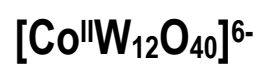


Capítulo 5

Espectro electrónico del anión α -Keggin



5.1. Introducción

Este último capítulo se ha dedicado a describir el estudio teórico del espectro electrónico de absorción del polioxometalato $[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ con estructura α -Keggin. En la espectroscopia, al realizar transiciones electrónicas desde un estado fundamental a un posible estado excitado, se requiere caracterizar un estado concreto o varios de una posible configuración de un sistema iónico o molecular. En consecuencia, podemos tener una evaluación indirecta de la cualidad de nuestra función de onda, es decir, disponemos de un test al confrontar nuestro sistema teórico con la realidad experimental de los datos espectroscópicos. La participación y contribución de los orbitales moleculares a la hora de confeccionar un término o estado será fundamental en el resultado de la energía del estado en cuestión.

La elección del polioxometalato de α -Keggin de Co^{II} , $[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$, fue debida a la enorme bibliografía existente en torno a este complejo. Como ya hemos mencionado en el capítulo 4, Weinstock¹ nos informa que el sistema $[\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{5-} / [\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ ha generado, tan sólo en la teoría de Marcus de la transferencia electrónica, más de 50 publicaciones. Así mismo, el complejo del ion Co^{II} ($3d^7$, $S=3/2$) resulta también interesante, ya que datos de resonancia de espín electrónico de complejos de alto espín son relativamente pocos, comparados con los complejos de bajo espín. Desde el punto de vista histórico, merece la pena mencionar la controversia que supuso la determinación de la coordinación del ion central de Co. En 1957 Shimura y colaboradores² en base a datos espectroscópicos, concluyeron que los iones Co^{2+} y Co^{3+} están coordinados tetraédricamente en los complejos tungstocobaltatos, frente a otros investigadores que pronosticaban una coordinación octaédrica.

Mostraremos en este capítulo que la teoría del funcional de la densidad puede ser también un instrumento valioso para resolver y asignar las transiciones del espectro experimental de una molécula compleja. Desde el punto de vista teórico, éste es el primer intento de usar los métodos DFT para interpretar el espectro electrónico de un anión α -Keggin. Para ello nos basamos en el método sumativo y utilizamos como herramienta fundamental la estrategia desarrollada por Daul.

5.2. El método sumativo

Trabajos previos de Messmer y Salahub³ y más tarde, en 1977, Ziegler y colaboradores⁴ muestran como los estados multipletes de espín pueden resolverse por el método sumativo, que está basado en el hecho de que la energía de un multiplete puede ser a menudo expresada como una suma ponderada de las energías de simples determinantes. Las ponderaciones son obtenidas por consideraciones simétricas. Hay que mencionar no obstante, que este método es general y extensivo a cualquier metodología, aplicándolo en nuestro trabajo con DFT.

Así, para una configuración determinada, todas las energías de sus posibles determinantes no redundantes deben de ser halladas a partir de un único conjunto de orbitales. Este se consigue realizando un cálculo de espín *restricted* sobre un estado artificial, en el que los orbitales individuales de una representación ocupada parcialmente están igualmente ocupados, con números fraccionarios si es necesario. Este estado artificial se le denomina AOC, configuración ocupada promedio. Estos orbitales se hacen autoconsistentes, y son usados más tarde, sin dejarlos relajar (mediante una sola iteración), en la obtención de las energías de los determinantes, mediante cálculos *unrestricted* con ocupaciones α y β apropiadas. Debe hacerse notar que la energía del AOC no es un promedio de las energías de los estados de una configuración dada.

Más tarde, Daul⁵ efectúa una extensión sistemática de dicho método desarrollando un conjunto de programas que explotan la simetría. En el apéndice 5.1 se muestra la aplicación del formalismo de los simples determinantes en un ejemplo singulete-triplete.

Esta técnica fue utilizada por Dickson y Ziegler,⁶ con metodología DFT, en el estudio del espectro electrónico del MnO_4^- , con resultados excelentes al compararlos con las bandas experimentales. En nuestro trabajo, a diferencia del propuesto por Ziegler y colaboradores, *la distorsión producida por el efecto Jahn-Teller juega un papel fundamental*. También realizaron alguna aproximación entre términos para no calcularlos; en concreto los términos 1T_2 fueron aproximados a 3T_2 .

Como ejemplos concretos, Daul aplica esta estrategia⁷ a complejos de metales de transición de Ru^{2+} y Cr^{3+} , tanto en su estado fundamental como en sus estados excitados y a diferentes compuestos tetraoxo de metales de transición.⁸ Rosa y colaboradores⁹ lo emplean en un cluster de compuestos organometálicos $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$.

5.3 Espectro de absorción electrónica de polioxometalatos

En los polioxoaniones de Keggin $[XW_{12}O_{40}]^{n-}$, **sin electrones azules**, aparece una característica intensa banda de absorción en el ultravioleta próximo en el intervalo 200-350 nm, y tradicionalmente ha sido asignada a las transiciones de transferencia de carga de los oxígenos a los orbitales vacíos de los metales de la caja.¹⁰ La posición de esta banda es independiente del heteroátomo central, y en concreto en los tungstatos oxidados está centrada aproximadamente en 260 nm (38000 cm^{-1}),¹¹ según puede apreciarse en la figura 5.1. En otros trabajos,¹² con $[Al^{III}W_{12}O_{40}]^{5-}$ y $[Zn^{II}W_{12}O_{40}]^{6-}$, se ha confirmado que la transición de la transferencia de carga dentro de la red del $W_{12}O_{36}$, es independiente de si el átomo central X es un metal de transición o no. Esta banda a su vez, es la terminal de una de absorción aún mayor con un máximo en 50000 cm^{-1} .

Para ver esta película, debe disponer de QuickTime® y de un descompresor Photo - JPEG.

Figura 5.1. Espectro UV de sales de tetrabutilamonio de heteropolianiones $MW_{12}O_{40}$ en solución de acetonitrilo, M= Cu^{II}, Fe^{III}, Co^{II} y H₂ (figura extraída de la referencia 20, pg. 2985).

Experimentalmente se observa que en los polioxometalatos **reducidos azules** la banda anterior disminuye y al mismo tiempo aparecen nuevas bandas en el visible y en el infrarrojo cercano (figuras 5.2 y 5.3). Estas nuevas bandas se atribuyen a una transferencia de carga entre valencias, observándose que la intensidad de las nuevas es proporcional al número de electrones añadidos. Los experimentalistas¹⁰ introducen un simple modelo en el que los electrones en la reducción entran en el mismo conjunto de orbitales vacíos metálicos. Así por ejemplo, en los polioxometalatos de Keggin $[XW^VW_{11}O_{40}]^{n-}$ y $[XW_2^VW_{10}O_{40}]^{n-}$, que son los azules $XW_{12}1e$ y $XW_{12}2e$, se observan tres bandas de absorción que también son independientes del heteroátomo central X. Del infrarrojo al visible, encontramos el máximo de la primera banda en 8-10 kK (1250-1000 nm), la segunda en 13-16 kK (769-625 nm) y la tercera en 20 kK (500 nm), como podemos ver en la figura 5.3.

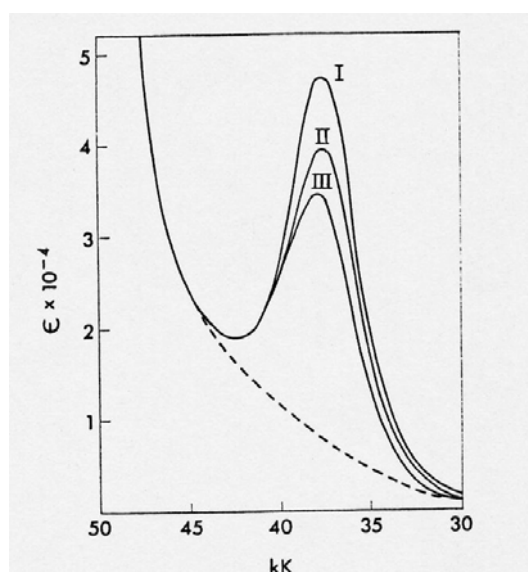


Figura 5.2. Variación en intensidad de la banda 38000 cm^{-1} del $[PW_{10}O_{40}]^{3-}$ bajo reducción, (I, anión oxidado; II, 1 electrón azul; III, 2 electrones azules) (figura extraída de la referencia 11a, pg. 663).

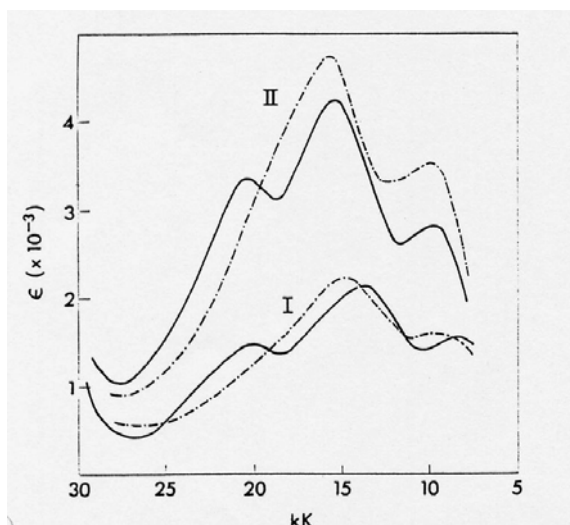


Figura 5.3. Espectro de absorción de heteropolioxometalatos azules en la región visible-IR: I, 1 electrón azul; II, 2 electrones azules en PW_{12} (—) y en $Co^{II}W_{12}$ (-·-·-)(figura extraída de la referencia 11a, pg. 663).

Estas bandas en la posterior reducción con otro electrón aumentan en intensidad, pero apenas sus centros se desplazan en 1-2 kK. La primera es atribuida a la transferencia de carga inter-valencia, ya que aparece en todos los polioxoaniones homonucleares $W^V \rightarrow W^{VI}$, $Mo^V \rightarrow Mo^{VI}$ y $V^{IV} \rightarrow V^V$. La segunda es la más característica del espectro y en su asignación hay varias alternativas. Se han propuesto transiciones entre átomos metálicos “intra y extra”,¹³ según estén conectados los grupos MO_6 por una arista o por un vértice; otros autores¹⁴ se basan en la estricta simetría C_{4v} que poseen los átomos metálicos en los polioxometalatos $[M_6O_{19}]^{n-}$, frente a los de Keggin $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$, Dawson $[X_2M_{18}O_{62}]^{m-}$ y estructuras $[W_{10}O_{30}]^{n-}$ (estos últimos presentan las dos primeras bandas, mientras que la estructura de Lindqvist no presenta la segunda), y una tercera propuesta,¹⁵ para asignar la segunda banda, se basa en asignar un grupo cromóforo al conjunto triangular de tres octaedros MO_6 unidos por un vértice común presentes en la estructura de Keggin.

La tercera banda no es observada en todos los polioxometalatos azules y algunas veces está enmascarada por la segunda. Se argumenta¹⁶ que no es producida por una transición entre valencias, ya que no está afectada su intensidad por el grado de reducción del polioxometalato.

El grado de protonación de los aniones afecta al espectro, así como la estructura del polioxometalato en la intensidad de las bandas, y en general el espectro llega a ser más intenso en la secuencia: $[M_6O_{19}]^{n-} < \alpha-[XM_{12}O_{40}]^{n-} < \beta-[XM_{12}O_{40}]^{n-} < \alpha,\beta-[X_2M_{18}O_{62}]^{n-} < [W_{10}O_{32}]^{5-}$.

5.4. Espectro electrónico de absorción del polioxometalato $\alpha-[Co^{II}W_{12}O_{40}]^{6-}$ de Keggin

Se propone a continuación la secuencia cronológica del estudio por diversos investigadores del espectro del polioxometalato de Keggin de Co^{II} :

1956.- Los heteropolianiones conteniendo $Co(II)$ o $Co(III)$ son investigados por Baker y Mc. Cutcheon.¹⁷

1957.- Schimura y Tsuchida¹⁸ establecen mediante estudios espectroscópicos que el metal se encuentra en el centro de un tetraedro, y describen por primera vez el espectro de absorción de los complejos $[Co^{II}(O^{2-})_4]$ y $[Co^{III}(O^{2-})_4]$. Establecen la serie espectroquímica para los ligandos tetracoordinados de los complejos de $Co(II)$: O^{2-} (heteropoliwolframatos), NCS^- , Cl^- , Br^- , I^- . Asignan al heteropolianión estudiado la fórmula $[Co^{II}O_4W_{12}O_{38}]^{10-}$ o $[Co^{II}O_4W_{12}O_{36}]^{6-}$, en contraposición a Baker que plantea una estructura octaédrica $[Co^{II}O_6W_{12}O_{36}]^{10-}$.

1967.- Wood y Remeika¹⁹ publican el espectro óptico de absorción de los tetraédricos Co^{3+} y Co^{2+} en cristales de alta pureza de Y_3FeO_{12} , $Y_3Al_5O_{12}$ y $Y_3Ga_5O_{12}$, *garnets*. En concreto, para el tetraédrico Co^{2+} asignan las transiciones y bandas siguientes:

$${}^4A_2 \text{ -----} > {}^4T_2 \quad 4600 \text{ cm}^{-1}$$

$${}^4A_2 \text{ -----} > {}^4T_1 (F) \quad 7300 \text{ cm}^{-1}$$

$${}^4A_2 \text{ -----} > {}^4T_1 (P) \quad 16500 \text{ cm}^{-1}$$

1981.- Nomiya, Miwa, Kobayashi y Aiso²⁰ aportan datos espectroscópicos en disolución acuosa de los polioxometalatos $MW_{12}O_{40}$ ($M = Cu^{II}, Fe^{III}, Co^{II}$). En particular, para el Co^{II} asignan las transiciones y bandas siguientes:

$${}^4A_2 (F) \text{ -----} > {}^4T_1 (F) \quad 7.8 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$$

$${}^4A_2 (F) \text{ -----} > {}^4T_1 (P) \quad 16 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$$

y debido a que la banda cercana al IR exhibe una estructura muy fina, *proponen un efecto Jahn-Teller en el estado excitado*.

1985.- Kojima y Matsuda²¹ presentan el espectro de absorción de Co(III) y Co(II) en cristales simples de los compuestos con estructura de Keggin $K_5[Co^{III}W_{12}O_{40}].nH_2O$ y $K_6[Co^{II}W_{12}O_{40}].mH_2O$, medidos a 77 K. También lo observan en solución acuosa e interpretan el espectro en base a la teoría del campo cristalino.

El espectro del polioxometalato de Co(II), visualizado en la figura 5.4, presenta cuatro bandas centradas aproximadamente en 5000 (débil), 7900, 16000 y 26000 cm^{-1} . Además, también existen bandas muy fuertes a 38000 y 50000 cm^{-1} .

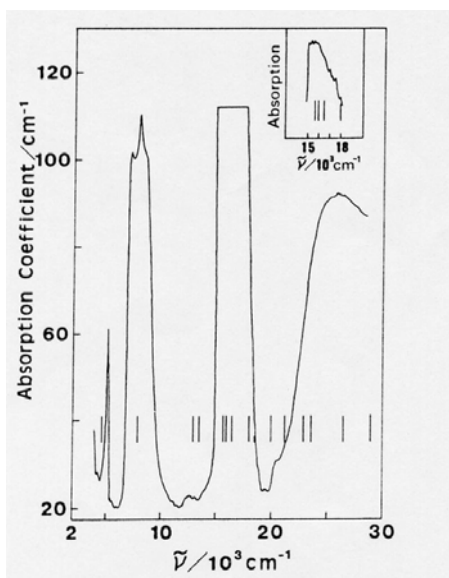


Figura 5.4. Espectro de un cristal simple de $K_6[Co^{II}W_{12}O_{40}].mH_2O$ a 77 K (figura extraída de la referencia 21, pg. 824).

Estos autores resuelven el espectro asignando a la primera banda débil los picos producidos vibracionalmente por el agua. También matizan que la transición prohibida $^4A_2 \rightarrow ^4T_2(^4F)$, calculada a 4600, allí está enmascarada. La segunda es atribuida a la transición $\rightarrow ^4T_1(^4F)$. En la tercera se asignan diversas transiciones prohibidas por el espín ($\rightarrow ^2A_2, ^2E$, etc.) y la bielectrónica $\rightarrow ^4T_1(^4P)$ (calculada a 15730). La cuarta a 26000 son transferencia de carga entre los átomos de oxígeno y el ion central Co(II). Además, para las transferencias de carga dentro de la caja $W_{12}O_{40}$ proponen 38000, 45450 y 50000 cm^{-1} .

1987.- Kojima y colaboradores²² observan el espectro del campo ligando de los complejos de $K_3H_2[Co^{III}W_{12}O_{40}].16H_2O$ y $K_4H_2[(Co^{II}, Zn^{II})W_{12}O_{40}].nH_2O$ en cristales simples, a varias temperaturas por

encima de 1.4 K y asignan la simetría D_2 . Del análisis del espectro RSE concluyen que el tetraedro Co^{II}O_4 de simetría D_2 está aplanado y ligeramente desviado del eje de simetría. Concretamente, en el complejo $\text{Co}(\text{II})$ para la transición ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ (4F) en simetría T_d , que al descender a simetría D_2 origina las bandas ${}^4B_1 \rightarrow {}^4A$, (4B_2 , 4B_3), proponen 7258 y el intervalo 8165-8800 cm^{-1} . Para la transición en T_d ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ (4P), no pueden separar las componentes en D_2 y asignan el intervalo de bandas 15200-18041 cm^{-1} .

5.5. El complejo $[\text{Co}^{II}\text{Cl}_4]^{2-}$

Para poder obtener un test fiable y consistente del trabajo que se proponía realizar, se llevó a cabo previamente el estudio del espectro electrónico del anión tetracloruro de $\text{Co}(\text{II})$, $[\text{Co}^{II}\text{Cl}_4]^{2-}$. Este complejo posee idéntica simetría T_d que la del polioxometalato, el ion central se encuentra en el mismo estado de oxidación, y por la gran cantidad de trabajos teóricos y determinaciones experimentales que se han llevado a cabo con él.

Los complejos tetraédricos de $\text{Co}(\text{II})$ han sido objeto de numerosos estudios desde hace aproximadamente cuarenta años. No obstante, los trabajos experimentales efectuados por Hipps y Mazur²³ fueron fundamentales en la asignación de las bandas obtenidas por espectroscopia Raman, infrarrojo y efecto túnel a las transiciones electrónicas de los complejos de cobalto (II). Sus conclusiones más importantes podemos resumirlas en:

- las primeras dos transiciones electrónicas en el tetracloruro de cobalto (II) tetraetilamonio han sido observadas por espectroscopia de efecto túnel.
- la transición de menor energía ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$, prohibida por dipolo eléctrico, es la más intensa observada en el espectro de efecto túnel y se extiende desde 2000 hasta 4100 cm^{-1} (banda centrada en 3000 cm^{-1}).
- la transición permitida por dipolo eléctrico ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ es observada en ambos tipos de espectros túnel y FT-IR, y se localiza en la región de 4450 hasta 7000 cm^{-1} (banda centrada en 5550 cm^{-1}).

Antes, también otros autores habían caracterizado el espectro de absorción del complejo. En la abundante recopilación recogida por Lever,²⁴ cita para la transición del estado fundamental al $^4T_1(F)$ la banda $4780-5100\text{ cm}^{-1}$ o $5400-5490$ en sal de Bu_4N . Así mismo, 14300 cm^{-1} hasta el estado electrónico $^4T_1(P)$. También especifica en el espectro de absorción de transferencia de carga, el valor de 42735 cm^{-1} para el término 4T_1 (asignación $t_1 \rightarrow 4t_2$).

Así mismo, las reseñas bibliográficas de Hipps y Mazur^(23b) reúnen los numerosos grupos y trabajos que han abordado hasta 1987 el estudio del tema, tanto desde el punto de vista experimental como teórico. Posteriormente, otros trabajos y métodos teóricos han sido utilizados en el estudio de los complejos de $[\text{Co Cl}_4]^{2-}$.²⁵

5.6. Objetivos concretos

Los pasos seguidos en la aproximación a la resolución del espectro del polioxometalato de Keggin α -[Co^{II}W₁₂O₄₀]⁶⁻, podemos resumirlos en los siguientes;

- 1) Identificar el término fundamental del polioxometalato α -[Co^{II}W₁₂O₄₀]⁶⁻.
- 2) Transiciones monoelectrónicas en el polioxometalato. Tipo d-d en el ion Co^{II} y de transferencia de carga. Análogamente para el ion [Co^{II}Cl₄]²⁻.
- 3) Transición bielectrónica $^4A_2 \rightarrow ^4T_1(P)$ en el polioxometalato.

5.6.1. Término fundamental del polioxometalato α -[Co^{II}W₁₂O₄₀]⁶⁻

El estudio del término fundamental de la configuración más estable, $e^4t_2^3$, ha sido expuesta en el capítulo 4 apéndice 4.1, resultando un 4A_2 , de entre los cuatro posibles términos: 4A_2 , 2T_1 , 2E y 2T_2 (ver Tabla 4.1). Este resultado ha sido contrastado con la evidencia experimental de Acerete y colaboradores,²⁶ que ya asignan este término por estudios de espectroscopia de RMN en disolución. Anteriormente, por estudios espectroscópicos Kojima y colaboradores^{21 y 22} también asignaron el término 4A . De esta forma, la energía de este término fundamental nos servirá de referencia para calcular las diferencias energéticas entre las transiciones electrónicas que se llevarán a cabo.

5.6.2. Transiciones monoelectrónicas en el polioxometalato

Hemos comentado anteriormente, en el capítulo 4, la gran estabilidad que proporciona la estructura de Keggin a la existencia de diversos iones con altos estados de oxidación, y además a coordinaciones inusuales con iones como Co^{III} o Cu^{III}. El heteroátomo central X en el complejo [XW₁₂O₄₀]ⁿ⁻ puede verse como un ion sometido a un campo de simetría tetraédrica, considerando a la caja W₁₂O₄₀ como un ligando cuatridentado,²⁰ pudiendo reformularse como [XO₄W₁₂O₃₆]ⁿ⁻. En la figura 5.5 se visualiza la reordenación de los orbitales del ion Co^{II}, al verse sometidos al campo tetraédrico de la caja W₁₂O₄₀.

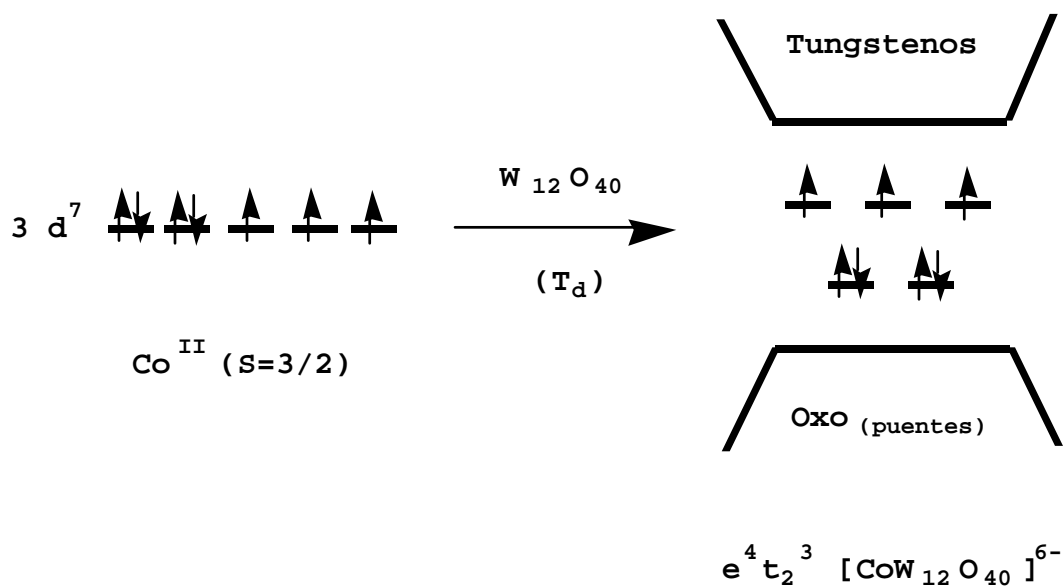


Figura 5.5. Reordenación de los orbitales del ion Co^{II} , al verse sometidos al campo tetraédrico de la caja $\text{W}_{12}\text{O}_{40}$.

Si este ion central es un metal de transición, podemos encontrar diversos tipos de transiciones espectroscópicas. Primero, transiciones monoeléctricas y bielectrónicas tipo d-d dentro de los orbitales del propio ion central. Dentro de estas transiciones, el grado de pureza en participación metálica de la naturaleza de los orbitales moleculares del complejo, concretamente el HOMO y el LUMO, nos simplificará el tratamiento desde una visión teórica clásica, como el modelo del campo cristalino o del campo ligando, de un ion sometido a un campo externo, en este caso tetraédrico. Segundo, transiciones de transferencia de carga del ion metálico central X a los ligandos (TC1), de los ligandos al ion central (TC2), y entre los propios iones de los ligandos (TC3), según podemos ver en la figura 5.6.

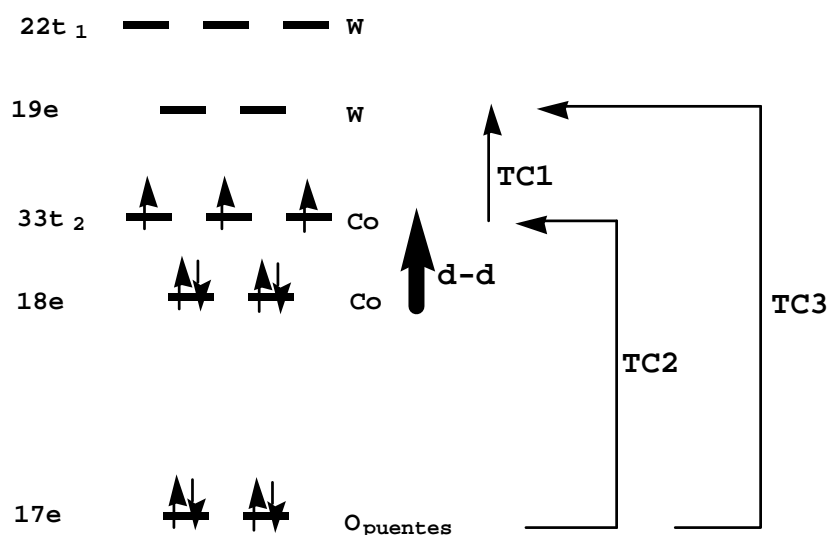


Figura 5.6. Transiciones d-d, y diversas transiciones de carga en el polioxometalato $[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$.

En este estudio nos limitaremos a aquellas transiciones que intervenga el ion central de cobalto y que sean permitidas, tanto espacialmente como cuadrupletes, ya que el término fundamental es 4A_2 .

Para esquematizar las configuraciones utilizadas en las transiciones, podemos hacer servir una notación resumida que incluya tan sólo los orbitales afectados. De esta forma, para la transición monoeléctronica d-d en el ión central Co^{II} su abreviatura sería $e^3t_2^4$, las transferencias de carga del ión central Co^{II} a los ligandos tungstenos vendrían representadas por $e^4t_2^2 e^1(w)$ y para la de los ligandos oxo al ion central por $e^3(O) e^4t_2^4(\text{Co})$.

5.6.2.1. Transiciones tipo d-d en el ion Co^{II} y de transferencia de carga

El estudio de la transición monoeléctrica d-d en el ion Co^{II} requiere calcular los términos de la configuración excitada $e^3t_2^4$, sometida a la simetría T_d . De estos cálculos obtendremos los términos cuádrupletes ${}^4T_2(\text{F})$ y ${}^4T_1(\text{F})$. En el apéndice 5.2 se desarrolla el cálculo realizado para la obtención de un término en particular de una configuración dada. En base a los resultados, propondremos el descenso de simetría por efecto Jahn-Teller, tal como ya prevén diversos autores²⁰ y ²² para el complejo del polioxometalato.

Tal tratamiento se ha realizado en los complejos $[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ y $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$, resultando sus cálculos totalmente paralelos, y mostrando buenos resultados en sintonía con los experimentales, sugiriendo que la distorsión Jahn-Teller es de gran importancia en los estados excitados, tal como se aprecia en la figura 5.7, donde para el anión $[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ se esquematizan las configuraciones y términos posibles en T_d (4T_2 y 4T_1), y el descenso en simetría a D_{2d} , con las consiguientes nuevas configuraciones y términos: 4B_2 , 4E , 4A_2 y 4E .

Las transferencias de carga en las que interviene el ion central Co^{II} , también han sido objeto de estudio. Primera, del ion central a los tungstenos, denominada TC1 en la figura 5.6, y esquematizada su configuración por $e^4 t_2^2 e^1(\text{W})$, nos aportará los términos 4T_2 y 4T_1 , y el posterior descenso de simetría a D_{2d} , por efecto Jahn-Teller, cuatro nuevas configuraciones y cuatro nuevos términos cuádrupletes (4B_2 , 4A_2 , 4E , 4E). Mención aparte, merece destacar la aparición de esta banda de transferencia de carga del ion central Co^{II} a los tungstenos, solapándose con la banda de la transición d-d del cobalto. Segunda, la transferencia de carga de los ligandos oxo al ion central, denominada TC2 en la figura 5.6, y esquematizada su configuración por $e^3(\text{O}) e^4 t_2^2(\text{Co})$, se realizará de la misma forma su estudio en simetría T_d y posterior relajación a D_{2d} .

5.6.3. Transición bielectrónica ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$ en el polioxometalato

La resolución de la transición bielectrónica d-d en el ion central Co^{II} nos implicará intentar resolver la separación de la mezcla de términos de una misma simetría. La configuración $e^3t_2^4$, comentada anteriormente en la transición monoeléctrica d-d, nos generaba los términos ${}^4T_1(F)$ y ${}^4T_2(F)$, mientras que la bielectrónica $e^2t_2^5$ nos planteará un único término cuadruplete ${}^4T_1(P)$.

El más severo inconveniente de la DFT es probablemente el hecho de no describir correctamente la correlación electrónica, y el caso de los dos cuadrupletes ${}^4T_1(F)$ y ${}^4T_1(P)$ es un típico ejemplo en que no podemos estudiarlo únicamente con determinantes. Es decir, estarán mezclados o contaminados entre sí. Así, cálculos iniciales de los cuadrupletes ${}^4T_1(P)$ de la configuración $e^2t_2^5$, en ambos complejos, dieron resultados aparentemente contradictorios, ya que sus valores energéticos eran inferiores a los cuadrupletes ${}^4T_1(F)$ de la configuración $e^3t_2^4$.

H. Johansen y N. Andersen²⁷ ya resolvieron este problema a nivel MC SCF/CI en el complejo $[CoCl_4]^{2-}$, encontrando una fuerte mezcla entre ambos 4T_1 . Concretamente, para el más bajo energéticamente la participación del $e^2t_2^5$ fue del 70.3% y para el más alto del 27.4%, y hallaron los siguientes números de ocupación, $e^{2.27}t_2^{4.69}$ y $e^{2.70}t_2^{4.26}$.

En nuestro caso, la resolución de este problema se puede abordar a partir de la teoría del campo ligando²⁸ para un complejo tetraédrico d^7 . En los complejos tetraédricos el campo cristalino es menos importante que la repulsión interelectrónica:

$$\sum V_i < \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

En el apéndice 5.3 se desarrolla esta cuestión con mayor amplitud. A partir de la energía de separación (Δ) entre los orbitales e y t_2 y de los parámetros de Racah, podemos resolver directamente las energías de las transiciones ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$ y ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(F)$.

Hay que matizar que esta aproximación será más correcta, cuanto más metálicos sean los multipletes tratados, pudiéndose observar en la figura 2 de la publicación 5 que los orbitales tratados t_2 y e , fundamentalmente son en su mayor parte del cobalto en ambos complejos. Con este tratamiento, podremos observar la inversión energética de los términos cuadrupletes en ambos complejos.

Como dato de actualidad, este mes acaba de salir publicado un artículo de Anthon y colaboradores²⁹, donde evalúan computacionalmente los parámetros del modelo teórico del Campo Ligando por DFT; en concreto resuelven Δ y B en los complejos tetraédricos de VCl_4^- y VBr_4^- (sistemas d^2), y los comparan con los valores obtenidos de los espectros experimentales.

BIBLIOGRAFÍA

- ¹ Weinstock, I. A. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 113.
- ² (a) Shimura, Y.; Tsuchida, R. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1957**, 30, 502. (b) Baker, L. C. W.; Glick, D. C. *Chem. Rev.* **1998**, 98, p. 35.
- ³ Messmer, D.; Salahub, D. *J. Chem. Phys.* **1976**, 65, 779.
- ⁴ Ziegler, T.; Rauk, A. and Baerends, E. J. *Theor. Chim. Acta* **1977**, 43, 261.
- ⁵ Daul, C. *Int. J. Quantum Chem.* **1994**, 52, 867.
- ⁶ Dickson, R. M.; Ziegler, T. *Int. J. Quantum Chem.* **1996**, 58, 681.
- ⁷ Daul, C.; Güdel, H.-U. and Weber, J. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 4023; Daul, C.; Baerends, E. J. and Vernooijs, P. *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 3538; Bellafruh, K.; Daul, C.; Güdel, H.-U.; Gilardoni, F. and Weber, J. *Theor. Chim. Acta* **1995**, 91, 215; Gilardoni, F.; Weber, J.; Bellafruh, K.; Daul, C. and Güdel, H.-U. *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 7624.
- ⁸ Stückl, A. C.; Daul, C. and Güdel, H.-U. *J. Chem. Phys.* **1997**, 107, 12, 4606.
- ⁹ Rosa, A.; Ricciardi, G.; Baerends, E. J. and Stufkens, D. J. *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 3425.
- ¹⁰ Pope, M. T. *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*; Springer: Berlin, 1983. pg. 109. (Los experimentalistas sugieren una asignación en términos de un cromóforo W=O en estos aniones, producido por la transferencia de carga del átomo de oxígeno externo a su correspondiente tungsteno en el grupo WO₆.)
- ¹¹ (a) Varga, G. M., Jr.; Papaconstantinou, E.; Pope, M. T. *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 662. (b) (para [PW₁₂O₄₀]³⁻ y [SiW₁₂O₄₀]⁴⁻: Glemser, O.; Holznagel, W.; Holtje, W.; Schwartzmann, E. *Naturforsch*, 20b, **1965**, 725. Brown, D. H. *Spectrochim. Acta* **1963**, 19, 1683.) (c) (para [Fe^{III}W₁₂O₄₀]⁵⁻ y [Co^{II}W₁₂O₄₀]⁶⁻: Simmons, V. E. Ph. D. Thesis, Boston University, 1963.)
- ¹² Nomiyama, K.; Miwa, M.; *Polyhedron*, **1983**, 2, 955.
- ¹³ (a) Fruchart, J. M.; Hervé, G.; Launay, J. P.; Massart, R., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1976**, 38, 1627. (b) Mossoba, M. M., Ph. D. Thesis, Georgetown University, 1980, Diss. Abs. 1980, 41B, 3441.
- ¹⁴ Che, M.; Fournier, M.; Launay, J. P., *J. Chem. Phys.* **1979**, 71, 1954.
- ¹⁵ Sanchez, C.; Livage, J.; Launay, J. P.; Fournier, M.; Jeannin, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 3194.
- ¹⁶ Garner, C. D.; Hill, L.; Howlader, N. C.; Hyde, M. R.; Mabbs, F. E.; Routledge, V. I., Proc. 2nd Internat. Conf. Chemistry and Uses of Molybdenum, Oxford, 1976, p. 13.
- ¹⁷ Baker, L.C.W.; Mc Cutcheon, T. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 4503.

-
- ¹⁸ Shimura, Y.; Tsuchida, R. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1957**, 30, 502.
- ¹⁹ Wood, D.L.; Remeika, J. P. *J. Chem. Phys.* **1967**, 46, 3595.
- ²⁰ Nomiya, K.; Miwa, M.; Kobayashi, R.; Aiso, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, 54, 2983.
- ²¹ Kojima, K.; Matsuda, J. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, 58, 821.
- ²² Kojima, K.; Matsuda, J.; Kojima, N.; Ban, T.; Tsujikawa, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, 60, 3213.
- ²³ (a) Hipps, K. W.; Mazur, U. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 3861. (b) Hipps, K. W.; Mazur, U. *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 5218.
- ²⁴ Lever, A. B. P. *Inorganic Electronic Spectroscopy*; Elsevier: Amsterdam, 1984.
- ²⁵ Chandler, G. S.; Phillips, R. A. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1986**, 82, 573. Johansen, H.; Andersen, N. K. *Mol. Phys.* **1986**, 58, 5, 965. Brown, C. A.; Duer, M. J.; Gerloch, M.; McMeeking, R. F. *Mol. Phys.* **1988**, 64, 5, 793. Soudackov, A.V.; Tchougreeff, A.L.; Misurkin, I.A. *Theor. Chem. Acta* **1992**, 83, 389. Schmidtke, H-H.; Nover, J. *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 240, 231. Cassam-Chenaï, P.; Wolff, S. K.; Chandler, G. S.; Figgis, B. N. *Int. J. Quantum Chem.* **1996**, 60, 667. Nover, J.; Schmidtke, H-H. *Chem. Phys.* **1999**, 241, 179.
- ²⁶ Acerete, R.; Casañ-Pastor, N.; Bas-Serra, J.; Baker, L. C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 6049.
- ²⁷ Johansen, H.; Andersen, N., *Molecular Physics* **1986**, 58, 5, 965.
- ²⁸ Ballhausen, C. J., in *Introduction to ligand Field Theory* McGraw-Hill, London, 1965. Griffith, J. S., in *The Theory of Transition Metal Ions*, University Press, Cambridge, 1961.
- ²⁹ Anthon, C.; Bendix, J.; Schäffer, C. E. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 4088.