

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 .

