Biblioteca Digital
F C E N - U B A

BIBLIOTECA CENTRAL LUIS F LELOIR
BIBLIOTECA CENTRAL LELOIR
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES UBA

Tesis de Posgrado

# El factor giromagnético en complejos tetraédricos de hierro

Kandel, Luis Daniel

1969

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:
Kandel, Luis Daniel. (1969). El factor giromagnético en complejos tetraédricos de hierro. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1343_Kandel.pdf

Cita tipo Chicago:
Kandel, Luis Daniel. "El factor giromagnético en complejos tetraédricos de hierro". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1969.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1343_Kandel.pdf

EXACTAS UBA
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

UBA
Universidad de Buenos Aires

**Dirección:** Biblioteca Central Dr. Luis F. Leloir, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires. Intendente Güiraldes 2160 - C1428EGA - Tel. (++54 +11) 4789-9293

**Contacto:** digital@bl.fcen.uba.ar

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

# EL FACTOR GIROMAGNETICO EN COMPLEJOS TETRAEDRICOS DE HIERRO

LUIS DANIEL KANDEL

TESIS PRESENTADA PARA OPTAR AL TITULO DE DOCTOR DE LA UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

DIRECTOR DE TESIS: Dr. TOMAS BUCH

1969

1343
ej. 3

Agradezco Dr. T[illegible]
la proposición
trabajo, así como por [illegible]
ción entusiasmo para
adelant[illegible]
Agradezco también
Passaggi
[illegible]ción

A mi esposa

a mi hija

INDICE

Pág.

I.-Introducción.....1

II.-Operadores magnéticos.....3

III.-Resultados experimentales.....12

IV.-Elementos de simetría y teoría de grupos.....17

V.-Factor giromagnético.....22

VI.-Campo cristalino y orbitales moleculares.....25

VII.-El operador no magnético y la aproximación de Hartree-Fock-Roothaan.....37

VIII.-Resolución del problema de orbitales moleculares.....42

a)Elementos diagonales.....43

b)Integrales de recubrimiento.....48

c)Elementos no diagonales.....51

d)Análisis de poblaciones.....56

e)Autoconsistencia.....59

IX.-Contribuciones al factor giromagnético.....62

X.-Conclusiones.....65

Apéndice I.-Funciones de onda atómicas.....68

Apéndice II.-Orientación de sistemas de coordenadas.....70

Bibliografía.....72

# I.-INTRODUCCION

En este trabajo se realiza un estudio de las propiedades magnéticas de complejos formados por iones férricos con halógenos. La configuración de capa semi-llena del ión férrico, cinco electrones ubicados en orbitales 3d, tiene como estado fundamental un nivel cuyo momento angular orbital es nulo, es decir un nivel S. El factor giromagnético que es dable esperar en estos casos, no debería apartarse notablemente del valor correspondiente al electrón libre, 2.0023. Esta consideración se basa en el hecho de que el spin electrónico del ión no tiene la posibilidad de acoplarse con el momento angular orbital. Esto es, al menos, lo que se concluye con la teoría del campo cristalino.

Sin embargo, mediciones experimentales realizadas en este trabajo, así como los datos que provienen de la bibliografía en estudios realizados con otros átomos ligantes,[1,2,3,4,5,6] no confirman la hipótesis previamente enunciada. Por el contrario, las diferencias entre los factores giromagnéticos medidos y el correspondiente al electrón libre oscilan entre los valores 0.004 y 0.095 para los ligantes oxígeno y teluro respectivamente. Es importante, [illegible], consignar el hecho de que estas diferencias se hacen mayores a medida que aumenta el peso atómico del ligante empleado.

La teoría del campo cristalino trata a los complejos inorgánicos como si fueran moléculas "iónicas" [7,8] en el sentido siguiente: el modelo considera que los electrones del ión metálico central están sujetos a la acción del campo eléctrico creado por los ligantes que lo rodean como si éstos fueran cargas puntuales, ubicadas con una determinada simetría. Los electrones de los li-

gases no interactúan con los del átomo central. Esta teoría asigna, además, un papel muy limitado a los ligantes.

Los valores de los factores giromagnéticos de los complejos de hierro, así como su fuerte dependencia con la naturaleza de los átomos ligantes, evidencian la imposibilidad de pretender explicarlos sobre la base de la teoría del campo cristalino.

han realizado cálculos del factor giromagnético de iones paramagnéticos ubicados en redes no magnéticas, por ejemplo en CaO $Mg^{2+}$ [9,11]. Se ha utilizado en estos cálculos el método de perturbaciones llevado hasta órdenes superiores (tercero, cuarto) dentro del esquema de campo cristalino. Los resultados que se obtienen son, sin embargo, sumamente pequeños.

La aplicación de los conceptos de la teoría de orbitales moleculares y de covalencia a este tipo de sistemas fue realizada por Watanabe [12] en forma parcial. Nosotros hemos realizado el cálculo a la luz de la teoría de órbitales moleculares, en la cual la covalencia y las interacciones entre el átomo central y los ligantes juegan un papel fundamental.

A diferencia de la teoría de campo cristalino, este esquema permite, además, la transferencia de electrones desde orbitales ocupados de los ligantes a orbitales moleculares de todo el complejo, transiciones llamadas de transferencia de carga.

Luego de una discusión acerca del operador magnético considerado, en términos de operadores monoelectrónicos y desde el punto de vista fenomenológico, presentaremos las funciones de onda utilizadas de acuerdo con la teoría de orbitales moleculares en la aproximación que consiste en tomarlos como combinaciones lineales de

orbitales atómicos. Posteriormente [illegible] el facto [illegible] en función de lo [illegible] matriz de los [illegible] néticos, para pasar luego una discusión [illegible] los [illegible] lo que hemos utilizado en este trabajo.

Los orbitales moleculares se obtuvieron por [illegible] los [illegible] todos semiempíricos [illegible] desarrollados hasta el mo[illegible] como describe en la Sección VII [illegible] más de discutir los antecedentes que llevaron a utilizar este tipo de métodos.

La simetría del ión en cuestión juega un p[illegible] fundamental en la reducción del cálculo. De ahí que se hará una bre[illegible] [illegible]sión del tema de la simetría [illegible] Sección IV.

## II.-OPERADORES MAGNETICOS

Dado un si[illegible] [illegible] $\alpha$ núcleos e i electr[illegible] magnético correspondiente tiene la forma

$$\mathcal{H}_M = \mathcal{H}_{SO} + \mathcal{H}_Z = \sum_{i,\alpha} \zeta_\alpha(r_{i\alpha})\, \vec{l}_{i\alpha} \cdot \vec{s}_i + \sum_i \beta \vec{H} \cdot (\vec{l}_i + 2.0023\, \vec{s}_i) \qquad (\text{II } 1)$$

$\mathcal{H}_{SO}$ es [illegible] parte del operador [illegible] corresponde al acoplamiento [illegible] spin del [illegible], $\vec{s}_i$, [illegible] su momento angular orbital $\vec{l}_{i\alpha}$ res[illegible] [illegible]cto del núcleo $\alpha$, $\zeta_\alpha(r_{i\alpha})$ es la función de acoplamiento sp[illegible] del [illegible] $\alpha$, $l$ [illegible] [illegible]cto Z[illegible] con un campo [illegible] $\vec{H}$ [illegible] es ahora [illegible] orbital del [illegible] campo [illegible] [illegible] varios se[illegible]

IIa.-Operador de spin-órbita

El operador de acoplamiento spin-órbita $\mathcal{H}_{SO}$ para un electrón fue utilizado tradicionalmente bajo la forma

$$\mathcal{H}_{SO} = \zeta \vec{l}.\vec{s} \qquad \text{(II-2)}$$

en tanto que para i electrones se usó bajo la forma

$$\mathcal{H}_{SO} = \sum_i \zeta(r_i)\, \vec{l}_i.\vec{s}_i \qquad \text{(II-3)}$$

En ambas expresiones el operador $\vec{l}_i$ se toma con respecto al átomo central, así como la función de acoplamiento spin-órbita. Es conveniente hacer un análisis de (II-2) y (II-3) a la luz de las teorías actuales [13], dado que dichas expresiones dejan de lado términos que son fundamentales para los resultados de este trabajo. En ambas expresiones se considera el acoplamiento entre el spin del electrón y su momento angular orbital en el campo eléctrico provisto por el ión central, esto es, un campo esféricamente simétrico. Sin embargo, en un ión complejo con una dada simetría, el campo eléctrico que "ve" un electrón, $\vec{E}$ no tiene simetría esférica, sino que tiene la simetría de los átomos que forman el ión. Si $\vec{E}_c$ es el campo eléctrico del ión central y $\vec{E}_L$ es el que proveen los ligantes, el campo eléctrico total será la suma de estos dos términos

$$\vec{E} = \vec{E}_c + \vec{E}_L \qquad \text{(II-4)}$$

Entonces $\mathcal{H}_{SO}$ tendrá la forma

$$\mathcal{H}_{SO} = \frac{\beta}{mc}(\vec{E}\times\vec{p}.\vec{s}) = \frac{\beta}{mc}(\vec{E}_c\times\vec{p}.\vec{s} + \vec{E}_L\times\vec{p}.\vec{s}) \qquad \text{(II-5)}$$

donde $\vec{p}$ es el momento lineal del electrón.

El primer término de (II-5) tiene simetría esférica y es equivalente a (II-2), de ahí que $\mathcal{H}_{SO}$ se pueda escribir

$$\mathcal{H}_{SO} = \zeta \vec{l}.\vec{s} + \frac{\beta}{mc}\vec{E}_L\times\vec{p}.\vec{s} \qquad \text{(II-}$$

El segundo término de la expresión (II-6) ha sido despreciado en la mayoría de los trabajos realizados hasta el momento; sin embargo veremos aquí su importancia. La extensión de (II-6) a un sistema multielectrónico se puede escribir aproximadamente del siguiente modo [13]

$$\mathcal{H}_{SO} = \sum_i \zeta_c(r_{ic})\, \vec{l}_{ic}\cdot\vec{s}_i + \sum_{i,\alpha} \zeta_\alpha(r_{i\alpha})\, \vec{l}_{i\alpha}\cdot\vec{s}_i \qquad \text{(II-7)}$$

donde $\zeta_c(r_{ic})$ y $\zeta_\alpha(r_{i\alpha})$ son respectivamente las funciones de acoplamiento spin-órbita del átomo central c y de los átomos ligantes $\alpha$, $r_{ic}$ y $r_{i\alpha}$ son las distancias del electrón i al átomo c y a los átomos $\alpha$.

La segunda sumatoria es la que, precisamente, incluye los términos que tienen en cuenta el hecho de que los electrones no están ubicados en un campo eléctrico de simetría esférica como en el átomo libre, sino que lo adecúa a la simetría de los ligantes que rodean al átomo central.

A continuación daremos una forma más operativa del operador (II-7) para aplicarlo al caso concreto de un ión $Fe^{3+}$ rodeado por cuatro ligantes monoatómicos ubicados en los vértices de un tetraédro regular.

Dado que (II-7) es un operador formado por la suma de operadores monoelectrónicos, el cálculo de sus elementos de matriz se reducirá a la evaluación de integrales monoelectrónicas. Por la fuerte dependencia de las funciones de acoplamiento spin-órbita con la inversa de la distancia (es proporcional a $r_{i\alpha}^{-3}$), las integrales entre funciones de onda de distintos centros son muy pequeñas y su orden de magnitud es despreciable frente a las que involucran funciones del mismo centro. Esto es

$$\left\langle \sum_\alpha c^*_\alpha \alpha \middle| \sum_{\alpha'} \mathcal{H}_{SO}(\alpha') \middle| \sum_{\alpha''} c'_{\alpha''}\, \alpha'' \right\rangle = \sum_\alpha c^*_\alpha c'_\alpha \langle \alpha | \mathcal{H}_{SO}(\alpha) | \alpha \rangle \qquad \text{(II-8)}$$

donde la función de onda está escrita como una combinación de funciones de distintos centros, siendo los $c_\alpha$ los coeficientes de dichas combinaciones lineales.

En el caso en que todos los ligantes fueran iguales, el operador de spin-órbita se puede escribir, para un electrón

$$\mathcal{H}_{SO} = \zeta_c(r_c)\,\vec{l}.\vec{s} + \zeta_\alpha(r_\alpha)\vec{\Omega}.\vec{s} = \vec{\sigma}_i.\vec{s}_i \qquad \text{(II-9)}$$

En (II-9)

$$\vec{\Omega} = \sum_{\alpha,j,j_\alpha} \cos(j,j_\alpha)\, l_{j\alpha}.\vec{\varepsilon}_j \qquad \text{(II-10)}$$

y

$$\vec{\sigma}_i = \zeta_c(r_{ic})\,\vec{l}_i + \zeta_\alpha(r_{i\alpha})\vec{\Omega}_i \qquad \text{(II-11)}$$

$l_{j\alpha}$ es la componente $j_\alpha$ ($x_\alpha$, $y_\alpha$, $z_\alpha$) de $\vec{l}_\alpha$ en el sistema de coordenadas"local", en tanto que j es la componente (x, y, z) en el sistema central de coordenadas, ubicado sobre el ión central. ($j$, $j_\alpha$) es el ángulo entre el eje "local" $j_\alpha$ y el eje central j; $\vec{\varepsilon}_j$ es un vector unitario en la dirección j e i se refiere al electrón i. Esta forma de escribir el operador de spin-órbita en el campo del ión central y de ligantes iguales da como resultado un operador vectorial $\vec{\Omega}_i$, que representa el momento angular del electrón i con respecto al conjunto de ligantes y que, obviamente, tiene su simetría. Entonces $\vec{\sigma}_i$ es un operador vectorial que contiene las funciones de acoplamiento spin-órbita y el momento angular del electrón i con respecto a todos los núcleos del sistema y que, simplemente, multiplica escalarmente al operador de spin de dicho electrón, para dar el operador completo de spin-órbita.

IIb.-Operador de efecto Zeeman

Al colocar un sistema que contiene electrones no apareados

en un campo magnético, la energía de los niveles electrónicos se altera según la forma dada por el segundo término de (II-1). En esta expresión, 2.0023 es el factor giromagnético que corresponde al electrón libre.

El campo magnético remueve cualquier tipo de degeneración que pueda tener el sistema. Los niveles de energía varían linelmente con él, de forma tal que si se irradia al sistema con ondas cuya energía coincida con el desdoblamiento de los niveles para algún valor del campo, dicho sistema absorberá energía. Esta corresponderá a una transición entre niveles del sistema. Precisamente, el método de resonancia paramagnética electrónica se basa en la absorción de microondas por parte de un sistema ubicado en un campo magnético. Sea $\nu$ la frecuencia de la radiación incidente y H el campo magnético aplicado a lo largo de una dirección cualquiera k; la diferencia de energía entre dos niveles $\Delta E$ es

$$\Delta E = h\nu = g_k \beta H_k \qquad \text{(II-12)}$$

En (II-12) h es la constante de Planck y $g_k$ es el factor giromagnético, cuyo significado discutiremos en la próxima sección.

El operador $\vec{l}_i$ que figura en el hamiltoniano Zeeman, se mide a partir del origen de campo magnético. Este, generalmente, se ubica sobre el ión central; por lo tanto, no deben dejarse de lado aquellos términos que provienen de aplicar dicho operador sobre las funciones de los átomos ligantes. Para ello, deberá "transportarse" a cada uno de los ligantes, del siguiente modo (Fig 1)

$$\vec{l} = (\vec{r}_c \times \vec{p}) = (\vec{r}_L + \vec{R}) \times \vec{p} = \vec{r}_L \times \vec{p} + \vec{R} \times \vec{p} \qquad \text{(II-13)}$$

en que $\vec{R}$ es la distancia entre el átomo central y el ligante.

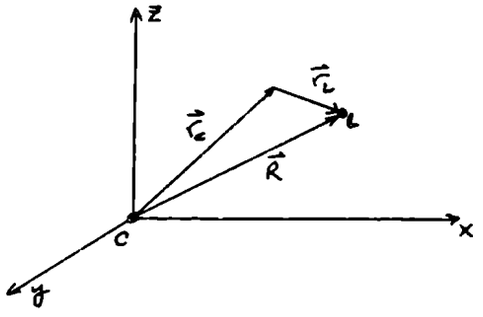


Fig. 1.- "Transporte" del momento angular del átomo central a los ligantes.

El primer término de (II-13) es directamente el momento angular en el sistema de coordenadas de los ligantes con origen en el origen de dicho sistema "local". Si a este término le sumamos el momento angular referido al ión central, obtenemos el operador de momento angular para todos los núcleos del complejo.

IIc.-Hamiltoniano de spin

El método de resonancia paramagnética electrónica es una herramienta sumamente útil para el estudio de las estructuras de iones complejos paramagnéticos. La interpretación de los espectros de resonancia paramagnética puede analizarse desde un enfoque puramente fenomenológico basado en el formalismo del Hamiltoniano de Spin[14, 15, 16, 17]. Este formalismo constituye un paso intermedio entre la interpretación de los datos experimentales que se obtienen de los espectros y los cálculos teóricos en términos de consideraciones estructurales. Consiste en un conjunto de parámetros que se obtienen directamente de los espectros y que multiplican a operadores polinomiales formados por potencias del spin (electrónico o nuclear). El operador de efecto Zeeman se representa en este formalismo mediante la expresión

$$\mathcal{H} = \beta \vec{H}.\bar{\bar{g}}.\vec{S} \qquad \text{(II-14)}$$

donde $\bar{\bar{g}}$ es un tensor, generalmente anisotrópico.

Si el sistema no tuviera un momento angular orbital resultante, (II-14) representaría sólo la interacción entre el spin del sistema y el campo magnético aplicado. En ese caso g sería un tensor isotrópico cuyo valor coincidiría con el del electrón libre 2.0023. Sin embargo, si g es anisotrópico o si el estado fundamental del sistema puede adquirir componentes del momento angular orbital mediante la interacción, a través de cualquier mecanismo, con estados excitados, $\hat{S}$ en (II-14) posiblemente no represente el verdadero spin, y quizá convenga distinguirlo de éste, escribiendo la expresión en la forma

$$\mathcal{H} = \beta \vec{H}.\bar{\bar{g}}.\hat{S} \qquad \text{(II-15)}$$

donde $\hat{S}$ se denomina "spin ficticio".

Ya se ha indicado en (II-1) la forma de la interacción entre un sistema con momento angular orbital no nulo y un campo magnético. La función del Hamiltoniano de Spin debe ser la de representar el mismo efecto que dicho hamiltoniano de perturbación.

Aclararemos el concepto con el ejemplo de un sistema de un solo electrón, cuyo estado fundamental sea orbitalmente no degenerado.

El operador de perturbación cuando el campo magnético está aplicado en la dirección z es

$$\mathcal{H}_z = \beta H_z(l_z + g_e s_z) \qquad \text{(II-16)}$$

donde $l_z$ y $s_z$ son las componentes en dicha dirección de los momentos angulares orbitales y de spin respectivamente y $g_e$ es el factor giromagnético del electrón libre.

Sea $\psi_o(r)$ la función de onda espacial del electrón, cuyas componentes de spin pueden ser $\alpha$ ó $\beta$. La teoría de perturbaciones de primer orden indica que la energía de estos niveles en el campo magnético está dada por la expresión

$$E = \beta H \langle \psi_o\alpha | l_z + g_e s_z | \psi_o\alpha \rangle = \beta H \langle l_z \rangle + \tfrac{1}{2} g_e \beta H$$
$$E = \beta H \langle \psi_o\beta | l_z + g_e s_z | \psi_o\beta \rangle = \beta H \langle l_z \rangle - \tfrac{1}{2} g_e \beta H \qquad \text{(II-17)}$$

Para un sistema orbitalmente no degenerado, $\langle l_z \rangle = 0$. Por consiguiente $\Delta E = g_e \beta H$ y en este caso el factor giromagnético coincide con el del electrón libre.

El electrón podría adquirir un momento angular orbital mediante la interacción con estados excitados cuyo momento orbital sea no nulo, a través del acoplamiento spin-órbita, que, para un electrón tiene la forma (II-2). La función perturbada por dicho operador será, en primer orden

$$|+\rangle = |\psi_o\alpha\rangle - \sum_n{}' \frac{\langle n | \zeta \vec{l}\cdot\vec{s} | \psi_o\alpha \rangle}{E_n - E_o} |n\rangle \qquad \text{(II-18)}$$

Dado que

$$\vec{l}\cdot\vec{s} = l_z s_z + \tfrac{1}{2}(l_+ s_- + l_- s_+) \qquad \text{(II-19)}$$

los estados excitados que dan elementos de matriz no nulos tendrán la misma función de spin que el fundamental para interactuar vía $l_z s_z$, ó diferente para interactuar vía $\frac{1}{2} l_+ s_-$, es decir

$$|+\rangle = |\psi_o\alpha\rangle - \tfrac{1}{2}\zeta \sum_n \frac{\langle \psi_n | l_z | \psi_o \rangle}{E_n - E_o} |\psi_n\alpha\rangle - \tfrac{1}{2}\zeta \sum_n \frac{\langle \psi_n | l_x + i l_y | \psi_o \rangle}{E_n - E_o} |\psi_n\beta\rangle$$
$$|-\rangle = |\psi_o\beta\rangle + \tfrac{1}{2}\zeta \sum_n \frac{\langle \psi_n | l_z | \psi_o \rangle}{E_n - E_o} |\psi_n\alpha\rangle - \tfrac{1}{2}\zeta \sum_n \frac{\langle \psi_n | l_x - i l_y | \psi_o \rangle}{E_n - E_o} |\psi_n\alpha\rangle \qquad \text{(II-20)}$$

Las funciones (II-20) ya no son autofunciones del spin verdadero $S_z$.

El operador Zeeman (II-16) aplicado sobre dichas funciones dará como resultado la siguiente matriz

$$\beta H \begin{bmatrix} \langle + | l_z + g_e s_z | + \rangle & \langle + | l_z + g_e s_z | - \rangle \\ \langle - | l_z + g_e s_z | + \rangle & \langle - | l_z + g_e s_z | - \rangle \end{bmatrix} \qquad \text{(II-21)}$$

Volviendo al Hamiltoniano de Spin, para un campo magnético ubicado en la dirección z, (II-15) se convierte en

$$\mathcal{H} = \beta H \left( g_{zx} \hat{S}_x + g_{zy} \hat{S}_y + g_{zz} \hat{S}_z \right) \qquad \text{(II-22)}$$

en que $\hat{S}_i$ son las componentes del spin ficticio $\hat{S}$ y $g_{ij}$ las componentes del tensor $\bar{\bar{g}}$. A este hamiltoniano le corresponde la siguiente matriz entre las funciones $|\alpha\rangle$ y $|\beta\rangle$ de spin

$$\frac{1}{2} \beta H \begin{bmatrix} g_{zz} & g_{zx} - i g_{zy} \\ g_{zx} + i g_{zy} & - g_{zz} \end{bmatrix} \qquad \text{(II-23)}$$

Para que el Hamiltoniano de Spin tenga un sentido concreto, las matrices (II-21) y (II-23) deben ser idénticas, de donde las componentes del tensor $\bar{\bar{g}}$ se obtienen de las ecuaciones

$$\begin{aligned} g_{zz} &= 2 \langle + | l_z + g_e s_z | + \rangle \\ g_{zx} + i g_{zy} &= 2 \langle - | l_z + g_e s_z | + \rangle \end{aligned} \qquad \text{(II-24)}$$

Con las funciones (II-20) se calculan los elementos de matriz de (II-24) sin tener en cuenta los términos de segundo orden en $\zeta$

$$\begin{aligned} g_{zz} &= g_e - 2\zeta \sum_n \frac{\langle \Psi_o | l_z | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | l_z | \Psi_o \rangle}{E_n - E_o} \\ g_{zx} &= - 2\zeta \sum_n \frac{\langle \Psi_o | l_z | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | l_x | \Psi_o \rangle}{E_n - E_o} \end{aligned} \qquad \text{(II-25)}$$

con resultados análogos para el resto de las componentes. En general

$$g_{ij} = g_e \delta_{ij} - 2\zeta \Lambda_{ij} \qquad \text{(II-26)}$$

En (II-26) $\delta_{ij}$ es la función delta de Krönecker y $\Lambda_{ij}$ es un tensor real, simétrico, positivo formado por los elementos de matriz del operador de momento angular orbital

$$\Lambda_{ij} = \sum_{n\neq 0} \frac{\langle \psi_0 | l_i | \psi_n \rangle \langle \psi_n | l_j | \psi_0 \rangle}{E_n - E_0} \qquad \text{(II-27)}$$

Hasta el momento sólo hemos considerado la interacción entre el spin y el momento angular orbital con un campo magnético externo. Sin embargo, el espectro de resonancia paramagnética da cuenta además de otras interacciones, por ejemplo la interacción entre spins, existente sin que haya un campo magnético presente y que da lugar a lo que se denomina desdoblamiento a campo nulo o estructura fina del espectro; si los núcleos del sistema tienen spin nuclear, el acoplamiento entre éste y el spin electrónico da la estructura hiperfina. Si hay núcleos con momento cuadrupolar, aparece la llamada interacción cuadrupolar.

Una forma general del Hamiltoniano de Spin que contemple todas las interacciones mencionadas sería [7]

$$\mathcal{H} = \sum_{k\lambda} \left( \beta g_{k\lambda} H_k S_\lambda + D_{k\lambda} S_k S_\lambda + A_{k\lambda} S_k I_\lambda + Q_{k\lambda} I_k I_\lambda - \gamma \beta_N H_k I_\lambda \right) \qquad \text{(II-28)}$$

donde S e I son los spins efectivos electrónico y nuclear respectivamente y g, D, A y Q los tensores giromagnético, de estructura fina, de estructura hiperfina y cuadrupolar respectivamente, extendiendo la sumatoria a todas las componentes x, y, z de los operadores. En el último término $\gamma$ es la relación giromagnética del núcleo y $\beta_N$ el magnetón nuclear. Este término representa la interacción entre el campo magnético y el spin nuclear y es de fundamental importancia en resonancia magnética nuclear.

(II-28) está escrito para un sistema de baja simetría, pero la expresión se puede simplificar considerablemente cuando la simetría es mayor, por ejemplo octaédrica,

tetragonal o trigonal.

## III.-RESULTADOS EXPERIMENTALES

Se estudiaron los iones complejos $[Fe\ X_4]^-$ con X = Cl, Br. Estos aniones son estables en estado sólido si tienen como cationes iones relativamente grandes, del tipo $Me_4N^+$, $Et_4N^+$, $MePh_3As^+$, etc, en que Me, Et y Ph significan metilo, etilo y fenilo respectivamente. En presencia de cationes más pequeños tiende a estabilizarse la especie $[Fe\ X_6]^{-3}$.

La forma de obtención de estos compuestos [18] consiste en la mezcla directa de soluciones diluídas de $FeX_3$ y el haluro del catión correspondiente en alcohol etílico anhidro. Se produce entonces una precipitación bajo la forma de pequeñas agujas. Los compuestos obtenidos han sido $[FeCl_4][Me_4N]$ de color amarillo y $[FeBr_4][Et_4N]$ de color terracota.

Se efectuó la determinación de los espectros de resonancia paramagnética electrónica sobre muestras puras microcristalinas y de los compuestos disueltos en nitrobenceno. Se trabajó a temperatura ambiente y a temperatura de nitrógeno líquido. Los espectros fueron tomados con un espectrómetro Varian V-4500, utilizando el factor giromagnético del radical DPPH (2.0036) para calibrar el campo magnético. El aparato está provisto de un vernier cuya precisión es de un décimo de Gauss, con el cual se leyeron las diferencias de campo entre la línea de resonancia del radical y de contraste.

Todo ... análogo ... de-

tectado, su perfecta simetría y la ... posibilidad ... ningún tipo de estructura, la Figura ...

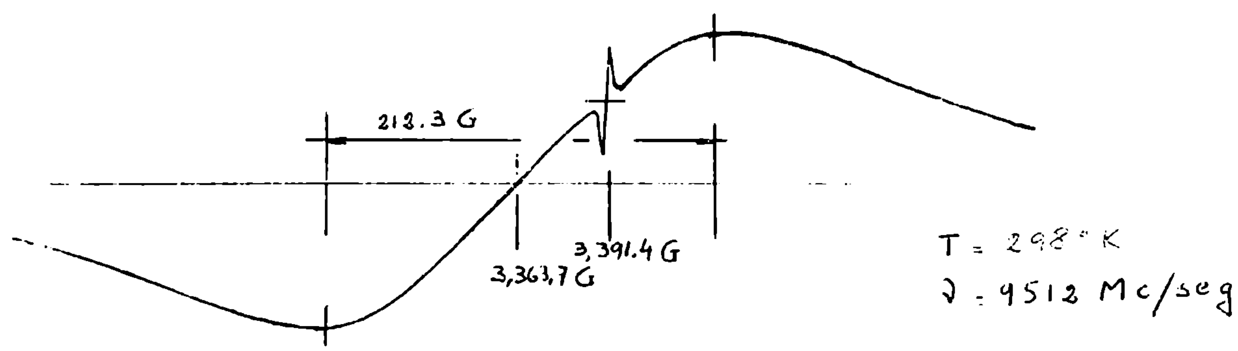


Fig. 2.- Espectro de ... magnético electrónico ... [ ... ][ ... ] ... DPPH.

resultados obtenidos en ... ta la primera de ... de absorción. Conocida frecuencia de la microonda que produce la transición y medido el campo magnético ... descrito anteriormente, ... sión (II-12) permite ... los factores giromagnéticos resultados:

Siendo ...

| [FeCl ][ ... ] | [ ... Br ][ ... ] | | [FeCl ][ ... ] |
|---|---|---|---|
| ... | $T_{amb}$ | $T_{baja}$ | ... |
| 2,0193 2,0504 | 2,0536 | 2,0491 | 2,0... |

El error de estas mediciones ... errores con que se determinan ... cia de la radi... primero se cons... de un ... que la ... nada ... 

en g de $\pm$ 0.0004.

Se midieron además los espectros visibles y ultravioleta de los compuestos en solución de nitrometano y en sólido, utilizando para ello un mull de nujol. Se confirmó con esto la naturaleza de las especies en estudio por comparación con datos espectroscópicos que figuran en la bibliografía [19]. Hay numerosos trabajos dedicados a la interpretación de espectros ópticos y asignaciones de bandas para los iones $[FeCl_4]^-$ y $[FeBr_4]^-$ así como de los iones isoelectrónicos $[MnCl_4]^=$ y $[MnBr_4]^=$ [18, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26]. Dado que el interés de este trabajo no está centrado en el análisis de los espectros ópticos, no intentaremos agregar otra interpretación a las ya existentes. Sin embargo, es importante destacar la coincidencia de valores obtenido para cierto tipo de bandas en el espectro con los resultados del cálculo teórico. Nos referimos a las bandas que por su gran intensidad se asignan a transiciones de transferencia carga, cuyos valores experimentales son aproximadamente 10,000 y 26,000 $cm^{-1}$ y los resultados del cálculo son 10,600 y 25,400 $cm^{-1}$ respectivamente.

El estudio cristalográfico de un compuesto sólido que contiene el mismo anión complejo que se discute en este trabajo, $[FeCl_4]Na$, indica que su estructura corresponde a un tetraédro regular[27] en el que el ión metálico está ubicado en su centro y los cuatro cloros en los vértices. Esta estructura coincide plenamente con las conclusiones que se obtienen de los espectros de resonancia paramagnética electrónica. La coincidencia un sólo valor para el factor giromagnético, así como la

perfecta simetría de las líneas, son elementos incluso más sensibles que los métodos de determinación de estructuras por rayos X para asegurar la isotropía del sistema.

La Figura 3 es un esquema del ión tetraédrico $[FeX_4]^-$ en

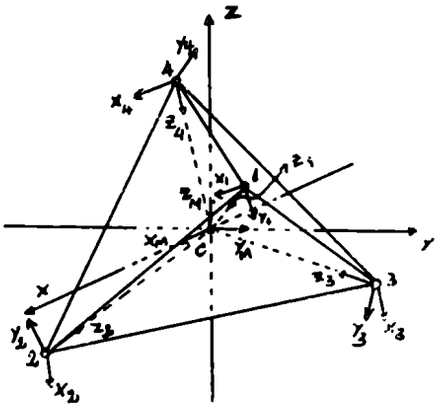


Fig. 3.- Ión $[F X_4]^-$ con los sistemas de coordenadas del átomo central (c) y de los ligantes (1, 2, 3, 4).

la que, además, están representados los sistemas de coordenadas utilizados en este trabajo para el átomo central y los ligantes.

El análisis de los espectros de resonancia paramagnética sobre la base del Hamiltoniano de Spin (II-28), indica que la mayor parte de los términos que en figuran son nulos. La simetría cúbica del sistema conduce un tensor de estructura fina $D_{K\lambda}$ nulo. Por otra parte, no se resuelven líneas de estructura hiperfina ni de estructura antrahiperfina (interacción entre el spin electrónico y el spin nuclear de los ligantes). El hecho de haber realizado medidas en sólidos puros, sin dilución magnética, hace que el principal factor que contribuye al ancho de las líneas sea la relajación entre spins, si bien no

pueden despreciarse los efectos de relajación spin-red. Sin embargo, el ancho relativamente grande de las líneas, aún a baja temperatura, hace que el primer efecto sea el dominante.

De este análisis se concluye que los espectros medidos pueden interpretarse utilizando sólo el primer término del Hamiltoniano de Spin (II-28) con los valores de g que figuran previamente en esta misma Sección. Más aún, dada la isotropía del factor giromagnético, se puede colocar el campo magnético en una dirección cualquiera, por ejemplo la dirección z, con lo que (II-28) se reduce a

$$\mathcal{H} \quad \beta \, g_{zz} \, H_z \, S_z \qquad \text{(III-1)}$$

para un valor de spin de 5/2.

(III-1) no nos permite asegurar que el spin sea de 5/2, ya que para valores de 3/2 ó de 1/2 la interpretación de los espectros sería análoga. Sin embargo, la existencia de cualquiera de estos dos últimos valores para el spin del estado fundamental, conduciría inevitablemente a un estado orbitalmente no degenerado. Si así fuera, la aplicación del teorema de Jahn y Teller [28, 29], indica que el sistema sufriría una distorsión estática de la simetría cúbica, para adquirir una configuración geométrica más estable. Este efecto se manifestaría en el espectro de resonancia paramagnética por la aparición de un desdoblamiento a campo magnético nulo, que arrojaría como resultado la existencia de más de un valor para el factor giromagnético, así como una anisotropía de g. Dado que estos efectos no se han verificado, se concluye que el spin del estado fundamental de nuestro sistema es 5/2 y que el ión $Fe^{+3}$ está ubicado en el centro de un

tetraédro regular con sus cinco electrones d sin aparear.

El objetivo de este trabajo es la formulación de un modelo de mecanismos de interacción que permita interpretar el valor del factor giromagnético del ión $[FeCl_4]^-$ en términos de parámetros monoelectrónicos. Por consiguiente no haremos una discusión acerca de la variación en los valores de g y de los anchos de línea con la temperatura, así como tampoco de los efectos del solvente sobre dichos valores. Estos últimos temas pueden ser objeto de trabajos posteriores.

## IV.-ELEMENTOS DE SIMETRIA Y TEORIA DE GRUPOS

La simetría que tiene el problema en estudio es de gran ayuda para simplificar las ecuaciones que aparecen en el cálculo. Es por ello que resulta sumamente conveniente dar los elementos de teoría de grupos que se utilizarán posteriormente.

El conjunto de los elementos de simetría que posee una dada molécula forma lo que se denomina el grupo puntual de la misma. Son elementos de simetría aquellas operaciones que, una vez efectuadas sobre la molécula, la dejan en una configuración indistinguible de la original. Estas operaciones pueden ser rotaciones alrededor de ciertos ejes, inversión en un centro de simetría, reflexiones en planos, etc. Se dice que estos elementos forman un grupo cuando:

a) El producto de dos elementos cualesquiera es otro elemento del grupo.

b) El conjunto debe contener la operación identidad E, tal que si R es un dado elemento, ER=RE=R.

c) Vale la ley asociativa del producto para todos los elementos del conjunto.

d) Cada elemento debe tener su inverso, tal que si S es el inverso de R y R lo es de S, RS=SR=E.

Producto de dos elementos significa la aplicación sucesiva de los mismos en el orden en que fueron escritos, pues en general no conmutan.

Una representación del grupo está dada por cualquier conjunto de matrices que cumpla con la tabla de multiplicar. Las representaciones pueden ser reducibles o irreducibles. Son del primer tipo cuando es posible encontrar una transformación lineal que aplicada a las matrices las descomponga a todas en forma de blocks con elementos nulos en las zonas comunes a dos blocks. Si no se puede encontrar tal transformación lineal, se dice que son irreducibles, lo cual se abrevia comunmente como reps.

El carácter de una operación o conjunto de operaciones para una dada representación será la traza de la matriz correspondiente (esto es, la suma de los elementos diagonales). Si una representación es reducible su carácter será suma de los caracteres de las reps que la componen. Una dada rep, i, estará contenida n veces en la representación reducible, donde n está dado por la expresión

$$n^{(i)} = 1/h \sum_R \chi^{(i)}_R \cdot \chi_R \qquad \text{(IV-1)}$$

en que h es el orden del grupo (número de elementos que contiene, $\chi^{(i)}_R$ es el carácter de la operación R en la rep i y $\chi_R$ lo mismo para la representación reducible; la suma se extiende a todos los elementos del grupo.

Las distintas reps son ortogonales en el sentido dado por el siguiente teorema de ortogonalidad

$$\sum_R \Gamma_i(R)_{mn} \sqrt{l_i/h}\ \Gamma_j(R)_{mn} \sqrt{l_j/h} = \delta_{ij}\delta_{mm'}\delta_{nn'} \qquad \text{(IV-2)}$$

en que $\Gamma_i(R)_{mn}$ se refiere al elemento mn de la matriz que corresponde a la operación R en la rep $\Gamma_i$, tal que $l_i$ es su dimensión.

Este teorema se extiende a los caracteres

$$\sum_R \chi_i(R)\chi_j(R) = h\delta_{ij} \qquad \text{(IV-3)}$$

Sea un conjunto de funciones al que se le aplica las operaciones de simetría del grupo. Dichas transformaciones estarán dadas por una serie de matrices que describen la acción de los operadores de simetría y que formará una representación para el grupo. En ese caso se dice que el conjunto de funciones forma una base para las representaciones del grupo. En caso de que estas funciones fueran autofunciones de un dado operador, las dimensiones de las reps para las cuales dicho conjunto forma base será la degeneración de los autovalores correspondientes.

El concepto de producto directo surge al hacer actuar una dada operación de simetría sobre los conjuntos de funciones que forman base para dos reps del grupo y luego sobre el producto de todas las funciones de una dada rep con las de la otra rep. Evidentemente este último conjunto generará una representación, en general reducible, cuya dimensión será el producto de las dimensiones de las reps originales y cuyos caracteres serán los productos de los caracteres de dichas reps

$$\begin{aligned} \mathrm{Tr}\,(A) \times \mathrm{Tr}\,(B) &= \mathrm{Tr}\,(A \times B) \\ \chi_A \times \chi_B &= \chi_{AB} \end{aligned} \qquad \text{(IV-4)}$$

La representación así obtenida se denomina representación producto directo y se reducirá de acuerdo con (IV-1).

Este concepto es de primordial importancia para nuestro trabajo. Un elemento de matriz de un operador dado será distinto de cero si y sólo si el integrando es invariante frente a cualquier transformación de simetría del grupo de la molécula. En otros términos, esto significa que transforma según la rep totalmente simétrica $\Gamma_1$ del grupo o que, al ser reducida, contiene al menos una vez dicha rep. Si $\psi_A$ es una función que transforma según la rep $\Gamma_A$ y $\psi_B$ según la rep $\Gamma_B$, para que $\int \psi_A \hat{Q} \psi_B$ sea no nulo, $\Gamma_A \times \Gamma_Q \times \Gamma_B$ debe contener $\Gamma_1$, para lo cual $\Gamma_A \times \Gamma_B = \Gamma_Q$ ó $\Gamma_A \times \Gamma_Q = \Gamma_B$ ó $\Gamma_Q \times \Gamma_B = \Gamma_A$. En caso de que $\hat{Q}$ fuera un operador que transforma como $\Gamma_1$, por ejemplo el hamiltoniano, $\Gamma_A = \Gamma_B$. En particular, para las integrales de recubrimiento $\hat{Q} = \hat{1}$ y ambas funciones deben pertenecer a la misma rep.

Generalmente en un cálculo se parte de un conjunto de funciones que no forman base para las reps del grupo. A pertir de ellas se genera un conjunto que sí forma base para las reps mediante el operador proyección

$$\mathcal{P}_{\Gamma_i} = (l_{\Gamma_i}/h) \sum_R \chi_{\Gamma_i}(R)\, R \ , \text{ tal que } \mathcal{P}_{\Gamma_i}\psi = (l_{\Gamma_i}/h) \sum_R \chi_{\Gamma_i}(R) R \qquad \text{(IV-5)}$$

Estas funciones $\mathcal{P}_{\Gamma_i}\psi$ una vez normalizadas forman base para la rep $\Gamma_i$. Este mismo operador, algo modificado, puede usarse para obtener las funciones que forman base para las distintas componentes de una rep de dimensión mayor que uno, es decir

$$\mathcal{P}^{\alpha}_{\Gamma_i}\psi = (l_{\Gamma_i}/h) \sum_R \left[\Gamma_i(r)\right]_{\alpha\alpha} R\,\psi \qquad \text{(IV-6)}$$

de donde se obtendría la componente $\alpha$ de la rep $\Gamma_i$ y donde $\left[\Gamma_i(R)\right]_{\alpha\alpha}$ son los elementos diagonales de la matriz que en esa rep correspon-

de la operación R.

Tal como se concluyó en la Sección III, el ión $[FeCl_4]^-$ tiene simetría tetraédrica y por lo tanto pertenece al grupo $T_d$. La Tabla IV-1 es la tabla de caracteres correspondiente a dicho grupo.

Tabla IV-1.- Tabla de caracteres del grupo $T_d$

| $T_d$ | E | 8 $C_3$ | 3 $C_2$ | 6 $S_4$ | 6 $\sigma_d$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $A_1$ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | $x^2 + y^2 + z^2$ |
| $A_2$ | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | |
| E | 2 | -1 | 2 | 0 | 0 | $3z^2 - r^2$; $x^2 - y^2$ |
| $T_1$ | 3 | 0 | -1 | 1 | -1 | $R_x$, $R_y$, $R_z$ |
| $T_2$ | 3 | 0 | -1 | -1 | 1 | x; y; z; xy; xz; yz |

El carácter que corresponde a la operación identidad de cada rep da la dimensión de la misma; la columna del extremo derecho de la Tabla presenta funciones sencillas que forman base para las respectivas reps. $R_x$, $R_y$ y $R_z$ son las rotaciones alrrededor de los ejes x, y, z respectivamente. Estas funciones están descriptas en un sistema de coordenadas centrado en el átomo metálico (Fig. 3). Se puede observar, entonces, que las funciones s del átomo central, que tienen simetría esférica, forman base para la rep $A_1$, que las funciones p escritas en forma real, forman base para la rep $T_2$ y que las funciones d, escritas también en forma real, forman base para dos representaciones diferentes. $d_{z^2}$ y $d_{x^2-y^2}$ lo hacen para E, en tanto que $d_{xy}$, $d_{xz}$ y $d_{yz}$ lo hacen para $T_2$.

## V.-FACTOR GIROMAGNETICO

Efectuaremos el cálculo del factor giromagnético utilizando la teoría de perturbaciones. Para ello, obtendremos primeramente la función de onda del estado fundamental perturbada por el operador de acoplamiento spin-órbita $\mathcal{H}_{SO}$. Este operador modifica el estado fundamental por interacción con estados excitados. Si $|\psi_o\rangle$ es la función de onda del estado fundamental sin perturbar, $|\psi_o'\rangle$ la función de onda de dicho estado perturbada por spin-órbita y $|\psi_n\rangle$ la función de onda del estado excitado n, la teoría de perturbaciones indica que

$$|\psi_o'\rangle = |\psi_o\rangle - \sum_n{}' \frac{\langle \psi_n | \mathcal{H}_{so} | \psi_o \rangle}{E_n - E_o} |\psi_n\rangle \qquad (V\text{-}1)$$

En (V-1), $E_n$ y $E_o$ son las energías de los estados excitados y del fundamental respectivamente y la sumatoria se extiende a todos los estados excitados.

La energía que una dada componente de spin de la función (V-1) tendrá al someter el sistema a la acción de un campo magnético será, en primer orden de perturbaciones

$$E_{M_S} = \langle \psi_o' M_S | \mathcal{H}_z | \psi_o' M_S \rangle = \langle \psi_o M_S | - \sum_n{}' \frac{\langle \psi_n M_S' | \mathcal{H}_{so} | \psi_o M_S \rangle}{E_n - E_o} \times \qquad (V\text{-}2)$$

$$\times \langle \psi_n M_S' | \mathcal{H}_z | \psi_o M_S \rangle - \sum_n{}' \frac{\langle \psi_n M_S' | \mathcal{H}_{so} | \psi_o M_S \rangle}{E_n - E_o} |\psi_n M_S'\rangle$$

lo cual equivale a

$$E_{M_S} = \langle \psi_o M_S | \mathcal{H}_z | \psi_o M_S \rangle - \sum_n{}' \frac{\langle \psi_n M_S' | \mathcal{H}_{so} | \psi_o M_S \rangle}{E_n - E_o} \langle \psi_o M_S | \mathcal{H}_z | \psi_n M_S' \rangle -$$

$$- \sum_n{}' \frac{\langle \psi_n M_S' | \mathcal{H}_{so} | \psi_o M_S \rangle^*}{E_n - E_o} \langle \psi_n M_S' | \mathcal{H}_z | \psi_o M_S \rangle + \qquad (V\text{-}3)$$

$$+ \sum_n{}' \sum_{n'}{}' \frac{\langle \psi_n M_S' | \mathcal{H}_{so} | \psi_o M_S \rangle^* \langle \psi_{n'} M_S' | \mathcal{H}_{so} | \psi_o M_S \rangle}{(E_n - E_o)(E_{n'} - E_o)} \langle \psi_n M_S' | \mathcal{H}_z | \psi_{n'} M_S' \rangle$$

La simetría de la línea de resonancia paramagnética, que indica la no existencia de desdoblamiento a campo nulo, permite afirmar que la energía correspondiente a la proyección de spin $-M_S$ en

el campo magnético será $-E_{M_S}$. Este tipo de desdoblamiento del nivel fundamental en niveles simétricos, lineales en el campo magnético, lo llamaremos "abanico simétrico". Para conocer la energía de cada uno de los niveles que forman el abanico, no es necesario efectuar el cálculo en cada caso, sino que es suficiente con conocer la energía de uno de ellos. Supongamos que $E_{M_S}$ es la energía del nivel con máxima proyección de spin. Entonces, la energía del nivel con mínima proyección será $-E_{M_S}$; de ahí que la abertura total del abanico sea $2\,E_{M_S}$. Para conocer la diferencia de energía entre dos niveles sucesivos, $\Delta E$, se divide $2\,E_{M_S}$ por $2M_S\beta H$. Esta diferencia de energía es precisamente la transición que tiene lugar en el espectro de resonancia magnética electrónica entre los niveles de menor energía del abanico. Conocido $\Delta E$, con la expresión (II-12) se obtiene g.

El objeto del cálculo consiste precisamente en obtener el valor de la energía dado por (V-3), para la máxima proyección del spin (5/2) del nivel fundamental perturbado por spin-órbita, y de ahí calcular el factor giromagnético.

El estado fundamental de nuestro sistema es un singulete orbital que transforma según la rep $A_1$ del grupo $T_d$. En base a las propiedades de simetría del operador $\mathcal{H}_{SO}$, haremos un análisis de la simetría que deberían tener los estados excitados para dar elementos de matriz no nulos con la componente de spin máxima (5/2) del estado fundamental. El operador $\mathcal{H}_{SO}$ transforma según la rep $A_1$ de $T_d$ pues se trata de un término del Hamiltoniano completo, cuyos autovalores no se pueden alterar por una transformación de simetría que se efectúe sobre el sistema. En principio podría pensarse que es necesario hacer el análisis de simetría en términos de las reps del

grupo doble $T_d^* = T_d^{\bullet} \times D_{5/2}$. $T_d^*$ sería el grupo producto directo entre el grupo espacial $T_d$ y el grupo spinorial que corresponde a una proyección 5/2 del momento angular de spin. A continuación demostraremos que ello es innecesario y que es suficiente hacer el análisis en el grupo espacial solamente.

Sea $|\Gamma_\gamma^*(\Gamma)\rangle$ la función que corresponde a la componente $\gamma$ de la rep $\Gamma^*$ en el grupo doble $T_d^*$, que se reduce a la rep $\Gamma$ al pasar al grupo simple: $\Gamma^* \subset \Gamma \times D_S$. Dicha función se podrá escribir

$$|\Gamma_\gamma^*(\Gamma)\rangle = \sum_{M_\Gamma, M_S, S} \langle \Gamma M_\Gamma S M_S | \Gamma_\gamma^*(\Gamma)\rangle \, |\Gamma M_\Gamma S M_S\rangle \qquad \text{(V-4)}$$

en que $|\Gamma M_\Gamma S M_S\rangle$ son las funciones correspondientes a la rep $\Gamma$ y S es el spin total.

Los elementos de matriz del operador de spin-órbita (II-9) entre dichas funciones serán

$$\langle \Gamma_\gamma^*(\Gamma) | \sum_i \vec{\epsilon}_i \cdot \vec{s}_i | \Gamma_\delta^*(\Gamma')\rangle = \sum_{\substack{M_\Gamma M_S S \\ M'_\Gamma M'_S S'}} \langle \Gamma' M'_\Gamma S' M'_S | \Gamma_\delta^*(\Gamma')\rangle \langle \Gamma_\gamma^*(\Gamma) | \Gamma M_\Gamma S M_S\rangle \times$$
$$\times \langle \Gamma M_\Gamma S M_S | \sum_i \vec{\epsilon}_i \cdot \vec{s}_i | \Gamma' M'_\Gamma S' M'_S\rangle \qquad \text{(V-5)}$$

Pero

$$\langle \Gamma M_\Gamma S M_S | \sum_i \vec{\epsilon}_i \cdot \vec{s}_i | \Gamma' M'_\Gamma S' M'_S\rangle = \lambda \langle \Gamma M_\Gamma S M_S | \vec{\epsilon} \cdot \vec{S} | \Gamma' M'_\Gamma S' M'_S\rangle =$$
$$= \vec{f}(S, S', M_S, M'_S) \langle \Gamma M_\Gamma | \vec{\epsilon} | \Gamma' M'_\Gamma\rangle \qquad \text{(V-6)}$$

donde las componentes de $\vec{f}$ son funciones numéricas de los argumentos indicados.

En (V-6) se observa que, a los efectos de estudiar la simetría de los estados excitados para que no se anulen sus elementos de matriz de spin-órbita con el estado fundamental, es suficiente que $\Gamma_\epsilon \subset \Gamma \times \Gamma'$. Esto equivale a analizar la simetría de la parte espacial de $\mathcal{H}_{SO}$. En el grupo $T_d$ el momento angular orbital transforma según la rep $T_1$. Como la simetría del estado fundamental es $A_1$, los esta-

dos excitados deberán transformar según $T_1$ para que el elemento de matriz no se anule.

Con el objeto de analizar la multiplicidad de spin de los estados excitados, desarrollaremos (II-9) del siguiente modo

$$\vec{\sigma} \cdot \vec{s} = \sigma_z s_z + \tfrac{1}{2} (\sigma_+ s_- + \sigma_- s_+) \qquad (V-7)$$

en donde los operadores con signos más y menos son los operadores corrimiento conocidos. Sabemos que el estado fundamental es un sextuplete de spin. De ahí que la multiplicidad de los estados excitados deberá ser seis (para dar elementos no nulos con el primer término de (V-7)) o cuatro (para dar elementos no nulos con el tercer término de (V-7)).

## VI.-CAMPO CRISTALINO Y ORBITALES MOLECULARES

En la Introducción se mencionó que uno de los posibles enfoques del problema que estamos tratando sería la aplicación de la teoría de campo cristalino. Quedó claro allí también, el restringido papel que en ella juegan los ligantes, cuya única función es proveer un campo eléctrico de simetría adecuada, que perturba los niveles de energía del ión libre. Los niveles de energía de la configuración $d^5$ se desdoblan por el operador de interacción interelectrónica en términos de diferente energía, según sea su número cuántico de momento angular total y su número cuántico de spin total. Estos términos del ión libre a su vez se desdoblan en niveles de acuerdo con las representaciones del grupo de la simetría del campo cristalino considerado. La figura 4 es una representación de la energía de los términos de la configuración $d^5$ en un campo cristalino de simetría cúbica, en función de la intensidad del campo . Este tipo de figura, llamada dia-

grama de Orgel [7], es de suma utilidad para estudiar los efectos del campo cristalino.

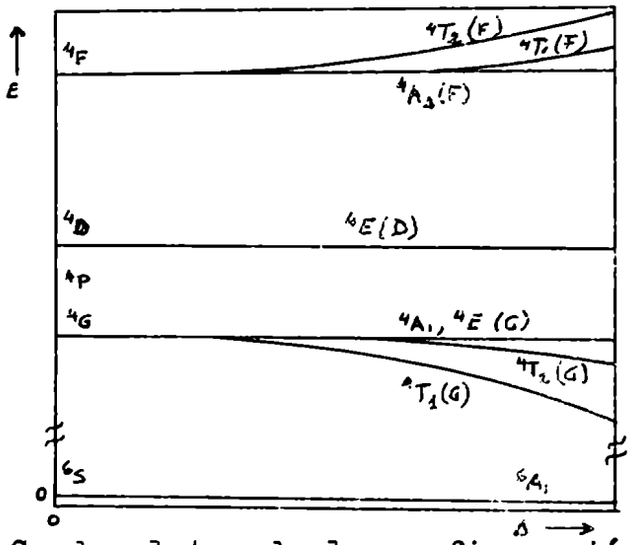


Fig. 4.- Cuadrupletes de la configuración $d^5$ en un campo cristalino cúbico débil. (Esquema fuera de escala).

El eje de ordenadas indica los términos del ión libre. Puede observarse que hay niveles cuya energía no se altera al incrementar el campo cristalino, entre ellos el estado fundamental $^6A_1$. El diagrama da cuenta de las interacciones entre términos que transforman según la misma rep, cuyas energías fueron calculadas por Tanabe y Sugano [30].

El diagrama indica claramente que los únicos términos que darían elementos de matriz no nulos con el estado fundamental por interacción spin-órbita serían los términos $^4T_1$. Para nosotros será de importancia la interacción con los niveles $^4T_1$. Por ello, resolveremos la matriz que plantean Tanabe y Sugano para estos términos, con el objeto de conocer sus energías para un dado valor del campo cristalino y los coeficientes que combinan linealmente a las tres funciones

$$\begin{bmatrix} -\Delta - 25\,B + 6\,C & -3\sqrt{2}\,B & C \\ -3\sqrt{2}\,B & -16\,B + 7\,C & -3\sqrt{2}\,B \\ C & -3\sqrt{2}\,B & \Delta - 25\,B + 6\,C \end{bmatrix} \quad \text{(VI-1)}$$

En (VI-1) B y C son las combinaciones lineales de las integrales de Slater introducidas por Racah [31, 32]. Para resolver la matriz se utilizaron los valores experimentales de $\Delta = 5{,}000\ cm^{-1}$, $B = 625\ cm^{-1}$ y $C = 4B = 2500\ cm^{-1}$ para el ión $[FeCl_4]^-$ [33].

Los resultados están consignados en la Tabla VI-1.

Tabla VI-1.-Energías y coeficientes de los términos $^4T_1$

| Energía (kK) | $a_1$ | $a_2$ | $a_3$ |
|---|---|---|---|
| 31.00 | 0.852 | - 0.405 | 0.331 |
| 25.98 | 0.454 | 0.888 | - 0.083 |
| 14.96 | 0.259 | - 0.220 | - 0.938 |

Puede observarse que este modelo no tiene en cuenta la estructura covalente del complejo en cuestión pues desprecia totalmente el recubrimiento que pueda existir entre orbitales del átomo central y de los ligantes. Vamos a tratar de utilizar un modelo más real del ión, tal que las funciones de onda que calculemos sean funciones de todo el sistema y no solo del átomo central. El modelo de orbitales moleculares utiliza funciones de onda que no están restringidas sólo al átomo central, sino que incluyen también funciones de los ligantes.

En principio, un orbital molecular es una función que se puede desarrollar en un conjunto completo de funciones

$$\Psi_k = \sum_{i=1}^{\infty} c_{ik}\,\varphi_i \qquad \text{(VI-2)}$$

donde los $c_{ik}$ serían los coeficientes de orbitales moleculares. Estas funciones $\varphi_i$ podrían ser todas las del átomo central, todas las del conjunto de ligantes, funciones del central y de los ligantes o cualquier otro conjunto completo. Del conjunto completo que tomemos como base, habrá funciones cuya contribución será mayor y otras cuya contribución será menor. Esto se refleja en los valores de $c_{ik}$. Dado que no es posible calcular un problema con infinitas funciones, restringiremos nuestra elección a un conjunto de funciones de adecuada simetría, formado por aquellos orbitales del átomo central y de los ligantes cuya contribución será mayor, dada su proximidad energética. Esta aproximación se denomina combinación lineal de orbitales atómicos (C.L.O.A.). Obviamente, para el átomo central consideraremos los orbitales 3d, así como los 4s y los 4p. Para el cloro utilizaremos las funciones 3s y 3p. Las funciones del hierro forman base para las reps de $T_d$. Las funciones 3d lo hacen para e y $t_2$, en tanto que las 4s y 4p son base para $a_1$ y $t_2$ respectivamente. Las funciones del cloro no forman base para las reps de $T_d$. Para encontrar las combinaciones lineales de funciones de los ligantes que transforman según las reps de $_q$ deberá aplicarse el operador proyección (IV-5) ó (IV-6).

La tabla VI-2 contiene las funciones que forman base para las reps de $T_d$, con los sistemas de coordenadas de los ligantes de la Fig. 3. La nomenclatura usada en la Tabla es simplificada. No se ha escrito el número cuántico principal de las funciones de los ligantes, que en todos los casos es 3 y se escribió x en lugar de $p_x$, y en lugar de $p_y$, z en lugar de $p_z$ con subíndices que co-

Tabla VI-2.-Funciones de Onda en Simetría $T_d$

| Rep | Orbitales del central | Orbitales de ligantes $\sigma$ | Orbitales de ligantes $\pi$ | Orbitales no-enlazantes |
|---|---|---|---|---|
| $A_1$ | 4s | $A_{1s} = (1/2)(s_1 + s_2 + s_3 + s_4)$<br>$A_{1z} = (1/2)(z_1 + z_2 + z_3 + z_4)$ | | |
| $E_u$<br>$E_v$ | $d_{x^2-y^2}$<br>$d_{z^2}$ | | $D_{x^2-y^2} = (1/2)(x_1 + x_2 - x_3 - x_4)$<br>$D_{z^2} = -(1/2)(y_1 + y_2 - y_3 - y_4)$ | |
| $T_{2\xi}$<br><br>$T_{2\eta}$<br><br>$T_{2\zeta}$ | $\{p_x$<br>$\{d_{yz}$<br>$\{p_y$<br>$\{d_{xz}$<br>$\{p_z$<br>$\{d_{xy}$ | $S_L^{yz} = (1/2)(s_1 + s_2 - s_3 - s_4)$<br>$D_{yz}^{\sigma} = (1/2)(z_1 + z_2 - z_3 - z_4)$<br>$S_L^{xz} = (1/2)(s_1 - s_2 + s_3 - s_4)$<br>$D_{xz}^{\sigma} = (1/2)(z_1 - z_2 + z_3 - z_4)$<br>$S_L^{xy} = (1/2)(s_1 - s_2 - s_3 + s_4)$<br>$D_{xy}^{\sigma} = (1/2)(z_1 - z_2 - z_3 + z_4)$ | $D_{yz}^{\pi} = -(\sqrt{3}/4)(x_1 + x_2 + x_3 + x_4)$<br>$-(1/4)(y_1 + y_2 + y_3 + y_4)$<br>$D_{xz}^{\pi} = (\sqrt{3}/4)(x_1 - x_2 - x_3 + x_4)$<br>$-(1/4)(y_1 - y_2 - y_3 + y_4)$<br>$D_{yz}^{\pi} = (1/2)(y_1 - y_2 + y_3 - y_4)$ | |
| $T_{1a}$<br><br>$T_{1c}$<br><br>$T_{1b}$ | | | | $a = (1/4)(x_1 + x_2 + x_3 + x_4)$<br>$-(\sqrt{3}/4)(y_1 + y_2 + y_3 + y_4)$<br>$c = (1/4)(x_1 - x_2 - x_3 + x_4)$<br>$+(\sqrt{3}/4)(y_1 - y_2 - y_3 + y_4)$<br>$b = -(1/2)(x_1 - x_2 + x_3 - x_4)$ |

rresponden a la numeración de los ligantes de la Fig. 3. Las designaciones $\sigma$ y $\pi$ se utilizan por extensión de la unión entre dos átomos y conserva su significado si se consideran las uniones entre pares de átomos.

Los orbitales moleculares serán, entonces, combinaciones lineales de los orbitales atómicos de la Tabla VI-2. Dado que se combinan tres funciones con simetría $a_1$, se concluye que habrá tres orbitales moleculares con dicha simetría; del mismo modo habrá dos con simetría e y cinco con simetría $t_2$. Habrá además un nivel con simetría $t_1$ formado por funciones de los ligantes exclusivamente, pues no hay funciones del átomo central con esa simetría. Este nivel se denomina no-enlazante y su energía es la de los átomos ligantes, la cual no se altera en el complejo.

La forma que tendrán los orbitales moleculares es la siguiente:

$$\text{Para } t_2\text{:}\quad |n\, t_2, \gamma\rangle = c_{1n}\, d_\gamma + c_{2n}\, p_\gamma + c_{3n}\, s_L^\gamma + c_{4n}\, D_\gamma^\sigma + c_{5n}\, D_\gamma^\pi \qquad \text{y } n = 1, 2, 3, 4, 5 \qquad \text{(VI-3)}$$

con $\gamma = \xi, \eta, \zeta$, como denominaremos a las componentes de $t_2$. Para e

$$|me, \delta\rangle = c'_{1m}\, d_\delta + c'_{2m}\, D_\delta^\pi \qquad \text{(VI-4)}$$

con $\delta = u, v$ y $m = 1, 2$.

La Fig. 5 es un esquema de los orbitales moleculares utilizados con la distribución de electrones en el estado fundamental. Puede observarse en este diagrama que hay una cantidad de niveles con el número máximo de electrones. Se ve también en el diagrama que los cinco electrones 3d del hierro están ubicados en los niveles 2e y $4t_2$ con sus spins paralelos. La teoría del campo cristalino predice una distribución coincidente con esta, pero ahora los electro-

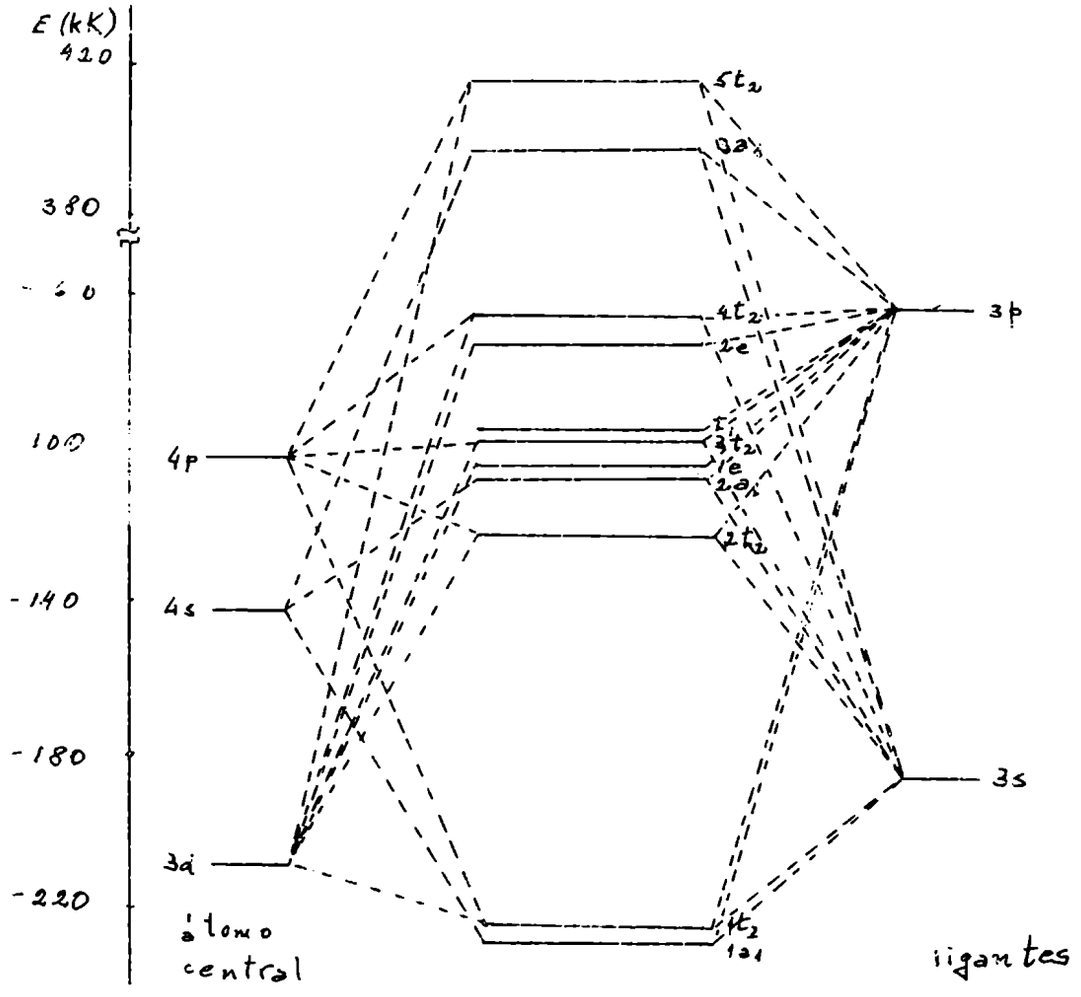


Fig. 5.-Esquema de orbitales moleculares

nes no están ubicados en niveles propios del átomo central sino que corresponden a funciones de todo el ión. La diferencia de energías entre 2e y $4t_2$ es la $\Delta$ del campo cristalino.

Puede observarse además en el diagrama la posibilidad de obtener niveles con multiplicidad de spin igual a seis, para aquellos casos en que se excite un electrón de cualquiera de las capas completas a los niveles 2e y $4t_2$. La existencia de estos términos está vedada en la teoría del campo cristalino. Los términos con simetría $T_1$

que surjan de estas transiciones darán elementos de matriz no nulos con el estado fundamental mediante la interacción spin-órbita, de acuerdo con el análisis realizado en la Sección anterior.

Los orbitales moleculares son funciones monoelectrónicas. Al igual que en un orbital atómico, el principio de exclusión indica que sólo podrá contener dos electrones, uno con spin $\alpha$ y otro con spin $\beta$. El orbital $\omega$ con spin $\alpha$ lo designaremos con $\omega$, en tanto que al que tenga spin $\beta$ lo designaremos con $\bar{\omega}$. El problema planteado es multielectrónico. Construiremos nuestras funciones de onda, entonces, como productos antisimetrizados y normalizados de funciones monoelectrónicas. Los determinantes de Slater dan la manera apropiada para realizar esto. Escribiremos en cada caso la diagonal principal del determinante correspondiente.

Dado que las componentes de las reps son degeneradas entre sí, alcanza con hallar una sola de ellas para hacer el cálculo, por ejemplo, la componente z de los sextupletes.

Además de los cuadrupletes, que fueron discutidos previamente, se ha tenido en cuenta la contribución de estados excitados provenientes de la transferencia de un electrón de los niveles con el máximo número de electrones (capas cerradas) a los niveles $4t_2$ y 2e. La denominación de los términos indica la configuración de la cual proviene dicho término. Las combinaciones lineales de los determinantes se obtienen mediante el operador proyección (IV-6). La nomenclatura es la siguiente: los orbitales moleculares que corresponden a los niveles 2e y $4t_2$ no llevan subíndice, en tanto que las funciones de los niveles ne y $nt_2$ llevan un subíndice n.

Las funciones de onda son:

Estado fundamental: $|^6A_1\ 5/2\rangle = |\xi\eta\zeta u v\rangle$

Sextupletes excitados:

$$|^6T_1(z)(4t_2)^4(2e)^2(nt_2)^5\ 5/2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[|\xi\bar{\xi}\eta\zeta u v;\xi_n\bar{\xi}_n\eta_n\zeta_n\bar{\xi}_n\rangle + |\xi\eta\bar{\eta}\zeta u v;\xi_n\eta_n\bar{\eta}_n\zeta_n\bar{\xi}_n\rangle\right]$$

$$|^6T_1(z)(4t_2)^3(2e)^3(nt_2)^5\ 5/2\rangle = |\xi\eta\zeta u\bar{u} v;\xi_n\bar{\xi}_n\eta_n\bar{\eta}_n\zeta_n\rangle \qquad \text{(VI-5)}$$

$$|^6T_1(z)(4t_2)^4(2e)^2(ne)^3\ 5/2\rangle = |\xi\eta\zeta\bar{\xi} u v;u_n v_n\bar{v}_n\rangle$$

$$|^6T_1(z)(4t_2)^4(2e)^2(t_1)^5\ 5/2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[|\xi\bar{\xi}\eta\zeta u v;a\bar{a}\,b\bar{b}\,c\rangle - |\xi\eta\bar{\eta}\zeta u v;a\,b\bar{b}\,c\bar{c}\rangle\right]$$

$$|^6T_1(z)(4t_2)^3(2e)^3(t_1)^5\ 5/2\rangle = |\xi\eta\zeta u\bar{v};a\bar{a}\,b\,c\bar{c}\rangle$$

Cuadrupletes excitados (con los coeficientes de la Tabla VI-1):

$$|^4T_1(x)\ 3/2\rangle = a_1\left[\frac{\sqrt{3}}{2}|\xi\bar{\xi}\eta\zeta u\rangle - \frac{1}{2}|\xi\bar{\xi}\eta\zeta v\rangle\right] + \frac{a_2}{\sqrt{2}}\left[|\xi\zeta\bar{\xi}u v\rangle + |\xi\eta\bar{\eta}u v\rangle\right] + a_3\left[\frac{1}{2}|\eta\zeta u\bar{u} v\rangle - \frac{\sqrt{3}}{2}|\eta\zeta u v\bar{v}\rangle\right]$$

$$|^4T_1(y)\ 3/2\rangle = a_1\left[\frac{\sqrt{3}}{2}|\xi\eta\bar{\eta}\zeta u\rangle + \frac{1}{2}|\xi\eta\bar{\eta}\zeta v\rangle\right] + \frac{a_2}{\sqrt{2}}\left[|\eta\zeta\bar{\xi}u v\rangle + |\xi\bar{\xi}\eta u v\rangle\right] + a_3\left[\frac{1}{2}|\xi\zeta u\bar{u} v\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2}|\xi\zeta u v\bar{v}\rangle\right]$$

En principio, todas estas funciones de onda contribuirán a la función perturbada por spin-órbita (V-1). Para conocer la forma que tienen los factores que multiplican a las funciones excitadas, debemos conocer el resultado de operar con los operadores de momento angular sobre las funciones orbitales moleculares. De acuerdo con la Fig. 3, las componentes del operador $\Omega$ tienen la forma

$$\Omega_z = -(1/\sqrt{3})(l_{z_1} - l_{z_2} - l_{z_3} + l_{z_4}) - (2/\sqrt{6})(l_{y_1} - l_{y_2} + l_{y_3} - l_{y_4})$$

$$\Omega_x = (1/\sqrt{2})(l_{x_1} + l_{x_2} + l_{x_3} + l_{x_4}) + (1/\sqrt{6})(l_{y_1} + l_{y_2} + l_{y_3} + l_{y_4}) - (1/\sqrt{3})(l_{z_1} + l_{z_2} - l_{z_3} - l_{z_4}) \qquad \text{(VI-6)}$$

$$\Omega_y = -(1/\sqrt{2})(l_{x_1} - l_{x_2} - l_{x_3} + l_{x_4}) + (1/\sqrt{6})(l_{y_1} - l_{y_2} - l_{y_3} + l_{y_4}) - (1/\sqrt{3})(l_{z_1} - l_{z_2} + l_{z_3} - l_{z_4})$$

La acción de estos operadores sobre las funciones de la Tabla VI-2 figura en las Tablas VI-3 y VI-4.

Tabla VI-3.-Acción del operador momento angular sobre las funciones d y p del átomo central [8].

| | |
|---|---|
| $l_z\ d_{z^2} = 0$ | $l_\pm\ d_{xz} = \mp d_{x^2-y^2} - id_{xy} \pm \sqrt{3}d_{z^2}$ |
| $l_z\ d_{xz} = id_{yz}$ | $l_\pm\ d_{yz} = id_{x^2-y^2} \mp d_{xy} + i\sqrt{3}d_{z^2}$ |
| $l_z\ d_{yz} = -id_{xz}$ | $l_\pm\ d_{xy} = \pm d_{yz} + id_{xz}$ |
| $l_z\ d_{xy} = -2id_{x^2-y^2}$ | $l_\pm\ d_{z^2} = \pm\sqrt{3}d_{xz} - i\sqrt{3}d_{yz}$ |
| $l_z\ d_{x^2-y^2} = 2id_{xy}$ | $l_\pm\ d_{x^2-y^2} = \pm d_{xz} - id_{yz}$ |
| $l_z\ p_x = ip_y$ | $l_\pm\ p_x = \pm p_z$ |
| $l_z\ p_y = -ip_x$ | $l_\pm\ p_y = ip_z$ |
| $l_z\ p_z = 0$ | $l_\pm\ p_z = \mp p_x - ip_y$ |

Tabla VI-4.-Acción del operador de momento angular sobre combinaciones lineales de funciones de ligantes.

$$\Omega_z\ D_{x^2-y^2} = -(i/\sqrt{3})\ D^{\pi}_{xy} + i(\sqrt{2}/\sqrt{3})\ D^{\sigma}_{xy}$$
$$\Omega_z\ D_{z^2} = -(i/\sqrt{3})\ b$$
$$\Omega_z\ D_{yz} = -(i/\sqrt{6})\ c - (i/\sqrt{2})\ D^{\pi}_{xz}$$
$$\Omega_z\ D_{yz} = (i/2\sqrt{3})\ c - (i/2)\ D^{\pi}_{xz} - (i/\sqrt{2})\ D^{\sigma}_{xz}$$
$$\Omega_z\ D_{xz} = -(i/\sqrt{6})\ a + (i/\sqrt{2})\ D^{\pi}_{yz}$$
$$\Omega_z\ D_{xz} = (i/2)\ D^{\pi}_{yz} + (i/\sqrt{2})\ D^{\sigma}_{yz} + (i/2\sqrt{3})\ a$$
$$\Omega\ D_{xy} = i(\sqrt{2}/\sqrt{3})\ D_{x^2-y^2}$$

$$\Omega_z\ D_{xy} = (i/\sqrt{3})\ D_{x^2-y^2}$$

$$\Omega_z\ a = (i/\sqrt{6})\ D^{\sigma}_{xz} - (i/2)\ c - (i/2\sqrt{3})\ D^{\pi}_{xz}$$

$$\Omega_z\ b = -(i/\sqrt{3})\ D_{z^2} - i(\sqrt{2}/\sqrt{3})\ A_{1z}$$

$$\Omega_z\ c = (i/\sqrt{6})\ D^{\sigma}_{yz} - (i/2\sqrt{3})\ D^{\pi}_{yz} + (i/2)\ a$$

$$\Omega_\pm\ D_{x^2-y^2} = -(i/\sqrt{6})\ D^{\sigma}_{yz} \pm (1/\sqrt{6})\ D^{\sigma}_{xz} + (i/2)\ a + (i/2\sqrt{3})\ D^{\pi}_{yz} \pm$$
$$\pm (1/2)\ c \mp (1/2\sqrt{3})\ D^{\pi}_{xz}$$

$$\Omega_\pm D_{z^2} = -(i/\sqrt{2})\ D^{\sigma}_{yz} \mp (1/\sqrt{2})\ D^{\sigma}_{xz} - (i/2\sqrt{3})\ a + (i/2)\ D^{\pi}_{yz} \pm$$
$$\pm (1/2\sqrt{3})\ c \pm (1/2)\ D^{\pi}_{xz}$$

$$\Omega_\pm D^{\sigma}_{yz} = (i/\sqrt{2})\ D_{z^2} + (i/\sqrt{6})\ D_{x^2-y^2} \mp (1/\sqrt{2})\ D^{\pi}_{xy} \pm (1/\sqrt{6})\ b$$

$$\Omega_\pm D^{\pi}_{yz} = -(i/2)\ D_{z^2} - (i/2\sqrt{3})\ D_{x^2-y^2} \mp (1/\sqrt{2})\ D^{\sigma}_{xy} \mp (1/2)\ D^{\pi}_{xy} \pm$$
$$\pm (1/2\sqrt{3})\ b$$

$$\Omega_\pm D^{\sigma}_{xz} = -(i/\sqrt{2})\ D^{\pi}_{xy} - (i/\sqrt{6})\ b \pm (1/\sqrt{2})\ D_{z^2} \mp (1/\sqrt{6})\ D_{x^2-y^2}$$

$$\Omega_\pm D^{\pi}_{xz} = -(i/\sqrt{2})\ D^{\sigma}_{xy} - (i/2)\ D^{\pi}_{xy} + (i/2\sqrt{3})\ b \mp (1/2)\ D_{z^2} \pm$$
$$\pm (1/2\sqrt{3})\ D_{x^2-y^2}$$

$$\Omega_\pm D^{\sigma}_{xy} = -(i/\sqrt{6})\ c + (i/\sqrt{2})\ D^{\pi}_{xz} \pm (1/\sqrt{6})\ a \pm (1/\sqrt{2})\ D^{\pi}_{yz}$$

$$\Omega_\pm D^{\pi}_{xy} = (i/\sqrt{2})\ D^{\sigma}_{xz} + (i/2\sqrt{3})\ c + (i/2)\ D^{\pi}_{xz} \pm (1/\sqrt{2})\ D^{\sigma}_{yz} \mp$$
$$\mp (1/2\sqrt{3})\ a \pm (1/2)\ D^{\pi}_{yz}$$

Estamos en condiciones de conocer, ahora, las expresiones para los elementos de matriz del operador de spin-órbita (II-9) entre el estado fundamental y los estados excitados (VI-5). Escribiremos la función y a continuación la expresión del factor. La notación para los orbitales moleculares es la de (VI-3) y (VI-4). $\zeta_{Fe}$ y $\zeta_{Cl}$ representan los valores medios de las funciones de acoplamiento spin-órbita para el átomo central y el ligante respectivamente.

$|^6T_1(z)(4t_2)^3(2e)^3(nt_2)^5\ 5/2\rangle$ $\quad -i(c_{1n}c'_{12}\zeta_{Fe} + c_{4n}c'_{22}\zeta_{Cl}/\sqrt{6} - c_{5n}c'_{22}\zeta_{Cl}/\sqrt{6})/E(2e - nt_2)$

$|^6T_1(z)(4t_2)^4(2e)^2(nt_2)^5\ 5/2\rangle$ $\quad -(i/\sqrt{2})(c_{1n}c_{14}\zeta_{Fe} - c_{2n}c_{24}\zeta_{Fe} + c_{4n}c_{54}\zeta_{Cl}/\sqrt{2} + c_{5n}c_{44}\zeta_{Cl}/\sqrt{2} + c_{5n}c_{54}\zeta_{Cl}/2)/E(4t_2 - nt_2)$

$|^6T_1(z)(4t_2)^4(2e)^2(1e)^3\ 5/2\rangle$ $\quad -i(c'_{11}c_{14}\zeta_{Fe} + c'_{21}c_{44}\zeta_{Cl}/\sqrt{6} - c'_{21}c_{54}\zeta_{Cl}/2\sqrt{3})/E(1e - 4t_2)$

$|^6T_1(z)(4t_2)^3(2e)^3(t_1)^5\ 5/2\rangle$ $\quad -(i/2\sqrt{3})\ c'_{22}\zeta_{Cl}/E(2e - t_1)$

$|^6T_1(z)(4t_2)^4(2e)^2(t_1)^5\ 5/2\rangle$ $\quad (i/\sqrt{12})(-c_{44} + c_{54}/\sqrt{2})\zeta_{Cl}/E(4t_2 - t_1$

Para los tres cuadrupletes los elementos de matriz tienen la misma expresión si bien difieren sus coeficientes y energías (Tabla VI-1)

$|^4T_1(x)\ 3/2\rangle$ $\quad [0.5(-a_1 + a_3)i(2c_{14}c'_{12}\zeta_{Fe} + (2/\sqrt{6})c_{44}c'_{22}\zeta_{Cl} - (1/\sqrt{3})c_{54}c'_{22}\zeta_{Cl}) + (i/\sqrt{2})a_2(-c_{14}c_{14}\zeta_{Fe} + \sqrt{2}c_{24}c_{24}\zeta_{Cl} - (1/2)\ c_{54}c_{54}\zeta_{Cl})]/E$

$|^4T_1(y)\ 3/2\rangle$ $\quad [0.5(a_1 + a_3)(-2c_{14}c'_{12}\zeta_{Fe} - (2/\sqrt{6})c_{44}c'_{22}\zeta_{Cl} + (1/\sqrt{3})c_{54}c'_{22}\zeta_{Cl}) - (a_2/\sqrt{2})(c_{14}c_{14}\zeta_{Fe} - c_{24}c_{24}\zeta_{Fe} + \sqrt{2}c_{44}c_{54}\zeta_{Cl} + (1/2)c_{54}c_{54}\zeta_{Cl})]/E$

Con las funciones perturbadas por spin-órbita se calcula el elemento de matriz Zeeman según (V-3).

Para poder comparar los resultados teóricos con los datos experimentales es necesario asignar los números que corresponden a los coeficientes de orbitales moleculares así como sus energías. Para ello analizaremos, en lo que sigue, la naturaleza de las funciones de onda atómicas y moleculares y la posibilidad de obtener los datos que faltan mediante un método semiempírico.

## VII.-EL OPERADOR NO MAGNETICO Y LA APROXIMACION DE HARTREE-FOCK-ROOTHAAN

El problema planteado, del cálculo de los coeficientes de orbitales moleculares y de sus energías, requiere una discusión más profunda acerca de los métodos habitualmente utilizados para resolver este tipo de problemas. Cuando nos planteamos los orbitales moleculares como solución más real para el sistema, en la aproximación que consististe en suponerlos combinaciones lineales de orbitales atómicos, no hicimos ninguna hipótesis acerca de las características que deberían tener dichos orbitales ni acerca de la forma de calcularlos. En esta Sección desarrollaremos los procedimientos que conducen a la obtención de orbitales atómicos y de orbitales moleculares mediante un método iterativo, conocido con el nombre de método autoconsistente o método de Hartree-Fock, modificado por Roothaan para aplicarlo a orbitales moleculares. Este método será el que, en definitiva, utilicemos para nuestro cálculo pero sobre la base de esta discusión previa veremos más claramente las aproximaciones involucradas en el método semiempírico con el que obtendremos los resultados deseados.

El problema de la obtención de la función de onda exacta de un sistema multielectrónico y multinuclear, sin considerar los operadores de interacción magnética no puede resolverse completamente por la presencia en el hamiltoniano de términos que tienen en cuenta la interacción entre los electrones.

El hamiltoniano para tal sistema escrito en unidades atómicas ($e = m = \hbar = a_0 = 1$) es

$$H = \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{\alpha,\beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{r_{\alpha\beta}} \qquad \text{(VII-1)}$$

en que $\alpha$ y $\beta$ representan índices nucleares e i y j índices electrónicos. La primera sumatoria da cuenta de la energía cinética de los electrones, la segunda es la interacción de todos los electrones con todos los núcleos, la tercera es la repulsión entre electrones y la cuarta es la repulsión entre núcleos. Las primeras dos sumatorias contienen sólo las coordenadas de un electrón, por lo que a cada término de ellas lo denominaremos h(i). En la tercera aparecen simultáneamente las coordenadas de un par de electrones, por lo que cada término se denominará h(i,j). En la aproximación de Born-Oppenheimer, que consiste en considerar despreciable la energía cinética de los núcleos frente a la de los electrones, la última sumatoria agregará un término constante C a la energía. Con estas consideraciones, (VII-1) puede escribirse

$$H = \sum_i h(i) + \sum_{i<j} h(i,j) + C \qquad \text{(VII-2)}$$

Para resolver el problema monoelectrónico, esto es las primeras dos sumatorias de (VII-1) o la primera de (VII-2), la solución exacta está dada por un determinante formado por funciones monoelectrónicas. El determinante contiene todas las permutaciones de los electrones en los diferentes orbitales y, por lo tanto, satisface el principio de exclusión de Pauli. Para resolver el problema planteado por (VII-2) también se propone como solución un determinante formado por funciones que ya no serán orbitales atómicos como antes, sino que deben elegirse de forma tal que el valor medio de (VII-2) con la función de onda total, sea un mínimo. Esto es la aplicación del principio variacional con la condición, a-

demás, de que el conjunto de funciones que forma el determinante sea ortonormal en todo momento.

Sea $\psi_1, \psi_2, \ldots \psi_n$ el conjunto de funciones que se toma como base. El determinante se puede escribir, entonces

$$\Psi(1, 2, \ldots N) = (N!)^{-\frac{1}{2}} \sum_P (-1)^P P \psi_1(1)\psi_2(2)\ldots\psi_N(N) \quad \text{(VII-3)}$$

en que P es el operador que permuta los N electrones.

El valor medio de la energía

$$= \sum_i \langle \psi_i(1) | h(1) | \psi_i(1) \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \langle \psi_i(1)\psi_j(2) | h(1,2)(1-P_{12}) | \psi_i(1)\psi_j(2) \rangle \quad \text{(VII-4)}$$

junto con la condición de normalización

$$N = \sum_i \langle \psi_i(1) | \psi_i(1) \rangle \quad \text{(VII-5)}$$

conducen, aplicando el principio variacional, al conjunto de ecuaciones integro-diferenciales de Hartree-Fock

$$\hat{F}(1)\, \psi_i(1) = \varepsilon_i\, \psi_i(1) \qquad i = 1, 2, \ldots N \quad \text{(VII-6)}$$

donde

$$\hat{F}(1) = \hat{h}(1) + \sum_j \hat{J}_j(1) - \sum_j \hat{K}_j(1) \quad \text{(VII-7)}$$

en que

$$\hat{J}_j(1) = \langle \psi_j(2) |\, h(1,2)\, | \psi_j(2) \rangle \text{(coulómbico)} \quad \text{(VII-8)}$$

y $$\hat{K}_j(1) = \langle \psi_j(2) |\, h(1,2) P_{12}\, | \psi_j(2) \rangle \text{(intercambio)} \quad \text{(VII-9)}$$

Estos operadores representan densidades de carga electrónica. Las ecuaciones (VII-6) representan el movimiento de la partícula 1 en el campo electrostático promedio provisto por las otras partículas, el que, a su vez, depende de la función $\psi_i$. De ahí el nombre de autoconsistente que recibe este método.

En (VII-6), $\varepsilon_i$ es, en principio, un multiplicador de Lagrange utilizado para combinar las ecuaciones de mínimo de energía con la condición de normalización. Sin embargo, tiene un sen-

tido físico preciso. Corresponde aproximadamente a la energía necesaria para sacar un electrón del orbital $\psi_i$ del sistema [34]. Decimos aproximadamente pues ello involucraría que la solución para el sistema de n electrones es análoga a la de n-1 electrones.

Estas ecuaciones se resuelven proponiendo un dado conjunto de funciones de partida con el que se calcula el operador $\hat{F}$ de (VII-7) con este se resuelve (VII-6) y se encuentra un nuevo conjunto de funciones el cual se vuelve a introducir en el operador y se continúa con este proceso hasta que dos soluciones sucesivas coincidan dentro de una cota deseada.

Roothaan[35] modificó el método anterior para aplicarlo al caso de orbitales moleculares tomados como combinación lineal de orbitales atómicos. El método consiste en suponer que un orbital atómico o molecular, que siempre puede ser desarrollado en un conjunto completo de funciones de base (VI-2), pueda escribirse, ahora, una combinación lineal de un número limitado de funciones no precisamente ortogonales. Esta aproximación significa una restricción en la exactitud del cálculo, pero permite tratar un sistema de más de dos átomos, que de otra manera sería prácticamente sible de calcular.

Si escribimos la función

$$\phi_i = \sum_k^n c_{ik}\chi_k \qquad \text{(VII-10)}$$

al introducirla en el operador de Hartree-Fock (VII-6) resulta

$$\sum_n \Big[ h(1) + \sum_{k,l} \Big\{ 2\int d\tau_2 \frac{\chi_k(2)\chi_l(2)}{r_{12}} - \int d\tau_2 \frac{\chi_k(2) P_{12} \chi_l(2)}{r_{12}} \Big\} \sum_j c_{kj} c_{lj} \Big] \chi_n(1) c_{ni} = \epsilon_i \sum_n \chi_n(1) c_{ni} \qquad \text{(VII-11)}$$

Al multiplicar por $\chi_m(1)$ e integrar con respecto a $r_1$ resulta

$$\sum_n F_{mn} c_{ni} = \sum_n (h_{mn} + 2J_{mn} - K_{mn}) c_{ni} = \varepsilon_i \sum_n S_{mn} c_{ni} \qquad \text{(VII-12)}$$

en que

$$h_{mn} = \int dr_1 \chi_m(1) h(1) \chi_n(1) \qquad \text{(VII-13)}$$

$$S_{mn} = \int dr_1 \chi_m(1) \chi_n(1) \qquad \text{(VII-14)}$$

$$J_{mn} = \sum_l \left\{ \iint dr_1 dr_2 \frac{\chi_m(1)\chi_n(1)\chi_k(2)\chi_l(2)}{r_{12}} \right\} \sum_j c_{kj} c_{lj} =$$

$$= \sum_{k,l} J_{mnkl} P_{kl} \qquad \text{(VII-15)}$$

$$K_{mn} = \sum_l \left\{ \iint dr_1 dr_2 \frac{\chi_m(1)\chi_l(1)\chi_k(2)\chi_n(2)}{r_{12}} \right\} \sum_j c_{kj} c_{lj} =$$

$$= \sum_{k,l} K_{mnkl} P_{kl} \qquad \text{(VII-16)}$$

El problema de resolver las ecuaciones de Hartree-Fock quedó reducido al de hallar los autovalores y autovectores de la matriz F, o sea

$$\det \left| F_{mn} - \varepsilon_i S_{mn} \right| = 0 \qquad \text{(VII-17)}$$

condición

$$\sum_{m,n} S_{mn} c_{mi} c_{nj} = \delta_{ij} \qquad \text{(VII-18)}$$

Pese a la forma reducida en que quedó el problema, no debe olvidarse que los elementos de la matriz F son a su vez función de las soluciones. Las expresiones anteriores contienen integrales de dos electrones y de uno, dos, tres y cuatro centros. La solución requiere un fuerte trabajo de cálculo, gran consumo de tiempo de computación, que podría reducirse en parte con una adecuada elección de funciones de partida. Consideraciones de simetría ayudan en esta elección. Por ejemplo, para las zonas próximas a los núcleos las funciones deberían tener un comportamiento similar a

las funciones atómicas. Por consiguiente parecería razonable utilizar productos de armónicos esféricos por ciertas funciones radiales, cuyo comportamiento sea similar al de las funciónes atómicas en las proximidades de los núcleos. Un tipo de funciones apropiado parecería ser el de combinaciones lineales de orbitales de Slater

$$f_{nl}(r) = (2\zeta_{nl})^{(2n+1/2)}\ (2n!)^{-\frac{1}{2}}\ r^{n-1}\ e^{-\zeta_{nl}r} \qquad \text{(VII-19)}$$

optimizándolas respecto de los exponentes $\zeta_{nl}$ y de los coeficientes de la combinación lineal.

Los orbitales atómicos han sido calculados por este método para un gran número de configuraciones por numerosos investigadores [36, 37, 38, 39, 40]. En el Apéndice I figuran las funciones que hemos utilizado en el presente cálculo.

Para obtener la matriz F hemos utilizado un método semiempírico y no hemos realizado el cálculo anterior en la forma en que se desarrolló. Las características de dicho método se discuten en la proxima Sección.

## VIII.- RESOLUCION DEL PROBLEMA DE ORBITALES MOLECULARES

Para obtener los autovalores y autovectores que dan solución al problema de orbitales moleculares, deberían realizarse los cálculos propuestos en la Sección anterior. La resolución del problema planteado en esos términos significa el cálculo de numerosas integrales de hasta cuatro centros y dos electrones. Todas estas integrales formarían la matriz F con la que se realizaría un cálculo cuyas soluciones nuevamente deberían introducirse en la ma-

triz F y resolver y así sucesivamente hasta hallar una solución autoconsistente, tal que los datos de entrada y de salida del cálculo difieran entre sí menos que una cierta cota deseada.

Hemos realizado el presente trabajo aproximando los elementos que forman la matriz F sobre la base de consideraciones semiempíricas. Para ello apelamos al sentido físico que se le puede atribuir a los elementos diagonales de F, empleando una nueva aproximación para construir sus elementos no diagonales.

a) Elementos diagonales

Antes de discutir la construcción de los elementos diagonales conviene hacer algunas consideraciones acerca de la carga que puede haber sobre un determinado orbital en el complejo. El ion $[FeCl_4]^-$ tiene una carga total de -1 tal como lo indica su fórmula. En el modelo de campo cristalino, estrictamente iónico, el hierro tendría una carga de +3 en tanto que a cada cloro le corresponde una carga de -1. Sin embargo, en el esquema de orbitales moleculares que estamos utilizando, este concepto se altera desde el momento en que se tiene en cuenta la covalencia y el recubrimiento entre orbitales del hierro y orbitales de los halógenos, así como también se tiene en cuenta el recubrimiento de orbitales de los distintos átomos ligantes. Por consiguiente un electrón de un determinado orbital molecular no está ubicado en un dado orbital atómico de un cierto átomo, sino que, en principio, está distribuído entre distintos orbitales de distintos átomos. La manera de distribuirlo es susceptible de discusiones y más adelante presentaremos un análisis de las posibilidades

de hacerlo. Lo que es importante de est. es que un electrón, que en el átomo libre está en un dado orbital, por ejemplo un electrón 3d, en este esquema no podrá identificarse con dicho orbital, sino que estará en un orbital molecular que, además del orbital 3d tendrá contribuciones de otros orbitales del átomo central y de los ligantes. Es por ello que un dado orbital tendrá una cierta densidad de carga, en general no entera, cuyo valor dependerá de la forma en que se halla realizado la distribución.

Para los elementos diagonales de la matriz F se deben calcular las integrales monocéntricas $h_{mm}$ y las integrales $J_{mm}$ y $K_{mm}$ formadas por los mismos orbitales de un cierto átomo, distintos orbitales dentro de ese átomo y además distintos orbitales de los distintos átomos que forman el complejo. En resumen, aparecen además integrales monocéntricas y tricéntricas. En la Sección VII dijimos que $\varepsilon_i$ son aproximadamente las energías de ionización de un electrón ubicado en el orbital i. Sobre esta base construiremos una parte de nuestros elementos diagonales como la energía de ionización correspondiente a un dado electrón en un cierto orbital de un átomo con el signo negativo. El significado de esta aproximación será asimilar en esta energía de ionización todas aquellas integrales monocéntricas que corresponden a un determinado orbital de un átomo. Los integrandos contienen ese mismo orbital para algunas integrales y todos los demás orbitales del mismo átomo para otras.

Pero por lo que se mencionó anteriormente acerca de los valores de carga de los orbitales, no será correcto suponer que el átomo en consideración está, en su estado fundamental, en una dada

configuración. Por consiguiente se supone que a dicho estado fundamental contribuyen diferentes configuraciones y que la energía de ionización de un dado electrón se obtiene combinando linealmente las energías de ionización de un electrón en las diferentes configuraciones que, se supone, puede tener el sistema.

Para el ión central se han considerado electrones ubicados en orbitales 3d, 4s y 4p. A su vez, se tuvo en cuenta la contribución de las siguientes configuraciones: para los electrones 3d las configuraciones $3d^n$, $3d^{n-1}4s$ y $3d^{n-1}4p$; para los electrones 4s, las configuraciones $3d^{n-1}4s$, $3d^{n-2}4s^2$ y $3d^{n-2}4s4p$ y para los electrones 4p las configuraciones $3d^{n-1}4p$, $3d^{n-2}4p^2$ y $3d^{n-2}4s4p$. Las energías que corresponden a estas configuraciones se combinan entre sí con coeficientes que tienen en cuenta precisamente la distribución que tendrá un dado electrón entre los diferentes orbitales del átomo. Denominando s y p a las cargas residentes en orbitales 4s y 4p del átomo central, según el análisis de distribución que se efectúe, se concluye que las energías buscadas para un dado tipo de electrón como combinación de las energías de las diversas configuraciones es [41]:

$$EI\ d = (1-s-p)(EI\ d\ en\ 3d^n) + s(EI\ d\ en\ 3d^{n-1}4s) + p(EI\ d\ en\ 3d^{n-1}4p)$$

$$EI\ s = (2-s-p)(EI\ s\ en\ 3d^{n-1}4s) + (s-1)(EI\ s\ en\ 3d^{n-2}4s^2) + p(EI\ s\ en\ 3d^{n-2}4s4p) \quad (VIII-1)$$

$$EI\ p = (2-s-p)(EI\ p\ en\ 3d^{n-1}4p) + (p-1)(EI\ p\ en\ 3d^{n-2}4p^2) + s(EI\ p\ en\ 3d^{n-2}4s4p)$$

donde la nomenclatura EI d por ejemplo, se refiere a la energía

ionización de un electrón d y (EI d en $3d^n$) es la energía de ionización de dicho electrón si la configuración del ión fuera

El significado de esto es un promedio entre la contribución de las diferentes configuraciones, pesado de acuerdo con el análisis de poblaciones.

Los valores correspondientes a las energías de ionización de cada una de las configuraciones que intervienen son datos experimentales obtenidos de los espectros ópticos de los átomos o iones en cuestión. A su vez, se supone que cada una de estas energías de ionización es una función cuadrática de la carga total del ión y se efectuó una optimización por cuadrados mínimos de los coeficientes de la expresión de segundo grado. Si llamamos q a la carga total del ión central, la parábola tendrá la forma

$$EI = A\,q^2 + B\,q + C \qquad \text{(VIII-2)}$$

los coeficientes que figuran en la Tabla VIII-1 para el correspondiente electrón en una configuración dada.

Tabla VIII-1.-Coeficientes de la expresión (VIII-2)

| electrón | Configuración de la que proviene | A | B | C |
|---|---|---|---|---|
| s | $3d^n$ | 13.7 | 86.3 | 41.9 |
| s | $3d^{n-1}4s$ | 1.4 | 113.9 | 70.0 |
| d | $3d^{n-1}4p$ | 0 | 115.7 | 81.2 |
| s | $3d^{n-1}4s$ | 7.4 | 63.8 | 37.3 |
| s | $3d^{n-2}4s4p$ | 0 | 74.7 | 81.4 |
| s | $3d^{n-2}4s^2$ | 0 | 80.4 | 68. |
| p | $3d^{n-1}4p$ | 7.3 | 50.8 | 29.9 |

| Tipo de electrón | Configuración de la que proviene | A | B | C |
|---|---|---|---|---|
| p | $3d^{n-2}4s4p$ | 0 | 69.1 | 40.3 |
| p | $3d^{n-2}4p^2$ | 0 | 0 | 39.7 |

Nota: con los valores de esta tabla las energías de ionización son kK, tal que 1kK = 1,000 $cm^{-1}$.

Para los átomos ligantes se han tomado los valores de las energías de ionización que corresponden a los electrones 3s y 3p de la siguiente manera[42, 43, 37a]: si q es la carga del ión central, la carga de cada ligante estará relacionada con esta a través de la carga total del complejo. LLamando $q_L$ a la carga sobre cada cloro,

$$q_L = -(1/4)(1 + q) \qquad \text{(VIII-3)}$$

Entonces las energías de ionización de los electrones en orbitales 3s y 3p de los ligantes estará dada por las expresiones

$$EI\ 3s = 73.76\ q_L + 235.21$$
$$EI\ 3p = 77.54\ q_L + 110.86 \qquad \text{(VIII-4)}$$

(VIII-2) y (VIII-4) cambiados de signo formarían parte de los elementos diagonales de la matriz F. Estos datos corresponden a energías de ionización de electrones en los átomos libres. Si solamente estos formara los elementos diagonales estaríamos ignorando el hecho de que los iones hierro y cloro forman parte de un complejo, pues ello significaría despreciar todas aquellas integrales J y K (VII-15) y (VII-16) que contienen en su integrando orbitales que pertenezcan a otros átomos que el considerado. En cierto modo se podría decir que estaríamos despreciando los términos correspondientes al campo cristalino, teniendo en cuenta sólo los de los

iones libres. Hemos tenido en cuenta esta situación agregando a las energías de ionización que corresponden a los iones libres con la densidad de carga que tienen en el complejo, términos que dan cuenta del efecto mencionado. Estos fueron obtenidos en la suposición de que una carga puntual ubicada a una distancia R altera la energía de los iones libres en un orden de magnitud que corresponde a la inclusión de los mismos en el complejo. A la energía de ionización del ión central se le agregó, entonces, el efecto que producen cuatro cargas de valor $q_L$ ubicadas a la distancia metal-ligante, en tanto que a la energía de ionización de los ligantes se le agregó el efecto de una carga q ubicada a la distancia metal-ligante y tres cargas $q_L$ distribuídas según la simetría del ión, ubicadas a la distancia ligante-ligante.

En el Apéndica II figuran los factores angulares cuya función es precisamente dar cuenta de la simetría presente en el complej y de la forma de elegir los sistemas de coordenadas locales, cuando se desean calcular integrales cuya solución se conoce para una dada forma de elección de los sistemas de coordenadas sobre cada átomo.

b) Integrales de recubrimiento

Obtendremos los elementos no diagonales de la matriz F utilizando una aproximación que involucra a las integrales de recubrimiento. Además, éstas aparecen explicitamente en el determinante secular (VII-17). Por consiguiente, resulta útil una discusión acerca del tipo de integrales que se deben calcular.

Dada una función $\varphi_i$ con origen en un determinado centro y

la función $\chi_j$ con origen en otro centro, la integral de recubrimiento biatómica $S_{ij}$ se define por

$$S_{ij} = \int d\tau \, \varphi_i \, \chi_j \qquad \text{(VIII-5)}$$

En el problema que hemos planteado se requiere calcular integrales de recubrimiento entre una función centrada en el ión metálico y una combinación lineal de funciones cuyo origen está ubicado en los diferentes ligantes. También deben calcularse integrales de recubrimiento entre dos combinaciones lineales de funciones de los ligantes. Para poder realizar el cálculo deberemos reducir el problema al cálculo de integrales bicéntricas entre los orbitales requeridos y multiplicarlas por factores que tengan en cuenta la presencia de los demás centros, ubicados con una cierta simetría. Esto es posible gracias a que el resultado de la integral bicéntrica entre dos orbitales dados tendrá el mismo valor cualesquiera sean los centros considerados, siempre que estos estén ubicados a la misma distancia.

El cálculo de las integrales se realiza, en general, en coordenadas elípticas [44]. Si bien hay numerosas tablas que dan los valores calculados para estas integrales en la bibliografía, nosotros hemos obtenido las necesarias para este trabajo. Lo hemos hecho porque hemos utilizado funciones de onda que no corresponden a valores enteros de las cargas de los orbitales, sino con los valores que resultan del análisis de poblaciones, en general no enteros, para los cuales hemos interpolado linealmente las funciones de onda atómicas.

En cuanto al detalle del cálculo, quizá convenga aclarar que los sistemas de coordenadas deben elegirse de forma tal que los ejes z de los sistemas de ambos átomos se apunten mutuamente y que los

ejes x e y de cada sistema resulten paralelos entre sí. En el Apéndice II figuran las matrices que efectúan las rotaciones convenientes para un tetraédro de acuerdo con la elección de sistemas de coordenadas "locales" de la Fig. 3.

A la integral que incluye los factores de simetría anteriormente mencionados, se la denomina integral de recubrimiento grupal. La representaremos con la letra $G_\Gamma(\phi,\chi)$ en que $\Gamma$ es la correspondiente rep en $T_d$ y $\phi$ y $\chi$, las funciones de onda entre las cuales dicha integral ha sido evaluada. En la Tabla VIII-2 están todas las integrales grupales que hemos utilizado en este cálculo con la inclusión del recubrimiento ligante-ligante, el que a menudo se desprecia. Se consignan, además, los valores de las integrales que se obtienen cuando el cálculo ha alcanzado la autoconsistencia, según se detalla más adelante.

Tabla VIII-2.-Integrales de recubrimiento grupales en $T_d$

$$G_{A_1}(4s,3s\sigma) = 2\,S(4s,3s_L)/\left[1 + 3\,S(3s_L,3s_L)\right]^{\frac{1}{2}} = 0.593$$

$$G_{A_1}(4s,3p\sigma) = -2\,S(4s,3p\sigma_L)/\left[1 + 2\,S(3p\sigma_L,3p\sigma_L) + S(3p\pi_L,3p\pi_L)\right]^{\frac{1}{2}} = 0.566$$

$$G_{A_1}(3s\sigma,3p\sigma) = -\sqrt{6}\,S(3s_L,3p\sigma_L)/\left[1 + 3\,S(3p_L,3s_L)\right]^{\frac{1}{2}}\left[1 + 2\,S(3p\sigma_L,3p\sigma_L) + S(3p\pi_L,3p\pi_L)\right]^{\frac{1}{2}} = 0.109$$

$$G_{E}(3d,3p_\pi) = 2\sqrt{6}\,S(3d,3p\pi_L)/3\left[1 + \tfrac{1}{2}\,S(3p\sigma_L,3p\sigma_L) - \tfrac{1}{2}\,S(3p\pi_L,3p\pi_L)\right]^{\frac{1}{2}} = 0.095$$

$$G_{T_2}(4p,3p\sigma) = -2\sqrt{3}\,S(4p,3p\sigma_L)/3\left[1 - (2/3)\,S(3p\sigma_L,3p\sigma_L) - (1/3)\,S(3p\pi_L,3p\pi_L)\right]^{\frac{1}{2}} = 0.483$$

$$G_{T_2}(4p,3s\sigma) = 2\sqrt{3}\,S(4p,3s_L)/3\left[1 - S(3s_L,3s_L)\right]^{\frac{1}{2}} = 0.557$$

$$G_{T_2}(4p,3p\pi) = -2\sqrt{6}\,S(4p,3p\pi)/3\left[1 + (1/6)\,S(3p\sigma_L,3p\sigma_L) + (11/6)\,S(3p\pi_L,3p\pi_L)\right]^{\frac{1}{2}} = 0.444$$

$$G_{T_2}(3d,3p\sigma) = -2\sqrt{3}\,S(3d,3p\sigma_L)/3\left[1 - (2/3)\,S(3p\sigma_L,3p\sigma_L) - (1/3)\,S(3p\pi_L,3p\pi_L)\right]^{\frac{1}{2}} = 0.106$$

$$G_{T_2}(3p_\sigma,3s_\sigma) = \sqrt{6}\,S(3p\sigma_L,3s_L)/3\left[1 - (2/3)\,S(3p\sigma_L,3p\sigma_L) - (1/3)\,S(3p\pi_L,3p\pi_L)\right]^{\frac{1}{2}}\left[1 - S(3s_L,3s_L)\right]^{\frac{1}{2}} = -0.042$$

$$G_{T_2}(3p_\sigma,3p_\pi) = -2\sqrt{2}\left[S(3p\sigma_L,3p\sigma_L) - S(3p\pi_L,3p\pi_L)\right]/3\left[1 - (2/3)\,S(3p\sigma_L,3p\sigma_L) - (1/3)\,S(3p\pi_L,3p\pi_L)\right]^{\frac{1}{2}}\left[1 + (1/6)\,S(3p\sigma_L,3p\sigma_L) + (11/6)\,S(3p\pi_L,3p\pi_L)\right]^{\frac{1}{2}} = -0.053$$

$$G_{T_2}(3d,3s_\sigma) = 2\sqrt{3}\,S(3d,3s_L)/3\left[1 - S(3s_L,3s_L)\right]^{\frac{1}{2}} = 0.084$$

$$G_{T_2}(3d,3p\pi) = 2\sqrt{2}\,S(3d,3p\pi_L)/3\left[1 + (1/6)\,S(3p\sigma_L,3p\sigma_L) + (11/6)\,S(3p\pi_L,3p\pi_L)\right]^{\frac{1}{2}} = 0.054$$

$$G_{T_2}(3s\sigma,3p\pi) = -2\sqrt{3}\,S(3s_L,3p\sigma_L)/3\left[1 - S(3s_L,3s_L)\right]^{\frac{1}{2}}\left[1 + (1/6)\,S(3p\sigma_L,3p\sigma_L) + (11/6)\,S(3p\pi_L,3p\pi_L)\right]^{\frac{1}{2}} = -0.056$$

c) Elementos no diagonales

Un análisis de los elementos no diagonales de la matriz F señala la necesidad de obtener resultados para integrales mono y bielectrónicas de hasta cuatro centros. Este es un problema cuya resolución es sumamente complicada y, a diferencia de los elementos diagonales, en este caso es imposible atribuir un sentido físico concreto a los elementos no diagonales, lo cual podría permitir la introducción de parámetros semiempíricos que reemplazarían el cálculo, en la misma forma en que fue hecho previamente.

Sin embargo se han realizado numerosos cálculos en los que los elementos no diagonales han sido obtenidos a partir de los dia-

gonales en la forma en que se describirá a continuación. Todos ellos basan en la aproximación de Mulliken [45]. Esta consiste en el reemplazo de una integral bicéntrica por integrales monocéntricas, del siguiente modo

$$\langle \rho_i | \hat{O}_p | \chi_j \rangle = (1/2)\, S(\rho_i, \chi_j)\, (\langle \rho_i | \hat{O}_p | \rho_i \rangle + \langle \chi_j | \hat{O}_p | \chi_j \rangle) \quad \text{(VIII-6)}$$

en que $\hat{O}_p$ es un operador cualquiera. Reiterando la aplicación de esta aproximación, se puede reducir un problema planteado con integrales en varios centros al cálculo de integrales monocéntricas.

El trabajo que dió origen a este tipo de aproximación aplicada a los complejos inorgánicos [46], obtiene los elementos no diagonales de la matriz F como semisuma de los diagonales correspondientes multiplicada por la integral de recubrimiento grupal

$$F_{ij} = (1/2)\, f\, G_{ij}\, (F_{ii} + F_{jj}) \quad \text{(VIII-7)}$$

con un factor f cuya función es obtener una adecuada concordancia entre los resultados teóricos y los datos experimentales. Su valor cambia según se trate de recubrimiento sigma o pi, con los datos $f_\sigma$ = = 1.67 y $f_\pi$ = 2.00. Este método se perfeccionó por aplicación de los conceptos de autoconsistencia, utilizando la media geométrica en lugar de la aritmética [47]

$$F_{ij} = f\, G_{ij} \sqrt{F_{ii} F_{jj}} \quad \text{(VIII-8)}$$

utilizando los valores $f_\sigma = f_\pi = 2.00$.

Para una serie de complejos aminados no fue posible hallar concordancia entre el valor experimental de $\Delta$ y los valores que surgen del cálculo teórico con un único valor para el factor f para un tipo de unión sigma o pi [48]. Este indicio se confirma, haciéndose necesario un valor específico del factor f para cada ligante y, además, para distintos orbitales de un mismo ligante [49]. En base a estas ideas

surgieron métodos que tienen en cuenta el tipo de orbital y de átomo considerado, a través de un factor que contenga el recubrimiento biatómico (no ya el grupal), en la forma [50]

$$F_{ij} = (1/2)\,(2 - |S_{ij}|)(F_{ii} + F_{jj}) \qquad \text{(VIII-9)}$$

Otros autores propusieron diferentes métodos para el cálculo aproximado de elementos de matriz no diagonales [51, 52]. R. F. Fenske y colaboradores han profundizado acerca del cálculo teórico de elementos no diagonales. En una serie de trabajos [53, 54, 55] han realizado cálculos completos de las integrales, con los que concluyeron que, si se desea hacer una aproximación tipo (VIII-7) o similar, a cada elemento no diagonal se le debería asignar un factor f diferente.

Examinemos en detalle estos elementos del determinante secular. Aplicando la aproximación de Mulliken [45] a las integrales multicéntricas coulombianas y de intercambio del operador de Hartree-Fock (VII-8) y (VII-9), el operador monoelectrónico puede escribirse

$$H = -(1/2)\Delta + V_M + \sum_{j=1}^{n} V_j \qquad \text{(VIII-10)}$$

donde $(1/2)\Delta$ es la energía cinética, $V_M$ es la energía potencial del núcleo y de los electrones del átomo central y $V_j$ es la energía potencial del núcleo y de los electrones del ligante j [56].

Sea $\chi_i$ una función de onda del metal y $\phi_i$ una función de onda de los ligantes formada sumando las funciones $\rho_{ij}$ de los j ligantes. Entonces

$$\langle \phi_i | H | \chi_i \rangle = C \langle \phi_i | H | \rho_{ij} \rangle \qquad \text{(VIII-11)}$$

en que C es el mismo coeficiente que relaciona la integral de recubrimiento biatómico con la integral de recubrimiento grupal.

Al reemplazar (VIII-10) en (VIII-11) se obtiene

$$\langle \phi_i | H | \chi_i \rangle = C \left\{ \langle \rho_{i1} | -\tfrac{1}{2}\Delta + V_M | \chi_i \rangle + \langle \rho_{i1} | \sum_{j=2}^{n} V_j | \chi_i \rangle + \right.$$
$$\left. + \langle \rho_{i1} | V_1 | \chi_i \rangle \right\} \qquad \text{(VIII-12)}$$

Dado que (VIII-10) es un operador hermítico, (VIII-12) se puede escribir

$$\langle \chi_i | H | \phi_i \rangle = C \left\{ \langle \chi_i | -\tfrac{1}{2}\Delta + V_1 | \rho_{i1} \rangle + \langle \chi_i | \sum_{j=2}^{n} V_j | \rho_{i1} \rangle + \right.$$
$$\left. + \langle \chi_i | V_M | \rho_{i1} \rangle \right\} \qquad \text{(VIII-13)}$$

$\chi_i$ y $\rho_{i1}$ se obtienen como solución para el problema de átomos libres con el operador de Hartree-Fock adecuado; por consiguiente se puede considerar que $\chi_i$ es autofunción de $-\frac{1}{2}\Delta + V_M$ con autovalor $\varepsilon_{\chi_i}$ y que $\rho_{i1}$ es autofunción de $-\frac{1}{2}\Delta + V_1$ con autovalor $\varepsilon_{\rho_i}$, con lo que se obtiene

$$H(\phi_i, \chi_i) = C \left\{ \tfrac{1}{2} (\varepsilon_{\chi_i} + \varepsilon_{\rho_i}) S(\rho_{i1}, \chi_i) + \langle \rho_{i1} | \sum_{j=2}^{n} V_j | \chi_i \rangle + \right.$$
$$\left. + \tfrac{1}{2} \left[ \langle \rho_{i1} | V_M | \chi_i \rangle + \langle \rho_{i1} | V_1 | \chi_i \rangle \right] \right\} \qquad \text{(VIII-14)}$$

(VIII-14) se ha obtenido $H(\phi_i, \chi_i)$ del siguiente modo

$$H(\phi_i, \chi_i) = \tfrac{1}{2} \left[ \langle \phi_i | H | \chi_i \rangle + \langle \chi_i | H | \phi_i \rangle \right] \qquad \text{(VIII-15)}$$

las energías $\varepsilon_{\chi_i}$ y $\varepsilon_{\rho_i}$ como los potenciales de ionización cambiados de signo, tal como se utilizaron en la construcción de los elementos diagonales de la matriz F.

Al introducir C en el primer término de la ecuación (VIII-14) se obtiene

$$\tfrac{1}{2} (\varepsilon_{\chi_i} + \varepsilon_{\rho_i}) G(\phi_i, \chi_i) \qquad \text{(VIII-16)}$$

expresión coincide con el valor propuesto por Wolfsberg y Helmholz [46] para los elementos no diagonales si los factores f fueran unitarios. Considerar este resultado como única contribución a los elementos no diagonales significa suponer que los términos restantes de (VIII-14) se cancelan entre sí. Esta aproximación fue utilizada en algunos cálculos [57]. Sobre la base de este análisis resulta claro que el uso de un factor f diferente de la unidad pretende reme-

diar mediante la aplicación de factores multiplicativos la no consideración de factores aditivos. Esta es, posiblemente, una de las causas más importantes que invalidan la aproximación de Wolfsberg y Helmholz.

Analicemos los restantes términos de (VIII-14). El segundo término se escribe

$$\langle \varsigma_{i1} | \sum_{j=2}^{n} V_j | \chi_i \rangle = - \sum_{j=2}^{n} q_j \langle (1/r_j) | \varsigma_{i1} \chi_i \rangle \qquad \text{(VIII-17)}$$

en que $q_j$ es la carga del ligante j que se obtiene en la autoconsistencia mediante el análisis de poblaciones y $\langle (1/r_j) | \varsigma_{i1} \chi_i \rangle$ es una integral tricéntrica de atracción nuclear.

Los otros dos términos pueden ser desarrollados de la siguiente manera

$$\langle \varsigma_{i1} | V_1 | \chi_i \rangle = \sum_k \bar{b}_{k1} \left\{ 2 \langle \varsigma_{k1} \varsigma_{k1} | (1/r_{12}) | \varsigma_{i1} \chi_i \rangle - \langle \varsigma_{k1} \varsigma_{i1} | (1/r_{12}) | \varsigma_{k1} \chi_i \rangle \right\} - Z_1 \langle (1/r_1) | \varsigma_{i1} \chi_i \rangle \qquad \text{(VIII-18)}$$

$$\langle \varsigma_{i1} | V_M | \chi_i \rangle = \sum_k \bar{a}_{kM} \left\{ 2 \langle \chi_k \chi_k | (1/r_{12}) | \varsigma_{i1} \chi_i \rangle - \langle \chi_k \varsigma_{i1} | (1/r_{12}) | \chi_k \chi_i \rangle \right\} - Z_M \langle (1/r_M) | \varsigma_{i1} \chi_i \rangle \qquad \text{(VIII-19)}$$

$\bar{a}_{kM}$ y $\bar{b}_{k1}$ son las fracciones de electrón que resultan del análisis de poblaciones sobre el orbital ocupado del metal y del ligante 1 respectivamente. $Z_M$ y $Z_1$ representan las cargas de los núcleos menos las de todos aquellos electrones que están ubicados en capas cerradas.

Radtke y Fenske [54] evaluaron los elementos no diagonales para el $[FeCl_4]^-$ realizando el cálculo de las integrales que figuran en (VIII-14), (VIII-17), (VIII-18) y (VIII-19) y llegaron a la conclusión de que la aplicación de un único factor f para todos los elementos no diagonales era inaplicable. Por el contrario, a cada uno de éstos le correspondería un factor diferente, el cual no podría extenderse a otros compuestos similares. El trabajo mencionado tabula los factores que se requerirían para obtener concordancia entre el cálculo

lado a partir de los elementos diagonales del siguiente modo

$$F_{ij} = T_{ij} + \frac{1}{2}\left[(F_{ii} - T_{ii}) + (F_{jj} - T_{jj})\right] G_{ij} \qquad \text{(VIII-20)}$$

Sin embargo, los resultados que se obtuvieron mediante la aplicación de este método daban valores excesivamente grandes para los elementos no diagonales de energía potencial. Por consiguiente no se halló concordancia entre los resultados obtenidos y los datos experimentales. Este tema puede ser objeto de una investigación más profunda. Dado que el objetivo de este trabajo en esta materia es la evaluación de los autovalores y autovectores de orbitales moleculares con el objeto de obtener concordancia entre los valores teórico y experimental del factor giromagnético, se construyó la matriz F con los factores f dados por Fenske, tal como figura en la Tabla VIII-5.

d) Análisis de poblaciones

Construído el determinante secular en la forma descripta párrafos a), b) y c), se procede a su diagonalización para obtener los autovalores y sus autovectores. Esta diagonalización se realiza mediante un cálculo de computación con un programa escrito en Fortran IV.

Con los autovectores se hace un análisis de poblaciones cuyo objeto es conocer los estados de carga de los distintos orbitales de los átomos que forman el complejo. Tal como se discutió previamente en la Sección VIIIa, el determinante secular se construye sobre la base de las cargas en los distintos orbitales de los átomos. Esto es, el programa se alimenta con cargas y su salida, convenientemente elaborada, también da como resultado cargas. Cuando los valores de carga de entrada coinciden dentro de ciertos límites con los de salida, se da por terminado el cálculo en situación autoconsistente. En caso contrario, se vuelve a alimentar el progra-

na con cargas cuyos valores se discutirán en la próxima Sección, ...a lograr la autoconsistencia deseada.

En esta Sección discutiremos el análisis de poblaciones. Dado un cierto orbital molecular $\chi$, formado por los orbitales atómicos $\phi_A$ y $\phi_B$ normalizados,

$$\chi = c_A \phi_A + c_B \phi_B \qquad \text{(VIII-21)}$$

este orbital le corresponde una densidad de carga dada por el cuadrado del módulo de (VIII-21) multiplicado por el valor de la carga del electrón

$$|\chi|^2 = c_A^2 + c_B^2 + 2\, c_A\, c_B \phi_A \phi_B \qquad \text{(VIII-22)}$$

Si el orbital en cuestión contiene un número de elctrones $n_\chi$, éstos se pueden suponer distribuidos en dos densidades de carga, $\rho_A$ y $\rho_B$, tal que la primera corresponde al orbital $\phi_A$ centrado en el átomo A y la segunda al orbital $\phi_B$ centrada en el átomo B, debiéndose cumplir la relación de conservación de cargas

$$\rho_A + \rho_B = n_\chi \qquad \text{(VIII-23)}$$

Desde el momento en que hacer esta subdivisión entre dos densidades de carga alojadas sobre distintos centros para la densidad de carga de un orbital molecular no tiene mayor realidad física, la forma de hacerlo puede ser objeto de discusiones. Se ha propuesto atribuir a los átomos la siguiente densidad de carga [59]

$$\rho_A = n_\chi\left[c_A^2 + c_A\, c_B\, S(\phi_A,\phi_B)\right] \quad y \quad \rho_B = n_\chi\left[c_B^2 + c_A\, c_B\, S(\phi_A,\phi_B)\right] \qquad \text{(VIII-24}$$

El segundo término de ambas expresiones se denominó población de recubrimiento y la aproximación consiste en atribuir a cada uno de los orbitales la mitad de esta población. Este tipo de distribución podría llevar a la paradoja de tener como resultado una densidad de carga negativa en algun centro si $c_A$ y $c_B$ tuvieran diferente signo y el valor absoluto del segundo término supera al del primero.

Otra forma de realizar esta distribución de cargas, tan ar-

bitraria como la anterior, pero que, al menos no puede conducir a valores absurdos es la que hemos adoptado en este trabajo, en coincidencia con un trabajo anterior [43]. Consiste en distribuir las cargas del siguiente modo

$$\rho_A = c_A^2 \, n_\chi / (c_A^2 + c_B^2) \quad \text{y} \quad \rho_B = c_B^2 \, n_\chi / (c_A^2 + c_B^2) \qquad \text{(VIII-25)}$$

En base al esquema de orbitales moleculares desarrollado en la Fig. 5, se obtienen los valores de $n_\chi$ sencillamente contando el número de electrones que tiene un dado orbital particular. Por ejemplo, la densidad de carga que corresponderá a los electrones ubicados en orbitales 3d, que llamaremos D, estará dada por los cuadrados de los coeficientes de orbitales moleculares en que este tipo de orbital atómico participe, dividido cada uno de ellos por la suma de los cuadrados de coeficientes del orbital molecular en consideración y multiplicado, además, por el número de electrones que contiene. De acuerdo con la nomenclatura establecida para los coeficientes de orbitales moleculares, (VI-3) y (VI-4), D resultaría

$$\begin{aligned} D = {} & 2 (c_{11})^2 / \sum_{i=1}^{5} (c_{i1})^2 + 4 (c'_{11})^2 / \sum_{i=1}^{2} (c'_{i1})^2 + \\ & + 6 (c_{12})^2 / \sum_{i=1}^{5} (c_{i2})^2 + 6 (c_{13})^2 / \sum_{i=1}^{5} (c_{i3})^2 + \\ & + 2 (c'_{12})^2 / \sum_{i=1}^{2} (c'_{i2})^2 + 3 (c_{14})^2 / \sum_{i=1}^{5} (c_{i4})^2 \end{aligned} \qquad \text{(VIII-26)}$$

Para la densidad de carga en orbitales 4s, que llamaremos S, saldría

$$S = 2 (c^*_{11})^2 / \sum_{i=1}^{3} (c^*_{i1})^2 + 2 (c^*_{21})^2 / \sum_{i=1}^{3} (c^*_{i2})^2 \qquad \text{(VIII-27)}$$

Análogamente, para la densidad de carga en orbitales 4p, denominada P, saldría

$$\begin{aligned} P = {} & 6 (c_{21})^2 / \sum_{i=1}^{5} (c_{i1})^2 + 6 (c_{22})^2 / \sum_{i=1}^{5} (c_{i2})^2 + \\ & 6 (c_{23})^2 / \sum_{i=1}^{5} (c_{i3})^2 + 3 (c_{24})^2 / \sum_{i=1}^{5} (c_{i4})^2 \end{aligned} \qquad \text{(VIII-28)}$$

Para conocer la carga resultante sobre el ión central, se resta de 8, que sería su carga sin ningún electrón en orbitales 3d, 4s y

4p, los números D, S y P, es decir

$$q = 8 - D - S - P \qquad \text{(VIII-29)}$$

La carga sobre los ligantes se obtiene, tal como se mencionó anteriormente, sobre la base de que todo el complejo tiene una carga formal de -1.

e) Autoconsistencia

Resolver el problema significa hallar los autovalores y autovectores para valores autoconsistentes de la carga total sobre el ión metálico, carga en 4s y carga en 4p. Por lo tanto, debemos plantearnos aquí la elección adecuada de valores de entrada para realimentar el cálculo en cada vuelta hasta lograr la situación de autoconsistencia. La introducción de los valores de salida de una vuelta como datos de entrada para la vuelta siguiente, procedimiento que se podría denominar "cabeza-cola", no solo no acelera la convergencia hacia la solución, sino que, además, podría conducir a divergencias.

En la bibliografía aparecen numerosos trabajos que utilizan estos métodos autoconsistentes. Sin embargo, son pocos los que explicitan los métodos seguidos para alcanzar la convergencia. Hemos visto que el cálculo utiliza varios valores de carga a la entrada y que los recalcula al terminar cada vuelta. Es necesario pedir la convergencia simultánea de todos ellos, pues puede darse el caso de que en una determinada vuelta uno alcance el valor autoconsistente y el resto no, con lo que, en la vuelta siguiente, aquel valor se modificará perdiendo su carácter de autoconsistente de la vuelta previa.

Hemos desarrollado un método que acelera la convergencia del cálculo. Pese a que en el trabajo que nos ocupa se requiere la autoconsistencia simulánea de tres variables, ejemplificaremos el mé-

todo con un simil geométrico en dos variables generales para hacer más sencilla su visualización. La extensión a un número mayor de variables es inmediata.

Sean x e y las dos variables de cuyos valores depende el cálculo, en las que se desea obtener la autoconsistencia. Si u(x,y) es la parte del cálculo cuyo resultado da x y v(x,y) es la parte del cálculo cuyo resultado da y, la condición de autoconsistencia significa el cumplimiento simultáneo de las ecuaciones

$$\begin{aligned} x &= u(x,y) \\ y &= v(x,y) \end{aligned} \qquad \text{(VIII-30)}$$

En un gráfico tridimensional son dos superficies, tal que una línea vertical levantada en el punto (x,y) corta a ambas. El criterio de convergencia (VIII-30) describe la intersección entre la superficie $z = u(x,y)$ y el plano $z = x$ y la intersección entre la superficie $v(x,y)$ y el plano $z = y$. Ambas intersecciones serían dos curvas alabeadas en el espacio. La intersección de nuestro problema es la intersección de las proyecciones de dichas curvas en el plano (x,y).

La forma de operar con este método consiste en aproximar de alguna manera las superficies. Estas no se conocen, pues sus puntos estarían dados por la compleja conexión existente entre los datos de entrada y los datos de salida, dada por todo el cálculo completo. Aproximaremos las superficies mediante planos. Tres puntos de las superficies determinan esos planos (siempre que no sean colineales). Para obtener estos tres puntos hacemos el cálculo tres veces con valores arbitrarios de entrada, obteniendo los puntos

$$\begin{aligned} &1)\ u_1 = u(x_1,y_1) \qquad v_1 = v(x_1,y_1) \\ &2)\ u_2 = u(x_2,y_2) \qquad v_2 = v(x_2,y_2) \\ &3)\ u_3 = u(x_3,y_3) \qquad v_3 = v(x_3,y_3) \end{aligned} \qquad \text{(VIII-31)}$$

Estos seis puntos determinan dos planos; cada uno de ellos aproxima a una dada superficie. Las ecuaciones de estos planos son

$$u' = a_u x + b_u y + c_u$$
$$v' = a_v x + b_v y + c_v \qquad \text{(VIII-32)}$$

con coeficientes que se obtienen a partir de los datos (VIII-31). La proyección de las intersecciones de estos planos con los planos $u = x$ y $v = y$ sobre el plano $z = 0$ son rectas cuyas ecuaciones son

$$(a_u - 1) x + b_u y + c_u = 0$$
$$a_v x + (b_v - 1) y + c_v = 0 \qquad \text{(VIII-33)}$$

La resolución de este sistema de ecuaciones (VIII-33) proporciona un nuevo juego de valores (x,y) que se utiliza como dato de entrada, con los que se obtendrán nuevos puntos sobre las superficies $u_4 = u(x,y)$ y $v_4 = v(x,y)$. Con este nuevo punto y los dos anteriores ($u_2$ y $u_3$, $v_2$ y $v_3$), se determinan nuevos planos y así sucesivamente se repite procedimiento hasta alcanzar la autoconsistencia deseada.

Evidentemente, este método puede ser extendido a un número mayor de variables aplicándolo en la misma forma. Sin embargo, cuando el número de variables crece considerablemente, su utilidad se restringe, pues, sólo para iniciar el cálculo autoconsistente, se deben dar tantas vueltas previas al cálculo como el número de variables más uno tenga el problema.

f) Resultados del método autoconsistente

El trabajo planteado en las Secciones anteriores fue llevado a cabo con el computador IBM/360 del Centro de Computación de la Universidad de Chile.

Las funciones de onda que se utilizaron en la evaluación de algunas integrales se interpolaron para los átomos e iones libres de acuerdo con los valores de carga obtenidos en la autoconsistencia. Estas funciones figuran en el Apéndice I.

Los resultados del cálculo en situación de autoconsistencia

figuran en las Tablas VIII-2 y VIII-4. Los estados de carga son, para el átomo central 1.418 con 0.234 en 4p y 0.085 en 4s, con lo cual resultaría -0.605 para cada cloro.

Tabla VIII-4.-Coeficientes y autovalores de energía autoconsistentes para los orbitales moleculares

| Simetría $t_2$ | n | $c_{1n}$ | $c_{2n}$ | $c_{3n}$ | $c_{4n}$ | $c_{5n}$ | Energía (kK) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 0.065 | 0.086 | 0.944 | -0.004 | 0.019 | - 226.3 |
| | 2 | 0.432 | 0.107 | -0.109 | 0.824 | 0.107 | - 119.1 |
| | 3 | 0.304 | -0.080 | 0.061 | -0.193 | 0.873 | - 95.7 |
| | 4 | 0.850 | -0.160 | -0.067 | -0.425 | -0.497 | - 67.2 |
| | 5 | 0.158 | 0.150 | -0.897 | -0.561 | 0.589 | 416.0 |

| Simetría e | n | $c'_1$ | $c'_2$ | Energía (kK) |
|---|---|---|---|---|
| | 1 | 0.527 | 0.801 | - 100.3 |
| | 2 | 0.855 | -0.606 | - 73.1 |

| Simetría $a_1$ | n | $c^*_1$ | $c^*_2$ | $c^*_3$ | Energía (kK) |
|---|---|---|---|---|---|
| | | 0.164 | 0.899 | -0.029 | - 230.3 |
| | 2 | 0.100 | -0.224 | 0.951 | - 104.3 |
| | 3 | 0.158 | -0.941 | -0.872 | 395.1 |

| Simetría $t_1$ | Energía (kK) |
|---|---|
| | - 92.7 |

## IX.-CONTRIBUCIONES AL FACTOR GIROMAGNETICO

A esta altura estamos en condiciones de retomar el cálculo del factor giromagnético, dado que ya conocemos la mayor parte de los parámetros que entran en la expresión que da la energía del nivel con proyección de spin 5/2 en el campo magnético (V-3).

Previamente, sin embargo, faltaría describir la forma en que han obtenido los valores medios de las funciones de acoplamiento

spin-órbita. Esta corresponde a la expresión

$$\zeta = \langle R_{nl}(r) | (\beta/mc)\ (1/r)\ dV/dr |\ R_{nl}(r) \rangle \quad \text{(IX-1)}$$

Consecuentes con el método semiempírico empleado hasta el momento para tratar de obtener la mayor cantidad posible de parámetros, hemos evaluado los valores medios de dichas funciones mediante una interpolación cuadrática entre los valores correspondientes a los iones libres, obtenidos a partir de los datos experimentales de sus espectros atómicos [60]. La Fig. 6 es una representación de $\zeta$ en función de la carga de los iones.

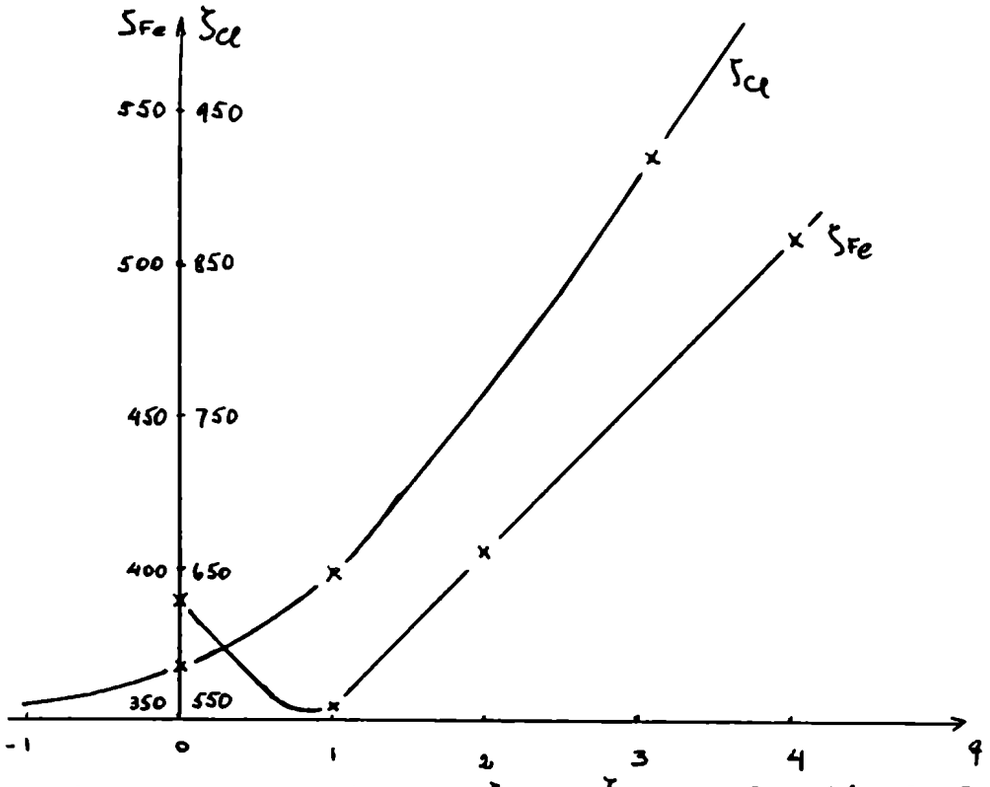


Fig. 6.-Valores medios de $\zeta_{Cl}$ y $\zeta_{Fe}$ en función de la carga de los iones.

Para el hierro se tomaron los estados de carga +1, +2 y +3, en tanto que para el cloro, los estados con carga +1, 0 y -1. Los resultados de la interpolación en el valor autoconsistente de carga son $\zeta_{Fe} = 374\ cm^{-1}$ y $\zeta_{Cl} = 566\ cm^{-1}$.

De acuerdo con el planteo de la Sección II-b, deben tenerse en cuenta aquellos términos que provienen del desplazamiento del operador de momento angular orbital del ión central a los ligantes. Según el esquema de la Fig. 3, la componente z del operador $(\vec{R} \times \vec{p})$ tiene

la forma

$$(\vec{R} \times \vec{p})_z = \sqrt{2}\, R\, (-\hat{p}_x^1 + \hat{p}_x^2 - \hat{p}_x^3 + \hat{p}_x^4) \qquad \text{(IX-2)}$$

En esta expresión, R es la distancia entre el átomo central y los ligantes (4.15 unidades atómicas de distancia) y $\hat{p}_x^i$ es el operador momento lineal $-i\,\partial/\partial x$ ubicado en el sistema de coordenadas centrado en el ligante i. Los elementos de matriz de (IX-2) sólo son diferentes de cero entre funciones ns y np de los ligantes [61], o sea

$$\langle ns|-i\,\partial/\partial x|\, np\rangle \qquad \text{(IX-3)}$$

En la bibliografía están calculados los valores de estas integrales para Cl y $Cl^-$ con los resultados 0.416 y 0.409 respectivamente. Hemos utilizado el valor 0.412 interpolado entre los dos anteriores en forma lineal para el estado de carga -0.605, obtenido como carga autoconsistente para el cloro.

En la Tabla IX-1 figuran las contribuciones que hacen los diferentes términos excitados al factor giromagnético. Figuran en tabla, además, los elementos de matriz de spin-órbita entre el estado fundamental y los estados excitados, así como la contribución de cada uno de los términos al operador $(\vec{R} \times \vec{p})_z$.

Con el objeto de resaltar la importancia que tiene el operador de spin-órbita en su forma completa (II-9), hemos realizado el cálculo suponiendo nulo el valor medio de l función de acoplamiento spin-órbita sobre los ligantes. Estos resultados son equivalentes a la evaluación de los elementos de matriz de spin-órbita con el operador utilizado en su forma más tradicional. Estos resultados también están consignados en la Tabla IX-1.

Tabla IX-1.-Contribuciones de los niveles excitados al acoplamiento spin-órbita y al factor girmagnético.

| Nivel | Energía (kK) | Coef.de S.Ox10$^3$ | Id. con $\zeta_L$=0x10$^3$ | Contribución a g | Id.con $\zeta_L$=0 |
|---|---|---|---|---|---|
| $^6T_1(4t_2)^3(2e)^3(t_1)^5$ | 19.6 | 5.05 | 0.0 | 0.00222 | 0.0 |
| $^6T_1(4t_2)^4(2e)^2(t_1)^5$ | 25.4 | 0.473 | 0.0 | 0.00173 | 0.0 |
| $^6T_1(4t_2)^3(2e)^3(3t_2)^5$ | 22.6 | -10.9 | -4.3 | 0.00694 | 0.00272 |
| $^6T_1(4t_2)^4(2e)^2(3t_2)^5$ | 28.4 | 3.51 | -2.2 | 0.00230 | -0.00118 |
| $^6T_1(4t_2)^3(2e)^3(2t_2)^5$ | 46.0 | -0.82 | -3.0 | 0.00100 | 0.00365 |
| $^6T_1(4t_2)^4(2e)^2(2t_2)^5$ | 51.8 | 0.74 | -1.96 | -0.00035 | 0.00092 |
| $^6T_1(4t_2)^4(2e)^2(1e)^3$ | 32.8 | -4.69 | -5.0 | 0.00227 | 0.00379 |
| $^6T_1(4t_2)^4(2e)^2(1t_2)^5$ | 159.0 | -0.09 | -0.11 | 0.00002 | 0.00002 |
| $^6T_1(4t_2)^4(2e)^3(1t_2)^5$ | 153.0 | -0.15 | -0.13 | 0.00002 | 0.00002 |
| $^4T_1(4t_2)^3(2e)^2$ | 26.0 | -24.0 | -17.0 | | |
| $^4T_1(4t_2)^4(2e)^1$ | 31.0 | -8.15 | -11.1 | 0.00016 | 0.0 |
| $^4T_1(4t_2)^2(2e)^3$ | 15.0 | -6.3 | -7.6 | | |

## X.-CONCLUSIONES

El análisis de los resultados que figuran en la Tabla IX-1 arroja los valores de g de 0.0163 y de 0.0087 para los cálculos realizados teniendo en cuenta el acoplamiento spin-órbita sobre los ligantes y sin considerarlo respectivamente. Por consiguiente los valores para el factor girmagnético del $[FeCl_4]^-$ son

$$g_{medido} = 2.0193 \pm 0.0004$$

$$g_{calculado} = 2.0186$$

$$g_{calculado\ con\ \zeta_L=0} = 2.0110$$

La presentación de estos valores de los factores giromagnéticos revela un excelente acuerdo entre los resultados experimentales y el valor teórico. Esto evidencia lo apropiado del modelo propuesto para la estructura del $[FeCl_4]^-$ así como de sus mecanismos de interacción. El último resultado, correspondiente a la consideración parcial del operador de spin-órbita, es una clara demostración de la importancia que tiene la parte de dicho operador que actúa sobre las funciones de los ligantes y que, habitualmente, no se considera en los cálculos. La no consideración de este efecto en un ión complejo como el estudiado, con un elevado carácter covalente, explica sólo la mitad del valor de $\Delta g$ medido experimentalmente.

Un ejemplo de esta aseveración la constituye el trabajo de Y. Tanabe [12], quien además de despreciar el acoplamiento spin-órbita sobre ligantes, sólo considera los términos que provienen de excitar un electrón de un nivel $3t_2$ a los niveles 2e y $4t_2$, despreciando además la unión pi. Los valores del factor giromagnético que obtiene son sumamente bajos.

Interesa destacar aquí la contribución al factor giromagné-

proviene de excitar un electrón ubicado en el nivel de simetría $t_1$, no enlazante. Dado que las funciones de onda de este ni-

están formadas exclusivamente por orbitales de los ligantes, la consideración del operador de spin-órbita en forma parcial arrojaría una contribución nula para estos términos. Sin embargo, la consideración de dicho operador en su forma completa, señala una importante contribución a g para este término.

La Tabla VIII-4 contiene los valores de los coeficientes de orbitales moleculares. Puede observarse en ella que las funciones obtenidas combinando linealmente los orbitales atómicos tienen, preponderantemente, el carácter de uno de ellos y en menor grado el

d. los demás. De ahí que se puedan analizar las contribuciones a g en función del carácter dominante que tenga un orbital atómico en un dado orbital molecular. Se concluye sobre esta base que la principal contribución a g proviene de estados de transferencia de electrones entre orbitales con preponderantes características pi a orbitales moleculares que son preferentemente antiligantes. En el caso de despreciar spin-órbita sobre ligantes, este efecto cambia, tornándose más importante la contribución proveniente de la transferencia p sigma a d.

Podemos recalcar también que el valor para el factor giromagnético del anión complejo $[FeBr_4]^-$, 2.0536, debe hallar explicación dentro de este modelo, sobre la base del elevado valor medio de la función de acoplamiento spin-órbita del bromo, aproximadamente 2,600 [62]. Desafortunadamente, para poder realizar esta comprobación, deberíamos tener los coeficientes y energías de orbitales molecula-

correspondientes a este complejo. Tal como se señaló en la Sección VIII-c, los valores de los factores f no pueden extenderse a otros complejos por más que su estructura sea muy similar. Por con se es necesario evaluar las integrales que dan los elementos no diagonales de la matriz F con las funciones del bromo, lo cual presupone la realización de otro trabajo casi equivalente a este.

Queda además, como posibilidad futura, la interpretación de la variación del factor giromagnético con la temperatura, lo cual presupone un enfoque totalmente distinto del trabajo, que debería hacerse estudiando los mecanismos de relajación y su variación con la temperatura. Para este análisis resultaría sumamente útil la medición de los espectros de resonancia paramagnética electrónica a temperatura de helio líquido.

## Apéndice I.-FUNCIONES DE ONDA ATOMICAS

Las funciones de onda atómicas utilizadas en este trabajo son solución del problema atómico de Hartree-Fock para funciones radiales. La forma que tienen estas funciones es

$$U_i(r) = \sum_j c_{ij} R_j(r)$$

normalizadas, esto es

$$\int_0^\infty |U_i(r)|^2 dr = 1$$

donde las funciones $R_j(r)$ son orbitales de tipo Slater

$$R_j(r) = \left\{(2 Z_j)^{2k+1} / [(2k)!]\right\}^{\frac{1}{2}} r^{k-1} e^{-Z_j r}$$

en que k es el valor del número cuántico principal del orbital en cuestión.

A continuación figuran las funciones empleadas así como la fuente bibliográfica de las que fueron extraídas, para cada una de configuraciones de los distintos átomos.

Hierro

Funciones 3d. (R. E. Watson, Technical Report N° 12, Solid State and Molecular Theory Group, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass., 1959)

| Configuración | $c_{ij}$ | $Z_j$ | k | Configuración | $c_{ij}$ | $Z_j$ | k |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $3d^8$ | 0.324604 | 1.2451 | 3 | $3d^7$ | 0.350678 | 1.6343 | 3 |
| | 0.293157 | 2.5146 | 3 | | 0.522735 | 3.2450 | 3 |
| | 0.400863 | 4.7614 | 3 | | 0.286108 | 6.1218 | 3 |
| | 0.083579 | 9.8265 | 3 | | 0.023976 | 11.4020 | 3 |
| $3d^6$ | 0.452999 | 2.1208 | 3 | $3d^5$ | 0.571457 | 2.6073 | 3 |
| | 0.538260 | 4.1580 | 3 | | 0.477567 | 5.0710 | 3 |
| | 0.150623 | 7.8223 | 3 | | 0.068066 | 9.5228 | 3 |
| | 0.004763 | 13.9775 | 3 | | 0.002443 | 15.5213 | |

Función 4s. (J. W. Richardson, W. C. Nieuwpoort, R. R. Powell y J. F. Edgell, J. Chem. Phys., 36, 4, 1057 (1962)).

| $c_{ij}$ | $Z_j$ | k |
|---|---|---|
| -0.02078 | 25.38 | 1 |
| 0.07052 | 9.75 | 2 |
| -0.17440 | 4.48 | 3 |
| 1.01250 | 1.40 | 4 |

Funciones 4p. (J. W. Richardson, R. R. Powell y W. C. Nieuwpoort, J. Chem. Phys., 38, 4, 769 (1963)).

| Configuración | $c_{ij}$ | $Z_j$ | k | Configuración | $c_{ij}$ | $Z_j$ | k |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $3d^74p$ | 0.01118 | 10.60 | 2 | $3d^64p$ | 0.04091 | 10.60 | 2 |
| | -0.03833 | 4.17 | 3 | | -0.14364 | 4.17 | 3 |
| | 1.00067 | 0.80 | 4 | | 1.00932 | 1.25 | 4 |
| $3d^54p$ | 0.07072 | 10.60 | 2 | $3d^74p^2$ | 0.00241 | 10.60 | 2 |
| | -0.25377 | 4.17 | 3 | | -0.00818 | 4.17 | 3 |
| | 1.02810 | 1.56 | 4 | | 1.00003 | 0.51 | 4 |
| $3d^64p^2$ | 0.02750 | 10.60 | 2 | $3d^54p^2$ | 0.05699 | 10.60 | 2 |
| | -0.09561 | 4.17 | 3 | | -0.20248 | 4.17 | 3 |
| | 1.00414 | 1.08 | 4 | | 1.01844 | 1.425 | 4 |

Cloro

Funciones 3s. (R. E. Watson y A. J. Freeman, Phys. Rev, 123, 2, 521(1961))

| Configuración | $c_{ij}$ | $Z_j$ | k | $c_{ij}$ | $Z_j$ | k |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $3s^23p^5$ | 0.03227 | 18.98 | 1 | -0.20191 | 6.34 | 3 |
| | 0.05472 | 14.79 | 1 | -0.29053 | 3.37 | 3 |
| | 0.24603 | 14.71 | 2 | 0.71292 | 2.30 | 3 |
| | -0.05545 | 9.62 | 2 | 0.14068 | 1.44 | 3 |
| | -0.21002 | 6.77 | 2 | | | |

| Configuración | $c_{ij}$ | $Z_j$ | k | $c_{ij}$ | $Z_j$ | k |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $3s^2 3p^6$ | 0.04601 | 18.98 | 1 | -0.21416 | 6.22 | 3 |
| | 0.03205 | 14.79 | 1 | 0.40045 | 3.25 | 3 |
| | 0.06034 | 14.72 | 2 | 0.59959 | 2.17 | 3 |
| | -0.07895 | 9.62 | 2 | 0.16295 | 1.36 | 3 |
| | -0.18010 | 6.77 | 2 | | | |

Funciones 3p. (R. E. Watson y A. J. Freeman, Phys. Rev.123, 2, 521(1961))

| Configuración | $c_{ij}$ | $Z_j$ | k | Configuración | $c_{ij}$ | $Z_j$ | k |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $3s^2 3p^5$ | -0.01295 | 13.79 | 2 | $3s^2 3p^6$ | -0.01158 | 13.79 | 2 |
| | -0.03983 | 8.84 | 2 | | -0.03902 | 8.84 | 2 |
| | -0.26254 | 5.40 | 2 | | -0.23912 | 5.40 | 2 |
| | 0.12225 | 4.02 | 3 | | 0.10277 | 4.02 | 3 |
| | 0.35931 | 2.44 | 3 | | 0.10277 | 2.44 | 3 |
| | 0.56879 | 1.74 | 3 | | 0.49189 | 1.64 | 3 |
| | 0.09941 | 0.87 | 3 | | 0.20319 | 0.82 | 3 |

## Apéndice II.-ORIENTACION DE SISTEMAS DE COORDENADAS

La matriz de coeficientes $c_{kl}$ orienta entre sí los sistemas de coordenadas locales de los átomos k y l, según la Fig. 3.
La matriz está hecha de forma tal que orienta al sistema de coordenadas del átomo k con su eje z apuntado hacia el origen del sistema de coordenadas del átomo l, tal que el producto $c_{kl} \cdot c_{lk}$ efectúa la orientación mutua de ambos sistemas locales simultáneamente.
En las matrices de 3x3, cada fila corresponde a las componentes de la coordenada en el sistema original, expresada en el sistema orientado. De ahí que la tabla sea de simple entrada y deba utilizarse entrando en forma horizontal (por filas).

El resultado de efectuar la orientación mutua es el siguiente: en el caso de un par de ligantes, los ejes z respectivos quedan apun-

vándose, en tanto que los ejes x e y quedan paralelos a lo largo de las aristas del cubo en el cual está inscripto el tetraédro. En el caso del átomo central con ligantes, los ejes z se apuntan y los ejes x e y quedan paralelos a lo largo de las diagonales del cubo.

| | $x_1$ | $y_1$ | $z_1$ | $x_2$ | $y_2$ | $z_2$ | $x_3$ | $y_3$ | $z_3$ | $x_4$ | $y_4$ | $z_4$ | $x_c$ | $y_c$ | $z_c$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $x_1$ | 1 | 0 | 0 | $1/\sqrt{2}$ | $1/2$ | $1/2$ | $1/\sqrt{2}$ | $1/2$ | $1/2$ | 1 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| $y_1$ | 0 | 1 | 0 | $1/\sqrt{6}$ | $-\sqrt{3}/2$ | $1/2\sqrt{3}$ | $-1/\sqrt{6}$ | $\sqrt{3}/2$ | $1/2\sqrt{3}$ | 0 | $2/\sqrt{6}$ | $-1/3$ | 0 | 1 | 0 |
| $z_1$ | 0 | 0 | 1 | $-1/3$ | 0 | $2/\sqrt{6}$ | $1/3$ | 0 | $2/\sqrt{6}$ | 0 | $1/3$ | $2/\sqrt{6}$ | 0 | 0 | 1 |
| $x_2$ | $1/\sqrt{2}$ | $-1/2$ | $1/2$ | 1 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | $1/\sqrt{2}$ | $1/2$ | $-1/2$ | 1 | 0 | 0 |
| $y_2$ | $1/\sqrt{6}$ | $\sqrt{3}/2$ | $1/2\sqrt{3}$ | 0 | 1 | 0 | 0 | $2/\sqrt{6}$ | $-1/3$ | $-1/\sqrt{6}$ | $\sqrt{3}/2$ | $1/2\sqrt{3}$ | 0 | 1 | 0 |
| $z_2$ | $1/3$ | 0 | $2/\sqrt{6}$ | 0 | 0 | 1 | 0 | $1/3$ | $2/\sqrt{6}$ | $1/3$ | 0 | $2/\sqrt{6}$ | 0 | 0 | 1 |
| $x_3$ | $1/\sqrt{2}$ | $1/2$ | $1/2$ | 1 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | $1/\sqrt{2}$ | $1/2$ | $-1/2$ | 1 | 0 | 0 |
| $y_3$ | $1/\sqrt{6}$ | $\sqrt{3}/2$ | $-1/2\sqrt{3}$ | 0 | $-2/\sqrt{6}$ | $1/3$ | 0 | 1 | 0 | $1/\sqrt{6}$ | $-\sqrt{3}/2$ | $-1/2\sqrt{3}$ | 0 | 1 | 0 |
| $z_3$ | $1/3$ | 0 | $2/\sqrt{6}$ | 0 | $1/3$ | $2/\sqrt{6}$ | 0 | 0 | 1 | $1/3$ | 0 | $2/\sqrt{6}$ | 0 | 0 | 1 |
| $x_4$ | 1 | 0 | 0 | $-1/\sqrt{2}$ | $1/2$ | $1/2$ | $1/\sqrt{2}$ | $-1/2$ | $-1/2$ | 1 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| $y_4$ | 0 | $-2/\sqrt{6}$ | $1/3$ | $1/\sqrt{6}$ | $\sqrt{3}/2$ | $-1/2\sqrt{3}$ | $1/\sqrt{6}$ | $\sqrt{3}/2$ | $-1/2\sqrt{3}$ | 0 | 1 | 0 | 0 | 1 | 0 |
| $z_4$ | 0 | $1/3$ | $2/\sqrt{6}$ | $1/3$ | 0 | $2/\sqrt{6}$ | $1/3$ | 0 | $2/\sqrt{6}$ | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 1 |
| $x_c$ | $1/\sqrt{2}$ | $1/\sqrt{6}$ | $1/3$ | $1/\sqrt{2}$ | $1/\sqrt{6}$ | $1/3$ | $1/\sqrt{2}$ | $1/\sqrt{6}$ | $-1/3$ | $1/\sqrt{2}$ | $1/\sqrt{6}$ | $-1/3$ | 1 | 0 | 0 |
| $y_c$ | $-1/3$ | $1/\sqrt{6}$ | $1/3$ | $1/\sqrt{2}$ | $-1/\sqrt{6}$ | $-1/3$ | $1/\sqrt{2}$ | $-1/\sqrt{6}$ | $1/3$ | $1/\sqrt{2}$ | $1/\sqrt{6}$ | $-1/3$ | 0 | 1 | 0 |
| $z_c$ | 0 | $-2/\sqrt{6}$ | $1/3$ | 0 | $2/\sqrt{6}$ | $-1/3$ | 0 | $-2/\sqrt{6}$ | $-1/3$ | 0 | $2/\sqrt{6}$ | $1/3$ | 0 | 0 | 1 |

## BIBLIOGRAFIA


1.-W. M. Walsh Jr. y L. W. Rupp Jr., Phys. Rev., 126, 952, (1962).

2.-A. Rauber, J. Schneider y F. Motossi, Z. Naturf., 17a, 634, (1962).

3.-T. Swanson y W. Laurie, J. Phys. Chem., 69, 244, (1965).

4.-T. Hoshina, J. Phys. Soc. Japan, 22, 1049, (1967).

5.-T. L. Estle y W. C. Holton, Phys.Rev., 150, 159, (1966).

6.-J. C. Hansel, Bull. Am. Phys. Soc., 9, 244, (1964).

7.-J. S. Griffith, "The theory of Transition Metal Ions", Cambridge University Press, Cambridge, (1964).

8. C. J. Ballhausen, "Introduction to Ligand Field Theory", McGraw-Hill Book Co. Inc., New York, (1962).

9.-J. R. Gabriel, D. F. Johnston y M. J. D. Powell, Proc. Roy. Soc. (London), A264, 503, (1961).

10.-H. Watanabe, Progr. Theor. Phys.(Kyoto), 18, 405, (1957).

11.-I. Fidone y K. W. H. Stevens, Proc. Roy. Soc. (London), 73, 116, (1959).

12.-J. Watanabe, J. Phys. Chem. Solids, 25, 1471, (1964).

13.-A. A. Misetich y T. Buch, J. Chem. Phys., 41, 2524, (1964).

14.-H. M. L. Pryce, Proc. Phys.Soc., A63, 25, (1950).

15.-A. Abragam y H. M. L. Pryce, Proc. Roy. Soc. (London), A205, 135 y A205, 173, (1951).

16.-B. Bleaney y K. W. H. Stevens, Repts. Progr. Phys, 16, 108, (1953).

17.-K. D. Bowers y J. Owen, Repts. Progr. Phys., 18, 350, (1955).

18.-N. S. Gill, J. Chem. Soc., 3512, (1961).

19.-H. Friedman, J. Am. Chem. Soc., 74, 5, (1952).

20.-C. Furlani, Gazz. Chim. Ital., 92, 1231, (1962).

21.-C. Furlani y A. Furlani, J. Inorg. Nucl. Chem., 19, 51, (1961).

22.-G. M. Bancroft, A. G. Maddock, N. K. Ong y R. H. Prince, J. Chem.

Soc., 724, (1966).

23.-T. B. Swanson y W. Lawrie, J. Phys. Chem., 69, 244, (1965).

24.-A. P. Ginsberg y M. B. Robin, Inorg. Chem., 2, 817, (1963).

25.-G. W. Brady, M. B. Robin y J. Varimbi, Inorg. Chem., 3, 1168, (1964)

26.-S. Balt, Rec. Tr. Chim. Pays Bas, 86, 1026, (1967).

27.-R. R. Richards y N. W. Gregory, J. Phys. Chem., 69, 239, (1965).

28.-H. A. Jahn y E. Teller, Proc. Roy. Soc. (London), A161, 220, (1937).

29.-H. A. Jahn, Proc. Roy. Soc. (London), A164, 117, (1938).

30.-Y. Tanabe y S. Sugano, J. Phys. Soc. Japan, 9, 5, 753, (1954).

31.-G. Racah, Phys. Rev., 62, 435, (1942).

32.-G. Racah, Phys. Rev., 63, 367, (1943).

33.-C. K. Jørgensen, "Absorption Spectra and Chemical Binding in Complexes", Pergamon Press, New York, (1962).

34.-T. A. Koopmans, Physica, 1, 104, (1934).

35.-C. J. Roothaan, Rev. Mod. Phys., 23, 69, (1951).

36.-R. E. Watson, Technical Report N° 12, Solid State and Molecular Theory Group, M. I. T., Cambridge, Mass., (1959).

37.-R. E. Watson y A. J. Freeman, Phys. Rev., a) 123, 521 y b) 124, 1117, (1961).

38.-E. Clementi, J. Chem. Phys., 41, 2, 303, (1954).

39.-J. W. Richardson, W. C. Nieuwpoort, R. R. Powell y W. F. Edgell, J. Chem. Phys., 36, 4, (1962).

40.-J. W. Richardson, W. C. Nieuwpoort y R. R Powell, J. Chem. Phys., 36, 1057, (1963).

41.-C. J. Ballhausen y H. B. Gray, "Molecular Orbital Theory", Benjamin, New York, (1965).

42.-H. Basch, A. Viste y H. B. Gray, Theor. Chim. Acta (Berlin), 3, 458, (1965).

45.-P. Ros, Tesis, Eindhoven, H. (19 ).

R. S. Mulliken, C. A. (illegible), D. Orloff y H. Orloff, J. Chem. Phys., 17, 1248, 949).

46.-R. S. Mulliken, J. Chem. Phys., 46, 497, 675, (1949).

47.-M. Wolfsberg y L. Helmholz, J. Chem. Phys., 20, 837, (1952).

48.-C. J. Ballhausen y H. B. Gray, Inorg. Chem., 1, 111, (1962).

49.-F. A. Cotton y F. E. Haas, Inorg. Chem., 3, 1004, (1964).

50.-H. Basch, A. Viste y H. B. Gray, J. Chem. Phys., 44, 10, (1966).

51. A. C. Cusachs, J. Chem. Phys., 43, 1575, (1965).

52. W. A. Yeranos, J. Chem. Phys., 44, 2207, (1966).

53.-S. F. A. Kettle, J. Chem. Soc., Sect. A, 420, (1966).

54. R. F. Fenske, K. G. Caulton, D. D. Radtke y C. C. Sweeney, Inorg. Chem., 5, 951 y 960, (1966).

55.-D. D. Radtke y R. F. Fenske, J. Am. Chem. Soc., 89, 2292, (1967).

56.-R. F. Fenske y D. D. Radtke, Inorg. Chem., 7, 3, 479, (1968).

57. J. W. Richardson y R. E. Rundle, "A Theoretical Study of the Electronic Structure of Transition Metal Complexes", Iowa State College ISC-810, Oak Ridge, (1956).

58.-L. Oleari, G. de Michelis y L. di Sipio, Mol. Phys., 10, 111, (1966).

59.-W. C. Nieuwpoort, Tesis, Universidad de Amsterdam, Holanda, (1965).

60. R. S. Mulliken, J. Chem. Phys., 23, 181 (1955).

61.-C. E. Moore, "Atomic Energy Levels", N. B. S. Circ. 467, (1962).

62. A. A. Misetich y R. E. Watson, Phys. Rev., 143, 335, (1966).

63.-M. Blume y R. E. Watson, Proc. Roy. Soc. London), A271, 565, (1963).

# EL FACTOR GIROMAGNETICO EN COMPLEJOS TETRAEDRICOS DE HIERRO

## RESUMEN

En los iones complejos de los metales de transición con c
co electrones d de simetría cúbica, el valor del factor giromag
tico debería ser muy próximo al que tiene el electrón libre, 2.
El presente trabajo analiza precisamente un conjunto de casos p
los cuales no se verifica lo anteriormente expresado.

Las diferencias obtenidas en los valores de los factores
romagnéticos se explican utilizando un enfoque estructural ba sa
en la teoría de orbitales moleculares expresados como combinaci
lineales de orbitales atómicos. Es dentro de este esquema que ad
re gran importancia la contribución de términos que provienen d
inclusión, en el operador Hamiltoniano del sistema, del acoplam
to spin-órbita centrado en los núcleos de los átomos ligantes.

El cálculo de los niveles de energía y de las funciones d
da se ha realizado mediante un método semiempírico autoconsiste
del cual se hace una profunda discusión.

El complejo tetraédrico $[FeCl_4][NMe_4]$ tiene un factor giroma
nético experimental de 2.0193± 0.0004. La estructura propuesta,
los mecanismos de interacción que se discuten en este trabajo,
jan para dicho compuesto un factor giromagnético de 2.0186.

Dr. Tomás Buch
Director de Tesis

Luis Daniel Kandel