the balance between the ferromagnetic contribution J_F of the direct exchange between the magnetic moments and the antiferromagnetic contribution J_{AF} due to kinetic exchange of the unpaired electrons.

$$J = J_F + J_{AF} = 2K - \frac{4t_0^2}{U}. \quad (3)$$

As shown in previous studies,^{54,55} the two effects can be accurately parametrized by projecting the IDDCI wave functions onto an effective Hamiltonian. Of the three effective Hamiltonians discussed in Ref. 55, we opt here for the Gram-Schmidt effective Hamiltonian, since this avoids the non-hermiticity of the Bloch Hamiltonian⁷⁸ and does not force to fix one of the parameters from the start as is the case for the intermediate effective Hamiltonian.⁷⁹

Defining a and b as orthogonal magnetic orbitals localized on the magnetic centers A and B respectively, t_0 is the matrix element between the neutral and ionic valence bond determinants:

$$t_0 = \frac{1}{4} \langle (a\bar{b} + b\bar{a}) | \hat{H} | (a\bar{a} + b\bar{b}) \rangle, \quad (4)$$

TABLE VI: IDDCI estimates of the direct exchange K (in meV), neutral-ionic hopping parameter t_0 (in meV) and on-site repulsion U (in eV) for SrCu_2O_3 , CaCu_2O_3 and $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$. The two values for $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ correspond to the inner and outer leg, respectively.

		SrCu_2O_3		CaCu_2O_3	$\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$
		Idealized	Refined		
K	leg	2.9	3.6	4.6	4.8 / 6.4
	rung	5.4	3.9	8.8	16.5
	inter	17.4	19.1	14.6	17.3
t_0	leg	-547	-556	-499	-550 / -545
	rung	-500	-462	-223	-561 / -530
	inter	0.7	59.2	36.2	1.8
U	leg	6.1	6.2	6.5	5.9 / 5.7
	rung	6.0	6.3	6.8	5.5 / 6.2
	inter	5.2	5.3	5.4	5.2

and U is defined as the difference of the energy expectation values of the ionic and neutral valence bond determinants:

$$U = \frac{1}{4}[\langle (a\bar{a} + b\bar{b}) | \hat{H} | (a\bar{a} + b\bar{b}) \rangle - \langle (a\bar{b} + b\bar{a}) | \hat{H} | (a\bar{b} + b\bar{a}) \rangle]. \quad (5)$$

The hopping integral t_0 should not be confused with the hopping amplitudes derived in Sec. IV B for the doped clusters. Results in Table VI show that the t_0 values for the neutral clusters are indeed different from the hopping parameters listed in Table V. In general smaller values are obtained for the neutral clusters and especially significant is the reduction by a factor of approximately two of the hopping parameter for the interladder interactions.

The largest K 's are obtained for the interladder interactions. In this case the two copper ions are least separated (< 3.0 Å) and hence have the largest direct exchange. The interatomic Cu distance along leg and rung is much larger (≈ 4.0 Å), which is reflected in a significantly smaller K . In between these two extremes, there is $K=8.8$ meV for the rung in CaCu_2O_3 . The two copper ions on the same rung are separated by only 3.3 Å because of the buckling of the ladder planes.

TABLE VII: Estimates of the magnetic coupling parameter with the perturbative superexchange relation. The perturbative estimate J_{pert} is decomposed in its ferromagnetic and antiferromagnetic (J_F and J_{AF}) components. Variational IDDCI estimates are added for comparison. All values in meV

		J_F	J_{AF}	J_{pert}	J_{var}
SrCu ₂ O ₃ (Idealized)	leg	5.88	-197	-191	-186
	rung	10.7	-164	-154	-150
	inter	34.9	-0.0	34.9	34.9
SrCu ₂ O ₃ (Refined)	leg	7.16	-199	-192	-186
	rung	7.86	-135	-127	-125
	inter	38.2	-2.7	35.5	35.5
CaCu ₂ O ₃	leg	9.2	-152	-143	-139
	rung	17.5	-29.0	-11.5	-11.5
	inter	29.2	-1.0	28.2	28.2
Sr ₂ Cu ₃ O ₅	leg	9.5	-206	-197	-190
	leg-2	12.9	-206	-193	-186
	rung	33.0	-203	-170	-165
	inter	34.5	-0.0	34.5	34.5

The three-legged compound Sr₂Cu₃O₅ gives rise to slightly different electronic structure parameters along inner and outer leg. Because the copper ions on the rung are not identical, the ionic determinants $|a\bar{a}\rangle$ and $|b\bar{b}\rangle$ are no longer degenerate in this case. Therefore, Table VI also lists two values for t_0 and U for the rung in Sr₂Cu₃O₅.

With the *ab initio* values of the parameters in Eq. 3 at hand, it can be tested to what extent this perturbative expression leads to consistent estimates of the magnetic coupling. It has been suggested recently that the reduction of the magnetic coupling parameter to its kinetic exchange part only (the second term in Eq. 3) leads to poor estimates of J when the t parameter is extracted from the doped cluster.⁴²

However, Table VII shows that the complete equation gives excellent result when the hopping parameter from the undoped clusters is used. In all cases the IDDCI magnetic coupling (J_{var}) is reproduced within a few meV with the perturbative expression. For the

linear Cu–O–Cu magnetic interactions paths, the kinetic exchange is the leading term and only a small (but not completely negligible) contribution is observed of the direct exchange. For the interladder interactions, the magnetic coupling is dominated by the direct exchange, the kinetic exchange is almost reduced to zero. On the other hand, the rung interaction in CaCu_2O_3 is a balance between two comparable contributions. The kinetic exchange is not as dominant as in the rung and leg interactions in the other ladder compounds because of the large deviation from linearity of the Cu–O–Cu linkage, although this contribution is not as small as in the interladder interaction since the angle is still far away from 90 degrees.

D. Four-spin cyclic exchange

Rectangular four center Cu_4O_{12} clusters have been used to determine the cyclic exchange terms in these systems. For SrCu_2O_3 , we use the idealized crystal structure. As mentioned above, the evaluation of these effective parameters requires the combination of the energy eigenvalues and the wave functions of the six states implicated, by means of the Effective Hamiltonian Theory. These states arise from the combination of the six $S_z=0$ determinants resulting from the distribution of four spins on four centers. All the information required can be obtained from truncated CI calculations (extended-CAS + single excitations). Details regarding this strategy can be found in Refs. 59 and 60. Besides the four-body cyclic terms, these calculations supply estimates of the third neighbor interactions J_{diag} (cf. Table II), and provide us additional information about the dependency of the second neighbor magnetic coupling constants on the cluster size.

Three different four-body terms can be distinguished, as shown in Figure 8: a circular movement of the four spins in the plaquette (J_{ring1} , upper part of Fig. 8), a simultaneous exchange along the legs (J_{ring2} , middle part of Fig. 8) and a simultaneous exchange across the rungs (J_{ring3} , lower part of Fig. 8). Following perturbation theory-based arguments it is possible to derive the following relations between the four-spin exchange terms and the

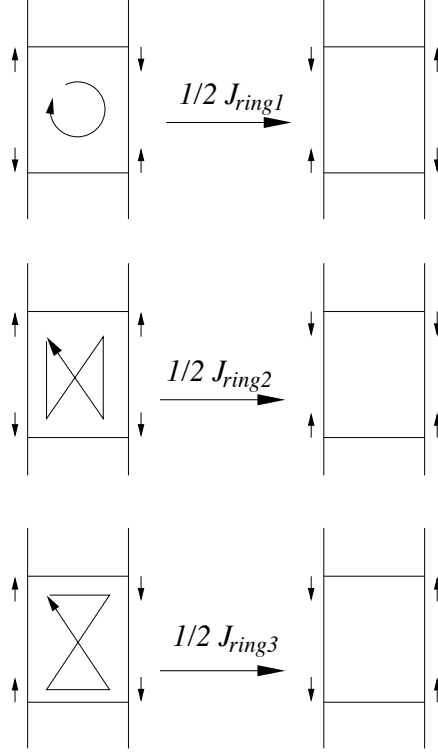


FIG. 8: The three four-body terms: (upper) Circular movement of the electrons, J_{ring1} , (middle) Simultaneous exchange along the legs, J_{ring2} , and (lower) Simultaneous exchange across the rungs, J_{ring3} .

two-body interactions (J_{leg} , J_{rung} and J_{diag}).^{80,81}

$$J_{ring1} = 80 \frac{t_{leg}^2 t_{rung}^2}{U^3} \simeq \frac{5 J_{leg} J_{rung}}{U}, \quad (6a)$$

$$J_{ring2} = 80 \frac{t_{leg}^2 t_{diag}^2}{U^3} \simeq \frac{5 J_{leg} J_{diag}}{U}, \quad (6b)$$

$$J_{ring3} = 80 \frac{t_{rung}^2 t_{diag}^2}{U^3} \simeq \frac{5 J_{rung} J_{diag}}{U}, \quad (6c)$$

TABLE VIII: Four-spin cyclic terms (in meV) for SrCu_2O_3 , CaCu_2O_3 , and $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$.

	SrCu_2O_3	CaCu_2O_3	$\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$
J_{ring1}	34	4	39
J_{ring2}	4.1	1.3	4.1
J_{ring3}	2.7	$\sim 10^{-2}$	3.3
J_{ring1}/J_{rung}	0.23	0.35	0.22
$5 \frac{J_{leg} J_{rung}}{U}$	23.0	1.2	28.2
$5 \frac{J_{leg}^{AF} J_{rung}^{AF}}{U}$	26.7	3.3	35.9
J_{ring2}/J_{ring1}	0.120	0.325	0.105
J_{diag}/J_{rung}	0.087	0.035	0.080
J_{ring3}/J_{ring1}	0.079	0.002	0.085
J_{diag}/J_{leg}	0.070	0.003	0.074

$$\frac{J_{ring2}}{J_{ring1}} = \frac{J_{diag}}{J_{rung}}, \quad (7a)$$

$$\frac{J_{ring3}}{J_{ring1}} = \frac{J_{diag}}{J_{leg}}, \quad (7b)$$

where the direct exchange contributions to the two-body interactions have been neglected.

Table VIII reports the variationally determined J_{ring} values as well as the perturbative estimates, i.e. the outcomes of Eq. 6 using the IDDCI values listed in Table VI and VII. In SrCu_2O_3 and $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$, the J_{ring1} term is around 35 meV, larger than for the two-dimensional (2D) La_2CuO_4 cuprate (14 meV).^{59,60} The folding of the Cu-O-Cu rung angle in CaCu_2O_3 system affects the four-spin cyclic term, which adopts here a value of only 4 meV, significantly smaller than in the rest of the systems here considered. The parameters J_{ring2} and J_{ring3} are small in all cases, especially for CaCu_2O_3 due to the distortion introduced by the buckling of the lattice. The J_{ring1}/J_{rung} ratio is around 0.3, in rather good agreement with the value proposed by Matsuda *et al.*⁸ for the two legged ladder $\text{La}_6\text{Ca}_8\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ and the value suggested by Brehmer *et al.*⁷ from their perturbative analysis.

Table VIII shows that the ratios J_{ring2}/J_{ring1} and J_{ring3}/J_{ring1} compare rather well with the ratios J_{diag}/J_{rung} and J_{diag}/J_{leg} , as predicted by Eq. 7. This indicates that Eqs 6 and 7

are useful expressions to analyze the enhancement of the four-body terms in the strontium spin ladders with respect to two-dimensional cuprates. The increase of J_{ring1} coincides with an increase of the second neighbor coupling constants (J_{rung} and J_{leg} in Table VII to be compared with $J=-130$ meV in La_2CuO_4 ²³⁻²⁷) and a decrease of the on-site Coulomb repulsion U (values in Table VI with respect to $U=7.4$ eV in La_2CuO_4 ⁵⁵).

The decrease of the on-site Coulomb repulsion U by approximately 1 eV contradicts the usual assumption that this parameter is material independent (see for instance, Ref. 82). The smaller U in the spin ladders is probably due to the polarization effects in the solid, which will be different depending on the specific structure of the system.

The increase of J should be interpreted as a subtle interplay between changes in U , the hopping integral t_{pd} and the charge transfer energy Δ as shows the fourth-order perturbation theory expression of the AF contribution to J (cf. Fig. 5):

$$J_{AF} \propto -\frac{t_{pd}^4}{\Delta^2 U}. \quad (8)$$

t_{pd} corresponds to the hopping between the bridging O-2p and the Cu-3d orbitals, and Δ is the energy associated to the transfer of an electron from the ligand to a Cu 3d orbital. The ferromagnetic contribution to J can be assumed to be almost constant in the ladders and the 2D cuprates given that the variation in the Cu-Cu distance, the determining factor in the size of the direct exchange, is not large enough to cause significant changes in this parameter.

The hopping integral t_{pd} decreases exponentially with the Cu-O distance.⁸³⁻⁸⁵ Since mean Cu-O distances are slightly larger in ladder than in 2D cuprates, it can be expected that $t_{pd}^{ladder} \leq t_{pd}^{2D}$. There is, however, an additional factor controlling the hopping integral, namely the difference in Madelung potential at Cu and O sites Δ_{Mad} . When this difference increases, also the energy difference between the O 2p and Cu 3d orbitals is enhanced. This produces a less efficient 2p-3d overlap, and consequently, a reduction of the t value.⁸⁶ Table IX shows that Δ_{Mad} is larger for La_2CuO_4 than for the rest of systems. As a result of these two opposite effects, t values are only slightly affected by the material as shown in Table VI.

The charge transfer energy Δ is also strongly affected by the difference in Madelung potential at Cu and O sites:

$$\Delta = \Delta_{Mad} - E_I(Cu) - E_A(O) - E_{pol}, \quad (9)$$

TABLE IX: Madelung potential (in eV) at atomic sites for the 2D AFM La_2CuO_4 ; the spin ladders SrCu_2O_3 , CaCu_2O_3 , and $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$; and the 1D spin chain Sr_2CuO_3 . O_r and O_l refer to the oxygens located on the rung and leg, respectively. Δ_{Mad} corresponds to the difference in Madelung potential at O and Cu sites. (a) inner leg, (b) outer leg.

Atom	La_2CuO_4	SrCu_2O_3	CaCu_2O_3	$\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$	Sr_2CuO_3
Cu	-28.62	-24.38	-24.18	-24.73 ^a , -24.27 ^b	-24.17
O_r	20.98	21.35	23.22	21.32	–
O_l	20.98	22.45	22.82	21.18 ^a , 22.45 ^b	20.08
cation	-27.95	-19.67	-21.44	-19.71	19.74
$\Delta_{Mad}(\text{O}_r\text{-Cu})$	49.6	45.73	47.40	46.05 ^a , 45.59 ^b	–
$\Delta_{Mad}(\text{O}_l\text{-Cu})$	49.6	46.82	47.00	45.91 ^a , 46.72 ^b	44.25

where $E_I(\text{Cu})$ represents the atomic ionization energy of the Cu atom, $E_A(\text{O})$ is the second electron affinity of oxygen, and E_{pol} is the screening energy due to the polarizability of the oxygen anions.⁸⁷ Neglecting the differences in the oxygen polarizability in the different environments, it is possible to correlate directly the charge transfer energy with the difference in Madelung potential; a large Δ_{Mad} gives a large Δ , which in turn leads to smaller J_{AF} . La_2CuO_4 presents the largest difference in the Madelung potential at Cu and O sites, and indeed the smallest J value. In summary, the increase of U and Δ_{Mad} and the stable value of t_{pd} are in agreement with the larger two-body interactions and the four-body terms in the strontium ladders with respect to the 2D cuprates.

In line with this rather simple analysis of the increase of J in the spin ladders with respect to the 2D cuprates, we can also explain why this parameter is still larger in the 1D spin chain compound Sr_2CuO_3 , $J \sim 245$ meV.^{40,88,89} For this compound, Δ_{Mad} is still smaller than in the ladder cuprates (see last column of Table IX) and U is also slightly smaller (5.8 eV). This results in a smaller denominator in Eq. 8, and hence a larger J can be expected.

V. SUMMARY AND CONCLUDING REMARKS

The particular crystal structure of the spin ladders compounds gives rise to a large number of different interactions between the Cu^{2+} centers in the lattice. *Ab initio* calculations

by means of the IDDCI scheme on properly embedded cluster models are applied to extract information about these interactions. For the magnetic coupling, the second-neighbor interactions are dominant, but first-neighbor and third-neighbor interactions are non-negligible. The interactions along linear Cu–O–Cu paths are slightly larger than in the 2D cuprate La_2CuO_4 whereas the buckling of the ladder planes in the calcium ladder strongly reduces the interaction along the rungs. Hence, this compound is better understood as a quasi-1D spin chain, although the interchain interactions (J_{rung} and J_{inter}) are not so small as in Sr_2CuO_3 or Li_2CuO_2 , two compounds with significantly lower Néel temperature (5.4 K and 9.4 K)^{90,91} than the ~ 25 K for CaCu_2O_3 .⁵⁰ The same conclusions hold for relative sizes of the hopping parameters calculated from the doped clusters.

The effective parameters that define the valence Hamiltonian for magnetic coupling (U , t_0 , and K) are extracted from the IDDCI calculations using the effective Hamiltonian theory. Especially interesting is the observation that the t 's derived from the undoped clusters deviate substantially for the corresponding parameters obtained from the doped clusters. Furthermore, we observe that the direct exchange, although small, is not negligible. This has important consequences in the applicability of the superexchange relation $J = 2K - 4t^2/U$. Often, the direct exchange is not considered and t is taken as the parameter that measures the mobility of the holes, i.e. the value of the doped clusters. This simplification leads to unreliable estimates of J , whereas the correct usage of the formula gives perturbative estimates in perfect agreement with the IDDCI J -values.

The four-body interactions in the strontium ladders is found to be larger than the ones in the copper oxide planes in La_2CuO_4 . An analysis based on perturbation theory arguments shows that this is inherent to the more antiferromagnetic interactions along leg and rung in the spin ladders. This increase of the magnetic coupling is related to the differences in the Madelung potential between the 2D cuprates and the spin ladders. The increase of the Madelung potential (i.e. less negative value) on the copper sites explains the smaller U in the spin ladders and the decrease in the difference between the Madelung potential on copper and oxygen sites lowers the ligand to metal charge transfer energy. Both effects are in line with a more antiferromagnetic interaction.

Acknowledgments

The authors have had the privilege to collaborate with Jean-Paul Malrieu in various occasions and to share his inexhaustible enthusiasm, creativity and perception of science, always oriented towards the understanding of physics. We want to express our profound gratitude for this. Financial support has been provided by the Spanish Ministry of Science and Technology under Project No. BQU2002-04029-C02-02, and the DURSI of the Generalitat de Catalunya (grant SGR01-00315).

* Electronic address: `coen@correu.urv.es`

- ¹ F. C. Zhang and T. M. Rice, Phys. Rev. B **37**, 3759 (1988).
- ² M. S. Hybertsen, E. B. Stechel, M. Schluter, and D. R. Jennison, Phys. Rev. B **41**, 11068 (1990).
- ³ J. H. Jefferson, H. Eskes, and L. F. Feiner, Phys. Rev. B **45**, 7959 (1992).
- ⁴ A. Nazarenko, K. J. E. Vos, S. Haas, E. Dagotto, and R. J. Gooding, Phys. Rev. B **51**, 8676 (1995).
- ⁵ J. Eroles, C. D. Batista, S. B. Bacci, and E. R. Gagliano, Phys. Rev. B **59**, 1468 (1999).
- ⁶ J. Lorenzana, J. Eroles, and S. Sorella, Phys. Rev. Lett. **83**, 5122 (1999).
- ⁷ S. Brehmer, H.-J. Mikeska, M. Müller, N. Nagaosa, and S. Uchida, Phys. Rev. B **60**, 329 (1999).
- ⁸ M. Matsuda, K. Katsumata, R. S. Eccleston, S. Brehmer, and H.-J. Mikeska, Phys. Rev. B **62**, 8903 (2000).
- ⁹ A. Gößling, U. Kuhlmann, C. Thomsen, A. Löffert, C. Gross, and W. Assmus, Phys. Rev. B **67**, 052403 (2003).
- ¹⁰ D. C. Johnston, Phys. Rev. B **54**, 13009 (1996).
- ¹¹ R. S. Eccleston, M. Uehara, J. Akimitsu, H. Eisaki, N. Motoyama, and S. Uchida, Phys. Rev. Lett. **81**, 1702 (1998).
- ¹² T. Sakai, Phys. Rev. B **63**, 140509 (2001).
- ¹³ Y. Himeda, T. Kato, and M. Ogata, Phys. Rev. Lett. **88**, 117001 (2002).
- ¹⁴ V. I. Anisimov, M. A. Korotin, I. A. Nekrasov, and Z. V. Pchelkina, Phys. Rev. B **66**, 100502 (2002).
- ¹⁵ J. M. Tipper and K. J. E. Vos, Phys. Rev. B **67**, 144511 (2003).

- ¹⁶ G. Y. Guo and W. M. Temmermann, J. Phys. C **21**, L803 (1988).
- ¹⁷ W. E. Pickett, Rev. Mod. Phys. **61**, 433 (1989).
- ¹⁸ L. F. Matheiss, Phys. Rev. B **49**, 14050 (1994).
- ¹⁹ H. Rosner, H. Eschrig, R. Hayn, S.-L. Drechsler, and J. Málek, Phys. Rev. B **56**, 3402 (1997).
- ²⁰ R. L. Martin and F. Illas, Phys. Rev. Lett. **79**, 1539 (1997).
- ²¹ F. Illas and R. L. Martin, J. Phys. Chem. **108**, 2519 (1998).
- ²² A. B. van Oosten, R. Broer, and W. C. Nieuwpoort, Chem. Phys. Lett. **257**, 207 (1996).
- ²³ C. J. Calzado, J. F. Sanz, J.-P. Malrieu, and F. Illas, Chem. Phys. Lett. **307**, 102 (1999).
- ²⁴ I. de P. R. Moreira, F. Illas, C. J. Calzado, J. F. Sanz, J.-P. Malrieu, N. Ben Amor, and D. Maynau, Phys. Rev. B **59**, 6593 (1999).
- ²⁵ C. J. Calzado, J. F. Sanz, and J.-P. Malrieu, J. Chem. Phys. **112**, 5158 (2000).
- ²⁶ G. Aepli, S. M. Hayden, H. A. Mook, Z. Fisk, S.-W. Cheong, D. Rytz, J. P. Remeika, G. P. Espinosa, and A. S. Cooper, Phys. Rev. Lett. **62**, 2052 (1989).
- ²⁷ P. E. Sulewski, P. A. Fleury, K. B. Lyons, C.-W. Cheong, and Z. Fisk, Phys. Rev. B **41**, 225 (1990).
- ²⁸ V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Anderson, Phys. Rev. B **44**, 943 (1991).
- ²⁹ M. T. Czyzyk and G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B **49**, 14211 (1994).
- ³⁰ I. de P. R. Moreira, F. Illas, and R. L. Martin, Phys. Rev. B **65**, 155102 (2002).
- ³¹ J. Cabrero, C. J. Calzado, D. Maynau, R. Caballol, and J.-P. Malrieu, J. Phys. Chem. A **106**, 8146 (2002).
- ³² Z. Yang, Z. Huang, L. Ye, and X. Xie, Phys. Rev. B **60**, 15674 (1999).
- ³³ E. Dagotto and T. M. Rice, Science **271**, 618 (1996).
- ³⁴ T. M. Rice, Z. Phys. B **103**, 165 (1997).
- ³⁵ S. Maekawa, Science **273**, 1515 (1996).
- ³⁶ E. Dagotto, J. Riera, and D. J. Scalapino, Phys. Rev. B **45**, 5744 (1992).
- ³⁷ S. R. White, R. M. Noack, and D. J. Scalapino, Phys. Rev. Lett. **73**, 886 (1994).
- ³⁸ M. Azuma, Z. Hiroi, M. Takano, K. Ishida, and Y. Kitaoka, Phys. Rev. Lett. **73**, 3463 (1994).
- ³⁹ C. de Graaf, I. de P. R. Moreira, F. Illas, and R. L. Martin, Phys. Rev. B **60**, 3457 (1999).
- ⁴⁰ C. de Graaf and F. Illas, Phys. Rev. B **63**, 014404 (2001).
- ⁴¹ T. K. Kim, H. Rosner, S.-L. Drechsler, Z. Hu, C. Sekar, G. Krabbes, J. Málek, M. Knupfer, J. Fink, and H. Eschrig, Phys. Rev. B **67**, 024516 (2003).

- ⁴² E. Bordas, C. de Graaf, R. Caballol, and C. J. Calzado, submitted to Phys. Rev. B (2004).
- ⁴³ J. M. Ricart, R. Dovesi, C. Roetti, and V. R. Saunders, Phys. Rev. B **52**, 2381 (1995).
- ⁴⁴ I. de P. R. Moreira and F. Illas, Phys. Rev. B **55**, 4129 (1997).
- ⁴⁵ Y.-S. Su, T. A. Kaplan, S. D. Mahanti, and J. F. Harrison, Phys. Rev. B **59**, 10521 (1999).
- ⁴⁶ D. Muñoz, I. de P. R. Moreira, and F. Illas, Phys. Rev. B **65**, 224521 (2002).
- ⁴⁷ N. W. Winter, R. M. Pitzer, and D. K. Temple, J. Chem. Phys. **86**, 3549 (1987).
- ⁴⁸ Z. Hiroi, M. Azuma, M. Takano, and Y. Bando, J. Sol. St. Chem. **95**, 230 (1991).
- ⁴⁹ D. C. Johnston, M. Troyer, S. Miyahara, D. Lidsky, K. Ueda, M. Azuma, Z. Hiroi, M. Takano, M. Isobe, Y. Ueda, et al., unpublished, Cond-Mat/0001147 (2000).
- ⁵⁰ V. Kiryukhin, Y. J. Kim, K. J. Thomas, F. C. Chou, R. W. Erwin, Q. Huang, M. A. Kastner, and R. J. Birgeneau, Phys. Rev. B **63**, 5122 (2001).
- ⁵¹ J. Miralles, J. P. Daudey, and R. Caballol, Chem. Phys. Lett. **198**, 555 (1992).
- ⁵² J. Miralles, O. Castell, R. Caballol, and J.-P. Malrieu, Chem. Phys. **172**, 33 (1993).
- ⁵³ C. de Graaf, C. Sousa, I. de P. R. Moreira, and F. Illas, J. Phys. Chem. A **105**, 11371 (2001).
- ⁵⁴ J. Cabrero, C. de Graaf, E. Bordas, R. Caballol, and J.-P. Malrieu, Chem. Eur. J. **9**, 2307 (2003).
- ⁵⁵ C. J. Calzado, J. Cabrero, J.-P. Malrieu, and R. Caballol, J. Chem. Phys. **116**, 3985 (2002).
- ⁵⁶ N. Guihery and J. P. Malrieu, J. Chem. Phys. **119**, 8956 (2003).
- ⁵⁷ C. de Graaf, L. Hozoi, and R. Broer, J. Chem. Phys. **120**, 961 (2004).
- ⁵⁸ V. M. García, O. Castell, R. Caballol, and J.-P. Malrieu, Chem. Phys. Lett. **238**, 222 (1995).
- ⁵⁹ C. J. Calzado and J.-P. Malrieu, Eur. Phys. J. B **21**, 375 (2001).
- ⁶⁰ C. J. Calzado and J.-P. Malrieu, Phys. Rev. B **63**, 214520 (2001).
- ⁶¹ A. Gellé, M. L. Munzarová, M. B. Lepetit, and F. Illas, Phys. Rev. B **68**, 125103 (2003).
- ⁶² P.-O. Widmark, P.-Å. Malmqvist, and B. O. Roos, Theor. Chim. Acta **77**, 291 (1990).
- ⁶³ R. Pou-Américo, M. Merchán, I. Nebot-Gil, P.-O. Widmark, and B. O. Roos, Theor. Chim. Acta **92**, 149 (1995).
- ⁶⁴ K. Andersson, M. Barysz, A. Bernhardsson, M. R. A. Blomberg, D. L. Cooper, T. Fleig, M. P. Fülscher, C. de Graaf, B. A. Hess, G. Karlström, et al., MOLCAS *version 5.4*, Department of Theoretical Chemistry, University of Lund (2002).
- ⁶⁵ D. Maynau and N. Ben Amor, CASDI *suite of programs*, Department of Quantum Physics, University Paul Sabatier, Toulouse (1997).

- ⁶⁶ C. de Graaf, I. de P. R. Moreira, F. Illas, O. Iglesias, and A. Labarta, Phys. Rev. B **66**, 014448 (2002).
- ⁶⁷ F. Illas, I. de P. R. Moreira, C. de Graaf, O. Castell, and J. Casanovas, Phys. Rev. B **56**, 5069 (1997).
- ⁶⁸ C. J. Calzado, J. Cabrero, J.-P. Malrieu, and R. Caballol, J. Chem. Phys. **116**, 2728 (2002).
- ⁶⁹ P. Azaria, P. Lecheminant, and A. A. Nersesyan, Phys. Rev. B **58**, 8881 (1998).
- ⁷⁰ Z. Weihong, V. Kotov, and J. Oitmaa, Phys. Rev. B **57**, 11439 (1998).
- ⁷¹ N. Zhu, X. Wang, and C. Chen, Phys. Rev. B **63**, 012401 (2001).
- ⁷² S. M. Hayden, G. Aeppli, R. Osborn, A. D. Taylor, T. G. Perring, S.-W. Cheong, and Z. Fisk, Phys. Rev. Lett. **67**, 3622 (1991).
- ⁷³ M. Uehara, T. Nagata, J. Akimitsu, H. Takahashi, N. Mori, and K. Kinoshita, J. Phys. Soc. Jpn **65**, 2764 (1996).
- ⁷⁴ C. J. Calzado and J.-P. Malrieu, Chem. Phys. Lett. **317**, 404 (2000).
- ⁷⁵ P. W. Anderson, Phys. Rev. **115**, 2 (1959).
- ⁷⁶ P. J. Hay, J. C. Thibeault, and R. J. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. **97**, 4884 (1975).
- ⁷⁷ O. Kahn and B. J. Briat, J. Chem. Soc., Faraday Trans. **72**, 268 (1976).
- ⁷⁸ C. Bloch, Nucl. Phys. **6**, 329 (1958).
- ⁷⁹ J.-P. Malrieu, P. Durand, and J.-P. Daudey, J. Phys. A **18**, 809 (1985).
- ⁸⁰ C. J. Calzado, C. de Graaf, E. Bordas, R. Caballol, and J.-P. Malrieu, Phys. Rev. B **67**, 132409 (2003).
- ⁸¹ C. J. Calzado and J.-P. Malrieu, Phys. Rev. B **69**, 094435 (2004).
- ⁸² Y. Mizuno, T. Tohyama, and S. Maekawa, Phys. Rev. B **58**, 14713 (1998).
- ⁸³ G. L. Closs and J. R. Miller, Science **240**, 440 (1988).
- ⁸⁴ M. D. Newton, Chem. Rev. **91**, 767 (1991).
- ⁸⁵ K. D. Jordan and M. N. Paddon-Row, Chem. Rev. **92**, 395 (1992).
- ⁸⁶ M. Wolfsberg and L. Helmholz, J. Chem. Phys. **20**, 395 (1952).
- ⁸⁷ J. Zaanen and G. A. Sawatzky, J. Solid State Chem. **88**, 8 (1990).
- ⁸⁸ M. Takigawa, N. Motoyama, H. Eisaki, and S. Uchida, Phys. Rev. Lett. **76**, 4612 (1996).
- ⁸⁹ J. Lorenzana and R. Eder, Phys. Rev. B **55**, 3358 (1997).
- ⁹⁰ F. Sapiña, J. Rodríguez-Carvajal, M. J. Sanchis, R. Ibáñez, A. Beltrán, and D. Beltrán, Solid State Commun. **74**, 779 (1990).

⁹¹ T. Ami, M. K. Crawford, R. L. Harlow, Z. R. Wang, D. C. Johnston, Q. Huang, and R. W. Erwin, Phys. Rev. B **51**, 5994 (1995).

Four-spin cyclic exchange in spin ladder cuprates

 Carmen J. Calzado,¹ Coen de Graaf,² Esther Bordas,² Rosa Caballol,² and Jean-Paul Malrieu³
¹Departamento de Química Física, Universidad de Sevilla, 41012 Sevilla, Spain

²Departament de Química Física i Inorgànica, Universitat Rovira i Virgili, 43005 Tarragona, Spain

³Laboratoire de Physique Quantique, IRSAMC, Université Paul Sabatier, 31062 Toulouse-Cedex, France

(Received 8 January 2003; published 28 April 2003)

The four-spin cyclic exchange term J_{ring} of three spin-ladder cuprates (SrCu_2O_3 , $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$, and CaCu_2O_3) has been calculated from *ab initio* quantum chemistry calculations. For the first two compounds, a non-negligible cyclic exchange is found, approximately 20% of the magnetic coupling across the rungs, $J_\perp$, and always larger than the value obtained for two-dimensional La_2CuO_4 system. In the case of CaCu_2O_3 , the J_{ring} value is quite small, due to the folding of the Cu-O-Cu rung angle, but the $J_{ring}/J_\perp$ ratio is also 0.2 as in the two other systems.

DOI: 10.1103/PhysRevB.67.132409

PACS number(s): 75.30.Et, 71.27.+a, 71.70.Gm, 75.50.Ee

Spin-ladder cuprates constitute an active research field in the last decade.^{1,2} They can be viewed as intermediates between the one-dimensional (1D) antiferromagnets and the still controversial two-dimensional (2D) square lattices. Ladders composed of Cu and O are specially interesting due to their proximity to high- T_c cuprates. Their magnetic properties depend on the number of legs. Even-legged ladders show a spin gap excitation, whereas odd-legged ladders are gapless and behave as a 1D spin chain.^{1,2} They also present different properties regarding hole doping. It has been suggested that even-legged spin ladders become superconductors upon hole doping, which has been confirmed experimentally³ in the two-legged ladder $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_{41}$ under high pressure.

The magnetic properties of these compounds are controlled by the effective magnetic coupling constant J , related with the amplitude of the interactions between the spin moments of the Cu^{+2} ions. Different J constants can be defined, as shown in Fig. 1. The two most important are the coupling along the legs, $J_\parallel$, and across the rungs, $J_\perp$. The ratio $J_\perp/J_\parallel$ is controversial since the interpretation of different experimental data has led to estimates ranging from spatially isotropic, $J_\perp/J_\parallel=1$, to strongly anisotropic couplings, $J_\perp/J_\parallel=0.5$. The strong spatial anisotropy $J_\perp/J_\parallel=0.5$ is in contradiction with geometrical considerations. Since the Cu-O-Cu bonds are quite similar, the exchange pathways are expected to be equivalent, and so, $J_\parallel \sim J_\perp$. The theoretical calculations of Mizuno, Tohyama, and Maekawa⁴ and de Graaf *et al.*⁵ are in agreement with these considerations.

It should be noted that most of the available $J_\perp$ and $J_\parallel$ values have been obtained by fitting the experimental data onto a model Heisenberg Hamiltonian, containing just two-body operators. As in the case of the 2D cuprates,^{6–10} some authors have recently suggested the necessity of introducing additional interactions in the model Heisenberg Hamiltonian to study the properties of the spin ladders. The most important are the diagonal coupling (second-neighbor interactions), the interladder exchange and, especially, the four-spin cyclic exchange (4SCE). In this context, de Graaf *et al.*⁵ have proposed that the omission of the interladder coupling in the analysis of experimental data for SrCu_2O_3 may be the reason that a ratio $J_\perp/J_\parallel \sim 0.5$ was obtained instead of $J_\perp/J_\parallel \sim 1$. However, the quantum Monte Carlo (QMC) simu-

lations of the temperature dependence of the magnetic susceptibility of Johnston *et al.*¹¹ do not confirm this hypothesis. The inclusion of a ferromagnetic interladder coupling, ($J_{inter}/J_\parallel = -0.1$), in their QMC simulations does not change the fitted $J_\perp/J_\parallel \sim 0.5$ ratio obtained for SrCu_2O_3 .

Recently, Brehmer *et al.*¹² have analyzed the role of the 4SCE on the determination of coupling constants from ladder spectra. The 4SCE is a fourth-order term in the Hubbard model, involving the circulation of the electrons around the plaquette and scales as $80t^4/U^3$, t being the hopping integral and U the on-site Coulomb repulsion.^{13,14} The extended Heisenberg Hamiltonian containing the diagonal interactions and the 4SCE terms has the following form:

$$H = \sum_{\langle ij \rangle}^{legs} J_\parallel \left(S_i S_j - \frac{1}{4} \right) + \sum_{\langle ij \rangle}^{rungs} J_\perp \left(S_i S_j - \frac{1}{4} \right) + \sum_{\langle ijk \rangle}^{NNN} J_{diag} \left(S_i S_j - \frac{1}{4} \right) + \sum_{\langle ijkl \rangle} J_{ring}^{ijkl} \left[(S_i S_j)(S_k S_l) + (S_i S_l)(S_j S_k) - (S_i S_k)(S_j S_l) - \frac{1}{16} \right], \quad (1)$$

where the higher multiplet energy is set to zero, $J_\parallel$ and $J_\perp$ correspond to nearest-neighbor (NN) interactions, J_{diag} to the next nearest-neighbor (NNN) coupling, and J_{ring}^{ijkl} to the 4SCE terms; and the superscript refers to the type of cyclic interaction. Actually the introduction of J_{diag} (especially, if it is antiferromagnetic) implies that the NNN hopping t_{diag} is not negligible, and the circulation of the four electrons may involve the diagonal hopping. The physical content and origin of the three types of J_{ring} is schematized in Fig. 2.

It has been argued that a finite value of the ring exchange is necessary to reproduce the structure of the magnetic Raman spectrum for 2D insulating cuprates.^{7,9,10} In spin-ladder cuprates, Brehmer *et al.*¹² have concluded that the cyclic exchange has a large influence on the spin gap and, consequently, on the exchange constant values $J_\parallel$ and $J_\perp$. A small amount of J_{ring} ($J_{ring} \approx 0.28J_\perp$) is consistent with $J_\parallel \approx J_\perp$ as expected from the geometrical structure. A similar result has been obtained by Matsuda *et al.*¹⁵ for the two-legged ladder $\text{La}_6\text{Ca}_8\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$. A reasonable fit to the experimental data is

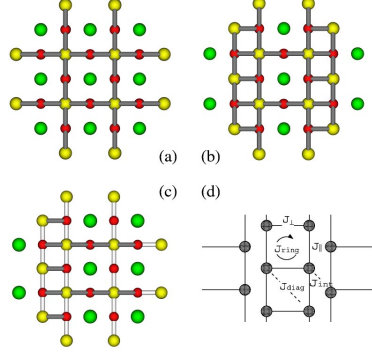


FIG. 1. Cu_4O_{12} plaquettes and first-neighbor TIP's environment models for (a) La_2CuO_4 , (b) SrCu_2O_3 and CaCu_2O_3 , and (c) $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ compounds. Gray, small black, and big dark circles correspond, respectively, to Cu, O, and counterions atoms (Sr^{+2} , Ca^{+2} , or La^{+3}). The different types of exchange interactions in the spin ladders are shown in (d).

obtained when a finite cyclic exchange (30% of $J_\perp$) is included in the Hamiltonian, with $J_\parallel = J_\perp = -110$ meV. In the absence of this 4SCE term, a fit of comparable quality is obtained with $J_\perp = -53$ meV and $J_\parallel = -106$ meV. So, it seems that the neglect of the 4SCE term could lead to the strong anisotropy found for spin-ladder cuprates.

It is the aim of this report to simultaneously determine all the effective interactions, appearing in Eq. (1), with special attention to the 4SCE term, by means of *ab initio* quantum chemical embedded cluster calculations. We report the amplitude of these operators for three spin-ladder compounds: SrCu_2O_3 , CaCu_2O_3 , and $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$; and compare the results with the values obtained for the 2D La_2CuO_4 system. A detailed analysis of the eigenvalues and wave functions of these systems enables us to determine the exchange interactions in a Cu_4O_{12} plaquette: the NN interactions, $J_\perp$ and $J_\parallel$, the NNN interaction J_{diag} , and the 4SCE term, J_{ring} . This approach only depends on the quality of the approximation

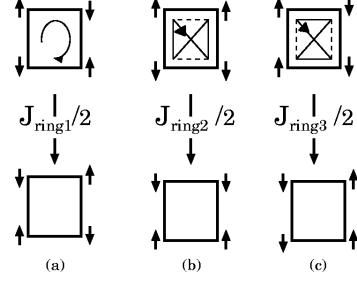


FIG. 2. Four-spin cyclic exchange couplings: (a) J_{ring1} , circular movement of the electrons, (b) J_{ring2} , simultaneous exchange along the legs, and (c) J_{ring3} , simultaneous exchange across the rungs.

of the exact wave functions obtained from the calculations and the correctness of the modeling.

The three systems here considered have different structural features. SrCu_2O_3 is a two-legged ladder, with a spin gap of 680 K.^{16,17} $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ is a three-legged ladder without spin gap. The structure of CaCu_2O_3 is similar to that of SrCu_2O_3 , but the Cu-O-Cu bond angle in the ladder rungs equals 123° , and, therefore, the magnetic interaction along the rung is expected to be much weaker than in SrCu_2O_3 .

In all systems, a Cu_4O_{12} plaquette has been chosen, embedded in a set of optimized point charges placed at the lattice positions to model the crystalline environment (see Fig. 1). The Cu ions directly bonded to the cluster have been described by total ion potentials (TIP's) to avoid an artificial polarization of the oxygen orbitals. TIP's have been also employed to represent the Sr and Ca ions in the neighborhood of the cluster. The comparison of the cluster model and periodic calculations on related compounds has shown that this representation of the crystal is sufficient to accurately describe the type of interactions, subject of the present study.¹⁸ Details concerning the type of configuration interaction (CI) calculations performed and the basis set used can be found in Ref. 19.

The strategy to extract the effective 4SCE interaction in

TABLE I. The Heisenberg Hamiltonian on the basis of the model space for SrCu_2O_3 and CaCu_2O_3 . J_{r1} , J_{r2} , and J_{r3} correspond, respectively, to J_{ring1} , J_{ring2} , and J_{ring3} (see text).

$ a(\uparrow)b(\downarrow)c(\uparrow)d(\downarrow) $	$ a(\downarrow)b(\uparrow)c(\downarrow)d(\uparrow) $	$ a(\uparrow)b(\uparrow)c(\downarrow)d(\downarrow) $	$ a(\downarrow)b(\downarrow)c(\uparrow)d(\uparrow) $	$ a(\uparrow)b(\downarrow)c(\downarrow)d(\uparrow) $	$ a(\downarrow)b(\uparrow)c(\uparrow)d(\downarrow) $
$-J_\parallel - J_\perp$	$\frac{1}{2}J_{r1}$	$\frac{1}{2}J_\parallel + \frac{-J_{r1}-J_{r2}+J_{r3}}{8}$	$\frac{1}{2}J_\parallel + \frac{-J_{r1}-J_{r2}+J_{r3}}{8}$	$\frac{1}{2}J_\perp + \frac{-J_{r1}+J_{r2}-J_{r3}}{8}$	$\frac{1}{2}J_\perp + \frac{-J_{r1}+J_{r2}-J_{r3}}{8}$
$-J_\parallel - J_\perp$	$\frac{1}{2}J_\parallel + \frac{-J_{r1}-J_{r2}+J_{r3}}{8}$	$\frac{1}{2}J_\parallel + \frac{-J_{r1}-J_{r2}+J_{r3}}{8}$	$\frac{1}{2}J_\perp + \frac{-J_{r1}+J_{r2}-J_{r3}}{8}$	$\frac{1}{2}J_\perp + \frac{-J_{r1}+J_{r2}-J_{r3}}{8}$	$\frac{1}{2}J_\perp + \frac{-J_{r1}+J_{r2}-J_{r3}}{8}$
		$-J_\parallel - J_{diag}$	$\frac{1}{2}J_{r2}$	$\frac{1}{2}J_{diag} + \frac{J_{r1}-J_{r2}-J_{r3}}{8}$	$\frac{1}{2}J_{diag} + \frac{J_{r1}-J_{r2}-J_{r3}}{8}$
			$-J_\parallel - J_{diag}$	$\frac{1}{2}J_{diag} + \frac{J_{r1}-J_{r2}-J_{r3}}{8}$	$\frac{1}{2}J_{diag} + \frac{J_{r1}-J_{r2}-J_{r3}}{8}$
				$-J_\perp - J_{diag}$	$\frac{1}{2}J_{r3}$
					$-J_\perp - J_{diag}$

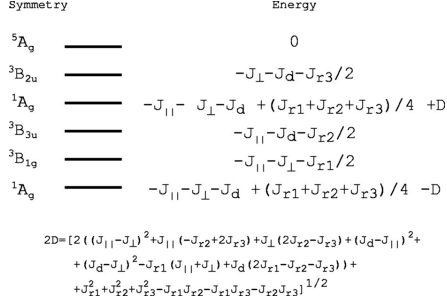


FIG. 3. Spectrum of the plaquette with one electron per Cu atom for SrCu_2O_3 and CaCu_2O_3 . For $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$, the parameter $J_{\parallel}$ must be replaced by $(J_{\parallel}^{\text{ext}} + J_{\parallel}^{\text{int}})/2$. On the left, the corresponding symmetry of the different states in the D_{2h} group.

the CuO_2 layers of La_2CuO_4 has been reported in Ref. 19. For symmetry reasons, all the effective parameters in the plaquette (J , J_{diag} , and J_{ring}) can be evaluated from energy differences of the lowest states in the plaquette in La_2CuO_4 . In the case of the ladders, the number of unknown parameters is larger and the spectrum is no longer sufficient.

Let us consider the Cu_4O_{12} fragment in some more detail. The four unpaired electrons are located in the in-plane $d_{x^2-y^2}$ -type orbitals centered on each Cu atom. Calling a , b , c , and d the four magnetic orbitals (the rungs being a - b and d - c), the model space S is constituted by six neutral determinants with $M_s = 0$. Table I shows the extended Heisenberg Hamiltonian for four spins in a rectangular cluster on the basis of this model space. J_{ring_1} , J_{ring_2} , and J_{ring_3} concern the three types of 4SCE interactions present in the plaquette (Fig. 2): $J_{\text{ring}_1} = J_{\text{ring}}^{\text{abcd}}$ produces the circulation of all the spins in the plaquette, and $J_{\text{ring}_2} = J_{\text{ring}}^{\text{adbc}}$ and $J_{\text{ring}_3} = J_{\text{ring}}^{\text{abdc}}$ control, respectively, the simultaneous exchange of the spins in the two legs and across the two rungs. In the case of $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$, we can distinguish between the internal $J_{\parallel}^{\text{int}}$ and the external leg $J_{\parallel}^{\text{ext}}$, and then, in the diagonal elements of the matrix, $J_{\parallel}$ must be replaced by $(J_{\parallel}^{\text{ext}} + J_{\parallel}^{\text{int}})/2$.

The diagonalization of this matrix gives six eigenstates of different spin-space symmetries. Figure 3 shows the spectrum written on the basis of the parameters of the model

Hamiltonian. In all the cases, there are five energy differences. For SrCu_2O_3 and CaCu_2O_3 , there are six parameters; for $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ there are seven. In order to avoid a bias in the determination of these sets of parameters, we use the effective Hamiltonian theory²⁰ to evaluate *all* parameters, instead of neglecting beforehand the presumably small secondary four-spin interactions J_{ring_2} and J_{ring_3} .

Our six eigenstates $|\psi_k\rangle$ (with energies E_k) have the largest projections on the model space S , with $P_S = \sum_{I \in S} |\phi_I\rangle\langle\phi_I|$ the projector on the model space. The Bloch effective Hamiltonian²⁰ can be written as

$$H^{\text{Bloch}}|P_S\psi_k\rangle = E_k|P_S\psi_k\rangle, \quad (2)$$

that is, the eigenvectors of this effective Hamiltonian are projections of the exact eigenvectors on the model space and their eigenenergies are the ones of the CI space. The spectral representation of the Bloch effective Hamiltonian is $H^{\text{Bloch}} = \sum_k |P_S\psi_k\rangle E_k \langle P_S\psi_k|$, where $|P_S\psi_k\rangle = S^{-1}|P_S\psi_k\rangle$ corresponds to the biorthogonal vectors, S being the overlap matrix between the projections $|P_S\psi_k\rangle$. Using this representation, it is possible to extract the values of the complete set of parameters.

The values obtained for the three spin ladders are presented in Table II, together with those extracted for the 2D La_2CuO_4 system.¹⁹ For SrCu_2O_3 and $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$, the $J_{\perp}/J_{\parallel}$ ratio is closer to 1 than to 0.5, consistent with the geometrical structure of the ladders, and in agreement with the values obtained for SrCu_2O_3 from binuclear clusters.⁵ The NN interactions are always larger than for the 2D La_2CuO_4 compound. The diagonal interaction is antiferromagnetic, as in the 2D cuprates,^{8,21} with values around -15 meV. Regarding the cyclic terms, the parameters J_{ring_2} and J_{ring_3} are small in all cases. They are never larger than 4 meV and are not explicitly reported (hereafter, J_{ring} refers to J_{ring_1}). Notice, however, that this is an *a posteriori* information. The 4SCE is around 35 meV, significantly larger than for La_2CuO_4 . The $J_{\text{ring}}/J_{\perp}$ ratio is 0.22 for both spin-ladder compounds, and it is consistent with that proposed by Matsuda *et al.*¹⁵ for $\text{La}_6\text{Ca}_8\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ and the value suggested by Brehmer from numerical diagonalizations,¹² but smaller than those obtained for SrCu_2O_3 from the diagonalization of the d - p model Hamiltonian ($J_{\text{ring}}/J_{\perp} \sim 0.4$).⁴

The results for the CaCu_2O_3 system reflect the effect of the folding of the Cu-O-Cu rung angle. The coupling across the rungs is quite small, the bending of the Cu-O-Cu bond induces an unfavorable overlap of the active $d_{x^2-y^2}$ orbitals

TABLE II. Exchange parameters for SrCu_2O_3 , $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$, CaCu_2O_3 , and La_2CuO_4 . All parameters in meV, except U in eV.

	$J_{\parallel}$	$J_{\perp}$	J_{diag}	J_{ring}	$J_{\perp}/J_{\parallel}$	$J_{\text{ring}}/J_{\perp}$	U (eV)	$(J_{\text{ring}}^{\text{ladder}}/J_{\text{ring}}^{2D})^{\text{pert}}$	$(J_{\text{ring}}^{\text{ladder}}/J_{\text{ring}}^{2D})^{\text{abinitio}}$
SrCu_2O_3	-203	-157	-13	34	0.77	0.22	6.10 ^a	2.49	2.43
$\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$	-195 (<i>ext</i>) -208 (<i>int</i>)	-177	-14	39	0.91 (<i>ext</i>) 0.85 (<i>int</i>)	0.22	6.10 ^a	2.78	2.79
CaCu_2O_3	-147	-15	-0.2	4	0.10	0.26	6.60 ^a	0.16	0.29
La_2CuO_4	-124	-124	-6.5	14	1.00	0.11	7.31 ^b	1.0	1.0

^aReference 24.

^bReference 23.

and the bridging oxygen ones. On the other hand, the $J_{\parallel}$ value is -147 meV, larger than the NN coupling in 2D cuprates, and in good agreement with the estimations coming from magnetic susceptibility and neutron diffraction²² ($J_{\parallel} \sim -167 \pm 25$ meV). Both the NNN interaction and the 4SCE are also affected by the folding. However, the $J_{ring}/J_{\perp}$ ratio is 0.26, similar to those obtained for the two other ladder compounds, and larger than the value reported for 2D cuprates.

As mentioned above, the 4SCE is a fourth-order term, scaling as $80t^4/U^3$. The perturbation theory second-order contribution to the magnetic coupling takes the form $J = -4t^2/U$. The perturbative expression for the 4SCE can be written as $J_{ring}^{pert} = 80t_{\perp}^2 t_{\parallel}^2 / U^3 = 5J_{\perp} J_{\parallel} / U$, and the perturbative $J_{ring}^{ladder}/J_{ring}^{2D}$ ratio is

$$\frac{J_{ring}^{ladder}}{J_{ring}^{2D}} = \frac{J_{\perp} J_{\parallel}}{J_{2D}^2} \frac{U_{2D}}{U_{ladder}}. \quad (3)$$

Table II reports the perturbative estimates of the $J_{ring}^{ladder}/J_{ring}^{2D}$ ratio, together with the on-site Coulomb repul-

sion, determined from *ab initio* quantum chemistry calculations on embedded binuclear clusters (Ref. 23 for the 2D cuprates and Ref. 24 for the ladders). An excellent agreement between the perturbative and the *ab initio* ratios is observed. (A similar behavior has been found for the perturbative estimates of J_{ring_2} and J_{ring_3} as will be shown elsewhere.²⁴) We can conclude that the larger values found for the 4SCE term in the spin-ladder cuprates reflect the enlargement of the NN coupling constants and the reduction of the on-site repulsion U with respect to the 2D cuprates. The NN coupling constant depends on t and U . Both parameters are affected by the changes in the Madelung potential and the different polarization effects in the ladder compounds in comparison to the 2D La_2CuO_4 compound. A detailed analysis of these effects will be given in a forthcoming paper.²⁴

Financial support has been provided by the Spanish Ministry of Science and Technology (Project No. PB98-1216-CO2-02), the DURSI of the Generalitat de Catalunya (Grant No. SGR01-00315), and the Catalan-French scientific cooperation (Grant No. PICS2001-13).

-
- ¹E. Dagotto and T.M. Rice, *Science* **271**, 618 (1996).
²T.M. Rice, *Z. Phys. B* **103**, 165 (1997).
³H. Takahashi *et al.*, *Physica B* **237-238**, 112 (1997).
⁴Y. Mizuno, T. Tohyama, and S. Maekawa, *Phys. Rev. B* **58**, R14 713 (1998); *J. Low Temp. Phys.* **117**, 389 (1999).
⁵C. de Graaf *et al.*, *Phys. Rev. B* **60**, 3457 (1999).
⁶M. Takahashi, *J. Phys. C* **10**, 1289 (1977).
⁷M. Roger and J.M. Delrieu, *Phys. Rev. B* **39**, 2299 (1989).
⁸H. Schmidt and Y. Kuramoto, *Physica C* **167**, 263 (1990).
⁹Y. Honda, Y. Kuramoto, and T. Watanabe, *Phys. Rev. B* **47**, 11 329 (1993).
¹⁰J. Lorenzana, J. Eroles, and S. Sorella, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 5122 (1999).
¹¹D.C. Johnston *et al.*, cond-mat/0001147 (unpublished).
¹²S. Brehmer *et al.*, *Phys. Rev. B* **60**, 329 (1999).
¹³J.-P. Malrieu and D. Maynau, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 3021 (1982).
¹⁴A.H. MacDonald, S.M. Girvin, and D. Yoshioka, *Phys. Rev. B* **37**, 9753 (1988).
¹⁵M. Matsuda *et al.*, *Phys. Rev. B* **62**, 8903 (2000).
¹⁶K. Ishida *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 3222 (1994).
¹⁷M. Azuma *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 3463 (1994).
¹⁸D. Muñoz, I. de P.R. Moreira, and F. Illas, *Phys. Rev. B* **65**, 224521 (2002).
¹⁹C.J. Calzado and J.-P. Malrieu, *Eur. Phys. J. B* **21**, 375 (2001); *Phys. Rev. B* **63**, 214520 (2001).
²⁰C. Bloch, *Nucl. Phys.* **B6**, 329 (1958).
²¹J.F. Annett *et al.*, *Phys. Rev. B* **40**, 2620 (1989).
²²V. Kiryukhin *et al.*, *Phys. Rev. B* **63**, 144418 (2001).
²³C.J. Calzado *et al.*, *J. Chem. Phys.* **116**, 3985 (2002).
²⁴E. Bordas *et al.* (unpublished).

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

Esther Bordas Casas

Departament de Química Física i Inorgànica

Memòria presentada per optar al títol de Doctora en Química

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

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

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

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

Tarragona, Octubre de 2004

Dra. Rosa Caballol Lorenzo

Dr. Coen de Graaf

PRÓLOGO

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

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

Se ha utilizado como punto de partida para el estudio teórico del magnetismo el modelo de Anderson que en los años 50 propuso la primera interpretación teórica al comportamiento magnético de los materiales. En los años 70 aparecieron otras interpretaciones de este primer modelo, el método de Hay, Thibault y Hoffmann y el de Khan y Briat. Tanto el modelo como los métodos posteriores fueron fundamentales para la interpretación cualitativa de los resultados experimentales partiendo del mecanismo de superintercambio para explicar el comportamiento antiferromagnético. Por otra parte no son suficientes para reproducir correctamente la magnitud del acoplamiento magnético. Ya en los años 80, de Loth *et al.* utilizaron la Teoría de Perturbaciones para realizar un análisis detallado de las contribuciones físicas que contribuyen al acoplamiento magnético y demostraron que la inclusión de la correlación dinámica es crucial para

reproducir el orden de magnitud del acoplamiento. Más tarde, teniendo como punto de partida el método de de Loth *et al.* se desarrolló el método DDCI (*Difference Dedicated Configuration Interaction*). Este es un método de interacción de configuraciones seleccionada donde se incluyeron las configuraciones responsables de los efectos físicos que contribuyen de forma significativa a la descripción física del acoplamiento. Este método ha sido desarrollado y utilizado por nuestro grupo dando resultados satisfactorios para las diferencias de energía entre diferentes estados electrónicos.

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

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

ÍNDICE:

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

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

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

Als meus pares i al meu germà

Carpe diem