

6. CONCLUSIONES

Las conclusiones de este trabajo al análisis físico del acoplamiento magnético se pueden resumir en los siguientes puntos:

1. La deslocalización metal – ligando de los orbitales magnéticos tiene un papel muy importante en la magnitud de la constante de acoplamiento magnético. Esta deslocalización es dependiente de la aproximación teórica utilizada. Tomando los orbitales naturales DDCI como referencia, los orbitales magnéticos ROHF están muy localizados sobre los centros metálicos, mientras que los orbitales magnéticos a nivel DFT, en concreto cuando se utiliza el funcional B3LYP, están excesivamente deslocalizados hacia los ligandos. La deslocalización está directamente relacionada con la magnitud del acoplamiento magnético, a medida que aumenta la deslocalización el acoplamiento resulta más antiferromagnético.
2. Existe una relación directa entre el potencial de intercambio de Fock y la deslocalización metal – ligando: cuando aumenta el porcentaje de intercambio de Fock, disminuye la deslocalización.
3. Los efectos físicos que gobiernan el acoplamiento magnético no se pueden concentrar únicamente en el espacio de valencia, con el simple balance de los intercambios directo, $2K_{ab}$, y cinético, $-\frac{4t_{ab}^2}{U}$. Entre los efectos importantes de correlación dinámica, la magnitud y el signo de la polarización de espín dependen del sistema. Los determinantes 1h+1p, proporcionan correcciones de cuarto orden (o superior) consistentes en la repolarización de las formas iónicas. Y los determinantes 2h+1p y 1h+2p tienen un efecto importante y éste debe interpretarse como el acoplamiento dinámico de los dipolos de transición ligando – metal con los dipolos de transición de los electrones vecinos, y como un incremento de la integral de salto de origen dispersivo. Estas dos contribuciones no son aditivas.
4. El método DDCI2 infravalora sistemáticamente el valor del acoplamiento magnético en todos los sistemas estudiados. La inclusión de los determinantes 2h+1p a esta lista, que representan la relajación de las configuraciones de transferencia de carga ligando–metal ($l \rightarrow a,b$), puede sobrestimar el valor de J . Es mejor utilizar el método DDCI ya que incluye todas los efectos físicos que contribuyen al acoplamiento magnético.

5. Los parámetros K_{ab} , t_{ab} y U dependen del tipo de orbitales utilizados. La mayor deslocalización en los orbitales naturales hace que, a nivel CASCI, K_{ab} y $|t_{ab}|$ sean mayores y U menor si se comparan con los valores obtenidos al mismo nivel con orbitales ROHF.
6. Es posible proyectar la información física del acoplamiento en el esquema simple de valencia a partir de la teoría de los Hamiltonianos efectivos construidos a partir de cálculos de IC que contienen la correlación dinámica. De esta forma, los parámetros K_{ab} , t_{ab} y U se revisan por efecto de los determinantes externos al espacio de valencia. Aunque los resultados puedan ser dependientes del tipo de Hamiltoniano efectivo utilizado se puede concluir que la integral de intercambio efectiva K_{ab}^{ef} sufre cambios importantes debidos a la correlación dinámica y puede cambiar de signo probablemente debido a la polarización de espín, que el valor absoluto de la integral de salto t_{ab}^{ef} se reduce respecto a su valor CASCI por el efecto de los determinantes 1h+1p pero vuelve a incrementarse por el efecto de los determinantes 2h+1p y que la autorepulsión U^{ef} se reduce dramáticamente respecto al valor CASCI debido, esencialmente, al efecto de la polarización dinámica de las formas iónicas VB provocada por los determinantes 1h+1p. Esta reducción se traduce en un incremento considerable de la relación (c_I / c_N) en la función de onda del singulete.
7. También es posible extraer los parámetros K_{ab} , t_{ab} y U de cálculos realizados mediante el método DFT a partir de diferentes soluciones de las ecuaciones de Khon-Sham. La integral de intercambio K_{ab}^{ef} puede ser negativa, el valor de t_{ab}^{ef} está en buena concordancia con los valores *ab initio* y la autorepulsión U suele estar infravalorada. Esta característica se debe al potencial de intercambio de Fock y es consistente con la sobrestimación del carácter antiferromagnético y el exceso de deslocalización en los orbitales magnéticos.
8. En los compuestos bincucleares de Cu(II) con puente oxalato, los resultados a nivel DDCI2 están infravalorados y por tanto es necesario incluir los determinantes 2h+1p 1h+2p pertenecientes a la lista DDCI. Así pues, los resultados DDCI muestran una buena concordancia con el experimento y se espera un papel poco importante de los ligandos externos.
9. En los complejos binucleares de Cu(II) con doble puente aziduro, la correlación de los ligandos puente es importante, especialmente en los complejos con

coordinación *end-on*. Por ello, el CAS mínimo no es suficiente para describirlos. La ampliación del CAS con los orbitales π_g y π_u de los ligandos puente es crucial para una correcta descripción del sistema y por tanto para reproducir el valor del acoplamiento magnético, así como también las densidades de espín.

10. En los sistemas con doble puente aziduro con coordinación *end-on*, el intercambio directo y la polarización de espín (ambos positivos) son los dos factores dominantes responsables del carácter ferromagnético, mientras que la polarización dinámica de las configuraciones de transferencia de carga (negativa) es el factor responsable del carácter antiferromagnético en los compuestos *end-to-end*.

Por otra parte, en el campo del desarrollo metodológico, la conclusión es que la utilización de la matriz densidad diferencia proporciona una colección de orbitales dedicados ordenados por número de participación. Esta jerarquía permite la selección de los orbitales más participativos a la transición energética de interés para una posible ampliación del espacio modelo o para un truncamiento racional de la base de orbitales moleculares.