

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

3.1. INTRODUCCIÓN

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

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

Para sistemas de gran tamaño, las funciones de onda suelen tener un tamaño más que considerable y sus energías se calculan de forma aproximada. El principal problema es la dificultad de tratar los diferentes estados con diferente Ψ_0 de forma equivalente. De no ser así, el error resultante al determinar la diferencia de energía a partir de las energías de cada estado puede ser mayor que la magnitud que se desea calcular. Para resolver este tipo de problemas es interesante utilizar un método que permita calcular las diferencias de energía de forma directa sin tener que calcular sus energías absolutas. Existen métodos dedicados a la determinación directa de diferencias de energía entre los que se pueden destacar el método de *Equation of motion*¹⁻⁴ (EOM), en particular cuando se combina con el método *Coupled Cluster* (EOMCC)⁵⁻⁸, la aproximación Random Phase^{9,10} (RPA), y los formalismos *Coupled Cluster* para capas abiertas o funciones multireferenciales¹¹⁻¹⁵. Otro método es el formalismo de las funciones de Green¹⁶, dedicado a la determinación de potenciales de ionización y de energías de excitación¹⁷⁻²² y que tiene una aproximación de tipo multireferencial²³⁻²⁵.

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

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

Inicialmente se podría plantear construir un Hamiltoniano efectivo en la base de determinantes de un espacio de referencia \mathcal{S} , utilizando la teoría QDPT a segundo orden, y obteniéndose las transiciones como la diferencia entre las raíces resultantes de la diagonalización del mismo. El gran inconveniente que presenta la QDPT es la mala convergencia producida por las degeneraciones con los determinantes externos al espacio modelo, que genera la aparición de inestabilidades numéricas y de estados intrusos³⁰. El método DDCI³¹ intenta resolver el problema de esta mala convergencia. Este método utiliza el criterio perturbativo para seleccionar los determinantes que contribuyen directamente a la diferencia de energía y, posteriormente, el subespacio de determinantes seleccionado se trata de forma variacional, evitándose el problema de los estados intrusos.

La elección del espacio modelo \mathcal{S} juega un papel muy importante en el método DDCI, y es dependiente de las transiciones energéticas que se quieran determinar. Por ejemplo, el espacio modelo corresponde a un espacio activo completo (CAS) si el método se aplica a la determinación de transiciones ópticas o al cálculo de energías de disociación, donde el peso de las configuraciones VB iónicas y neutras es similar. Sin embargo, el espacio modelo puede estar formado sólo por las formas neutras únicamente si el método se aplica a la determinación de transiciones de espín en un sistema molecular que presenta acoplamiento entre centros con electrones desapareados bien localizados³², ya que el peso de las formas iónicas es mucho menor que el de las neutras al describir la función a orden cero. Aun así, en la mayoría de los casos es necesario utilizar el espacio modelo completo (formas iónicas y neutras) para obtener resultados cuantitativos correctos ya que, como veremos en el capítulo siguiente, es crucial incluir la relajación de las configuraciones de transferencia de carga.

Para algunas aplicaciones, el método DDCI puede compararse a dos métodos previamente propuestos por Goddard III *et al.* como son el *Correlation Consistent Configuration Interaction*, CCCI³³, y el *Dissociation Consistent Configuration Interaction* DCCI^{34,35}, orientados básicamente al cálculo de diferencias de energía

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

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

3.2. DEFINICIÓN DEL ESPACIO DE DETERMINANTES DDCI

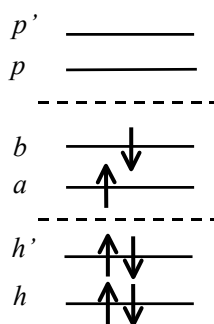
3.2.1. CLASIFICACIÓN DE LOS ORBITALES MOLECULARES

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

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

Esta clasificación se puede ver en el Esquema 3.1:

Esquema 3.1



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

3.2.2.1. El subespacio DDCI2

Siguiendo la lógica de trabajos anteriores³⁶ y utilizando también la teoría de perturbaciones casi degeneradas, el cálculo directo de las diferencias de energía correspondientes a las transiciones entre estados de espín, que surgen del acoplamiento débil entre centros magnéticos, corresponde a un caso particular en el que, si se utilizan orbitales localizados, el espacio de referencia puede definirse únicamente con los determinantes neutros en el contexto VB. En estos sistemas, n electrones desapareados se pueden asociar a otros tantos orbitales localizados que denominamos orbitales magnéticos. El espacio modelo correspondiente está formado por determinantes con la configuración de espacio común $|core...abcd\rangle$, que sólo difieren entre sí por la distribución de los espines de los orbitales activos. En el caso particular de un sistema con dos electrones localizados en dos orbitales, el espacio \mathcal{S} está formado únicamente por los determinantes neutros $|core...a\bar{b}\rangle$ y $|core...b\bar{a}\rangle$ del CAS.

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

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

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

Como hemos visto anteriormente, los determinantes externos que implican una doble excitación desde los orbitales inactivos ocupados h y h' hacia orbitales inactivos virtuales p y p' sobre cualquier determinante del espacio modelo, sólo modifican en un valor constante los elementos diagonales del Hamiltoniano efectivo corregido a segundo orden de perturbación, y no afectan a los elementos extradiagonales, tal como indica la ecuación [3.4]. Por lo tanto no intervienen en el cálculo de la diferencia de energía. Sin embargo, cuando el espacio modelo está formado únicamente por las formas neutras, cualquier determinante $|I\rangle$ del espacio modelo difiere, al menos, por dos espinorbitales de cualquier otro determinante $|J\rangle$ del mismo espacio, lo que implica una restricción adicional. Los procesos de excitación sobre un determinante $|I\rangle$ del espacio modelo que implican un orbital activo y tres orbitales inactivos del tipo $D_{hh',pa}^+$, donde $D_{hh',pa}^+ = a_p^+ a_a^+ a_h a_h$, sólo son posibles sobre los elementos diagonales del Hamiltoniano efectivo (es decir cuando $I = J$), ya que en los elementos extradiagonales ($I \neq J$) cualquier excitación de este tipo genera un determinante con tres diferencias como mínimo con cualquier otro determinante $|J\rangle$ del espacio modelo y, por tanto, su contribución es nula. Por otra parte³², este proceso concreto sólo es posible cuando en el determinante $|I\rangle$ el espinorbital activo $a(\alpha)$ está vacío. Si por el contrario, el espinorbital $a(\alpha)$ está ocupado, siempre será posible realizar sobre él la operación complementaria $D_{\bar{h}\bar{h}',\bar{p}\bar{a}}^+$ con el espinorbital $a(\beta)$, ya que uno u otro (pero nunca los dos) está siempre ocupado en cualquier determinante del espacio modelo. Así pues, para cualquier determinante, una y sólo una de las dos operaciones es posible. Lo mismo sucede para las excitaciones de tipo $D_{ha,pp'}^+$ y su equivalente de espín $D_{\bar{h}\bar{a},\bar{p}\bar{p}'}^+$.

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

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

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

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

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

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

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

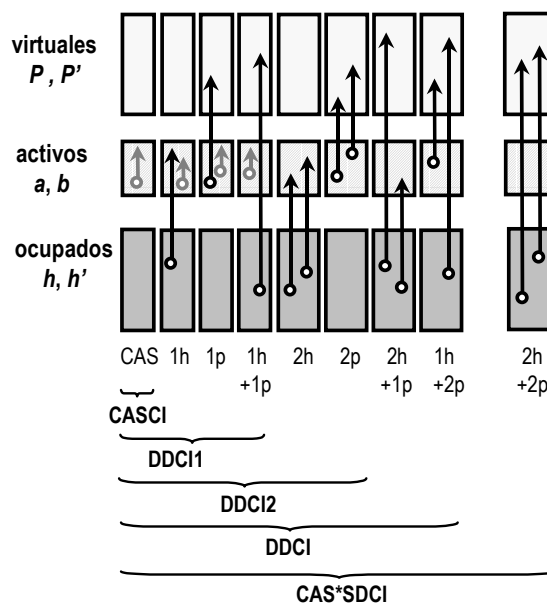


Figura 3.1 Representación esquemática de las diferentes excitaciones del espacio de IC.

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

i) Excitaciones simples:

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

ii) Excitaciones dobles:

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

3.2.2.2. El espacio completo DDCI

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

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

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

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

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

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

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

El principal defecto que presenta el método DDCI es la dependencia de los resultados obtenidos en función del conjunto de orbitales moleculares de partida³¹. Esta dependencia, en problemas de tipo magnético, podría ser notable en el subconjunto de orbitales activos, especialmente cuando aumenta el número de capas abiertas. La naturaleza de estos orbitales depende mucho del tipo de cálculo que se realice, por ejemplo: los orbitales activos obtenidos a partir de un cálculo tipo Nesbet (media ocupación alfa y beta para cada orbital con un electrón) están menos localizados en el metal que si se obtienen de un cálculo restringido de capa abierta (ROHF) para el estado de máxima multiplicidad. Por otra parte, si se utilizan estos orbitales activos, cabe esperar que la descripción a orden cero del resto de los estados esté desvirtuada respecto a la de máxima multiplicidad. La correlación dinámica que se incluye con el espacio DDCI permite corregir esta descripción en gran parte, ya que es un método no contraído, pero siempre es deseable, cuando se calculan diferencias de energía, conseguir tratar todos los estado de forma equivalente, sin favorecer la descripción de uno u otro.

Para evitar este problema se propuso hace algunos años una transformación de los orbitales que permite solventar estos problemas³⁷. Esta transformación consiste en utilizar una matriz densidad media obtenida a partir de las matrices densidad de las funciones de onda DDCI de cada estado.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Los nuevos orbitales activos presentan, tras la transformación, una composición que describe de forma más equilibrada los distintos estados a orden cero. Posteriormente se recalculan las integrales moleculares y se diagonaliza el espacio DDCI nuevamente. El proceso se realiza de forma iterativa hasta la autoconsistencia, de ahí el nombre del proceso: *Iterative Difference Dedicated Configuration Interaction*, IDDCI³⁷.

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

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

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

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

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

se puede esperar un incremento de la proyección N en cada iteración del proceso. Sin embargo, esto no quiere decir que la proyección de cada estado N_i aumente monótonamente en cada iteración. Los cálculos efectuados sobre el metileno y el silileno³⁷ están de acuerdo con esta hipótesis.

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

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

Desde el punto de vista computacional, un cálculo estándar de la constante de acoplamiento magnético consta de tres partes bien diferenciadas. La primera etapa es la resolución de la ecuación de Schrödinger, para ello se ha utilizado el paquete MOLCAS 4.1³⁸ que nos permite la obtención de un conjunto de orbitales moleculares y la transformación de las integrales en base atómica a base molecular. La segunda

parte es la construcción y diagonalización del espacio de IC que estamos interesados. Para ello se han utilizado dos conjuntos de programas, el DDCI-SCIEL^{39,40} o el CASDI⁴¹. Por último, la tercera parte es la obtención de orbitales naturales a partir de las matrices densidad del cálculo de IC. Para ello se ha utilizado el programa NATURAL⁴².

3.4. ORBITALES DEDICADOS AL CÁLCULO DE DIFERENCIAS DE ENERGÍA

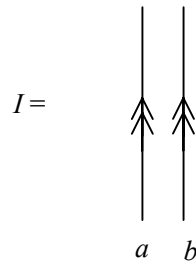
En el proceso IDDCI se ha usado la matriz densidad promedio para la obtención de orbitales naturales adaptados a la transición de interés. Otra posibilidad es la obtención de orbitales dedicados a la transición obtenidos a partir de la matriz densidad diferencia⁴³. Esta técnica es útil porque nos proporciona una jerarquía de los orbitales que nos permite seleccionar un conjunto de ellos con los que ampliar el espacio modelo o truncar la base de orbitales moleculares. Vamos a ver con un poco más de detalle esta técnica.

Hace unos años ya se propuso un procedimiento perturbativo para definir orbitales dedicados moleculares⁴⁴ de forma general a ‘un observable’ que puede ser desde un momento dipolar a una polarizabilidad, un potencial de ionización o una diferencia de energía óptica y finalmente se particularizó a los sistemas magnéticos^{45,46}. Veremos que para los estados Ψ_1 y Ψ_2 el tratamiento perturbativo tiene un equivalente más general y los vectores propios de la diferencia de matrices densidad por bloques de los dos estados, $R_1 - R_2$, nos dan orbitales dedicados a la diferencia de energía de los dos estados. Los orbitales dedicados más participativos (los que tienen los números de ocupación diferencial más grandes en valor absoluto) concentran la contribución física más importante a la transición energética.

3.4.1. DERIVACIÓN DEL MÉTODO

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

Esquema 3.1



Un estado m cualquiera puede expresarse según:

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

donde

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

es la componente del CAS y

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

es la componente de orden k del espacio externo y sus determinantes se denominan α , β ...

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

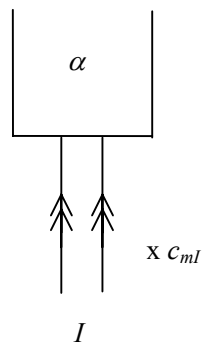
$$|\Psi_m^{(1)}\rangle = \sum_{\alpha \notin \mathcal{S}} \frac{|\alpha\rangle \langle \alpha | \hat{H} | \Psi_m^{(0)} \rangle}{E_m^{(0)} - E_\alpha^{(0)}} = \sum_{\alpha \notin \mathcal{S}} \sum_{I \in \mathcal{S}} \frac{|\alpha\rangle \langle \alpha | \hat{H} | I \rangle c_{mI}}{E_m^{(0)} - E_\alpha^{(0)}}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

y la corrección de segundo orden a la energía es:

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

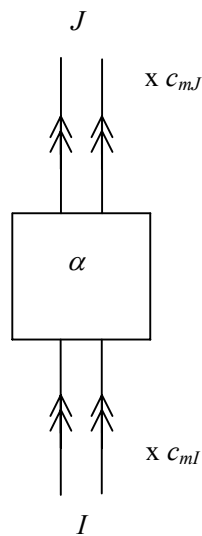
Las contribuciones a la función de onda se pueden representar mediante el Esquema 3.2:

Esquema 3.2



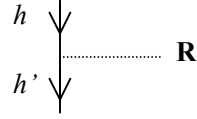
y las contribuciones a la energía según el Esquema 3.3:

Esquema 3.3



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

Esquema 3.4



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

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

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

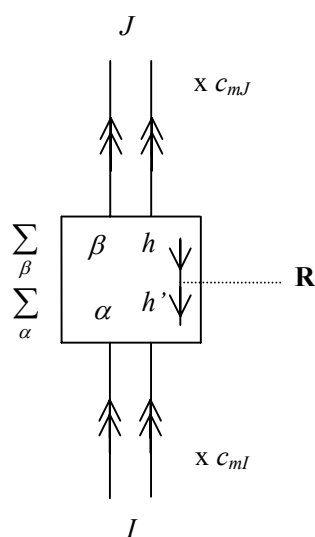
$$R_{oc,m} = R_{oc,m}^{(0)} + \langle \Psi_m^{(0)} | \hat{R}_{oc} | \Psi_m^{(1)} + \Psi_m^{(2)} \rangle + \langle \Psi_m^{(1)} + \Psi_m^{(2)} | \hat{R}_{oc} | \Psi_m^{(0)} \rangle + \langle \Psi_m^{(1)} | \hat{R}_{oc} | \Psi_m^{(1)} \rangle \quad [3.19]$$

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

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

que se pueden representar según el Esquema 3.5:

Esquema 3.5



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

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

El desarrollo anterior generaliza dos trabajos previos, en los que se habían propuesto orbitales dedicados para la determinación del acoplamiento magnético entre dos centros^{44,45} y para la evaluación de la integral de transferencia de carga entre dos centros en compuestos de valencia mixta⁴⁶. En estos trabajos se habían descrito formulaciones perturbativas específicas pero no se había establecido la conexión con la diferencia de matrices densidad.

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

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

a) *Ampliación del CAS:*

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

b) *Truncamiento racional del conjunto de OMs:*

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

3.4.2. EJEMPLOS NUMÉRICOS: TRUNCAMIENTO DE LA BASE DE OMS

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

Todos los cálculos se han realizado usando una base de tipo ANO (*Atomic Natural Orbitals*)⁴⁷ con las contracciones siguientes: (6s5p3d1f) para el Cu, (3s2p) para el O, C y N y (2s) para el H. La geometría que se ha utilizado ha sido extraída de un compuesto real caracterizado experimentalmente de fórmula $[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{Et}_5\text{dien})_2](\text{BPh}_4)_2$ ^{48,49} con $\text{Et}_5\text{dien} = 1,1,4,7,7$ -pentaetildietilentriamina. Se han conservado las posiciones experimentales de los átomos de Cu, O, C y N pero los ligandos externos han sido modelizados mediante moléculas de NH_3 . La estructura final pertenece al grupo puntual C_i y corresponde al modelo ox-m1 del capítulo 5.

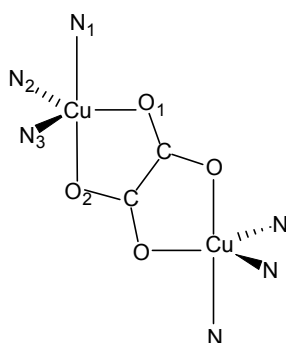


Figura 3.2 Representación esquemática del complejo $[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. N simboliza los grupos NH_3 .

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

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

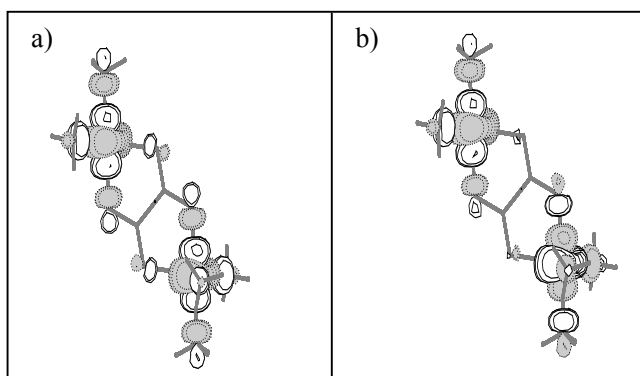


Figura 3.3 Combinaciones simétrica (a) y antisimétrica (b) de los orbitales magnéticos activos para el complejo $[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

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

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

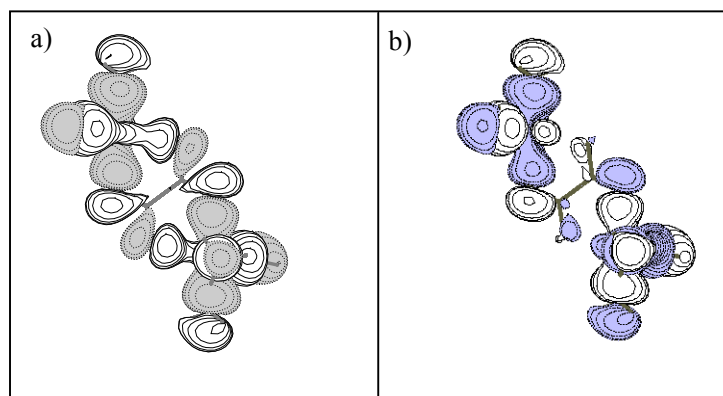


Figura 3.4 Combinaciones simétrica (a) y antisimétrica (b) de los orbitales dedicados doblemente ocupados con número de participación mayor para el complejo $[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

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

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

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

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

^{a)} 0% corresponde la valor CAS(2,2)-CI

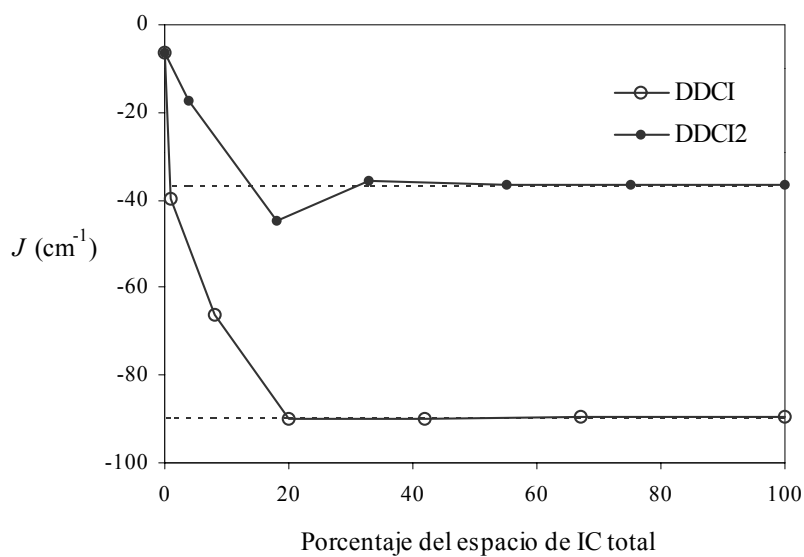


Figura 3.5 Efecto del truncamiento del espacio de IC sobre el valor de la constante de acoplamiento magnético, J , para el complejo $[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

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

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

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

REFERENCIAS

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

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

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