

Apéndices

4.1. Configuración electrónica y términos espectrales en los aniones $[\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$, $[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ y $[\text{Co}^{\text{I}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{7-}$

4.2. Distorsión Jahn-Teller en el anión $[\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$

4.3. Reducción consecutiva del sistema $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}(\text{VO})_2]^n$, donde $n=+3, +2, \dots, 7-$

4.4. Determinación del estado *Broken Symmetry* del singulete de capa abierta en el anión $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}(\text{VO})_2]^{5-}$

4.5. Efecto del campo cristalino

4.1. Configuración electrónica y términos espectrales en los aniones $[\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$, $[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ y $[\text{Co}^{\text{I}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{7-}$

La estructura electrónica de un anión totalmente oxidado como $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ es sencilla y puede ser descrita razonablemente bien mediante un método monodeterminantal como son los métodos basados en la teoría del funcional de la densidad. No obstante, aniones con iones paramagnéticos presentan configuraciones con diversos estados asociados que únicamente pueden ser representados por medio de una combinación de determinantes de Slater. Por ejemplo, la configuración fundamental para el anión $[\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ con simetría T_d es del tipo $e^3t_2^3$ para la que hay 21 términos espectrales asociados. La energía de estos estados no se puede obtener directamente de un cálculo DFT, pero recientemente se han propuesto estrategias para que los métodos DFT puedan también utilizarse para estados multipletes y, en general, a estados excitados. En el capítulo 5 se utilizará la técnica propuesta por Ziegler, Rauk y Baerends, y desarrollada posteriormente por Daul para el estudio del espectro electrónico del anión $[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$. En este apéndice nos limitaremos a comparar energías UDFT (unrestricted DFT) con energías de estados multipletes, determinadas con la ayuda del programa STAGEN. Para una descripción más detallada del proceso de cálculo de un término espectral ver capítulo 5.

La energía UDFT para una configuración electrónica representa un cierto promedio de las energías de sus estados asociados. Tal como se ha mencionado, la configuración fundamental del anión $[\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ con un ión Co^{III} en un entorno tetraédrico es de alto espín ($S=2$) con una ocupación $e^3 t_2^3$. La configuración alternativa de bajo espín $e^4 t_2^2$ ($S=1$) aparece a 0.51 eV por encima de la de alto espín. Obviamente nos podemos preguntar, si esta diferencia de energía calculada a nivel UDFT proporciona una idea, aunque sea aproximada, de la diferencia entre los estados de alto y bajo espín de la molécula. Una primera respuesta la ofrecen los datos experimentales, que sugieren un estado fundamental quintuplete para el anión $[\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$. Desde un punto de vista teórico no se puede todavía abordar el estudio de estos compuestos mediante cálculos de interacción de configuraciones, por lo que el método de la combinación de determinantes es una alternativa computacionalmente viable.

La tabla 4.1. contiene la energía de los 21 términos espectrales relacionados con la configuración $e^3t_2^3$. Dos conclusiones emergen de los datos de esta tabla: 1) El quintuplete de simetría E es el término de menor energía en total acuerdo con la proposición experimental y 2) que en un rango de energía pequeño

hay un número elevado de estados. Para la configuración de bajo espín también se obtiene que el estado de mayor multiplicidad, en este caso un 3T_1 , es el estado fundamental. Un estudio similar para diversas configuraciones de los aniones con carga 6- y 7- sugieren un comportamiento parecido. De especial interés son los valores de la tabla mencionada, que indican, que para todas las configuraciones analizadas, las energías UDFT proporcionan valores razonablemente comparables a las diferencias entre los términos espectrales fundamentales.

¿Se puede extender la conclusión anterior a cualquier anión, sean quienes sean los iones presentes en su interior y de la posición que ocupen? En otras palabras, podemos afirmar a partir de los valores de la tabla 4.1 que el método UDFT da una buena descripción de los polioxometalatos independientemente de los iones involucrados. No tenemos aún una respuesta clara a esta pregunta pero todo parece sugerir que cuando la estructura de Keggin – o la de aniones derivados de éste – contenga iones con afinidad electrónica parecida, aparece una fuerte competición entre los orbitales de los diferentes iones por los electrones de los iones metálicos y, por consiguiente, la descripción UDFT puede que no sea suficiente. En este caso, habrá sin duda, que recurrir a métodos multiconfiguracionales.

Finalmente, queremos resaltar los resultados obtenidos para el anión con carga 7-, para el que se han determinado energías asociadas a las siguientes situaciones de reducción del anión $Co^{II}W_{12}$ con carga 6-:

- $Co^{II}W_{12} 1e$; ion cobalto con estado de oxidación II y 1 electrón adicional deslocalizado entre los doce átomos de wolframio.
- Co^IW_{12} ; se reduce el ion cobalto.
- $Co^{II}W_{12} 1e$; similar al caso 1, pero con el electrón azul en un orbital de energía superior.
- $Co^{III}W_{12} 2e$; ion cobalto con estado de oxidación III y 2 electrones deslocalizados entre los doce wolframios.

Las energías calculadas claramente indican que la formación de la especie Co^IW_{12} es energéticamente muy desfavorable y que en una estructura tipo Keggin, un ion cobalto (II) en la posición central difícilmente se podrá reducir a cobalto (I), especialmente si tenemos en consideración que los molibdatos son más fácil de reducir que los wolframatos y que en consecuencia se obtendría un comportamiento parecido para el compuesto $Co^{II}Mo_{12}$.

Polioxometalato	Configuración	UDFT (eV)	Términos espectrales (eV)	
[Co ^{III} W ₁₂ O ₄₀] ⁵⁻	e ³ t ₂ ³	0.0	0.0 (⁵ E), 0.98 (³ E), 1.04 (⁴ A ₂), 1.12 (³ E), 1.19 (³ A ₁),, 2.48 (¹ T ₁)	
	e ⁴ t ₂ ²	0.51	0.30 (³ T ₁), 0.89 (¹ T ₂), 1.07 (¹ E), 1.94 (¹ A ₁)	
[Co ^{II} W ₁₂ O ₄₀] ⁶⁻	e ⁴ t ₂ ³	0.0	0.0 (⁴ A ₂), 1.38 (² T ₁), 1.49 (² E), 2.38 (² T ₂)	
	e ³ t ₂ ⁴	1.01	0.88 (⁴ T ₂), 1.36 (² E), 1.70 (⁴ T ₁), 1.80 (² A ₁), 1.88 (² T ₁),, 3.46 (² E)	
[Co ^{II} W ₁₂ O ₄₀] ⁷⁻	e ⁴ t ₂ ³ e ¹ _(w)	Co ^{II} W ₁₂ 1e	0.0	0.0 (⁵ E), 0.01 (³ E), 0.98 (³ A ₁ , ³ A ₂ , ³ E), 0.99 (¹ A ₁ , ¹ A ₂ , ¹ E),, 1.87 (¹ T ₁)
	e ⁴ t ₂ ⁴	Co ^I W ₁₂	0.78	0.95 (³ T ₁), 1.52 (¹ T ₂), 1.75 (¹ E), 2.60 (¹ A ₁)
	e ⁴ t ₂ ³ t ₁ ¹ _(w)	Co ^{II} W ₁₂ 1e	0.32	0.30
	e ⁴ t ₂ ² e ² _(w)	Co ^{III} W ₁₂ 2e	1.44	1.06 (⁵ T ₂), 1.07 (³ T ₂), 1.08 (¹ T ₂), 1.16 (³ T ₁ , ³ T ₂),, 2.94 (¹ A ₁)

Tabla 4.1. Diversas configuraciones electrónicas, energías *unrestrictedDFT* y términos espectrales en los aniones [Co^{III}W₁₂O₄₀]⁵⁻, [Co^{II}W₁₂O₄₀]⁶⁻, y [Co^{II}W₁₂O₄₀]⁷⁻.

4.2. Distorsión Jahn-Teller en el anión $[\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$

En el anión $[\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$, tanto la configuración fundamental ($e^3t_2^3$) como la primera excitada ($e^4t_2^2$), pueden presentar distorsiones de tipo Jahn-Teller (J-T). La degeneración de los orbitales e y t_2 se puede romper mediante un simple alargamiento o achatamiento del tetraedro, tal como muestra la figura 4.2.

Para el cálculo de la energía de estabilización asociada a la distorsión J-T se ha seguido la estrategia sugerida por Daul¹ y colaboradores, basada en conseguir energías consistentes para varios puntos de la superficie potencial adiabática asociada con las distorsiones J-T del anión. Para llevarla a cabo, es necesario calcular para cada conformación D_{2d} el valor de mínima energía y compararla con la de la estructura nuclear en T_d , pero teniendo la función de onda simetría electrónica D_{2d} . Tal como remarcan Daul y colaboradores para el sistema VCl_4 , no tiene sentido comparar directamente la energía de la configuración a_1^1 o b_1^1 calculada en simetría D_{2d} con la e^1 calculada en la simetría T_d . Por otra parte, dadas las pequeñas diferencias de energía que se dan en estas deformaciones, el parámetro que controla la precisión de las integrales fue aumentado a 6.0 (estándar=4.5) y la precisión en la convergencia se requirió más estricta.

Los cálculos así efectuados dan para la forma tetraédrica alargada $b_1^2a_1^1$ ($b_2^1 e^2$) una estabilización de 442 cm^{-1} , frente a los 474 que presenta el tetraedro achatado $a_1^2b_1^1$ ($b_2^1 e^2$). Las desviaciones de los ángulos tetraédricos α y β , en ambos casos, no superan los 3° , y la variación en la longitud de la distancia $\text{Co-O}_{\text{tetra}}$ los $0.004D$, describiéndose en la figura 4.2.

¹ Bruyndonckx, R.; Daul, C.; Manoharan, P. T., Deiss, E. *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 4251.

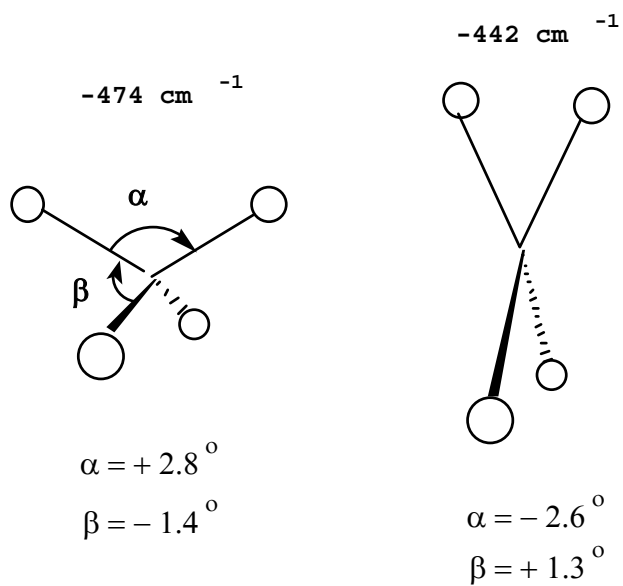


Figura 4.2. Formas achatadas y alargadas en la distorsión Jahn-Teller del tetraedro $\text{Co}^{\text{III}}\text{O}_4$ en el anión $[\text{Co}^{\text{III}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$.

Las pequeñas distorsiones geométricas y energéticas de nuestros resultados están en concordancia con las recientes determinaciones de rayos X y señales espectroscópicas de RMN, que confirman que la distorsión Jahn-Teller es mínima. La distorsión y el estudio de Jahn-Teller para la configuración excitada $e^4t_2^2$ también se llevó a cabo, no superando en estabilidad global a la de la configuración fundamental.

4.3. Reducción consecutiva del sistema $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}(\text{VO})_2]^n$, donde $n=+3, +2, \dots, 7-$

Para llevar a cabo la reducción sistemática del anión $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}(\text{VO})_2]^n$, se efectuó una secuencia en varias etapas:

- A partir del anión totalmente oxidado $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ de simetría T_d se añadieron dos unidades $(\text{VO})^{3+}$ a las distancias experimentales, efectuándose un cálculo puntual para el sistema global de carga 3+ (sin electrones d).
- Se efectuaron cálculos puntuales *restricted*, añadiendo sucesivamente 0, 1, 2,...hasta 10 electrones, dando origen a una primera curva similar a la Fig.4 art.4.2, localizándose el mínimo entre las cargas 2- y 3-. Hay que mencionar que en un principio los orbitales $22b_1$ y $22a_2$ fundamentalmente centrados en los átomos de vanadio son más estables que los $36a_1$ y $57e$ básicamente localizados sobre molibdenos. Una representación energética de los orbitales del ión $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3+}$ puede verse en la Fig. 11a de la publicación nº 4 (Coordín. Chem. Rev).
- Cada configuración se optimiza y se observa una inversión entre los orbitales más bajos de molibdeno y vanadio.
- Determinación de la configuración de menor energía para cada ion a nivel UDFT.

<u>Configuración</u>	<u>Energía/eV</u>	<u>relativa/eV</u>
$(36a_1)^2 (57e)^0 (22b_1)^2 (22a_2)^2 (*)$	-469.99	2.06
$(36a_1)^2 (57e)^4$	-471.91	0.14
$(36a_1)^2 (57e)^2 (22b_1)^2$ triplete	-471.46	0.59
$(36a_1)^2 (57e)^3 (22b_1)^1$ triplete	-472.05	0.00

(*) configuración inicial a partir de la estructura optimizada para el cluster totalmente oxidado

y para el cluster 5- otras tres nuevas posibilidades, situándose el mínimo a 0.52 eV más estable de su posible competidor:

<u>Configuración</u>	<u>Energía/eV</u>	<u>relativa/eV</u>
$(36a_1)^2 (57e)^2 (22b_1)^2 (22a_2)^2$ triplete (*)	-461.43	1.41
$(36a_1)^2 (57e)^4 (22b_1)^1 (22a_2)^1$ triplete	-462.84	0.0
$(36a_1)^2 (57e)^4 (22b_1)^2$	-462.32	0.52
$(36a_1)^2 (57e)^4 (22b_1)^0 (22a_2)^2$	-461.69	1.15

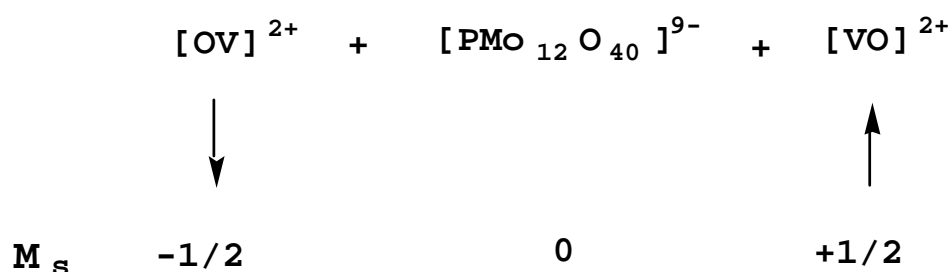
(*) configuración inicial

Los resultados de la reducción sucesiva están presentados en la Fig.4 art.4.2, donde constatamos que el mínimo se mantiene entre la carga 2- y 3-. Es interesante hacer notar que el primer descenso de 3+ a carga 0 es muy fuerte dada la alta tendencia de un catión a aceptar un electrón y a partir del cluster con carga cero aparece un valle de amplia concavidad, que sugiere que el sistema sigue admitiendo electrones, sin variar significativamente su energía. Es razonable que no se llegue a reproducir el mínimo en la carga 5-, ya que no se ha tenido en cuenta la estabilización adicional que produce el campo cristalino.

Otra conclusión interesante es que en el anión 5- se confirma la predicción efectuada por Hill, hallando que los ocho electrones se han repartido de forma que dos van a orbitales d de los vanadios y los otros seis ocupan orbitales deslocalizados entre los molibdenos.

4.4. Determinación del estado *Broken Symmetry* del singulete de capa abierta en el anión $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}(\text{VO})_2]^{5-}$

La configuración fundamental del anión $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}(\text{VO})_2]^{5-}$ es de capa abierta con los orbitales $22b_1$ y $22a_2$ prácticamente degenerados. El estado triplete asociado a esta configuración se calculó directamente mediante el procedimiento *unrestricted*. La energía aproximada del singulete de capa abierta se obtuvo utilizando la aproximación de *Broken-Symmetry* (BS). En el caso concreto del anión $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}(\text{VO})_2]^{5-}$, la función de onda con un electrón α localizado sobre un vanadio y un electrón β localizado sobre el otro vanadio se determinó mediante un cálculo por fragmentos. La molécula se consideró como la superposición de los tres fragmentos:



El proceso requiere la determinación de densidades electrónicas para los fragmentos $[\text{VO}]^{2+}$ con espines α y β , y para la estructura de Keggin con seis electrones sobre los centros metálicos con $M_s=0$. Posteriormente a partir de las densidades de los tres fragmentos se determina la energía del estado BS que se encontró a 379 cm^{-1} por encima del triplete, efectuándose los cálculos en la geometría del triplete.

Una comprobación de las polarizaciones correctas podemos obtenerla al verificar la naturaleza de los orbitales moleculares. Por ejemplo, para el O.M. $43a_2$, que es el HOMO doblemente ocupado, la composición para el espín α es $[77.43 \% (\text{VO}) \text{ fragmento } (+1/2) + 7.5 \% \text{ anión } [\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{9-}]$, mientras que para el espín β es $[77.43 \% (\text{VO}) \text{ fragmento } (-1/2) + 7.5 \% \text{ anión } [\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{9-}]$. Realizando los cálculos en la geometría optimizada del estado pseudosingulete el procedimiento es idéntico, resultando que esta diferencia de energía se reduce a 269 cm^{-1} . Estos resultados sugieren un acoplamiento ferromagnético de los dos electrones.

4.5. Efecto del campo cristalino

Ya hemos mencionado que un polioxoanión es únicamente estable en presencia de un campo externo que lo estabilice. En estado sólido los contraiones ejercen sobre el anión un campo eléctrico que estabiliza la energía de todos los electrones del sistema lo cual se traduce, como veremos, en una drástica reducción de la energía de los orbitales moleculares del cluster. Se siguieron dos procedimientos para simular este efecto.

El primero fue propuesto por Benard y colaboradores, y usado en el estudio de las distribuciones del potencial electrostático en polioxoaniones². Comentado ampliamente en el capítulo de basicidad, sólo me referiré en este apartado al procedimiento seguido para el cálculo del potencial electrostático en el centro del polioxoanión. A partir de la estructura cristalina proporcionada por la base de datos CSD se procede de la forma siguiente:

1) Se escoge un sistema que contenga nuestra molécula a estudiar. En nuestro caso la celda unitaria contenía parcialmente dos aniones $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}(\text{VO})_2]^{5-}$ y diez cationes $[\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)]^{3+}$, contabilizando en total 344 átomos.

2) Se calculan las coordenadas de todos los átomos a partir de las coordenadas de la celda unitaria, utilizando para ello los vectores desplazamiento propios de la sustancia. El programa escrito a tal efecto genera las coordenadas, sumando a los átomos iniciales los vectores de desplazamiento en las tres direcciones del espacio.

3) Una vez generadas las coordenadas de todos los átomos, se asigna a cada átomo una carga, menos a los del anión central. Los valores de las cargas se obtienen mediante el análisis de la población de Mulliken, del anión y del catión por separado que están presentes en la sustancia. Para tener un sistema global neutro, el sumatorio de todas las cargas del entorno ha de ser igual y de signo contrario al anión central objeto de estudio.

4) Asignadas las cargas, se calcula el potencial mediante la expresión:

$$V = \sum_{j=1}^N \frac{q_j}{d_j}$$

En este caso, la celda unidad contiene dos aniones, por lo que hubo que calcular el potencial generado sobre cada uno. Se fueron reproduciendo los entornos sucesivos hasta conseguir la constancia en el potencial generado por el conjunto de cargas en el anión. El potencial calculado en el centro de los dos aniones en sucesivas capas se recopila en la tabla 4.5.

Tabla 4.5. Secuencia de la reproducción de los entornos sucesivos de la celda unitaria del anión $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}(\text{VO})_2]^{5-}$.

	3x3x3	5x5x5	7x7x7	9x9x9	11x11x11	13x13x13
anión 1	0.5063	0.5122	0.5137	0.5144	0.5147	0.5149
anión 2	0.3867	0.3912				0.3932

Visto los dos resultados se optó como primera prueba el más bajo de 0.393 u.a. A partir de estos valores, creando una esfera de 96 cargas puntuales de radio 20 Å alrededor del anión, de forma que reproduzca este potencial en su centro, logramos realizar la curva con el mínimo para la carga de 6-. Es importante mencionar que las energías de los orbitales decrecen fuertemente, pero los intervalos entre ellas son los mismos que en el sistema aislado.

El segundo procedimiento toma como base de trabajo la propia geometría experimental. Con el cluster distorsionado se efectúa previamente un cálculo puntual triplete unrestricted, evidentemente sin simetría, resultando una B.E. de -451.14 eV, con un incremento energético de 11.7 eV, atribuidos a la energía necesaria para deformar el anión. Es notable mencionar que las energías relativas entre los orbitales se han mantenido prácticamente constantes, siendo 0.57 eV la diferencia HOMO-LUMO, comparada con 0.50 en el simétrico D_{2d} .

Como segundo paso se introduce un campo eléctrico creado por catorce cargas puntuales de valor +5/14, localizadas en el centro de masa de los contraiones más próximos. Mantenemos la

² Bladeau, J. P.; Rhomer, M-M.; Bénard, M.; Ghermani, N. E. *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences. Serie II Fascicule C Chimie*, **1998**, 1(5-6), 319.

electroneutralidad del sistema, pero el campo creado no es isotrópico. Así para el P 0.351 u.a., valores medios de 0.35 para los Mo y V, 0.34 para los O_{term} de los Mo y 0.35 para los O_{term} de los V.

Al efectuar el cálculo puntual sobre el triplete 5-, teniendo en cuenta el campo eléctrico, el sistema se estabiliza en 47.06 eV (B.E.= -498.21 eV), pudiéndose ver en la figura 4.5.1 la estabilización de los orbitales sin simetría, valores entre paréntesis, y la constancia en la diferencia HOMO-LUMO de 0.58 eV.

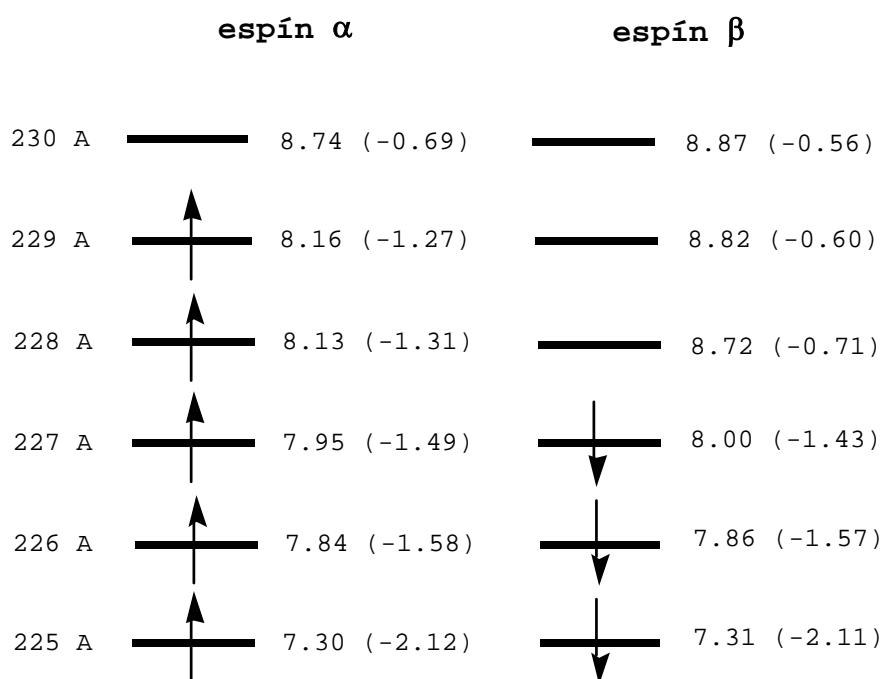


Figura 4.5.1. Estabilización de los orbitales del anión $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}(\text{VO})_2]^{5-}$ al someterlo a un campo eléctrico creado por catorce cargas puntuales, situadas en el centro de masa de los contraiones más cercanos.

Los resultados de los cálculos para el triplete 5-, dobles 4- y 6-, reflejan la especie observada experimental del anión 5-. El mínimo se encuentra a 2.85 y a 0.56 eV, esquematizándose en la figura 4.5.2.

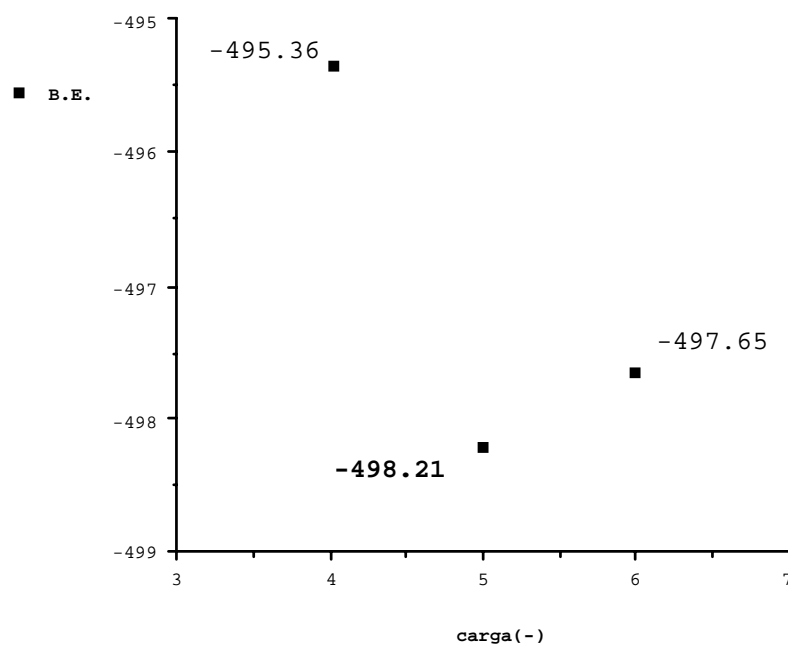


Figura 4.5.2. Cálculos energéticos para el anión $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}(\text{VO})_2]^{n-}$, sometido a un campo eléctrico creado por catorce cargas puntuales situadas en el centro de masa de los contraiones.

Tal resultado puede ser evidentemente casual, pero podemos estar en vías de una buena aproximación a la resolución de la introducción del campo cristalino y aproximarnos a la descripción del sistema real.