

# ESTUDIO SISTEMÁTICO DE LA INTERACCIÓN DE INTERCAMBIO EN ÓXIDOS Y HALUROS DE METALES DE TRANSICIÓN

R. A. Casali, E. L. Peltzer y Blanca

*Instituto de Física de Líquidos y Sistemas Biológicos, Universidad Nacional de La Plata.  
59 N° 789. C.C. 565, 1900 La Plata*

R.C. Mercader

*Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, C.C. 67,  
1900 La Plata*

Se presenta un estudio de las interacciones de superintercambio en óxidos y haluros de metales de transición con el método de Heitler-London a partir de una base de orbitales moleculares. Se halló un fuerte superintercambio en la cadena lineal Cu-O-Cu, aproximadamente un orden de magnitud mayor a los otros compuestos, lo que avala recientes teorías de interacciones mediadas por spin en superconductores de alta temperatura crítica a base de óxidos de cobre.

## INTRODUCCION

La interacción magnética en el campo de la física del estado sólido ha sido objeto de estudio por mucho tiempo.

Aún hoy, no existe una teoría unificada que explique el amplio rango de fenómenos magnéticos en compuestos tales como metales puros, aleaciones, compuestos de metales de transición, complejos moleculares, etc.

Distintos modelos han sido introducidos<sup>1,8</sup> para explicar los mecanismos de interacción entre electrones de metales en capas d incompletas en compuestos de metales de transición, aunque hoy en día no existe un método de cálculo que permita hallar cuantitativamente, en particular, la integral de intercambio que se utiliza en el modelo de Heisenberg.

En el presente trabajo, se ha estudiado la interacción de superintercambio a través del método de Kahn y Briat<sup>5</sup>. En éste método, la función de onda del sistema está dada por el modelo de Heitler-London, construida a partir de una combinación de orbitales moleculares (MO) en vez de funciones de ondas hidrogenoides.

Esta elección nos evita la determinación de integrales de intercambio de dos y tres centros, de difícil cálculo.

En particular, con el método anteriormente mencionado, se estudió la interacción de superintercambio de la cadena lineal  $M_1LM_2$ , donde  $M_1$  y  $M_2$  son dos cationes idénticos de átomos de metales de transición y L es un anión ligante, en nuestro caso oxígeno ó fluor.

## METODO USADO Y RESULTADOS

Se parte de dos sistemas A y B, A compuesto por la molécula de dos átomos  $M_1$  L y B por la molécula  $LM_2$ . En nuestro caso, mediante el método Hückel Extendido (EHM) se calculan por separado los orbitales moleculares  $\Phi_A$  y  $\Phi_B$  de cada molécula. Estos orbitales, denominados magnéticos, son de un electrón y se utilizan para construir la función de onda  $\phi$  del sistema de tres átomos AB mediante el método de Heitler-London (HL). El hamiltoniano del sistema AB se divide como es usual en  $H_A$ ,  $H_B$  y  $H'$ , correspondientes a los sistemas aislados y la interacción entre ambos. La función de onda HL correspondiente a los estados singlete (+) y triplete (-) es:

$$\phi_{\pm} = \frac{\phi_A(1)\phi_B(2) \pm \phi_A(2)\phi_B(1)}{[2(1 \pm S_{AB}^2)]^{1/2}} \quad (1)$$

donde

$$S_{AB} = \int \phi_A^* \phi_B dt$$

es el solapamiento entre los orbitales "magnéticos" A y B.

La diferencia de energía entre los estados (+) y (-) da la interacción de intercambio J:

$$2J \equiv E_s - E_T = \frac{2(J_{AB} - K_{AB} S_{AB}^2)}{1 - S_{AB}^4} - \frac{4(j_{AB} - k_{AB} S_{AB}^2) S_{AB}}{1 - S_{AB}^4} \quad (2)$$

donde  $J_{AB}$  y  $K_{AB}$  son las integrales de intercambio y

de Coulomb del operador de dos electrones, y  $j_{AB}$  y  $k_{AB}$  del operador de un electrón<sup>5</sup>. En el presente trabajo, se ha ignorado la influencia del primer término de la ecuación (2), pues su contribución no supera el 5% del total de la suma<sup>5</sup>. Las integrales  $j_{AB}$  y  $k_{AB}$  son determinadas contruyendo una nueva base  $\gamma_g$  y  $\gamma_\mu$  que diagonaliza la parte correspondiente a la interacción del hamiltoniano,  $H'$ . En esta representación, la separación entre los estados  $\mu$  y  $g$ ,  $\epsilon(\gamma_\mu) - \epsilon(\gamma_g) = 2\Delta$  está dada por<sup>5</sup>:

$$2\Delta = \frac{2(j_{AB} - k_{AB} S_{AB})}{1 - S_{AB}^2} \quad (3)$$

Despreciando el primer término de (2) y reemplazando  $(j_{AB} - k_{AB} S_{AB})$  de (3) en (2) se obtiene, finalmente:

$$J = - \frac{2\Delta S_{AB}}{(1 - S_{AB}^2)^{1/2}} \quad (4)$$

Por otra parte,  $\Delta$  corresponde a la separación entre los niveles  $e$  y  $b_2$ . En nuestro caso fue calculado mediante el EHM y tomado, en todos los sistemas A, B, como la diferencia de energía entre los orbitales con simetrías  $3z^2 - r^2(b_2)$  y  $x^2 - y^2(e)$  del segmento de dos átomos. Los orbitales magnéticos  $\Phi_1$  usados fueron los correspondientes al nivel  $3z^2 - r^2$ .

La separación  $\Delta$  es debida a la presencia del orbital  $|pz\rangle$  de átomo ligante. El eje de la molécula es  $z$ . Por otra parte, el overlap  $S_{AB}$  depende principalmente del coeficiente de la función de onda  $|pz\rangle$  del átomo ligante, y éste, a su vez, de la distancia entre el átomo  $M_i$  y el anión  $L$ , así como de la hibridización entre los orbitales  $|d\rangle$  y  $|p\rangle$  de  $M_i$  y  $L$  respectivamente. De esta manera se obtienen valores  $J$  antiferromagnéticos que dependen no sólo de las características electrónicas de los átomos sino de sus distancias respectivas. En la Tabla I se muestran los valores calculados y su comparación con determinaciones experimentales.

Tabla I: Valores teóricos y experimentales de las interacciones de intercambio  $J$  de óxidos y haluros de metales de transición expresadas en  $\text{cm}^{-1}$ . Los valores experimentales fueron extraídos de<sup>9</sup>. Las distancias interatómicas que entran en el cálculo corresponden al compuesto que figura a continuación.

		Jest	Jobs
Cu - O - Cu	( $\text{La}_2\text{CuO}_4$ )	-934	-925
Cu - F - Cu	( $\text{KCuF}_3$ )	-68	-132
Cr - O - Cr	$d(\text{Cr-O}) = 1.90\text{\AA}$	-122	—
Ni - O - Ni	( $\text{NiO}$ )	-92	-139
Ni - F - Ni	( $\text{K}_2\text{NiF}_4$ )	-30	-36

## DISCUSION

Se ha calculado la interacción de intercambio de un par de átomos idénticos de metal de transición separados por un átomo de oxígeno ó fluor. Este método es más simple que los de las referencias<sup>6,8</sup>, siendo necesario sólo un reducido tiempo de cómputo. Sin embargo, su exactitud depende de la calidad de los parámetros usados en la determinación de los MO mediante el EHM. Esto queda patentizado en la tabla I, donde el mejor acuerdo es con los sistemas<sup>10</sup> Cu-O-Cu y Ni-F-Ni. Para los restantes segmentos es de esperar una mejor estimación de  $J$  utilizando parámetros ajustados para dar una correcta estructura de bandas del sólido correspondiente.

Aunque no se ha mencionado anteriormente, se determinó que la interacción antiferromagnética calculada depende en alto grado de la diferencia de niveles orbitales atómicos  $E_d(\text{Cobre})$  y  $E_p(\text{Oxígeno})$ . El superintercambio  $J$  calculado se cuadruplica si artificialmente se hace  $E_d = E_p$ . Dado que estas energías orbitales dependen del estado de carga de los átomos, el superintercambio  $J$  también dependerá del mismo. Este hecho, en el caso de sistemas como los óxidos de cobre superconductores de alta temperatura, característicos por la bidimensionalidad y la presencia de agujeros en los planos de Cu-O, daría sustento a recientes teorías de superconductividad de alta temperatura crítica en las que las interacciones entre los pares que transportan las corrientes son mediadas por spin<sup>13, 15</sup>.

## REFERENCIAS

1. H.A. Kramers, Physique 1, 182 (1934)
2. P.W. Anderson, Solid State Phys. 14. 99 (1963); Phys. Rev. 115, 2 (1959).
3. J.B. Goodenough, Phys. Rev. 100, 564 (1955).
4. J. Kanamori, J. Phys. Chem. Solids, 10,87 (1959).
5. O. Kahn and B.Briat, J. Chem. Soc. Faraday II 72 (1976), 268 y 1441
6. K. Yamaguchi, Y. Takahara, T. Fueno and K. Nasu, Physica C153-155, 1213 (1988)
7. L. Jansen and R. Block, Physica 86-88B, 1012(1977).
8. J.Zaanen and G.A. Sawatzky, Can. J. Phys. 65, 1262 (1987).
9. L.J. de Jongh and A. R. Miedema, Adv. Phys. 23, 1 (1974).
10. Los parámetros atómicos para este sistema fueron los mismos a los utilizados en un cálculo de estructura de bandas. Ver por ej. M. H. Whangbo, M. Evain, M.A. Beno, and J. M.

Williams, Inorg. Chem. 26, 1831 (1987). Para el resto de los elementos se usaron los parámetros dados por:

11. G. Burns, J. Chem. Phys., 41, 1521 (1964) y
12. J.W. Richardson, W.C. Newport, R.R. Powell

- and W. Edgell, J. Chem. Phys., 36, 1057, (1962).
13. P.W. Anderson, G. Baskaran, Z. Zou and T. Hsu, Phys. Rev. Lett 58, 2790 (1987).
14. V.J. Emery, Phys. Rev. Lett. 58, 2794 (1987).
15. J.E. Hirsch, Phys. Rev. B35, 8726 (1987).

CEILAP  
CITEFA - CONICET  
ZUFRIATEGUI Y VARELA  
1603 - VILLA MARTELLI  
REPUBLICA ARGENTINA