

# Intensidades espectrales en compuestos de coordinación de los metales de transición: aplicaciones a sistemas del tipo $\text{Cs}_2\text{SnBr}_6:\text{OsBr}_6^{2-}$

R. Acevedo y G. Muñoz

*Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile*

*Beauchef 850, Casilla 2777, Santiago, Chile*

*e-mail: lindsey@cec.uchile.cl*

T. Meruane

*Departamento de Química, Universidad Metropolitana de Ciencias y Educación*

*Av. José Pedro Alessandri 774, Casilla 147-C, Santiago, Chile*

*e-mail: mmeruane@hotmail.com*

Recibido el 19 de enero de 2001; aceptado el 3 de mayo de 2001

El espectro de luminiscencia del sistema  $\text{Cs}_2\text{SnBr}_6:\text{OsBr}_6^{2-}$  es examinado utilizando un formalismo vibrónico generalizado. Para efectos ilustrativos hemos escogido las excitaciones más características, las cuales exhiben una riquísima estructura vibrónica y distribuciones de intensidades no esperadas. Estas absorciones son analizadas con énfasis en los factores electrónicos y vibracionales que determinan las intensidades espectrales globales y las distribuciones relativas de intensidades asociadas a transiciones electrónicas genéricas de la forma  $\Gamma_m = \Gamma_l + \nu_k$  ( $k = 3, 4, 6$ ). Las bondades y desventajas de los métodos de cálculo como también un estudio crítico de los datos experimentales disponibles es uno de los objetivos centrales de este trabajo. Conclusiones relevantes con relación a los mecanismos de intensidades espectrales como también a acoplamientos de vibraciones internas y externas son obtenidas y sugeridas para mejorar nuestra comprensión de estos complejos procesos.

*Descriptores:* Acoplamiento vibrónico; espectro de luminiscencia; sistema  $\text{Cs}_2\text{SnBr}_6:\text{OsBr}_6^{2-}$

The luminiscence spectrum of the  $\text{Cs}_2\text{SnBr}_6:\text{OsBr}_6^{2-}$  system is examined utilizing a generalized vibronic formalisms. For illustrative purposes we have chosen the most characteristic excitations, which show up a rich and unexpected vibronic structures. These absorptions are tackled with emphasis on both the electronic and the vibrational factors which are responsible for both the overall and the relative vibronic intensities associated with generic transitions of the  $\Gamma_m = \Gamma_l + \nu_k$  ( $k = 3, 4, 6$ ) type. The advantages and disadvantages of the calculation models as well as a critical studies of the experimental data available are discussed. Relevant conclusions are drawn out in connection with the intensity spectral mechanism as well as the eventual influence on the calculated intensities due to the coupling among the internal and the external vibrations and some suggestions for improvements are put forward to advance the state of the art in the vibronic coupling theory.

*Keywords:* Vibronic coupling; luminiscence spectrum; the  $\text{Cs}_2\text{SnBr}_6:\text{OsBr}_6^{2-}$  system

PACS: 32.70.Fw

## 1. Introducción

Diversos trabajos han sido reportados en la literatura, relativos a los espectros ópticos de  $\text{Os}^{4+}$  en cristales cúbicos a la temperatura del helio líquido. Estudios pioneros de envergadura fueron realizados por Dorain y colaboradores [1], en los cuales se reportan los espectros de este ion en diversos cristales anfitriones, tales como  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ ,  $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6$ ,  $\text{Cs}_2\text{HfCl}_6$  y  $\text{Rb}_2\text{ZrCl}_6$  a la temperatura de 4 K.

El espectro electrónico se caracteriza por poseer picos intensos y muy angostos en la región de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  a  $3.6 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ . Se observa una riquísima estructura vibracional la cual se atribuye esencialmente a transiciones electrónicas del tipo  $\Gamma_1 \leftrightarrow \Gamma_2 + \nu_k$ , donde  $\nu_k$  ( $k = 3, 4, 6$ ) representa la frecuencia vibracional asociada a los modos normales impares del ion complejo  $\text{OsBr}_6^{2-}$  y los estados terminales de la excitación se representan por  $\Gamma_l$  ( $l = 1, 2$ ). El cálculo de las autofunciones reportadas por estos autores utiliza el siguiente conjunto optimizado de parámetros:  $B = 741 \text{ cm}^{-1}$ ,  $C = 1296 \text{ cm}^{-1}$ ,  $10D_q = 22\,490 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\xi = 2416 \text{ cm}^{-1}$ , lo cual nos sugiere que los valores optimizados para el

parámetro de intensidad de campo cristalino  $D_q$  y la interacción espín-órbita  $\xi$  son del mismo orden de magnitud.

En este cálculo, la desviación cuadrática media (rms) es del orden de  $228 \text{ cm}^{-1}$ , valor que no debería preocuparnos mayormente por cuanto el proceso de optimización fue discreto, sí se considera que el número de niveles energéticos estudiados e identificados fue inferior a 10 en total, y adicionalmente correcciones relativistas, tales como interacciones órbita-órbita y otras no fueron incluidas. No obstante, los autores referidos informan momentos magnéticos para diversos estados electrónicos, como también valores para las susceptibilidades paramagnéticas, obteniéndose un acuerdo razonable con los datos experimentales. Es interesante observar que no obstante un valor alto para la desviación cuadrática media, los valores calculados para los momentos magnéticos son comparables en magnitud con los observados experimentalmente.

La interpretación más cercana a la realidad, habla de la imposibilidad de obtener un hamiltoniano modelo adecuado para este sistema; básicamente por la falta de datos experimentales. Con un total de 10 niveles de energía electrónica

debemos esperar un ajuste modesto entre las energías observadas y las calculadas. El número de parámetros radiales a ser obtenidos, por estos métodos semi-empíricos excede con creces la completitud de la base de datos experimentales. La reproducción relativamente satisfactoria de los valores de momentos magnéticos no debe ser considerada como un éxito teórico del trabajo de Dorain y colaboradores, más bien una coincidencia afortunada, la cual se tradujo en un peso específico adecuado para las componentes principales de las funciones de onda del ion complejo.

En el trabajo de Dorain y colaboradores [1], se demuestra que los espectros ópticos a la temperatura de 4 K, para el ion complejo  $\text{OsCl}_6^{2-}$  en cristales anfitriones tales como  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ ,  $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6$ ,  $\text{Cs}_2\text{HfCl}_6$  y  $\text{Rb}_2\text{ZrCl}_6$  pueden ser racionalizados en el contexto de un modelo en el cual el ion  $\text{Os}(+4)$  ocupe sitios esencialmente octaédricos en entornos cúbicos.

Las desviaciones de la simetría perfectamente octaédrica se logran incorporando una pequeña distorsión tetragonal (cadena  $\text{SO}_3 \supset \text{O}_h \supset \text{D}_{4h}$ ), lo cual corresponde a un octaedro alargado (a lo largo del eje de cuantización,  $Z$ ) o a un octaedro achatado (en el plano ecuatorial,  $XY$ ). Adicionalmente, se encuentra que los picos más intensos en el espectro corresponden a transiciones vibrónicas inducidas por los falsos orígenes y progresiones en modos de vibración pares basados en éstos.

Para efectos ilustrativos, consideremos un cristal puro del tipo  $\text{Cs}_2\text{MX}_6$  en el grupo espacial  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$  [2]. En nuestro caso, el grupo factor del cristal puro es  $\text{O}_h$ , y los grupos de sitio para los iones  $\text{Cs}^+$  y  $\text{MX}_6^{2-}$  son  $\text{T}_d$  y  $\text{O}_h$ , respectivamente. De esta forma obtenemos las siguientes proyecciones de las representaciones reducibles asociadas:  $\Gamma(\text{Cs}^+) = \tau_{2g} + \tau_{1u}$  y  $\Gamma(\text{MX}_6^{2-}) = \alpha_{1g} + \epsilon_g + 2\tau_{1u} + \tau_{2g} + \tau_{2u}$ .

De los resultados anteriores concluimos que los modos ópticamente activos, para un desfase temporalmente nulo de las celdas unitarias, se transforma de acuerdo a la representación reducible:  $\Gamma_{\text{vib}} = \alpha_{1g} + \epsilon_g + \tau_{1g} + 3\tau_{1u} + 2\tau_{2g} + \tau_{2u}$ , donde el modo de simetría  $\tau_{1g}$  corresponde a una rotación del ion complejo  $\text{MX}_6^{2-}$ .

De acuerdo al resultado anterior, se observa que para interacciones débiles o despreciables entre el contra-ion y el ion complejo, es posible trabajar en la aproximación molecular (aproximación de orden uno).

Para efectos prácticos, consideraremos al ion complejo  $\text{MX}_6^{2-}$  en un cristal anfitrión, y con frecuencias vibracionales que dependerán del cristal anfitrión y de la temperatura.

Estimaciones preliminares de Dorain y colaboradores [1] sugieren que las intensidades pueden ser explicadas aceptando un mecanismo vibrónico como fuente de las intensidades espectrales. Finalmente, estos autores informan valores calculados para las susceptibilidades paramagnéticas electrónicas a partir de sus datos ópticos y obtuvieron un acuerdo razonable, para soluciones de  $\text{Os}^{4+}$  concentrado.

Un segundo trabajo de interés corresponde al realizado por Keiderling y colaboradores [3], que tiene relación

con la absorción intraconfiguracional y dicroísmo circular magnético de  $\text{Os}^{4+}$  en los cristales  $\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6$  y  $\text{Cs}_2\text{ZrBr}_6$ .

Durante la década de los ochentas, se realizaron una gran cantidad de estudios espectroscópicos para compuestos de los metales de transición de la segunda y tercera serie de transición [1, 3–8].

Un porcentaje elevado de estos estudios tiene relación con las transiciones de transferencia de carga (CT), las cuales dominan las regiones visible y ultravioleta para estos sistemas [4]. Es interesante observar que las bandas de transferencia de cargas para complejos fluorados ocurren a energías mayores, de modo que transiciones del tipo  $d \rightarrow d$  son fácilmente detectadas en el visible. El análisis para este tipo de compuestos, digamos el correspondiente al ion complejo  $\text{OsX}_6^{2-}$  donde X representa Cloruro o Bromuro, requiere de ciertas precisiones.

El ion osmio (+4) es pesado y en consecuencia exhibe efectos relativistas importantes. Esta aseveración nos conduce a considerar un hamiltoniano electrónico modelo, el cual incorpore diversos términos, tales como hamiltonianos monoeléctronicos efectivos, términos de repulsión electrón-electrón, términos de interacción espín electrónico-propia órbita, contribuciones debidas a interacciones órbita-órbita, etc. Una discusión más detallada del origen y naturaleza de estos términos, puede ser encontrada en la Ref. 9, sin embargo en las secciones venideras de este artículo discutiremos con mayor rigor algunos de los términos señalados anteriormente [9–13].

Nuestro enfoque y estrategia de trabajo consiste en avanzar en la comprensión de estos complicados procesos de interacción radiación-materia, incorporando en nuestros modelos de cálculo aproximaciones simples y realistas y el menor número posible de parámetros a ser ajustados por un proceso de optimización matemático. Estamos convencidos que una excesiva parametrización de los modelos de cálculo sólo puede conducir a oscurecer la física y la química del problema que deseamos resolver. En el ion complejo  $\text{OsBr}_6^{2-}$ , el ion osmio presenta un estado de oxidación +4. Para avanzar en el proceso de obtención de funciones propias y niveles de energía de este ion complejo en el cristal anfitrión  $\text{Cs}_2\text{SnBr}_6$ , consideremos un ion aislado  $d^4$  en el grupo  $\text{SO}_3$ . Este tipo de iones, presenta estados permitidos de la forma  $(v^{(2S+1)}L_J)$ , donde  $v$  es un número de señoría,  $S$  es el número cuántico de espín electrónico,  $L$  es el número cuántico de momentum angular orbital y  $J$  es el número cuántico de momentum angular total, cuyos valores permitidos están dados por la relación triangular:  $J = |L + S|, \dots, |L - S|$ .

Al respecto y con referencia al ion complejo  $\text{OsBr}_6^{2-}$ , se sigue la siguiente estrategia y metodología de resolución del problema:

- Para el ion aislado  $d^4$ , los términos espectroscópicos no relativistas permitidos son los siguientes [5, 12–14]:  ${}^5D$ ,  ${}^3H$ ,  ${}^3G$ ,  ${}^3F$ ,  ${}^3F$ ,  ${}^3D$ ,  ${}^3P$ ,  ${}^3P$ ,  ${}^1I$ ,  ${}^1G$ ,  ${}^1G$ ,  ${}^1D$ ,  ${}^1D$ ,  ${}^1S$  y  ${}^1S$ . (En esta notación, hemos escrito el número de señoría como un subíndice a la izquierda).

- b) Al introducir en el hamiltoniano electrónico, el término de interacción espín-órbita, es decir, el operador:  $H_{SO} = \sum_i \xi(r_i)(\vec{l}_i \cdot \vec{s}_i)$ , aparecen rupturas energéticas adicionales, las cuales conducen a los términos espectroscópicos relativistas,  $(v^{(2S+1)}L_J)$ . Así por ejemplo, el término correspondiente al quintuplete  $D$ , sufre una ruptura por la acción del operador de interacción espín-órbita, en la forma que se indica:

$${}^5D \rightarrow H_{SO} \rightarrow {}^5D_4 + {}^5D_3 + {}^5D_2 + {}^5D_1 + {}^5D_0,$$

es decir, a nivel de la repulsión electrón-electrón aparece un conjunto de 25 funciones degeneradas frente al hamiltoniano no relativista. Al introducir la interacción espín-órbita, el conjunto de 25 funciones sufre una ruptura en cinco subconjuntos, cuyas degeneraciones son iguales a  $(2J + 1)$ . Esta situación se ilustra a continuación:

$${}^5D \rightarrow H_{SO} \rightarrow {}^5D_4(9) + {}^5D_3(7) + {}^5D_2(5) + {}^5D_1(3) + {}^5D_0(1).$$

Un procedimiento equivalente se sigue para los términos espectroscópicos restantes correspondientes a los llamados estados de Russell-Saunders, simbolizados por la notación  $\{vLM_LSM_S\}$ . Estos estados sirven como bases de expansión para generar los estados relativistas, representados por las autofunciones  $\{v(LS)JM\}$ .

- c) Supongamos que en una primera aproximación sea razonable despreciar términos relativistas, tales como la interacción órbita-órbita y otros. En estas condiciones podemos intentar describir un ion complejo del tipo  $\text{OsBr}_6^{2-}$ , para lo cual suponemos aplicable un modelo esencialmente electrostático, siendo operativas exclusivamente fuerzas de largo alcance.

Este formalismo nos conduce en forma natural a las ideas básicas de la teoría del campo cristalino [5]. En simetría octaédrica, el hamiltoniano electrónico modelo para el ion complejo, adopta la siguiente forma:

$$H_{\text{elect}} = \sum_i h_i^{\text{eff}} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_i \xi(r_i)(\vec{l}_i \cdot \vec{s}_i) + B_4 \left\{ \frac{7}{2} C_0^4 + \frac{\sqrt{70}}{4} (C_{+4}^4 + C_{-4}^4) \right\} + \dots,$$

donde el parámetro de campo cristalino es  $B_4 = -Ze^2r^4/R_0^5$ .

Este hamiltoniano electrónico modelo para el ion complejo es, a nivel del potencial de campo cristalino, exacto para el caso de transiciones electrónicas del tipo  $d \leftrightarrow d$ .

A esta altura de la discusión procedamos a la caracterización de los estados electrónicos permitidos por simetría para el ion complejo. La información de difracción de rayos X nos indica que los iones  $\text{Os}(+4)$  ocupan sitios esencialmente octaédricos, y este ion metálico central está directamente

enlazado con seis iones bromuro. Trabajaremos en el modelo iónico-molecular, el cual supone que las interacciones con el contra-ion (en el caso del cristal puro y dopado y otras con el cristal) son débiles y en consecuencia despreciables. En este contexto, la representación vibracional para el ion complejo es  $\Gamma_{\text{vib}} = \alpha_{1g}(v_1) + \epsilon_g(v_2) + 2\tau_{1u}(v_3, v_4) + \tau_{2g}(v_5) + \tau_{2u}(v_6)$ .

De igual forma, a nivel electrónico, el ion complejo podemos trabajarlo utilizando la cadena  $\text{SO}_3 \supset \text{O}_h \supset \text{O}$ , donde O corresponde al grupo octaédrico de las rotaciones. De esta forma, la diagonalización de las energías nos conduce a resolver determinantes seculares simetrizados, como se indica a continuación:  $A_1(14 \times 14)$ ,  $A_2(8 \times 8)$ ,  $E(19 \times 19)$ ,  $T_1(23 \times 23)$  y  $T_2(27 \times 27)$ , respectivamente. (Las dimensiones se han indicado entre paréntesis).

La complejidad del problema electrónico es evidente, si se considera que todos y cada uno de los elementos matriciales de estas matrices de energía corresponden a polinomios que contienen integrales radiales desconocidas, las cuales deben ser estimadas utilizando métodos semiempíricos (parámetros de Racah, de interacción espín-órbita y parámetro de intensidad de campo cristalino). El orden de cada una de las submatrices es correcto, por cuanto para el ion aislado el total de funciones determinantes del tipo Slater es exactamente igual a 210 [5].

La información de valores propios y de vectores propios para el ion complejo  $\text{OsBr}_6^{2-}(\text{O}_h)$ , nos permite identificar los niveles electrónicos terminales más probables para las diversas transiciones electrónicas (estudio de las reglas de selección estáticas en IR, Raman y luminiscencia).

En función de esta información y de los trabajos pioneros de P.B. Dorain y colaboradores [1], T. Keiderling y colaboradores [2], Flint y Paulusz [6] estudiaron los espectros de luminiscencia infrarroja de alta resolución y visible para  $\text{OsCl}_6^{2-}$  y  $\text{OsBr}_6^{2-}$  en cristales cúbicos.

Al respecto se sintetizaron los siguientes cristales dopados  $\text{Cs}_2\text{TeCl}_6 \cdot \text{OsCl}_6^{2-}$ ,  $\text{Cs}_2\text{SnBr}_6 \cdot \text{OsBr}_6^{2-}$ , para los cuales se registraron sus espectros infrarrojos luminiscentes de alta resolución en el rango de 3000 a 11 000  $\text{cm}^{-1}$ , a la temperatura del helio líquido. El trabajo de estos autores enfatiza las notables propiedades de luminiscencia de los iones complejos  $\text{OsCl}_6^{2-}$  y  $\text{OsBr}_6^{2-}$  en cristales cúbicos del tipo antifluoritas.

Para las especies con bromuro, a lo menos 10 transiciones electrónicas luminiscentes han sido identificadas y asignadas en forma inequívoca y notablemente todas y cada una de estas transiciones electrónicas demuestra una riquísima estructura vibracional. Al menos dos transiciones electrónicas adicionales podrían ser identificadas y asignadas para estas especies.

En el caso de las especies con cloruro, todas con una sola excepción pueden ser identificadas y asignadas con alta precisión. Para los detalles técnicos que tienen relación con las asignaciones espectroscópicas y métodos de síntesis, el lector es referido al trabajo de Flint y Paulusz y las referencias incluidas en este artículo [6].

El presente trabajo de investigación ha sido motivado por los siguientes aspectos técnicos:

- i) La detallada y acuciosa información experimental obtenida por estos autores para una cantidad importante de transiciones electrónicas. Al menos 10 para la especie con bromuro y la riquísima estructura vibrónica asociada a cada una de las transiciones electrónicas. De acuerdo a la evidencia experimental de que disponemos se trata de un sistema con distorsión estática de Jahn-Teller (J-T), francamente despreciable.
- ii) La notable variación de las intensidades espectroscópicas de transición en transición para un mismo cristal dopado.
- iii) Los importantes desafíos teóricos planteados al abordar un ion complejo, cuyo ion metálico central es pesado y en consecuencia exhibe efectos relativistas importantes.

### 1.1. Esquemas de acoplamiento y niveles de energía para compuestos de coordinación de los metales de transición

Consideremos un ion cuya capa de valencia corresponda a un electrón del tipo  $d$  ( $l = 2$ ), rodeado por un conjunto de seis cargas efectivas, digamos  $Z_L e$ , en un entorno perfectamente octaédrico. En este caso particular podemos, en una primera aproximación, intentar soluciones a un hamiltoniano relativista no exacto de la forma

$$H = h^{\text{eff}} + \xi(r)(\vec{l} \cdot \vec{s}) + B_4 \left\{ \frac{7}{2} C_0^4 + \frac{\sqrt{70}}{4} (C_{+4}^4 + C_{-4}^4) \right\}. \quad (1)$$

El potencial de campo cristalino se define como una combinación lineal de operadores tensoriales de Racah [15], los cuales se expresan en última instancia en función de los armónicos esféricos del metal central, es decir,

$$C_q^k(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_{kq}(\theta, \phi). \quad (2)$$

En función de los criterios adoptados en esta sección, el lector es referido a la Tabla 16.2 del excelente libro de P.H. Butler [16], donde encontrará las armónicas esféricas, tabuladas para  $k = 1, 2, \dots, 8$  en la base de las coordenadas cartesianas ( $X, Y, Z$ ). Retomando la discusión del hamiltoniano dado por la Ec. (1), para proceder en el cálculo de los niveles de energía, precisamos definir la base de funciones sobre la cual se aplican los diversos operadores. La elección del subespacio funcional, corresponde al grupo rotacional de dimensión cinco ( $R_5$ ).

En la próxima sección, se examina el formalismo de diagonalización de la matriz de energía para el caso polieletrónico, utilizando un hamiltoniano relativista. Nuestro esquema se aplica al ion complejo  $\text{OsBr}_6^{2-}$ , el cual presenta ciertas complejidades, que lo transforman en un sistema de interés espectroscópico.

Cálculos previos, reportados en la literatura [1, 3, 17], nos indican que para este sistema es preciso llevar a cabo una diagonalización simultánea, atendiendo la magnitud relativa de

cada uno de los términos del hamiltoniano molecular. El procedimiento de diagonalización requiere de un conocimiento de técnicas avanzadas de teoría de grupos, las cuales se discuten en lo relevante a los cálculos de autofunciones electrónicas y vibracionales y determinación de intensidades espectrales para este sistema [8, 17, 18].

### 1.2. Diagonalización de la matriz de energía para el ion complejo $\text{OsBr}_6^{2-}$

Este tipo de situación es corrientemente tratada utilizando métodos perturbacionales para estados sin degeneración orbital y con degeneración orbital [19]. El hamiltoniano electrónico relativista debe ser necesariamente modificado para átomos, iones libres y complejos. Para estos sistemas los efectos relativistas son de envergadura y deben ser considerados explícitamente en la resolución de las ecuaciones de valores propios para el hamiltoniano modelo. Es importante observar que incluso para iones complejos de los metales de la primera serie de transición con ligandos monoatómicos, los efectos relativistas pueden ser importantes para comprender el origen y naturaleza de mecanismos probables de intensidades.

Vemos que en espectroscopía lineal, la transición es formalmente prohibida por paridad, sin embargo la intensidad de los "picos más intensos" del espectro es posible racionalizarla, utilizando un mecanismo vibrónico [8, 20, 21]. La teoría y aplicación del mecanismo vibrónico es el tema central de este trabajo y para efectos ilustrativos se considera una aplicación a la espectroscopia del ion complejo  $\text{OsBr}_6^{2-}$ . En la nomenclatura de Mulliken, las representaciones irreducibles asociadas a los modos pares se les agrega el subíndice "g", en cambio en el caso de los modos impares se emplea el subíndice "u".

Imaginaremos a los modos pares y a los impares como si unos fuesen imágenes especulares de los otros. Esto es importante, en el caso de los compuestos de coordinación centrosimétricos de los metales de transición y de las tierras raras, por cuanto los modos "g" son los modos activos (promotores) en el efecto estático de Jahn-Teller; en cambio en los mecanismos vibrónicos, los modos "u" juegan un rol crucial en los mecanismos de intensidades espectrales.

Finalmente se presentan en las Tablas I y II, las energías y autofunciones, así como las correspondientes especies de simetría obtenidas para el ion complejo  $\text{OsBr}_6^{2-}$ , respectivamente, utilizando los parámetros:  $A = 0$ ,  $B = 500 \text{ cm}^{-1}$ ,  $C = 1552.89 \text{ cm}^{-1}$ ,  $D_q = 2127.72 \text{ cm}^{-1}$  y  $\xi = 2483.05 \text{ cm}^{-1}$  [31]. Resulta interesante enfatizar que con este conjunto mínimo de parámetros, la desviación cuadrática media calculada es de  $53.23 \text{ cm}^{-1}$ .

Este valor de la desviación cuadrática media, entre las energías observadas y las calculadas puede ser optimizado reduciendo su valor, sin embargo para estos efectos se requiere incorporar en el hamiltoniano electrónico términos correspondientes esencialmente a la interacción órbita-órbita [9, 14, 19, 22-25]. Un esquema de esta naturaleza es, en ir-

TABLA I. Energías y autofunciones para el ion  $\text{OsBr}_6^{2-}$ . (Las funciones de campo fuerte por bloque de simetría se designan por medio de los kets  $|l\rangle$ , con  $l = 1, 2, 3, \dots$ ).

Estado	$E$ (obs)	$E$ (cal)	Autovector
$\Gamma_1$	0	0	$-9009 1\rangle + 0.2491 2\rangle + 0.2323 3\rangle + 0.1033 4\rangle - 0.1940 5\rangle + 0.1314 6\rangle + \dots$
$\Gamma_4$	2768	2862.50	$0.9543 1\rangle + 0.2322 2\rangle + 0.1068 7\rangle + \dots$
$\Gamma_5$	4805	4720.70	$0.8715 1\rangle - 0.4041 2\rangle + 0.1300 3\rangle + 0.1016 6\rangle + 0.1521 7\rangle - 0.1280 12\rangle + \dots$
$\Gamma_3$	4897	4874.40	$0.9007 1\rangle - 0.3263 2\rangle + 0.1901 3\rangle + 0.1343 6\rangle + \dots$
$\Gamma_5$	10301	10276.90	$-0.4215 1\rangle - 0.8517 2\rangle + 0.1191 3\rangle + 0.1049 9\rangle + 0.1024 10\rangle - 0.1383 12\rangle + \dots$
$\Gamma_3$	10715	10767	$0.3240 1\rangle + 0.8955 2\rangle + 0.1277 3\rangle - 0.1959 6\rangle - 0.1478 10\rangle + \dots$
$\Gamma_1$	16014	16013	$-0.1895 1\rangle + 0.2483 2\rangle - 0.9171 3\rangle - 0.1597 7\rangle + \dots$

TABLA II. Especies de simetría para los kets  $|l\rangle$ , con  $l = 1, 2, 3, \dots$

$\Gamma_1(14 \times 14)$	$\Gamma_3(19 \times 19)$	$\Gamma_4(23 \times 23)$	$\Gamma_5(27 \times 27)$
$ 1\rangle =  t_2^4 \ ^3T_1\rangle$	$ 1\rangle =  t_2^4 \ ^3T_1\rangle$	$ 1\rangle =  t_2^4 \ ^3T_1\rangle$	$ 1\rangle =  t_2^4 \ (^3T_1)\rangle$
$ 2\rangle =  t_2^4 \ ^1A_1\rangle$	$ 2\rangle =  t_2^3 \ ^1E\rangle$	$ 2\rangle =  t_2^3 \ (^4A_2)e \ ^5R\rangle$	$ 2\rangle =  t_2^4 \ (^1T_2)\rangle$
$ 3\rangle =  t_2^3 \ (^4A_2)e \ ^5E\rangle$	$ 3\rangle =  t_2^3 \ (^4A_2)e \ ^5E\rangle$	---	$ 3\rangle =  t_2^3 \ (^4A_2)e \ ^5E\rangle$
$ 4\rangle =  t_2^3 \ ^2T_1e \ ^3T_1\rangle$	---	---	---
$ 5\rangle =  t_2^3 \ (^2T_2)e \ ^3T_1\rangle$	---	---	---
$ 6\rangle =  t_2^3 \ (^2E)e \ ^1A_1\rangle$	$ 6\rangle =  t_2^3 \ (^2T_1)e \ ^3T_2\rangle$	---	$ 6\rangle =  t_2^3 \ (^2E)e \ ^3E\rangle$
$ 7\rangle =  t_2^3 \ (^3T_1)e^2 \ (^3A_2) \ ^5T_2\rangle$	---	$ 7\rangle =  t_2^3 \ ^2T_2e \ ^3T_1\rangle$	$ 7\rangle =  t_2^3 \ (^2T_1)e \ ^3T_1\rangle$
---	$ 8\rangle =  t_2^3 \ (^2E)e \ ^1E\rangle$	---	---
---	---	---	$ 9\rangle =  t_2^3 \ (^2T_1)e \ ^3T_2\rangle$
---	---	---	$ 10\rangle =  t_2^3 \ (^2T_2)e \ ^3T_2\rangle$
---	---	---	$ 12\rangle =  t_2^3 \ (^2T_2)e \ ^1T_2\rangle$

gor, aceptable si y sólo si se dispone de una masa abundante de datos experimentales provenientes de espectroscopías electrónica, vibracional y Raman.

Los resultados del proceso de optimización son los que se muestran en las Tablas I, II y en las Refs. 6, 21 y 26.

En estas Tablas se ilustran exclusivamente los primeros siete términos energéticos, en la región de energías comprendidas en el rango 0 (estado fundamental) hasta  $16\ 014\ \text{cm}^{-1}$ .

## 2. Métodos de cálculo de intensidades espectrales

### 2.1. Formalismos simetrizados y teoría del campo cristalino

Con base en las ideas esbozadas en la sección anterior, se inicia la descripción de materiales inorgánicos de interés espectroscópico. Para estos efectos, se introducen modelos físicos que han demostrado ser útiles para avanzar en la comprensión del enlace químico y sus implicaciones [5].

En el caso de sistemas inorgánicos, se limita la atención al estudio de compuestos de coordinación de los metales de transición. Este tipo de compuestos es característico debido a que el ion metálico central presenta capas incompletas de

electrones  $d$  de valencia. En estos agregados moleculares, el metal central está enlazado a subsistemas de diversa complejidad, usualmente designados como ligandos (subsistemas).

Resulta, entonces, de particular importancia, conocer la estructura (estereoquímica) y mapas de densidad electrónica para estos compuestos, y en función de esta información estudiar la ruptura de la degeneración, de los orbitales de las capas de valencia, por efecto del campo electrostático producido por los ligandos. Como veremos, la magnitud de esta ruptura, depende esencialmente del tipo y naturaleza de los ligandos, la carga sobre el ion metálico central y la longitud de enlace metal-ligando.

El propósito de esta sección consiste en la aplicación de la teoría de campo cristalino a compuestos de coordinación centrosimétricos de los metales de transición. Generalizaciones de esta teoría a iones de las tierras raras son directas, no obstante el necesario incremento de la complejidad matemática y física. La teoría de campo cristalino es fundamentalmente de carácter electrostático, y las fuerzas operativas metal-ligando son de largo alcance y de naturaleza coulombiana.

Para efectos ilustrativos, consideremos la interacción coulombiana entre dos distribuciones discretas de cargas ( $M$ ) y ( $L$ ). En estas condiciones, el potencial de interacción es:

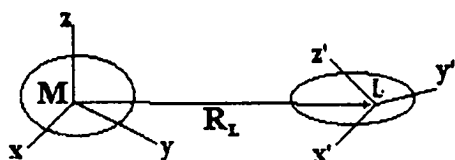


FIGURA 1. Interacción entre dos distribuciones discretas de carga.

$$V_{LM} = \sum_{i(M), j(L)} \frac{e_i(M)e_j(L)}{r_{ij}}, \quad (3)$$

donde, las sumatorias se extienden sobre las cargas en los subsistemas ( $M$ ) y ( $L$ ).

La Fig. 1 muestra la interacción entre dos distribuciones discretas de cargas, separadas a una distancia  $R_L$ , excluyéndose en forma explícita el recubrimiento entre ellas (la implicación directa de este supuesto nos indica claramente que el modelo a ser desarrollado no está diseñado para manejar fenómenos de transferencia de cargas y otros relacionados).

El potencial de interacción entre las densidades interactuantes ( $M$ ) y ( $L$ ) se expresa en forma compacta, usando la expresión general de Carlson y Rushbrooke, que se indica [32]:

$$V_{LM} = \sum_{k_1, q_1, k_2, q_2} T_{(q_1, q_2)}^{(k_1, k_2)} [R_L, \theta_L, \phi_L] \times D_{q_1}^{k_1}(M) D_{q_2}^{k_2}(L). \quad (4)$$

La expresión anterior representa las interacciones electrostáticas entre los multipolos de los subsistemas interactuantes ( $M$ ) y ( $L$ ), separados a una distancia  $R_L$ .

En lenguaje simple, diremos que una densidad de cargas discretas corresponde a un conjunto infinito de multipolos de diversos órdenes. De esta forma, se procede a clasificar los multipolos de acuerdo a su rango, que se simboliza por  $k$ . Así, para el valor  $k = 1$ , aparecen las tres componentes vectoriales, que corresponde a la base natural que designaremos por  $\mu_{+1}$ ,  $\mu_0$  y  $\mu_{-1}$ .

Estas componentes complejas se relacionan con las componentes cartesianas por medio de una transformación unitaria de la forma que se indica [27, 28]:

$$\begin{aligned} \mu_{+1} &= -\frac{1}{\sqrt{2}}(\mu_x + i\mu_y), \\ \mu_0 &= \mu_z, \\ \mu_{-1} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\mu_x - i\mu_y). \end{aligned} \quad (5)$$

De igual forma, podemos trabajar con el cuadrupolo eléctrico, caracterizado por un tensor de rango dos ( $k = 2$ ). En este caso, las componentes complejas son:  $Q_{+2}$ ,  $Q_{+1}$ ,  $Q_0$ ,  $Q_{-1}$  y  $Q_{-2}$ . (Este resultado es interesante, por cuanto nos indica que este multipolo presenta sólo cinco componentes linealmente independientes entre sí).

En la literatura [27, 28], se designa a las componentes reales (en forma paralela, a la notación utilizada para los orbitales atómicos con  $l = 2$ ) de la forma que se indica:  $Q_{3z^2-r^2}$ ,  $Q_{x^2-y^2}$ ,  $Q_{xy}$ ,  $Q_{yz}$ ,  $Q_{zx}$ . Para  $k = 3$  (octuplo eléctrico), existen siete componentes linealmente independientes (designadas en forma paralela a la notación convencional para los orbitales del tipo  $f(l = 3)$ , es decir, ver Tabla 1.1 del Apéndice I de la Ref. 29:

$$\begin{aligned} O_{x(5x^2-3R^2)}, & \quad O_{y(5y^2-3R^2)}, & \quad O_{z(5z^2-3R^2)}, \\ O_{x(y^2-z^2)}, & \quad O_{y(z^2-x^2)}, & \quad O_{z(x^2-y^2)} \end{aligned}$$

y

$$O_{xyz}.$$

Finalmente, para el hexadecapolo eléctrico, existirán un total de nueve componentes independientes que se designan de igual forma a la utilizada para los orbitales atómicos de tipo " $g(l = 4)$ ".

De esta forma, se puede interpretar la Ec. (4) de la siguiente forma: el potencial de interacción entre dos subsistemas discretos de cargas ( $M$ ) y ( $L$ ), representa una suma infinita de términos sobre pares de interacciones del tipo: carga-carga, carga-dipolo eléctrico, ..., dipolo eléctrico-dipolo eléctrico, dipolo eléctrico-cuadrupolo eléctrico, ..., hexadecapolo eléctrico-hexadecapolo eléctrico, ..., etc., y la dependencia geométrica de esta interacción, viene dada por las magnitudes

$$\begin{aligned} T_{(q_1, q_2)}^{(k_1, k_2)} [R_L, \theta_L, \phi_L] &= (-1)^{(q+1)} R_L^{-k} [B_{q_1, q_2}^{k_1, k_2}]^{\frac{1}{2}} \\ &\quad \times C_{-q}^k(\theta_L, \phi_L); \end{aligned} \quad (6)$$

magnitudes conocidas como factores geométricos no simetrizados. Es interesante indagar en la dependencia de estos factores geométricos en las coordenadas polares esféricas de los ligandos ( $L$ ), con respecto del ion metálico central.

En la nomenclatura anterior, se definen los escalares

$$B_{q_1, q_2}^{k_1, k_2} = \frac{(k+q)!(k-q)!}{(k_1+q_1)!(k_1-q_1)!(k_2+q_2)!(k_2-q_2)!} \quad (7)$$

y tensores de Racah [12, 30]:

$$C_m^l(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} Y_{l,m}(\theta, \phi), \quad (8)$$

donde  $k = k_1 + k_2$  y  $q = q_1 + q_2$ . También,  $D_m^l(\theta, \phi) = -er^l C_m^l(\theta, \phi)$ , conocidos como operadores de Garstang [34].

En función de la discusión anterior, encontramos directamente una expresión para el potencial de campo cristalino en la aproximación metal-carga efectiva [5]. En este caso,  $k_2 = 0$  y  $q_2 = 0$ , de modo que el potencial de interacción es

$$V_{LM}^{CF} = \sum_{k_1, q_1} T_{-(q_1+0)}^{(k_1+0)} [R_L, \theta_L, \phi_L] D_{q_1}^{k_1}(M) (Z_L e) \\ = (-Z_L e) \sum_{k_1, q_1} G_{k_1, q_1}^{CF}(\theta_L, \phi_L) D_{q_1}^{k_1}(\theta, \phi). \quad (9)$$

En la expresión anterior, los factores geométricos de campo cristalino, se definen por medio de la identidad

$$G_{k_1, q_1}^{CF} = (-1)^{q_1} R_L^{-(k_1+1)} C_{-q_1}^{k_1}(\theta_L, \phi_L). \quad (10)$$

En consecuencia, para un ion complejo con  $N$ -ligandos en torno al ion metálico central, el potencial de campo cristalino total es

$$V^{CF} = - \sum_L Z_L e \sum_{k_1, q_1} G_{k_1, q_1}^{CF}(\theta_L, \phi_L) D_{q_1}^{k_1}(\theta, \phi). \quad (11)$$

En lenguaje simbólico, un hamiltoniano electrónico de esta naturaleza es de la forma

$$H_{\text{elect}} = \sum_i h_i^{\text{eff}} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} \\ + \sum_i \xi(r_i) (\vec{l}_i \cdot \vec{s}_i) + V^{CF}. \quad (12)$$

El potencial de campo cristalino, sólo debe incluir combinaciones lineales de operadores de Racah,  $C_m^l(\theta, \phi)$ , que constituyan una base de expansión para la representación totalmente simétrica del grupo puntual molecular. Por razones de simplicidad en la exposición, trabajaremos utilizando la cadena  $O_h \supset O$ , donde  $O$  corresponde al grupo octaédrico de las rotaciones (ver, Tablas A.14 y A.19 de Griffith [27]).

Así, el potencial de campo cristalino hasta  $k = 6$  adopta la siguiente forma:

$$V^{CF} = - \sum_L (Z_L e^2) \left\{ \sum_{q_1=-4}^{+4} G_{4, q_1}^{CF}(\theta_L, \phi_L) D_{q_1}^4(\theta, \phi) \right. \\ \left. + \sum_{q_1=-6}^{+6} G_{6, q_1}^{CF}(\theta_L, \phi_L) D_{q_1}^6(\theta, \phi) \right\}. \quad (13)$$

La expresión anterior, puede ser reescrita en forma conveniente, utilizando la relación  $D_m^l = -er^l C_m^l$ , con lo cual obtenemos la relación general

$$V^{CF} = \sum_L (Z_L e^2) \left\{ \sum_{q_1=-4}^{+4} r^4 G_{4, q_1}^{CF}(\theta_L, \phi_L) C_{q_1}^4(\theta, \phi) \right. \\ \left. + \sum_{q_1=-6}^{+6} r^6 G_{6, q_1}^{CF}(\theta_L, \phi_L) C_{q_1}^6(\theta, \phi) \right\}. \quad (14)$$

La próxima etapa en esta ilustración consiste en evaluar los factores geométricos, para la configuración nuclear de equilibrio del ion complejo.

De esta forma para un octaedro perfecto, el potencial adopta la forma que se indica a continuación, aplicable a electrones  $d$  y  $f$

$$V^{CF} = B_4 \left\{ \frac{7}{2} C_0^4 + \frac{\sqrt{70}}{4} (C_{+4}^4 + C_{-4}^4) \right\} \\ + B_6 \left\{ \frac{3}{4} C_0^6 - \frac{3\sqrt{14}}{8} (C_{+4}^6 + C_{-4}^6) \right\}, \quad (15)$$

donde

$$B_4 = - \frac{Ze^2 r^4}{R_0^5} \quad \text{y} \quad B_6 = - \frac{Ze^2 r^6}{R_0^7}.$$

El descenso de simetría nos conduce a la ruptura de la degeneración de los orbitales atómicos hidrogenoides de valencia del ion metálico central:

$$T_d(O_h) = E_g(x^2 - y^2, 3z^2 - r^2) + T_{2g}(xy, yz, zx).$$

Para orbitales de tipo  $d$ , el detalle del cálculo sugiere la introducción de una magnitud energética  $\Delta$  definida por  $\Delta = 10D_q$ , donde

$$D_q = \frac{Ze^2 \langle r^4 \rangle_{dd}}{6R_0^5},$$

y

$$\langle r^4 \rangle_{dd} = \int_{\infty} R_{n,l}^* r^4 R_{n,l}(r) (r^2 dr), \quad (16)$$

corresponde al valor esperado de  $r^4$  en el estado descrito por la función de ondas radial  $R_{n,l}(r)$ . Estos valores de esperanza son característicos del ion metálico central y dependen de varios factores:

- De la base de funciones radiales (representación simple doble  $Z$ , expandida, Hartree Fock relativista y no relativista, etc.)
- Del estado de oxidación y posición en el sistema periódico del ion central.

En la expresión anterior,  $Z$  es la carga nuclear efectiva del ligando y  $R_0$  se identifica con la longitud de enlace metal-ligando. Se debe señalar que los valores de  $\Delta$  para compuestos de coordinación de los metales de transición varían en el rango de 7000 a 40 000  $\text{cm}^{-1}$ , lo cual en unidades de energía (basta multiplicar por  $hc$ ) equivale a moverse en el rango de 1 a 5 eV. Estas energías corresponden a radiaciones en el visible y ultravioleta próximo. Los criterios enunciados anteriormente en esta sección deben ser utilizados sólo como indicadores cualitativos y, por cierto, extrapolaciones realizadas con base exclusiva en estos criterios son peligrosas. En efecto, es preciso disponer de otras herramientas, propias del análisis instrumental (espectroscopías), para llegar a conclusiones más sólidas en el estudio de compuestos de coordinación.

Consideremos el cálculo en la base de funciones de campo fuerte, en un entorno octaédrico, para el ion complejo  $\text{OsBr}_6^{2-}$ . El análisis directo de las Tablas I-V, nos indica el descenso de simetría en la cadena  $\text{SO}_3 \supset O_h \supset O$ . De esta forma, podemos construir funciones adaptadas por simetría de la forma:  $\{|v(LSJ)JM\rangle\}$ , para  $\Gamma = A_1, A_2, E, T_1$  y  $T_2$ .

TABLA III. Términos espectroscópicos permitidos para el ion  $d^4$ .

términos de multiplete ( $2S+1$ ) $L$	número de funciones determinantales
$^1S_1$	1
$^1S_2$	1
$^1D_1$	5
$^1D_2$	5
$^1F$	7
$^1G_1$	9
$^1G_2$	9
$^1I$	13
$^3P_1$	9
$^3P_2$	9
$^3D$	15
$^3F_1$	21
$^3F_2$	21
$^3G$	27
$^3H$	33
$^5D$	25

En función de esta información, vemos que para un ion del tipo  $d^4$ , en un entorno octaédrico (cadena:  $SO_3 \supset O_h \supset O$ ), el cálculo completo de los niveles de energía para el ion complejo, nos conduce a resolver las siguientes matrices:

- Simetría  $\Gamma_1 (14 \times 14)$ .
- Simetría  $\Gamma_2 (8 \times 8)$ .
- Simetría  $\Gamma_3 (19 \times 19)$ .
- Simetría  $\Gamma_4 (23 \times 23)$ .
- Simetría  $\Gamma_5 (27 \times 27)$ .

La resolución explícita de estas matrices (para las cuales, cada uno de los elementos matriciales es un polinomio en  $B$ ,  $\xi$ ,  $D_q$ ) no es trivial.

En principio se requiere de una masa importante de datos experimentales, a modo de minimizar la desviación cuadrática media, entre los niveles de energía observados y los calculados. De igual forma, surgen dificultades adicionales por cuanto el ion  $Os^{+4}$  es pesado (efectos relativistas importantes), de modo que el trabajo de optimización asociado es de gran complejidad y precisión si se desea obtener un ajuste numérico razonable. Dadas las dificultades anteriores, todo indica que la modulación de un hamiltoniano electrónico apropiado para este sistema, requiere de la introducción de parámetros extras provenientes de contribuciones debido a interacciones del tipo órbita-órbita, espín otras órbitas, etc.

Por razones de simplicidad y transparencia en el formalismo de cálculo, hemos realizado el cálculo de los niveles de energía, excluyendo las interacciones adicionales, menciona-

TABLA IV. Desdoblamiento de los niveles energéticos permitidos por correcciones espín-órbita para la configuración  $d^4$ .

$J$	nivel energético
0	$^1S, ^1S, ^3P, ^3P, ^5D$
1	$^3P, ^3P, ^3D, ^5D$
2	$^1D, ^1D, ^3P, ^3P, ^3D, ^3F, ^3F, ^5D$
3	$^1F, ^3D, ^3F, ^3F, ^3G, ^5D$
4	$^1G, ^1G, ^3F, ^3F, ^3G, ^3H, ^5D$
5	$^3G, ^3H$
6	$^1I, ^3H$

TABLA V. Descenso de simetría. Grupo de la esfera al grupo octaédrico de las rotaciones ( $SO_3 \supset O$ ), para  $J$  par ( $J = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$ ) e impar ( $J = 1/2, 3/2, 5/2, 7/2, 9/2, 11/2, 13/2$ ).

$J$ par		$J$ impar	
$J$	$O$	$J$	$O$
0	$A_1$	1/2	$\Gamma_6$
1	$T_1$	3/2	$\Gamma_8$
2	$E + T_2$	5/2	$\Gamma_7 + \Gamma_8$
3	$A_2 + T_1 + T_2$	7/2	$\Gamma_6 + \Gamma_7 + \Gamma_8$
4	$A_1 + E + T_1 + T_2$	9/2	$\Gamma_6 + 2\Gamma_8$
5	$E + 2T_1 + T_2$	11/2	$\Gamma_6 + \Gamma_7 + 2\Gamma_8$
6	$A_1 + A_2 + E + T_1 + 2T_2$	13/2	$\Gamma_6 + 2\Gamma_7 + 2\Gamma_8$

das en el párrafo anterior [1, 3, 5, 28, 31–33]. El mejor ajuste (no obstante modesto), se obtuvo para los siguientes valores de los parámetros:  $B = 500 \text{ cm}^{-1}$ ,  $C = 1552.90 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\xi = 2483.05 \text{ cm}^{-1}$  y  $D_q = 2127.72 \text{ cm}^{-1}$ .

De los parámetros óptimos de ajuste, se observa que los valores de  $D_q$  y del parámetro de interacción espín-órbita  $\xi$ , son bastante próximos, lo cual nos indica que el esquema correcto para este ion complejo, es un esquema de acoplamiento intermedio, entre el de campo débil y el de campo fuerte.

Por razones de completitud en la exposición se incluye un listado parcial de las funciones propias correspondientes a las energías calculadas para este ion complejo (Tabla I). Es importante mencionar, que las bases han sido truncadas una vez efectuado el cálculo de ajuste numérico, de modo que se incluyen exclusivamente coeficientes de mezclas no inferiores a 0.10. La dimensión real de cada uno de los bloques de simetría  $\Gamma_i (i = 1, 2, 3, 4, 5)$  es la indicada anteriormente, es decir, 14, 8, 19, 23 y 27, respectivamente.

El esquema diseñado anteriormente, entrega una visión relativamente completa de las bondades de un esquema de cálculo en la descripción de compuestos de coordinación de los metales de transición. El método de cálculo vibrónico generalizado de campo cristalino-polarización de ligandos ha sido descrito para transiciones del tipo  $d \rightarrow d$ , en extenso y el lector es referido a los trabajos de Acevedo [8, 17]. La



discusión anterior está basada en fenómenos monofotónicos (óptica lineal) y, por razones de completitud, el lector es referido a [34–37], para revisar la física en el caso de procesos de absorción de dos fotones, en experimentos de un color. Estas situaciones han sido analizadas en función de los observables correspondientes al ion Mn(IV), en un sitio octaédrico y directamente enlazado a seis iones fluoruro.

### 3. Resultados

El espectro de luminiscencia del sistema  $\text{Cs}_2\text{SnBr}_6:\text{Os Br}_6^{2-}$  es analizado sobre la base de un modelo físico, en el cual se supone un acoplamiento anfitrión-impureza débil. En este trabajo, hemos seleccionado tres excitaciones electrónicas, las cuales presentan intensidades espectrales inesperadas desde un punto de vista experimental y teórico. Se demuestra que es posible minimizar la desviación cuadrática media, entre las energías observadas y las calculadas, a expensas de una reproducción inadmisiblemente para valores de parámetros energéticos, en particular, la magnitud de  $10D_q$ , el cual resulta ser anormalmente pequeño, especialmente en el caso de iones pesados relativistas. Por lo tanto, las funciones propias del hamiltoniano electrónico precisan de refinamientos importantes de la teoría (inclusión de términos relativistas) y criterios de optimización matemática adicionales. Una situación crucial aparece en el caso de la excitación  $|A_1\rangle \rightarrow |T_1\rangle$ , localizada en los  $13.246\text{ cm}^{-1}$ , cuya intensidad aparece en dos a tres órdenes de magnitud subestimada, lo cual plantea una suerte de “caos cuántico”, en la descripción de los estados electrónicos del sistema.

El espectro de luminiscencia del ion hexabromuro de osmio (+4) en el cristal anfitrión  $\text{Cs}_2\text{SnBr}_6$ , es interesante por cuanto nos permitirá racionalizar sobre una base semicuantitativa las fortalezas y debilidades del modelo vibrónico de cálculo de intensidades espectrales. Existen buenas razones experimentales para desestimar, en una primera aproximación, interacciones entre el ion complejo y el cristal anfitrión.

En esta sección, exploraremos y desarrollaremos un esquema de acoplamiento general, el cual será utilizado para determinar cuantitativamente las intensidades de aquellos picos espectrales más intensos y, por cierto los derivados de combinaciones y progresiones, involucrando un “quantum de vibración impar”, es decir de la forma:  $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_2 + \nu_k$ , donde  $k = 3, 4$  y  $6$ . Como discutimos en las secciones anteriores, la información experimental nos indica que los iones Os(+4) ocupan sitios de simetría esencialmente octaédricos y están directamente enlazados a seis iones bromuros. Basados en estos datos, desarrollaremos un esquema de cálculo de primeros vecinos, incluyendo interacciones de largo alcance entre los iones Os(+4) y los iones Br(−1), en una celda unitaria de referencia dada.

Resulta interesante señalar el hecho experimental que nos indica que las frecuencias vibracionales son prácticamente independientes del contra-ion utilizado (en nuestro caso, el

reemplazar el ion Cs por otro metal alcalinoterreo en el cristal anfitrión). Un análisis cuidadoso del grupo factor y de la simetría de sitios, nos permite identificar y asignar las especies de simetría a las cuales pertenecen los diversos modos normales de vibración del cristal. Para el ion complejo  $\text{SnBr}_6^{2-}$ , la translación es  $\tau_{1u}$  y la rotación es  $\tau_{1g}$ . De esta forma, los modos normales internos de vibración se transforman de acuerdo a la representación reductible que se indica:  $\Gamma = \alpha_{1g} + \epsilon_g + 2\tau_{1u} + \tau_{2g} + \tau_{2u}$ . También, el modo acústico es  $\tau_{1u}$  y el contra-ion Cs(+1) vibra de acuerdo a la representación  $\tau_{2g} + \tau_{2u}$ , respectivamente. De este análisis, resulta evidente que los modos ópticamente activos para un desfase temporal nulo entre las celdas unitarias se transforma de acuerdo a  $\Gamma = \alpha_{1g} + \epsilon_g + 3\tau_{1u} + 2\tau_{2g} + \tau_{2u}$ . Esta reducción nos indica que los acoplamientos del contra-ion e impureza produce determinantes de las especies de simetría y dimensiones siguientes:  $\tau_{1u}(4 \times 4)$  y  $\tau_{2g}(2 \times 2)$ .

En virtud de lo señalado anteriormente vemos que la simetría predice un acoplamiento entre el modo normal  $\tau_{1u}$  del ion Cs(+1) y los dos modos de igual simetría del ion complejo, que simbolizaremos por la notación  $(Q_{3t}, Q_{4t})$ . Introducirlos en el modelo molecular, sugiere despreciar el acoplamiento señalado en el párrafo anterior o, en su defecto, nos veríamos forzados a intentar un análisis complejo en dinámica de cristales. Un análisis de este tipo es correcto desde un punto de vista formal, sin embargo adolece de una serie de limitaciones. Una de las más importantes es la carencia de una base de datos experimentales suficientes, proveniente de las diversas técnicas espectroscópicas.

Suponer un acoplamiento débil anfitrión-impureza nos permite escribir un hamiltoniano de la forma [7, 8, 17, 38]

$$\hat{H} = \sum_k V_k Q_k + \frac{1}{2} \sum_k \sum_{k'} W_{k,k'} Q_k Q_{k'} + \dots \quad (17)$$

y un hamiltoniano electrónico típico:

$$H_{\text{elect}} = \sum_i h_i^{\text{eff}} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_i \xi(r_i) (\hat{l}_i \cdot \hat{s}_i) + B_4 \left\{ \frac{7}{2} C_0^4 + \frac{\sqrt{70}}{4} (C_{+4}^4 + C_{-4}^4) \right\}. \quad (18)$$

En notación estándar, los gradientes de la energía potencial con respecto de los modos normales los representamos por  $V$ , las segundas derivadas por  $W$ , las coordenadas normales por  $Q$  y los tensores de Slater por  $C_q^k(\theta, \phi) = \sqrt{4\pi/(2k+1)} Y_{kq}(\theta, \phi)$ . De igual forma, resulta directo decir que la fuerza dipolar asociada a la excitación general  $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$ , está dada por la expresión

$$D_{1 \rightarrow 2} = D_{1 \rightarrow 2}^{\text{CF}} + D_{1 \rightarrow 2}^{\text{LP}} + D_{1 \rightarrow 2}^{\text{(CF} \rightarrow \text{LP)}}, \quad (19)$$

es decir, es la suma de tres contribuciones; la de campo cristalino (CF), de polarización de ligandos (LP) y el término cruzado de interferencia (CF, LP). Este término cruzado es de vital importancia, por cuanto y para el caso de sistemas cristalinos cúbicos y, dado que se trata de una cantidad con signo,

TABLA VI.

Estado	Energía (exp)	Energía (cal)
$A_1$	0	0
$T_1$	2768	2863
$T_2$	4805	4721
$E$	4897	4874
$T_2$	10 301	10 277
$E$	10 715	10 767
$A_1$	16 014	16 013

entonces puede contribuir con más intensidad o en su defecto disminuir la intensidad asociada a la transición electrónica. Éste es un término cruzado, el cual acopla las componentes de campo cristalino y de polarización de ligandos.

Para ilustrar las bondades y limitaciones de este modelo de cálculo, utilizaremos tres de las diez excitaciones identificadas y asignadas por Flint y Paulusz [6], del espectro de emisión del sistema  $\text{Cs}_2\text{Sn Br}_6:\text{OsBr}_6^{2-}$ .

Las situaciones a ser ilustradas, en este artículo son las siguientes:

- Transición  $A$ :  $|A_1\rangle \rightarrow |A_1\rangle$ . Exp:  $16.014 \text{ cm}^{-1}$ .
- Transición  $B$ :  $|A_1\rangle \rightarrow |T_1\rangle$ . Exp:  $13.246 \text{ cm}^{-1}$ .
- Transición  $C$ :  $|A_1\rangle \rightarrow |T_2\rangle$ . Exp:  $11.209 \text{ cm}^{-1}$ .

El conjunto óptimo de parámetros energéticos a ser utilizados es el que se indica a continuación [1-4]:  $A = 0$ ,  $B = 741 \text{ cm}^{-1}$ ,  $C = 1.296 \text{ cm}^{-1}$ ,  $10D_q = 22.490 \text{ cm}^{-1}$  y  $\xi = 2416 \text{ cm}^{-1}$ . En función de estos parámetros se obtienen los autovectores. Las energías calculadas para los seis primeros niveles electrónicos es la que se indica en la Tabla VI.

Para el cálculo de intensidades, los siguientes parámetros han sido utilizados:  $\Delta E = 100\,000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $R_0 = 2.40 \times 10^{-8} \text{ cm}$ ,  $\alpha_L = 4.85 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ ,  $\langle r^2 \rangle = 0.8395 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ ,  $\langle r^4 \rangle = 1.3856 \times 10^{32} \text{ cm}^4$ ,

TABLA VII. Fuerza del oscilador total y distribución relativa de intensidades vibrónicas

Excitación	$f(v_3)$	:	$f(v_4)$	:	$f(v_6)$	$f$
$A$	1.00	:	9.40	:		$4.42 \times 10^{-4}$
$B$	1.00	:	9.31	:	3.50	$1.13 \times 10^{-8}$
$C$	5.00	:	49.40	:	1.00	$2.62 \times 10^{-3}$

$\langle r^6 \rangle = 3.6039 \times 10^{-48} \text{ cm}^6$ . Las frecuencias vibracionales impares son:  $\nu_3 = 222 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_4 = 120 \text{ cm}^{-1}$  y  $\nu_6 = 90 \text{ cm}^{-1}$ . Los elementos de la matriz  $L$  ( $S = LQ$ ) son:  $L_{33} = 0.1387$ ,  $L_{34} = 0.0617$ ,  $L_{43} = 0.0377$ ,  $L_{44} = 0.2563$  y  $L_{66} = 0.1582$  [39].

En función de estos datos y el método de cálculo esbozado, obtenemos los resultados globales mostrados en la Tabla VII.

Por razones de completitud en la exposición informamos a continuación los valores de las fuerzas dipolares para todas y cada una de las tres transiciones electrónicas motivo de este estudio. Como el lector podrá apreciar las diversas contribuciones, se informan por excitación y por origen vibrónico (falso origen). Esta tabulación es importante, por cuanto permite discernir aquellos factores que suman intensidad de otros que producen el efecto opuesto. De igual forma, listamos los respectivos términos de interferencia (cruzados), los cuales acoplan los momentos de transición de campo cristalino y de polarización de ligandos (ver Tabla VIII).

#### 4. Conclusiones

Los datos experimentales de Flint y Paulusz [6] y los resultados de la Tabla VIII, indican que la distribución relativa de intensidades vibrónicas basadas en los tres falsos orígenes  $\nu_3$ ,  $\nu_4$  y  $\nu_6$ , se reproducen con notable éxito. A nivel de la fuerza del oscilador  $f$  para la transición  $C$ , el cálculo predice una intensidad a lo menos dos o tres órdenes de magnitud menores a lo observado; en cambio para las excitaciones  $A$  y  $C$ , los valores informados anteriormente están de acuerdo con las observaciones experimentales de Flint y Paulusz [6].

TABLA VIII. Fuerzas dipolares por transición electrónica y por origen vibrónico en unidades de Debye<sup>2</sup>.

Transición electrónica	origen vibrónico	$D^{CF}$	$D^{LP}$	$D^{(CF,LP)}$	$D_{\nu_K}^{total}$
$\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_1$	$\nu_3$	$9.5800 \times 10^{-3}$	$0.9001 \times 10^{-3}$	$-4.3382 \times 10^{-3}$	$6.1449 \times 10^{-3}$
	$\nu_4$	$74.2146 \times 10^{-3}$	$1.0256 \times 10^{-3}$	$-17.4483 \times 10^{-3}$	$57.7919 \times 10^{-3}$
	$\nu_6$	—	—	—	—
$\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_4$	$\nu_3$	$1.3100 \times 10^{-7}$	$1.7300 \times 10^{-11}$	$-2.8600 \times 10^{-10}$	$1.3100 \times 10^{-7}$
	$\nu_4$	$1.2200 \times 10^{-6}$	$3.6100 \times 10^{-11}$	$21.2600 \times 10^{-10}$	$1.2200 \times 10^{-6}$
	$\nu_6$	$4.5500 \times 10^{-7}$	$4.2100 \times 10^{-11}$	$8.3400 \times 10^{-10}$	$4.5600 \times 10^{-7}$
$\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_5$	$\nu_3$	$43.6570 \times 10^{-3}$	$0.2700 \times 10^{-3}$	$1.0260 \times 10^{-3}$	0.04495
	$\nu_4$	0.4445	$0.7700 \times 10^{-3}$	$-8.8210 \times 10^{-3}$	0.43975
	$\nu_6$	0.0170	$0.5120 \times 10^{-3}$	$-8.8210 \times 10^{-3}$	0.00900

La situación anómala radica en la aparición de una suerte de "caos cuántico" para la descripción de los estados terminales de la transición electrónica. De igual forma, elementos de matriz de la forma  $\langle t_2 | O^{T_1} | t_2 \rangle$  y  $\langle e | O^{T_1} | e \rangle$  resultan ser accidentalmente nulos, lo cual contribuye a la cancelación de contribuciones a la fuerza dipolar total de la transición electrónica. De igual forma, es importante enfatizar que en este cálculo hemos utilizado la aproximación de clausura en la determinación de la contribución de campo cristalino al momento de transición dipolar eléctrico permanente. Esta aproximación debe ser reemplazada por el uso de una base explícita, no obstante necesariamente restringida de estados intermediarios permitidos para el ion metálico central, esencialmente del tipo  $(4d^3 5f^1)$  y reevaluar esta contribución tomando en cuenta los posibles errores de fases, tema que es central en el cálculo de intensidades. Finalmente, es preciso modificar sustantivamente los detalles del campo de fuerzas y para estos efectos, además de las interacciones de corto alcance es necesario introducir interacciones coulombianas de largo alcance. Esto significa, llevar a cabo las sumas cristalinas sobre el espacio directo y el recíproco y finalmente construir la matriz dinámica y proceder a diagono-

nalizarla [3, 5, 8, 21, 26, 39]. La necesidad de un cálculo en dinámica de cristales para este tipo de sistemas resulta directa, si se desea avanzar en la comprensión de los acoplamientos entre las vibraciones internas y externas y de esta forma disponer de una descripción más realista de los modos normales de vibración impares, los cuales juegan un rol crucial en los aspectos mecánicos asociados a transiciones radiativas en sistemas cúbicos, en los cuales las excitaciones adquieren intensidad por medio de un mecanismo en el cual se incorporan transiciones virtuales entre estados de distinta paridad y los falsos orígenes (orígenes vibrónicos).

## Agradecimientos

R. Acevedo agradece a los Proyectos Fondecyt 1981207 y VRA. 2049 de la Universidad Diego Portales por el financiamiento parcial otorgado en el curso de esta investigación. De igual forma, se agradece al Profesor W. Strek del Institute of Low Temperature and Structure Research, Wroclaw, Polish Academy of Science por la hospitalidad otorgada durante una visita de R. Acevedo a Wroclaw durante enero de 2000.

1. P.B. Dorain, H.H. Patterson, and P.C. Jordan, *J. Chem. Phys.* **49** (1968) 3845.
2. E.E. Cortés, D.Sc. thesis, Universidad de Chile (1992).
3. B.A. Kozikowski and T. Keiderling, *Mol. Phys.* **40** (1980) 477.
4. S.B. Piepho, J.R. Dickinson, J.A. Spencer, and P.N. Schatz, *J. Chem. Phys.* **57** (1972) 982.
5. R. Acevedo *Átomos y Moléculas*, (Cyvitas Comunicaciones, Santiago, Chile, 1996)
6. C.D. Flint and A.G. Paulusz, *Mol. Phys.* **41** (1980) 907.
7. M. Paswman, Ph.D. thesis, University of London, 1990.
8. R. Acevedo, *Vibronic Processes in Inorganic Chemistry*, edited by C.D. Flint, NATO-ASI, Series C, *Mathematical and Physical Sciences*, (Kluwer Academic, Dordrecht, Boston, London, 1986), Vol. 288, p. 139.
9. S. Fraga and G. Malli, in *Many Electron Systems: Properties and Interactions*, (W.B. Saunders, Philadelphia, London, Toronto, 1968).
10. K. Rajnak, B.G. Wybourne, and A. Jucys, *Liet. Fiz. Rinkinyns* **5** (1965) 315.
11. G. Froese, *Hartree Parameters for the Atoms Helium to Radon*, (Department of Mathematics, University of British Columbia, BC, Canada, 1966)
12. L.C. Biedenharn, H. van Dam, in *Quantum Theory of Angular Momentum*, (Academic Press, New York and London, 1965).
13. E. König and S. Kremer, in *Ligand Field Energy Diagrams*, (Plenum Press, New York and London, 1977).
14. E.U. Condon and G.H. Shortley, *The Theory of Atomic Spectra*, (Cambridge University Press, Cambridge, 1967).
15. L.A. Pipes, *Matemáticas Aplicadas para Ingenieros y Físicos*, (McGraw-Hill, New York, Toronto, London, 1963).
16. P.H. Butler, *Point Group Symmetry Applications, Methods and Tables*, (Plenum Press, New York, London, 1981).
17. R. Acevedo, Ph.D. thesis, University of London, 1981.
18. R. Acevedo, S.O. Vásquez, and C.D. Flint, *Mol. Phys.* **74** (1991) 349; R. Acevedo, S.O. Vásquez, and C.D. Flint, *Mol. Phys.* **74** (1991) 843; R. Acevedo, G. Díaz, S.O. Vásquez, C.D. Flint, *Theor. Chim. Acta (Berl.)* **79** (1991) 349.
19. H.F. Hamaker, *Advanced Quantum Chemistry*, (Addison-Wesley, Massachusetts, 1965).
20. R. Acevedo, Lecture delivered at the City University of Hong Kong, Hong Kong, 1996.
21. R. Acevedo *et al.*, *Contribuciones Científicas y Tecnológica* **121** (1998) 3.
22. B.G. Wybourne, *J. Chem. Phys.* **40** (1964) 1457.
23. H.H. Marvin, *Phys. Rev.* **71** (1947) 102.
24. S. Fraga and G. Malli, *J. Chem. Phys.* **46** (1967) 4754.
25. R.D. Smith, Ph.D. thesis, University of Virginia, Charlottesville, USA, 1982.
26. R. Acevedo, IX Encuentro de Física Regional Norte y V Encuentro Internacional Andina de Física, Caldera, 13–15 octubre, 1999; VIII Encuentro de Química Inorgánica, 7–9 enero, 1999, División de Química Inorgánica, Sociedad Chilena de Química.
27. J.S. Griffith, *The Theory of Transition Metal Ions*, (University Press, New York, 1961).
28. R.H. Garstang, *Proc. Cambridge. Phil. Soc.* **53**, (1957) 214.

29. R. McWeeny, *Symmetry, an Introduction to Group Theory and its Applications*, (Pergamon Press, Oxford, London, New York, Paris, 1963).
30. J.C. Slater, in *Quantum Theory of Atomic Structure* (McGraw-Hill Book. Co. Inc, New York, Toronto, London, 1960), Vol. II.
31. S. Sugano, Y. Tanabe, and H. Kamimura, *Multiplets of Transition Metal Ions in Crystals*, (Academic Press, New York and London, 1970).
32. R. Acevedo and S.O. Vásquez, *An. Quím.* **91** (1995) 526.
33. J. Avery, *Quantum Theory of Atoms, Molecules and Photons*, (McGraw-Hill, United Kingdom, 1972).
34. C. Campochiaro, D.S. McClure, P. Rabinowitz, and S. Dougal, *Vibronic Processes in Inorganic Chemistry*, edited by C.D. Flint, NATO-ASI, Series C, *Mathematical and Physical Sciences*, (Kluwer Academic, Dordrecht, Boston, London, 1989), Vol. 288, p. 255.
35. C. Campochiaro, D.S. McClure, P. Rabinowitz, and S. Dougal, *Chem. Phys. Lett.* **157** (1997) 78.
36. R. Acevedo, S.O. Vásquez, C.D. Flint, and M. Passman, *Institute of Physics, Annual Congress*, 11–14 April, Abstract Book, (Brighton, United Kingdom, 1994).
37. R. Acevedo, *One Day Study School in Inorganic Spectroscopy*, (Polytechnic of West London, Department of Science, Slough, Berkshire, United Kingdom, 1991), p. 46.
38. R. Acevedo, P.A. Tanner, T. Meruane, and V. Poblete, *Phys. Rev. B* **54** (1996) 3976.
39. R. Acevedo, S.O. Vásquez, and M. Passman, *An. Quím.* **90** (1994) 237.