

Apéndices

5.1. Cálculo de la separación singulete-triplete en un sistema no degenerado, mediante un método monodeterminantal

5.2. Obtención de los términos de la configuración fundamental $e^4 t_2^3$. Estrategia de Daul

5.3. Términos cuádrupletes tetraédricos d^7 en la aproximación del campo ligando

5.1. Cálculo de la separación singulete-triplete en un sistema no degenerado, mediante un método monodeterminantal

a) Separación singulete-triplete

Consideremos las excitaciones de un orbital no degenerado doblemente ocupado $|a\rangle$ a uno vacío no degenerado $|b\rangle$, de tal forma que obtendremos cuatro funciones de onda multipletes (Ψ_i) construidas a partir de determinantes de Slater (Φ_i)

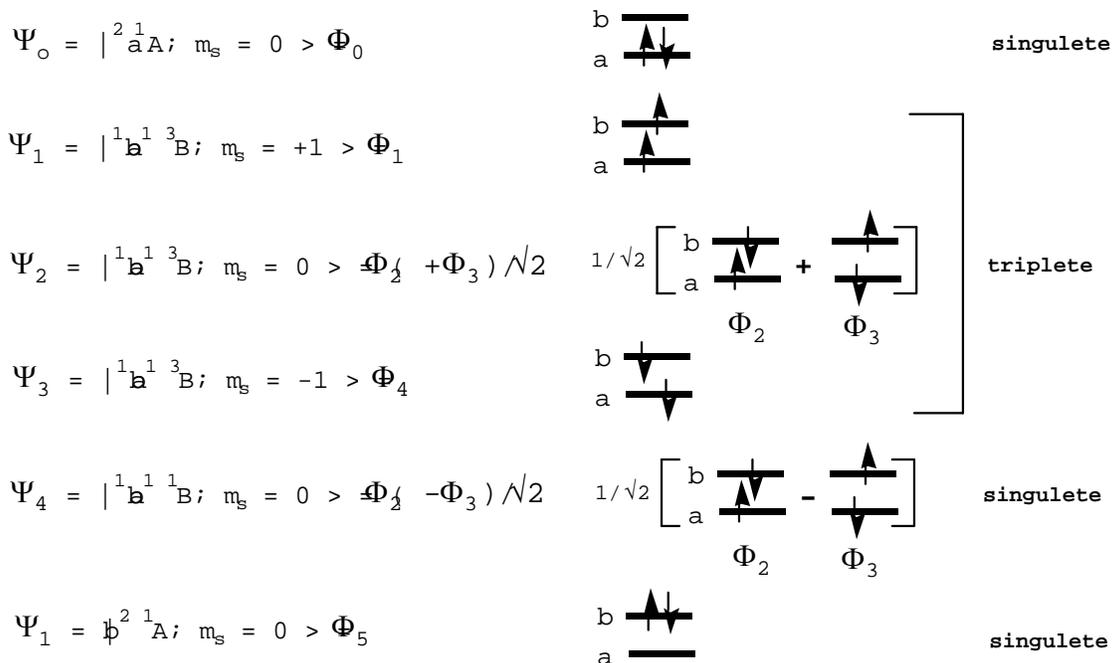


Figura 5.1.1. Términos singuletes y triplete que provienen de las configuraciones a^2 , a^1b^1 y b^2 .

de espín-orbitales, siendo expuestas en la figura 5.1.1.

Con cálculos DFT o HF podemos obtener directamente las energías asociadas a los monodeterminantes, e interpretarlas como los baricentros de los estados generados por las correspondientes configuraciones. Las energías de los simples determinantes¹ vendrán dadas por las expresiones expuestas en la tabla 5.1.1:

Tabla 5.1.1. Energías de los determinantes de Slater (Φ_i).

$$\begin{aligned}
 E(\Phi_0) &= E(a^2) + \langle \bar{a}a^- | G | a^+ \rangle = E_0(a^2) + J_{aa} \\
 E(\Phi_1) &= E(ab) + \langle \bar{a}b^+ | G | a^+ \rangle = E_0(ab) + J_{ab} - K_{ab} \\
 E(\Phi_2) &= E(ab) + \langle \bar{a}b^- | G | a^+ \rangle = E_0(ab) + J_{ab} \\
 E(\Phi_3) &= E(ab) + \langle \bar{a}b^+ | G | a^- \rangle = E_0(ab) + J_{ab} \\
 E(\Phi_4) &= E(ab) + \langle \bar{a}b^- | G | a^- \rangle = E_0(ab) + J_{ab} - K_{ab} \\
 E(\Phi_5) &= E(b^2) + \langle \bar{b}b^- | G | b^+ \rangle = E_0(b^2) + J_{bb}
 \end{aligned}$$

donde $E_0(a^2, a^1b^1$ o $b^2)$ representa la parte constante de la configuración, es decir su baricentro, y esta incluida la energía que proviene del hamiltoniano que considera tan sólo la energía cinética de cada electrón y la repulsión núcleo-electrón. J_{ij} y K_{ij} son respectivamente las integrales de Coulomb y de intercambio que provienen del operador repulsión electrón-electrón ($1/r_{ij}$).

Por una simple inspección puede verse que son suficientes cuatro monodeterminantes y los valores de J_{ij} y K_{ij} se pueden obtener por:

$$J_{aa} = E(\Phi_0) - E_0(a^2)$$

$$J_{ab} = E(\Phi_2) - E_0(ab)$$

$$K_{ab} = E(\Phi_1) - E_0(ab)$$

$$J_{bb} = E(\Phi_5) - E_0(b^2)$$

¹ Szabo, A.; Ostlund, N.S. Modern Quantum Chemistry. Introduction to Advanced Electronic Structure Theory. 1982. Macmillan Publishing Co. New York. (ver pg. 89).

Ahora expresaremos las energías de los términos, $E(\Psi_i)$, como combinaciones lineales² de los elementos matriciales de las matrices electrostáticas, resultando:

$$E(a^2; {}^1\mathbf{A}) = \mathcal{E}(a^2) + \mathcal{J}_{aa} = \mathbf{E}(\Phi_0)$$

$$E(ab; {}^3\mathbf{B}) = \mathcal{E}(ab) + \mathcal{J}_{ab} - K_{ab} = \mathbf{E}(\Phi_1)$$

$$E(ab; {}^1\mathbf{B}) = \mathcal{E}(ab) + \mathcal{J}_{ab} + K_{ab} = 2 \mathbf{E}(\Phi_0) - \mathbf{E}(\Phi_1)$$

$$E(b^2; {}^1\mathbf{A}) = \mathcal{E}(b^2) + \mathcal{J}_{bb} = \mathbf{E}(\Phi_5)$$

b) Interacción entre términos de la misma simetría

Una vez obtenidas las energías del término singulete ${}^1\mathbf{B}$ y triplete ${}^3\mathbf{B}$ de la configuración a^1b^1 , podemos plantearnos que por tener la misma simetría (singulete ${}^1\mathbf{A}$) los términos de las configuraciones a^2 y b^2 interaccionan, y el elemento matricial fuera de la diagonal de la matriz de interacción electrostática viene dado por:

$$\langle a^2 {}^1\mathbf{A} | G | b^2 {}^1\mathbf{A} \rangle = K_{ab}$$

Por otra parte, la integral de intercambio K_{ab} podemos expresarla en función de la separación energética triplete-singulete de la configuración a^1b^1 , o por la expresión anterior en función de las relaciones entre las energías de los determinantes:

$$K_{ab} = \frac{E({}^3\mathbf{B}) - E({}^1\mathbf{B})}{2} = \mathbf{E}(\Phi_2) - \mathbf{E}(\Phi_1)$$

² Gerloch, M. Orbitals, Terms and States. 1986. John Wiley & Sons, New York (ver pg.96-98).

Construiremos la matriz electrostática y el determinante secular que nos dará el desdoblamiento producido por la interacción de los dos singuletes:

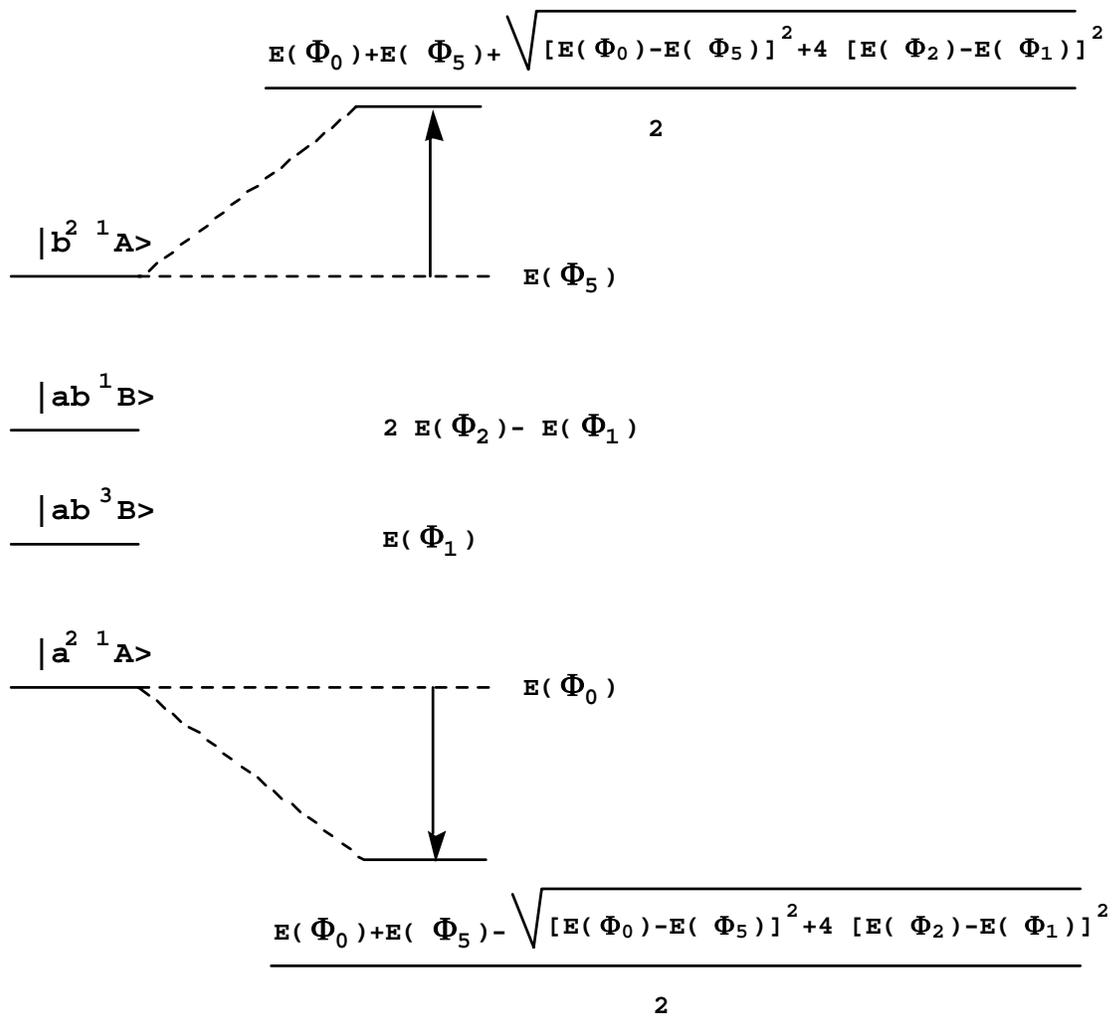
$$\begin{array}{c}
 \mathbf{a}^2 \ ^1\mathbf{A} \\
 \mathbf{b}^2 \ ^1\mathbf{A}
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 \mathbf{a}^2 \ ^1\mathbf{A} \quad \mathbf{b}^2 \ ^1\mathbf{A} \\
 \left| \begin{array}{cc}
 J_{aa} & K_{ab} \\
 K_{ab} & J_{bb}
 \end{array} \right| \\
 \left| \begin{array}{cc}
 J_{aa} - E & K_{ab} \\
 K_{ab} & J_{bb} - E
 \end{array} \right| = 0
 \end{array}$$

Si deseamos obtener el desdoblamiento de las energías respecto a los baricentros $E(a^2)$ y $E(b^2)$, substituiremos E por $[E+E(a^2)]$ y $[E+E(b^2)]$ respectivamente en el determinante anterior:

$$\begin{array}{c}
 J_{aa} + E(a^2) - E'' \quad K_{ab} \\
 K_{ab} \quad J_{bb} + E(b^2) - E''
 \end{array}
 = 0
 \begin{array}{c}
 E(\Phi_0) - E'' \quad K_{ab} \\
 K_{ab} \quad E(\Phi_5) - E''
 \end{array}
 = 0$$

$$E''^2 - [E(\Phi_0) + E(\Phi_5)] E'' + [E(\Phi_0) E(\Phi_5) - K_{ab}^2] = 0$$

Y finalmente resolviendo, se han podido obtener las energías de los términos singuletes y triplete de las configuraciones propuestas en función de combinaciones lineales de Slater.



5.2. Obtención de los términos espectrales de la configuración fundamental $e^4 t_2^3$.

Estrategia de Daul

Para resolver el término fundamental del ion $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$ con simetría tetraédrica y dotado de la configuración electrónica capa abierta $e^4 t_2^3$, se procedió a calcular el estado artificial AOC “configuración ocupada promedio”, mediante un cálculo de optimización de la geometría a nivel espín *restricted*.

Esta configuración propuesta nos va a generar cuatro términos 2T_2 , 2T_1 , 4A_2 y 2E , y sus energías vienen dadas por las combinaciones lineales de los tres monodeterminantes expuestos a continuación:

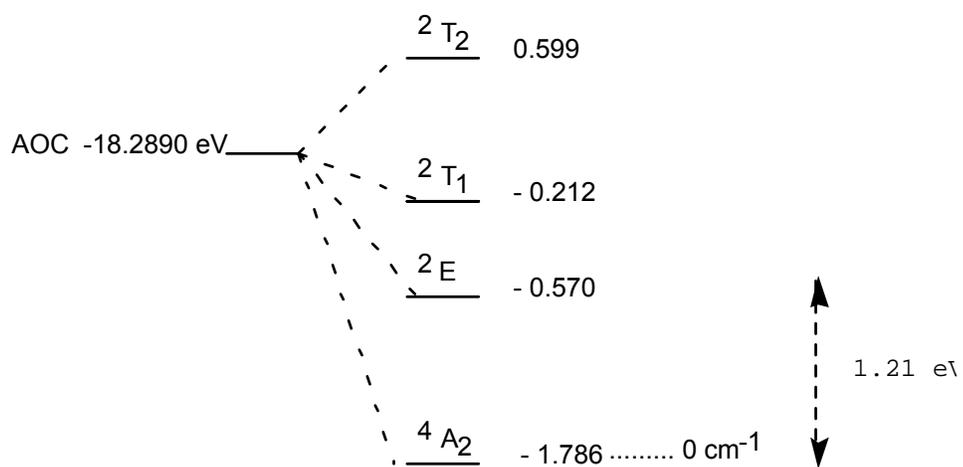
<u>denominación</u>		BE/eV	
A+A-B+		0.19336	Φ_1
A+B+C+		-1.78610	Φ_2
A+B+C-		-0.97566	Φ_3

La obtención de las energías de estos monodeterminantes se efectúa a partir de una sola iteración SCF con un cálculo a nivel *unrestricted*. Para poder especificar estrictamente la ocupación de cada componente y el espín adecuado, fue necesario descender en simetría hasta D_{2d} ,³ y las energías de los términos de la configuración fundamental se resuelven a partir de las operaciones algebraicas siguientes, proporcionadas por el programa STAGEN:

³ El programa STAGEN nos genera los monodeterminantes en simetría T_d , por lo tanto cada una de las componentes de los orbitales en esta simetría lleva asociada una cierta cantidad de electrones (0, 1 o 2), con su espín α o β . El descenso en simetría hasta D_{2d} no es suficiente, ya que las componentes del orbital e en D_{2d} ($t_2 \rightarrow e+b_2$) no estarán especificadas.

$$\begin{aligned}
 E(^2T_2) &= E(\Phi_1) - 0.5 E(\Phi_2) + 0.5 E(\Phi_3) \\
 E(^2T_1) &= E(\Phi_1) + 0.5 E(\Phi_2) - 0.5 E(\Phi_3) \\
 E(^4A_2) &= E(\Phi_2) \\
 E(^2E) &= -0.5 E(\Phi_2) + 1.5 E(\Phi_3)
 \end{aligned}$$

resultando los valores presentados en el esquema:



El término 4A_2 es el término fundamental de la configuración $e^4 t_2^3$, estando bien separado del resto a 1.21 eV del más próximo. Este nivel energético se tomará como valor de referencia (0 cm^{-1}) en las transiciones electrónicas.

5.3. Términos cuadrupletes tetraédricos d^7 en la aproximación del campo ligando

La teoría del campo cristalino, desarrollada por van Vleck y colaboradores en los años treinta, se basa en la hipótesis de considerar el comportamiento del ion metálico bajo la acción del campo electrostático creado por el entorno de los ligandos, tal como ocurre en los distintos iones de una red cristalina. En 1935, también van Vleck inició el tratamiento de los complejos mediante una aproximación basada en la teoría de orbitales moleculares para explicar el enlace entre el metal y los ligandos. Consolidaron esta teoría los trabajos de Ballhausen, Liehr y Gray, denominándose *teoría del campo ligando*. El modelo electrostático da resultados poco satisfactorios, mientras que la teoría del campo ligando se ha revelado eficaz en la interpretación de los espectros d-d.

En este apartado desarrollaremos los términos derivados de una configuración d^n para un ion libre, y en particular el desdoblamiento en términos y niveles para una configuración d^7 , y después para esta misma se interpreta el desdoblamiento de las energías de las configuraciones y de los términos cuádrupletes en particular en presencia de un campo tetraédrico, según la teoría del campo ligando.

a) Para un **ion libre** los términos derivados de las posibles ubicaciones de los electrones en una configuración d^n , difieren en sus repulsiones electrónicas. Las diferencias entre sus energías son debidas a los distintos valores que adquiere el operador repulsión electrón-electrón, $\sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}}$, en el hamiltoniano general:

$$\hat{H} = \frac{-h^2}{8\pi^2 m} \sum \nabla_i^2 - \sum \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum \xi_i(r_i) l_i s_i$$

donde en la expresión anterior vienen representados la energía cinética de los electrones, la atracción núcleo-electrón, la repulsión electrón-electrón y el acoplamiento espín-órbita.

Así para la configuración d^7 , los términos posibles en el ion libre son:⁴

DOBLETES
P D D F G H

CUADRUPLETES
P F

⁴ Griffith, J. S., in *The Theory of Transition Metal Ions*, 1971. University Press, Cambridge.

En la figura 5.3.1. podemos observar, al aplicar sucesivamente el operador Hamiltoniano, el desdoblamiento en términos y niveles de la configuración d^7 .

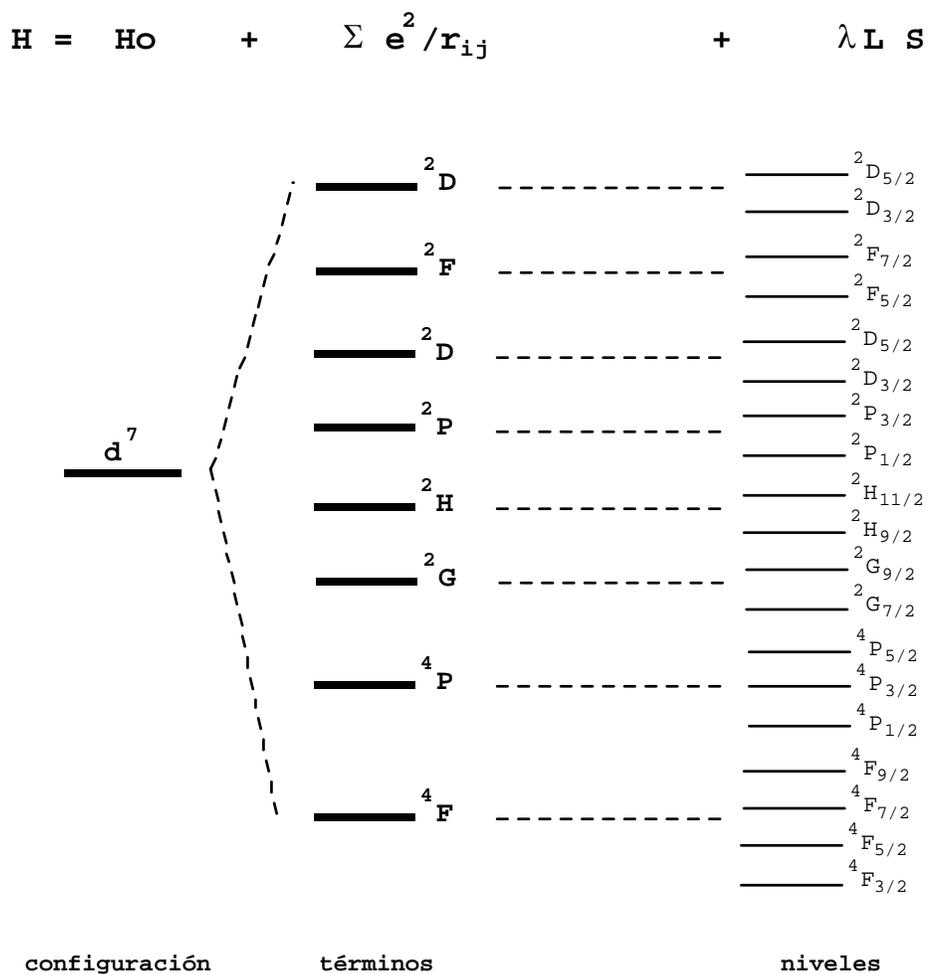


Figura 5.3.1. Desdoblamiento en los términos y niveles que surgen de la configuración d^7 , basándonos en el acoplamiento de Russell-Saunders, al aplicar sucesivamente los operadores.

Las energías de los términos pueden ser descritas en función de los parámetros F_k de Slater-Condon o como función de los parámetros A, B y C de Racah. Estos últimos son más empleados por los químicos, y en particular las energías de los términos cuádrupletes vienen dadas por: ${}^4F = 3A - 15B$, y la del ${}^4P = 3A$. Debe indicarse que en el contexto de la teoría del campo ligando, no hay la pretensión

de calcular teóricamente los valores de los parámetros A, B y C. Esta teoría se usa sólo en forma semiempírica, conservando el significado asociado a tales parámetros, pero calculándolos experimentalmente mediante el análisis del espectro.

b) Cuando el ion libre forme un **complejo**, sus energías son calculadas por el siguiente Hamiltoniano modificado :

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{8\pi^2 m} \sum \nabla_i^2 - \sum \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum \xi_i(r_i) l_i s_i + \sum V_i$$

donde en la expresión anterior, el término V_i es la energía potencial en el campo cristalino, es decir, la energía de interacción entre los electrones y el campo del cristal. La contribución de V_i a la energía total varía de metal a metal, y se pueden considerar tres casos:

$$a) \quad \sum V_i < \sum \xi_i(r_i) l_i s_i$$

significando que el campo cristalino es menos importante que el acoplamiento espín-órbita. Esta situación ocurre en muchos complejos de las tierras raras.

$$b) \quad \sum \xi_i(r_i) l_i s_i < \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} < \sum V_i$$

Aquí, el acoplamiento espín-órbita es menos importante que la repulsión interelectrónica, la cuál a su vez, es menos importante que el campo del cristal. Esta es la situación que prevalece en los complejos covalentes de **espín bajo**, denominándose **campo fuerte**.

$$c) \quad \sum \xi_i(r_i) l_i s_i < \sum V_i < \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

En este caso el campo cristalino es menos importante que la repulsión interelectrónica. Los complejos de metales de transición de **alto espín** ocupan esta categoría, y a esta situación se denomina **campo débil**. Esta surge cuando el campo cristalino no es lo suficiente fuerte para despreciar la correlación electrónica (repulsión interelectrónica).

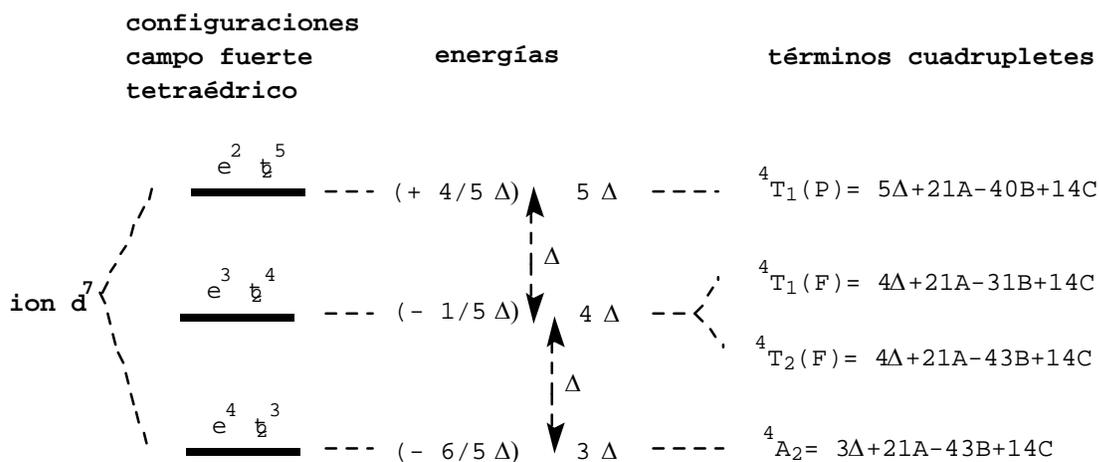
Ambos límites del campo débil y fuerte no son realidades físicas, y en general los complejos se hallarán entre lo que se denomina región del campo intermedio. En esta región los términos de la

misma simetría se mezclarán. Para calcular los niveles energéticos en la región **intermedia del campo**, son posibles dos aproximaciones:

(i) la aproximación del campo débil, donde la repulsión electrónica se considera primero, y los niveles de energía del campo intermedio se deducen perturbando los términos del ion libre con el campo del cristal, y

(ii) la aproximación del campo fuerte, donde las configuraciones en el campo del cristal (con números de ocupación enteros) son la primera etapa, y entonces se calcula la repulsión electrónica dentro de cada configuración.

Basándose en la aproximación del **campo fuerte**, para un ion d^7 en un campo tetraédrico, es posible calcular⁵ las energías de los términos de varias configuraciones en función de los parámetros A, B y C de Racah y de la separación (Δ) entre los orbitales t_2 y e. De esta forma, al aplicar en la primera etapa el operador $\sum V_i$, obtendremos las energías de las diversas configuraciones del ion d^7 en un campo tetraédrico, y en una segunda etapa al introducir el operador electrostático $1/r_{ij}$, el desdoblamiento de los términos a estudiar. En la figura 5.3.2 se esquematiza el desglose de las energías de las configuraciones en presencia de un campo fuerte, y los términos cuádrupletes obtenidos a partir de las matrices electrostáticas ($\langle \text{término X} | 1/r_{ij} | \text{término Y} \rangle$).



⁵ Referencia 1, pgs. 235, 237 y 411.

Figura 5.3.2. Desdoblamiento de las energías de las configuraciones y de los términos cuádrupletes, en presencia de un campo fuerte.

Esta matriz electrostática, expuesta en la figura 5.3.3., puede reescribirse tomando el término fundamental 4A_2 como el origen de las energías.

$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{cc}
 & \begin{array}{c} e^3 t_2^4 ({}^4T_1) \\ e^2 t_2^5 ({}^4T_1) \end{array} \\
 \begin{array}{c} e^3 t_2^4 ({}^4T_1) \\ e^2 t_2^5 ({}^4T_1) \end{array} & \left| \begin{array}{cc}
 4\Delta+21A-31B+14C & 6 B \\
 6 B & 5\Delta+21A-40B+14C
 \end{array} \right|
 \end{array}
 \\
 |e^3 t_2^4 |{}^4T_2\rangle = 4\Delta+21A-43B+14C \\
 |e^4 t_2^3 |{}^4A_2\rangle = 3\Delta+21A-43B+14C
 \end{array}$$

reformulación:

$$\begin{array}{c}
 \left| \begin{array}{cc}
 \Delta+12B & 6 B \\
 6 B & 2\Delta+3B
 \end{array} \right| \\
 |e^3 t_2^4 |{}^4T_2\rangle = \Delta \\
 |e^4 t_2^3 |{}^4A_2\rangle = 0
 \end{array}$$

Figura 5.3.3 Matriz electrostática de los términos 4T_1 .

Los términos con la misma simetría se mezclarán en el **campo intermedio**, en una extensión que depende del elemento fuera de la diagonal del determinante secular, que viene dado por la expresión:

$$\langle e^2 t_2^5; {}^4T_1 | 1/r_{ij} | e^3 t_2^4; {}^4T_1 \rangle = 6 B$$

y las energías de los términos 4T_1 vienen dadas por las raíces del determinante:

$$\begin{vmatrix} \Delta + 12B - E' & 6B \\ 6B & 2\Delta + 3B - E' \end{vmatrix} = 0$$

Finalmente, las raíces del determinante son las energías correspondientes a las transiciones ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$ y ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(F)$ y los parámetros Δ y B fácilmente pueden obtenerse con las energías de los multipletes DFT.

$$\Delta = \text{Energía } [{}^4T_2(F)] - \text{Energía } [{}^4A_2]$$

$$12B = \text{Energía } [{}^4T_1(F)] - \text{Energía } [{}^4T_2(F)]$$