

R.17.925

ANALISIS DE COORDENADAS NORMALES
DE OXOANIONES DEL AZUFRE

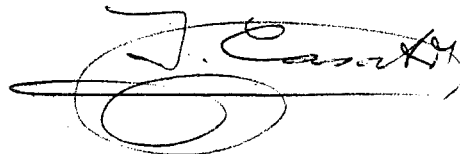
Memoria presentada en la Facultad de
Química de la Universidad de Barcelona,
para aspirar al grado de Doctor en
Química, por Santiago Alvarez Reverter



JAIME CASABO GISPERT, Catedrático de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Murcia,

CERTIFICA que el presente trabajo sobre 'Análisis de Coordinadas Normales de Oxoaniones del Azufre' que presenta D. Santiago Alvarez Reverter para aspirar al grado de Doctor en Química ha sido realizado bajo mi dirección, en el Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Química de la Universidad de Barcelona.

Barcelona, 9 de mayo de 1980

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'J. Casabo', is written over a horizontal line. The signature is stylized and somewhat cursive.

MI AGRADECIMIENTO

Al Dr. D. **Jaime Casabó** por introducirme en el campo del Análisis de Coordenadas Normales y por la dirección de los trabajos conducentes a la redacción de esta Memoria.

Al Dr. D. **Vlado Tabacik** por su aliento y decisiva colaboración en la discusión de algunos aspectos teóricos, en la realización de los cálculos y en la obtención de espectros Raman.

Al Dr. D. **Juan M. Coronas** por facilitarme los medios del Departamento de Química Inorgánica para la realización de este trabajo, así como por las discusiones relacionadas con la síntesis isotópica.

Al Dr. D. **Robert Gaufrés** por permitirme gentilmente la utilización de los espectrofotómetros Raman del Laboratoire de Spectroscopie Moleculaire de la Universidad de Montpellier y por ocuparse personalmente del reglaje de los mismos siempre que hizo falta.

Al Dr. D. **Patrice Horovitz** por sus atenciones y desinteresada colaboración durante mis estancias en Montpellier.

A la **Fundación Universitaria Agustín Pedro y Pons** por la concesión de una beca de investigación durante la realización de parte de esta tesis.

Al **Centro de Cálculo de la Universidad Politécnica de Barcelona** por las facilidades de cálculo utilizadas para la puesta a punto de los programas utilizados y para su explotación.

A todos aquellos que con su amistad, su música o su palabra han hecho más agradable mi trabajo en todos estos años y cuyos nombres omito pero no olvido.

Alors le professeur installe
un grand nouveau système d'horlogerie
avec un sablier à pédale
des calendriers à coulisses
et puis un très petit arbre généalogique
avec des lapins à musique
Et puis l'infra-rouge
et le système bleu
mais rien ne bouge
c'est lamentable
dans la tête des lièvres

Jacques Prévert

A Marga

INDICE

	pág.
1. INTRODUCCION	1
2. TEORIA MECANICA DE LAS VIBRACIONES	
2.1 Introducción	8
2.2 Expresión de la Energía Cinética en función de los desplazamientos	9
2.3 Expresión de la Energía Potencial en función de los desplazamientos	9
2.4 Ecuación Secular	11
2.5 Generalización de la Ecuación Secular	12
2.6 Coordenadas Normales	13
2.7 Coordenadas de Simetría	14
2.8 Coordenadas Internas	16
2.9 Ecuación Secular en Coordenadas Internas	17
2.10 Coordenadas Normales y tratamiento mecánico-cuántico de las vibraciones moleculares	19
2.11 Bibliografía	20
3. FUNCIONES POTENCIALES	
3.1 Redundancias	22
3.2 Tipos de Función Potencial	23
3.3 Efecto de las redundancias sobre las matrices G y GF	27
3.4 Bibliografía	29
4. CALCULO DE LAS CONSTANTES DE FUERZA	
4.1 Multiplicidad de soluciones de la ecuación secular inversa	31
4.2 Planteamiento de la ecuación secular inversa	33
4.3 Resolución de la ecuación secular inversa	36
4.4 Distribución de la energía potencial	42
4.5 Bibliografía	44
5. ANALISIS DE COORDENADAS NORMALES DEL ION SULFATO	
5.1 Espectros Vibracionales	47
5.2 Geometría y definición de coordenadas	48
5.3 Definición del campo potencial	50

5.4 Relaciones entre los diferentes campos de fuerzas utilizados	53
5.5 Matrices B , G y G	57
5.6 Cálculo de las constantes de fuerza	61
5.7 Discusión de los resultados	66
5.8 Vectores propios y Distribución de la energía potencial	70
5.9 Anarmonicidad	70
5.10 Cálculo de Funciones termodinámicas	71
5.11 Bibliografía	74
6. SINTESIS ISOTOPICA DEL ION TIOSULFATO	
6.1 Introducción	78
6.2 Isótopos interesantes de oxígeno y azufre	78
6.3 Posibles vías de síntesis isotópica del ión tiosulfato	79
6.4 Modelo estadístico de distribución de especies isotópicas obtenidas por intercambio isotópico	80
6.5 Síntesis isotópica del ión tiosulfato por intercambio isotópico	83
6.6 Parte Experimental	88
6.7 Bibliografía	89
7. ANALISIS DE COORDENADAS NORMALES DEL ION TIOSULFATO	
7.1 Espectros vibracionales del ión tiosulfato	91
7.2 Geometría y definición de coordenadas	94
7.3 Definición del campo potencial y construcción de las matrices G y F	96
7.4 Transferencia de constantes de fuerza del ión sulfato al ión tiosulfato	106
7.5 Cálculo de las constantes de fuerza	107
7.6 Discusión de los resultados	113
7.7 Cálculo de funciones termodinámicas	118
7.8 Bibliografía	120
8. ANALISIS DE COORDENADAS NORMALES DEL ION DITIONATO	
8.1 Espectros vibracionales del ión ditionato	123
8.2 Geometría y definición de coordenadas	126
8.3 Definición del campo potencial	129
8.4 Formulación del campo de Urey-Bradley	134

8.5	Transferencia del campo de Urey-Bradley del ión tiosulfato al ión ditionato	135
8.6	Transferencia del GVFF del ión tiosulfato al ión ditionato	135
8.7	Discusión de los resultados	137
8.8	Funciones termodinámicas del ión ditionato	141
8.9	Cálculo de energías de disociación de enlace	142
8.10	Bibliografía	145
9. PROGRAMA SIMBORT		
9.1	Objetivo del programa	148
9.2	Codificación de las matrices C, D y U	149
9.3	Diagramas de bloques y algoritmos	151
9.4	Listado del programa SIMBORT	156
CONCLUSIONES		165

capítulo 1

INTRODUCCION

La gran importancia de las espectroscopías vibracionales en la química de nuestros días la ha situado como instrumentos indispensables de un laboratorio moderno, tanto por sus aplicaciones en la identificación de compuestos de forma empírica (carácter de 'huella digital' de los espectros) como por la posibilidad de obtener información estructural, así como por su gran versatilidad en el campo experimental (posibilidad de trabajar con muestras sólidas, líquidas o gaseosas, a diferentes temperaturas o presiones, etc.).

Si bien el químico obtiene generalmente tal información estructural de forma empírica mediante correlación con espectros de estructura conocida, sistematizada a través del concepto de 'frecuencias de grupo', ello es posible gracias a la existencia de un meticuloso trabajo de asignación de frecuencias y análisis de coordenadas normales por parte de multitud de espectroscopistas.

El análisis de coordenadas normales consiste fundamentalmente en el cálculo del potencial intramolecular a partir de la información estructural y espectral de una molécula. Este potencial intramolecular permite:

- Transferir la información de una molécula a otra análoga, de la cual se puede así calcular el espectro.
- Predecir, de forma aproximada al menos, otras propiedades moleculares, tales como energías de disociación de enlace, calor específico, órdenes de enlace, etc.
- Obtener una descripción mecánica de los modos normales de vibración.

Esta inter-relación entre el campo potencial intramolecular y las diferentes técnicas experimentales aparece esquematizada en la figura 1.1. De los varios tipos de información espectral existente, las constantes de acoplamiento de Coriolis y las constantes de distorsión centrífuga sólo pueden obtenerse de muestras en estado gaseoso, lo que las hace inasequibles para gran parte de compuestos inorgánicos, particularmente los iones poliatómicos y los compuestos de coordinación de metales de transición (la volatilidad de compuestos como los carbonilos metálicos o las ftalocianinas metálicas deben considerarse como excepciones).

A pesar de que se realizan en los últimos años serios esfuerzos por calcular el campo potencial mediante funciones de estado moleculares obtenidas por métodos Ab-Initio o semiempíricos, por el momento los resultados

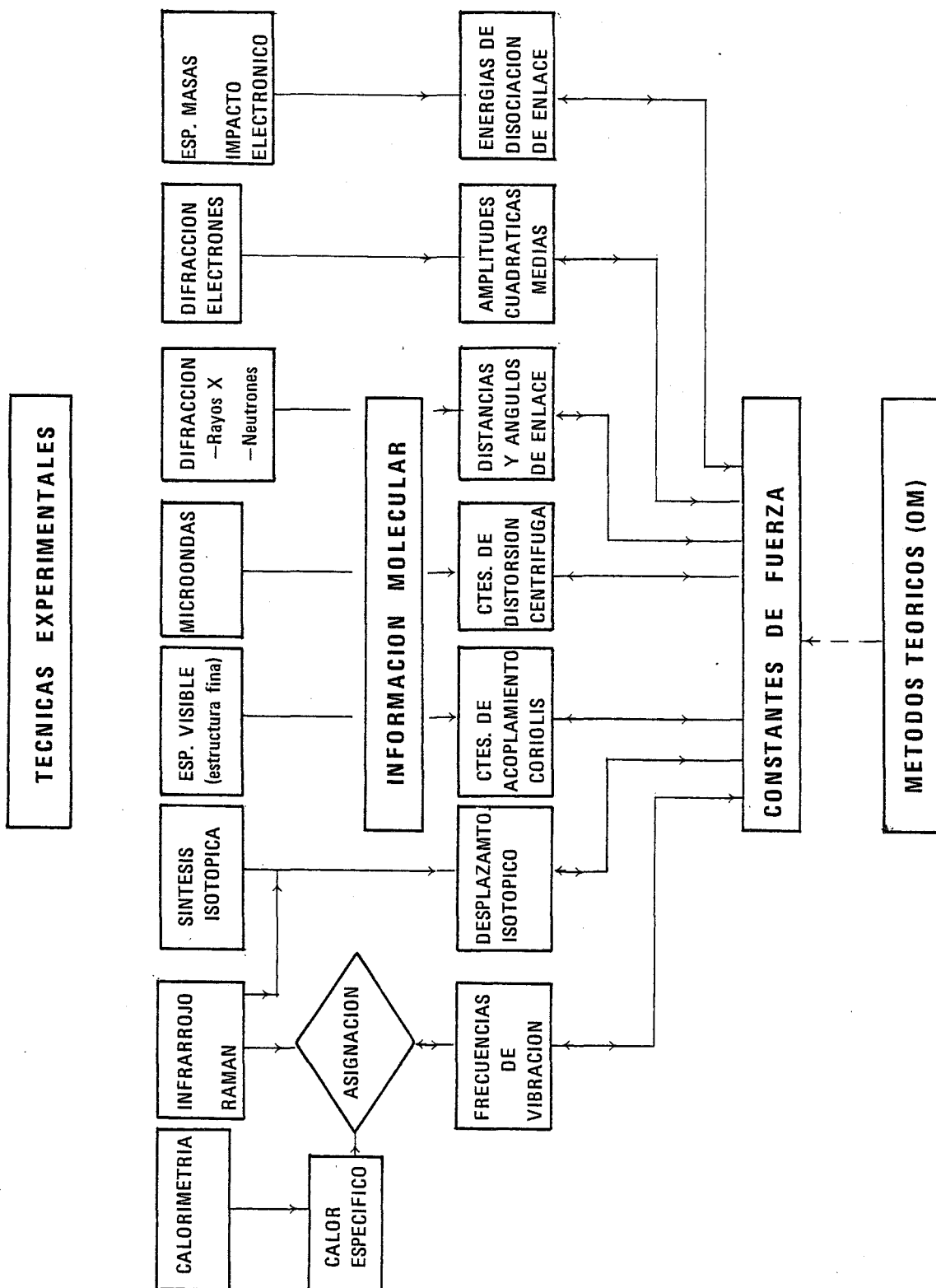


FIG. 1.1 Relación entre las constantes de fuerza y diversas técnicas experimentales.

obtenidos son poco satisfactorios. En consecuencia, la mejor forma de obtener el potencial intramolecular y la información de él derivada es aun el análisis de coordenadas normales, empleando para ello la información estructural y espectral.

En la década de los 70 la espectroscopía vibracional y el análisis de coordenadas normales, a pesar de ser un campo de investigación iniciado muchos años antes, ha continuado acaparando cada vez mayores esfuerzos de investigación por parte de la comunidad científica internacional. Varios factores, a nuestro juicio, han contribuido a ello:

- Los métodos de cálculo de constantes de fuerza habían sido establecidos a finales de los 50 y principios de los 60 y ensayados ya sobre un gran número de moléculas muy diversas.
- La amplia difusión de los computadores digitales de alta velocidad y la existencia de sistemas de programas muy completos y bien documentados, como los de Schachtsneider y los de Shimanouchi (por citar sólo los más conocidos), hacen muy asequible la resolución del problema de las vibraciones normales incluso para moléculas relativamente complejas.
- La incesante evolución de los espectrofotómetros, incluyendo innovaciones revolucionarias, como la incorporación del laser a la espectroscopía Raman, o la comercialización de espectrofotómetros infrarrojos de interferencia (o Transformada de Fourier), ha multiplicado las posibilidades de la espectroscopía vibracional y, muy particularmente, las posibilidades de estudio de la zona de las bajas frecuencias.

En este Departamento se viene estudiando desde hace varios años la química de los compuestos de coordinación en sus vertientes estructural y cinética, mediante las técnicas habituales en este campo, entre ellas la espectroscopía infrarroja.

Por todo ello, resultaba apropiado abordar el estudio de vibraciones normales de compuestos de coordinación. No obstante, algunas peculiaridades convertían este proyecto en una meta excesivamente ambiciosa a corto plazo:

- Se carecía de toda tradición en el tema, no disponiéndose por ello de los medios adecuados, tales como programas de cálculo, personas experimentadas en su manejo, fuentes bibliográficas de ese ámbito, etc.

- No se disponía, tampoco, de espectrofotómetros que cubrieran la zona de bajas frecuencias en la que los compuestos de coordinación de los metales de transición presentan una buena parte de las vibraciones del esqueleto metal-ligandos, ni se preveía la posibilidad de su adquisición a corto plazo.
- Los compuestos de coordinación citados, siendo relativamente complejos, resultaban poco aconsejables para iniciarse en el campo del análisis de coordenadas normales sin una experiencia previa en casos más sencillos.
- En cualquier caso, al tratarse de compuestos no volátiles, se habría de prescindir de cierta información que, como ya se ha dicho, es sólo obtenible de muestras en estado gaseoso. Debía esperarse, pues, que la información fuera insuficiente para calcular un campo potencial completo.

En definitiva, se optó por la introducción gradual de dificultades y se plantearon los siguientes objetivos para el trabajo objeto de esta memoria:

- a) Elaboración o adquisición de un sistema de programas para el análisis de coordenadas normales de moléculas poliatómicas.
- b) Estudio de los posibles métodos aproximados para calcular el campo potencial de una molécula, en el caso de que la información disponible sea insuficiente para calcular un campo armónico completo.
- c) Estudio de modelos sencillos que permitan establecer relaciones entre constantes de fuerza y otras propiedades moleculares (distancias de enlace, energías de disociación...).
- d) Utilización de la síntesis isotópica como fuente adicional de información espectroscópica.
- e) Estudio de las correlaciones entre los campos de fuerza de moléculas análogas, en particular el estudio de su transferibilidad.

Para cubrir tales objetivos se eligieron los oxoaniones del azufre por diversas razones:

- 1) Se conoce una amplia variedad de oxoaniones del azufre, de estructura bien conocida, estables y muy asequibles.
- 2) Al igual que la mayoría de compuestos de coordinación, la única información espectral utilizable para estos oxoaniones es la de los espectros vibracionales de sus sales en estado sólido o en disolución acuosa.

- 3) Los diversos oxoaniones del azufre ofrecen estructuras de diversos números de átomos, por lo que es posible establecer una secuencia de oxoaniones que presenten una complejidad creciente para el cálculo de coordenadas normales.

Se estableció así la secuencia SULFATO- TIOSULFATO- DITIONATO, con la perspectiva de una eventual ampliación a la serie de los politionatos.

En los primeros capítulos de esta memoria se recogen los aspectos generales de la teoría de vibraciones moleculares y de la resolución de la ecuación secular inversa, en los que no aparecen aportaciones originales salvo de detalle. Dos razones nos han impulsado a hacerlo:

- La no existencia de un texto intermedio para personas con un conocimiento elemental del tema. Los textos existentes son o muy generales (como los de Jones, Gans, Nakamoto) o muy exhaustivos (como los de Wilson, Califano, Woodward). Por ello se ha recogido en esta memoria lo relativo al cálculo de constantes de fuerza con un cierto detalle, por ser un tema que se encuentra muy disperso en la literatura, pero no se profundiza en temas que pueden encontrarse bien desarrollados en los tratados citados; por las mismas razones, no se tratan los aspectos que son de utilidad sólo para muestras en estado gaseoso (constantes de distorsión centrífuga, etc.).
- El poder disponer de un texto en castellano que pueda facilitar a otros investigadores la introducción en el campo del análisis de coordenadas normales.

En los capítulos posteriores se presentan los resultados obtenidos para los tres oxoaniones mencionados: ajuste de funciones potenciales a las frecuencias experimentales, comparación de los diferentes tipos de funciones potenciales y las diferentes aproximaciones empleados, correlación entre las constantes de fuerza de los tres aniones, y correlación entre las constantes de fuerza y otras magnitudes moleculares mediante la aplicación de modelos sencillos. También se recoge la síntesis isotópica del ión tiosulfato y los espectros vibracionales de la especie isotópica obtenida; incluyéndose, finalmente, la descripción de un programa original para el análisis de las relaciones entre diferentes tipos de funciones potenciales.

capítulo 2

**TEORIA MECANICA DE LAS
VIBRACIONES**

2.1 INTRODUCCION

En Mecánica Clásica, los movimientos de un sistema no rígido, tal como es una molécula de N átomos, pueden descomponerse en: rotaciones, traslaciones y vibraciones. Escogiendo un sistema de ejes de coordenadas adecuado, pueden estudiarse los tres tipos de movimientos independientemente uno de otro.

En la separación de las traslaciones y rotaciones de los movimientos puramente vibratoriales se utiliza un sistema de referencia localizado en el centro de masas de la molécula no distorsionada y coincidente con los tres ejes principales de inercia de la misma (la conformación de la molécula no distorsionada corresponde al estado de mínima energía interna de la misma, y su geometría a un grupo puntual de simetría). Todas las coordenadas de los N átomos se expresan entonces en relación con el sistema de referencia indicado.

El problema de las vibraciones moleculares se define como un problema de **pequeñas vibraciones**, en el cual las amplitudes de las oscilaciones en torno a la posición de equilibrio se consideran infinitesimales. De esta manera es posible desarrollar las expresiones de los parámetros del movimiento, en forma de una Serie de Taylor, en función de los desplazamientos.

Las ecuaciones de Newton del movimiento son:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} + \frac{\partial V}{\partial q_i} = 0 \quad (i=1,2,3,\dots,n) \quad (2.1)$$

en donde T es la energía cinética, V la energía potencial, t el tiempo, y q_i una coordenada generalizada en el sentido de Lagrange (como es habitual, se designará con el símbolo \dot{q}_i a la primera derivada de q_i respecto al tiempo, y a la segunda derivada con el símbolo \ddot{q}_i).

2.2 EXPRESION DE LA ENERGIA CINETICA EN FUNCION DE LOS DESPLAZAMIENTOS

Considerando un sistema de N partículas de masas m_i y coordenadas cartesianas (x_i, y_i, z_i) , la energía cinética del sistema vendrá dada por la conocida expresión

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N [\dot{x}_i^2 + \dot{y}_i^2 + \dot{z}_i^2] m_i \quad (2.2)$$

En lo que sigue se utilizará el convenio de designar por x_i ($i=1,2,\dots,3N$) las coordenadas cartesianas de los N átomos, entendiendo que las tres primeras (x_1, x_2, x_3) corresponden al primer átomo, las tres siguientes al segundo, y así sucesivamente. Con esta convención, la expresión de la energía cinética del sistema se escribe así:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} m_i \dot{x}_i^2 \quad (2.3)$$

Si se emplean coordenadas cartesianas ponderadas del tipo

$$q_i = \sqrt{m_i} x_i \quad (2.4)$$

la expresión de la energía cinética resulta ser

$$2T = \sum \dot{q}_i^2 \quad (2.5)$$

Escribiendo en forma de vector columna las derivadas de las coordenadas respecto al tiempo, la energía cinética puede expresarse de forma matricial:

$$2T = \dot{\mathbf{q}}' \dot{\mathbf{q}} \quad (2.6)$$

siendo $\dot{\mathbf{q}}$ el vector columna de las \dot{q}_i , y $\dot{\mathbf{q}}'$ el correspondiente vector fila.

2.3 EXPRESION DE LA ENERGIA POTENCIAL EN FUNCION DE LOS DESPLAZAMIENTOS

En general, la energía potencial, V , de un sistema depende de las masas y coordenadas de las partículas del mismo. Tal como se

ha expuesto en el apartado 2.1, las vibraciones moleculares son estudiadas como 'pequeñas vibraciones', y la energía potencial puede expresarse por medio de un desarrollo en serie de Taylor, en función de las coordenadas generalizadas del sistema. Generalmente se desarrolla la función de la energía potencial alrededor de la posición de equilibrio definida por las coordenadas $(\mathbf{q}_i)_0$ ($i = 1, 2, 3, \dots, n$), resultando la conocida expresión:

$$V = V(\mathbf{q}_i)_0 + \sum_i (\partial V / \partial \mathbf{q}_i)_0 \Delta \mathbf{q}_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} (\partial^2 V / \partial \mathbf{q}_i \partial \mathbf{q}_j)_0 \Delta \mathbf{q}_i \Delta \mathbf{q}_j + \dots + \dots \quad (2.7)$$

Se puede ahora simplificar esta expresión introduciendo las siguientes consideraciones:

- a) $V(\mathbf{q}_i)_0 = 0$, por convenio, puesto que siempre es posible asignar el valor cero a la energía potencial en la configuración de equilibrio.
- b) Los términos $(\partial V / \partial \mathbf{q}_i)_0$ son nulos, pues en el equilibrio la energía potencial es mínima y, en consecuencia, la primera derivada respecto a los desplazamientos generalizados es cero, supuesto el caso en que todas las coordenadas son independientes.
- c) En primera aproximación pueden eliminarse los términos cúbicos y de orden superior, obteniendo entonces las soluciones armónicas del movimiento.
- d) Para simplificar la nomenclatura, se sustituye $\Delta \mathbf{q}_i$ por \mathbf{q}_i , $\Delta \mathbf{q}_j$ por \mathbf{q}_j , etc., teniendo en cuenta que tales variables ($\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j, \dots$) no representan a las coordenadas generalizadas absolutas, sino a las variaciones de las mismas respecto a la posición de equilibrio. (Esto equivale a considerar todas las coordenadas iguales a cero para la posición de equilibrio).

Con estas consideraciones, la expresión 2.7 queda de esta forma:

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j} (\partial^2 V / \partial \mathbf{q}_i \partial \mathbf{q}_j)_0 \mathbf{q}_i \mathbf{q}_j$$

o bien,

$$2V = \sum_{i,j} f_{ij} \mathbf{q}_i \mathbf{q}_j \quad (2.8)$$

siendo

$$f_{ij} = (\partial^2 V / \partial \mathbf{q}_i \partial \mathbf{q}_j)_0 \quad (2.9)$$

Los coeficientes f_{ij} pueden escribirse en forma de una matriz cuadrada $3N \times 3N$ y simétrica f , y las coordenadas generalizadas, q_i , en forma de un vector columna q . De esta manera, la expresión bilineal 2.8 se escribe, en forma matricial:

$$2V = q'fq \quad (2.10)$$

2.4 ECUACION SECULAR

Sustituyendo las ecuaciones 2.5 y 2.8 en la expresión 2.1, se obtiene un sistema de ecuaciones diferenciales de la forma:

$$\ddot{q}_i + \sum_j f_{ij} q_j = 0 \quad (i=1,2,3, \dots, 3N) \quad (2.11)$$

Las ecuaciones diferenciales del tipo 2.11 admiten soluciones de la forma:

$$q_i = I_j \text{sen}(\sqrt{\lambda}t + \varphi) \quad (i=1,2,3, \dots, 3N) \quad (2.12)$$

y sustituyendo 2.12 en 2.11, resulta

$$\sum_j (f_{ij} - \delta_{ij}\lambda) I_j \quad (i=1,2,3, \dots, 3N) \quad (2.13)$$

donde δ_{ij} es la llamada delta de Kronecker, que vale $\delta_{ij}=1$ si $i=j$, y $\delta_{ij}=0$ si $i \neq j$.

El sistema de $3N$ ecuaciones lineales homogéneas en I_j (ec. 2.13) tiene solución, aparte la trivial, $I_j = 0$ ($j = 1,2,\dots,3N$), si, y sólo si, el determinante del sistema es nulo

$$\begin{vmatrix} f_{11}-\lambda & f_{12} & \dots & f_{13N} \\ f_{21} & f_{22}-\lambda & \dots & f_{23N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ f_{3N1} & f_{3N2} & \dots & f_{3N3N}-\lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (2.14)$$

En forma matricial, la ecuación 2.14, denominada ecuación secular, se escribe

$$|f - \Lambda I| = 0 \quad (2.15)$$

donde I es la matriz unidad de orden $3N$, y Λ es la matriz diagonal cuyos elementos son λ .

2.5 GENERALIZACION DE LA ECUACION SECULAR

En el apartado 2.2 se ha justificado la expresión de la energía cinética como forma cuadrática de las velocidades. En general, puede demostrarse que la energía cinética de un sistema se puede escribir como forma bilineal de las velocidades generalizadas^{2.1}:

$$2T = \sum_{i,j} t_{ij} \dot{q}_i \dot{q}_j$$

o, en forma matricial:

$$2T = \dot{q}' t \dot{q} \quad (2.16)$$

por conveniencia se define

$$g = t^{-1} \quad (2.17)$$

adoptando entonces la ecuación 2.16 la forma

$$2T = \dot{q}' g^{-1} \dot{q} \quad (2.18)$$

La expresión 2.16, junto con la 2.8, sustituidas en 2.1, conducen al sistema de $3N$ ecuaciones diferenciales siguiente:

$$\sum_j (t_{ij} \ddot{q}_j + f_{ij} q_j) = 0 \quad (i=1,2,3, \dots, 3N) \quad (2.19)$$

El sistema de ecuaciones 2.19 admite soluciones de la forma

$$q_j = I_{jk} \text{sen}(\sqrt{\lambda_k} t + \varphi) \quad (2.20)$$

Sustituyendo 2.20 en 2.19, se obtiene el sistema de $3N$ ecuaciones lineales homogéneas en I_{jk} siguiente:

$$\sum_j (f_{ij} - \lambda_k t_{ij}) l_{jk} = 0 \quad (i=1,2,3, \dots, 3N)$$

y, en forma matricial,

$$\mathbf{gfl} = \Lambda \quad (2.21)$$

donde Λ es una matriz diagonal cuyos elementos son $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_{3N}$.

El sistema de ecuaciones **2.21** tiene soluciones, aparte la trivial, $l_j = 0$ ($j=1,2,3,\dots,3N$), si, y sólo si, el determinante del sistema es nulo; escrito en forma matricial:

$$|\mathbf{gf} - \Lambda \mathbf{I}| = 0 \quad (2.22)$$

siendo \mathbf{f} la matriz cuyos elementos son f_{ij} , llamados constantes de fuerza, y \mathbf{g} la matriz cuyos elementos son g_{ij} (elementos cinéticos). Es fácil ver que la ecuación **2.22** se reduce a la forma **2.15** en el caso particular en que $g_{ij} = \delta_{ij}$ (siendo δ_{ij} la delta de Kronecker). En estas condiciones, también la ecuación **2.16** se transforma en **2.5**.

λ_i está relacionada con la frecuencia del movimiento armónico y, en consecuencia, con el número de ondas del mismo, $\bar{\nu}_i$, mediante la expresión siguiente:

$$\lambda_i = 4\pi^2 c^2 \bar{\nu}_i^2 \quad (2.23)$$

donde c es la velocidad de la luz.

2.6 COORDENADAS NORMALES

Siempre es posible construir una matriz \mathbf{a} ortogonal, que efectúe la transformación siguiente:

$$\mathbf{Q} = \mathbf{a}\mathbf{q} \quad (2.24)$$

dando lugar a un nuevo sistema de coordenadas, \mathbf{Q} , llamadas **coordenadas normales**, tales que la matriz de la energía potencial aparezca en forma diagonal^{2.2}:

$$2V = \mathbf{Q}'\Lambda\mathbf{Q} \quad (2.25)$$

mientras que la energía cinética, por ser \mathbf{a} ortogonal, por definición, se expresa de forma cuadrática, según se deduce sustituyendo la ecuación 2.24 en 2.5:

$$2T = \sum \dot{\mathbf{Q}}_i^2$$

o, en forma matricial,

$$2T = \dot{\mathbf{Q}}'\dot{\mathbf{Q}} \quad (2.26)$$

Según 2.25 y 2.26, el determinante secular, 2.22, tomará la forma diagonalizada siguiente:

$$\begin{vmatrix} \lambda_1 - \lambda & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \lambda_2 - \lambda & \dots & 0 \\ \vdots & & & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \lambda_{3N} - \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (2.27)$$

cuyas soluciones son, obviamente, $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \dots, \lambda_{3N}$.

2.7 COORDENADAS DE SIMETRÍA

La diagonalización de la ecuación secular mediante la transformación ortogonal 2.24, que conduce a la obtención de las coordenadas normales, es un problema de difícil solución. Casi nunca se aborda la resolución de dicha ecuación secular directamente, mediante una transformación de este tipo. Otros tipos de coordenadas, denominadas de simetría, logran la transformación de la matriz de la ecuación secular a la forma de bloques, simplificándose de esta manera notablemente el cálculo de las soluciones.

Una coordenada de simetría es una combinación lineal de coordenadas generalizadas que se transforma como una de las representaciones irreducibles del grupo puntual de simetría al que pertenece la molécula.

La forma de construir coordenadas de simetría a partir de las coordenadas generalizadas es bien conocida^{2.3/2.4}, y se expresa mediante la ecuación

$$\mathbf{S} = \mathbf{u}\mathbf{q} \quad (2.28)$$

donde \mathbf{S} es el vector columna de las coordenadas de simetría, y \mathbf{u} es una matriz ortonormal.

A partir de esta relación y de las ecuaciones 2.10 y 2.18, se obtienen las expresiones de la energía potencial y de la energía cinética en el espacio de coordenadas de simetría:

$$2T = \dot{\mathbf{S}}' \mathbf{G} \dot{\mathbf{S}} \quad (2.29)$$

$$2V = \mathbf{S}' \mathbf{F} \mathbf{S} \quad (2.30)$$

pudiéndose obtener \mathbf{G} y \mathbf{F} mediante las relaciones siguientes:

$$\mathbf{G} = \mathbf{u} \mathbf{g} \mathbf{u}' \quad (2.31)$$

$$\mathbf{F} = \mathbf{u} \mathbf{f} \mathbf{u}' \quad (2.32)$$

Si \mathbf{F} es la matriz de la energía potencial, en función de las coordenadas de simetría, esta matriz está descompuesta en bloques (ocasionalmente será diagonal). Lo mismo ocurre con la matriz \mathbf{G} de la energía cinética; en consecuencia, la ecuación secular, análoga a 2.21, de la forma

$$\mathbf{GFL} = \mathbf{L}\mathbf{A} \quad (2.33)$$

también se presenta en forma de bloques, con lo que su resolución se reduce a la de tantas subecuaciones seculares como bloques tenga la primitiva matriz^{2.5}.

2.8 COORDENADAS INTERNAS

Las vibraciones moleculares se estudian, generalmente, en el espacio de las llamadas **coordenadas internas**, que representan variaciones de parámetros estructurales de la molécula, y que excluyen las coordenadas relativas a los movimientos de traslación y rotación de la misma. Los tres tipos de coordenadas internas que se emplean en este trabajo se definen de la siguiente manera^{2.6}:

- a) **Tensión de enlace (stretching)**: representa la variación de la longitud de un enlace. Para este tipo de coordenadas se emplea el símbolo r .
- b) **Deformación angular (bending)**: es un tipo de coordenada que describe la variación del ángulo formado por dos enlaces contiguos, y se representa por los símbolos α , β , γ ...
- c) **Torsión (twisting)**: coordenada que describe la variación del ángulo diedro definido por cuatro átomos no coplanares. La torsión ABCD corresponde a la variación del ángulo entre los planos ABC y BCD, y acostumbra a representarse por τ_{ABCD} .

Conviene anotar que las coordenadas internas, tal como se han definido, no siempre dan lugar a un conjunto de coordenadas independientes.

Al establecer un conjunto de coordenadas internas de vibración para una molécula, éstas pueden presentar entre ellas una o más relaciones de dependencia o **redundancias**, debidas a razones puramente geométricas.

Tal es, por ejemplo, el caso de una agrupación tetraédrica, en la que no es posible que los seis ángulos tetraédricos varíen simultáneamente de forma independiente, sino que la suma algebraica de las variaciones de todos ellos debe ser igual a cero (en primera aproximación):

$$R(\alpha) = \sum_{i=1}^6 \Delta a_i = 0 \quad (2.34)$$

Al efectuar la transformación de coordenadas internas a coordenadas de simetría aparecerán, también, coordenadas de simetría no

independientes, y que se expresarán, generalmente, por medio de una combinación lineal de las coordenadas internas afectadas, idénticamente nula:

$$S_i = \sum_j U_{ij} R_j = 0 \quad (2.35)$$

donde R_j son las coordenadas internas no independientes.

Esta es, en el caso mencionado de una agrupación tetraédrica, la relación de dependencia entre las 6 coordenadas de deformación angular y que conduce a la construcción de una coordenada de simetría idénticamente nula, de la forma:

$$S_R = N(a_{12} + a_{13} + a_{23} + a_{14} + a_{24} + a_{34}) = 0 \quad (2.36)$$

siendo N una constante de normalización.

La existencia de redundancias da lugar a ciertas dificultades en el cálculo de constantes de fuerza, que serán tratadas en la sección correspondiente (3.1).

2.9 ECUACION SECULAR EN COORDENADAS INTERNAS

Entre las coordenadas internas de una molécula y las coordenadas cartesianas de los N núcleos, puede establecerse, en primera aproximación y para desplazamientos pequeños, una relación lineal:

$$R = Bx \quad (2.37)$$

siendo R el vector columna de las coordenadas internas, x el vector columna de las coordenadas cartesianas, y B una matriz rectangular.

Expresando 2.4 en forma matricial, se tiene

$$q = m^{1/2} x \quad (2.38)$$

siendo q y x los vectores columna de las coordenadas cartesianas

ponderadas, y coordenadas cartesianas, respectivamente, y $m^{1/2}$ la matriz diagonal cuyos elementos son $\sqrt{m_i}$.

De 2.37 y 2.38 se deduce que

$$\mathbf{R} = \mathbf{B}m^{-1/2}\mathbf{q} \quad (2.39)$$

Es posible, ahora, deducir la siguiente expresión para la energía cinética, en función de las coordenadas internas:

$$2T = \dot{\mathbf{R}}' \mathbf{G}^{-1} \dot{\mathbf{R}} \quad (2.40)$$

siendo \mathbf{G} la matriz de Wilson^{2.7}:

$$\mathbf{G} = \mathbf{B}m^{-1}\mathbf{B}' \quad (2.41)$$

Por otra parte, en función de las coordenadas internas, la energía potencial se expresa de la forma

$$2V = \mathbf{R}'\mathbf{F}\mathbf{R} \quad (2.42)$$

La matriz \mathbf{G} depende únicamente de las masas atómicas y de la matriz \mathbf{B} , que a su vez depende de la geometría de la molécula. El cálculo de los elementos de la matriz \mathbf{B} a partir de ángulos y distancias de enlace, se encuentra detalladamente descrito por Wilson^{2.8} y Califano^{2.9}.

De esta manera, la ecuación secular, 2.21, queda de la forma

$$\mathbf{G}\mathbf{F}\mathbf{L} = \mathbf{L}\mathbf{\Lambda} \quad (2.43)$$

cuyas soluciones vienen dadas por

$$|\mathbf{G}\mathbf{F} - \mathbf{\Lambda}\mathbf{I}| = 0 \quad (2.44)$$

Puesto que existe una matriz ortonormal \mathbf{U} que permite efectuar la transformación de coordenadas internas a coordenadas de simetría

$$\mathbf{S} = \mathbf{U}\mathbf{R} \quad (2.45)$$

existe una transformación de similitud entre las matrices \mathbf{G} y \mathbf{G} , así como entre \mathbf{F} y \mathbf{F} :

$$\mathbf{G} = \mathbf{U}\mathbf{G}\mathbf{U}' \quad (2.46)$$

$$\mathbf{F} = \mathbf{U}\mathbf{F}\mathbf{U}' \quad (2.47)$$

Estas relaciones resultan obvias si se comparan las ecuaciones 2.40 y 2.41 con 2.29 y 2.30, respectivamente.

Como quiera que las matrices \mathbf{GF} y \mathbf{GF} son también equivalentes (en efecto, $\mathbf{GF}=\mathbf{UGFU}^{-1}$), los valores propios (elementos de Λ) son idénticos en ambos casos (ecuaciones 2.33 y 2.43), mientras que las matrices de vectores propios, \mathbf{L} y \mathbf{L} , deben cumplir la siguiente relación^{2.10}:

$$\mathbf{L} = \mathbf{UL} \quad (2.48)$$

2.10 COORDENADAS NORMALES Y TRATAMIENTO MECANICO-CUANTICO DE LAS VIBRACIONES MOLECULARES

El estudio mecánico-cuántico de las vibraciones moleculares no será abordado, en su desarrollo teórico, en este trabajo, si bien sobre él se apoya la interpretación de espectros vibracionales (asignaciones, reglas de selección...). Una buena exposición del tema se encuentra en algunos textos^{2.11/2.12/2.13}.

Interesa destacar, no obstante, la utilidad del tratamiento mecánico-clásico de las vibraciones moleculares, ya que las coordenadas normales permiten expresar la función de estado vibracional de una molécula poliatómica como producto de funciones monodimensionales en cada una de las $3N-6$ coordenadas normales:

$$\Psi_{\text{vib}} = \psi_1(\mathbf{Q}_1) \psi_2(\mathbf{Q}_2) \dots \psi_{3N-6}(\mathbf{Q}_{3N-6}) \quad (2.49)$$

y, en consecuencia, la energía vibracional de la molécula vendrá dada por la suma de las energías correspondientes a cada función monodimensional:

$$E_{\text{vib}} = \sum_{i=1}^{3N-6} \left(v_i + \frac{1}{2} \right) h\nu_i \quad (2.50)$$

donde v_i es un número cuántico vibracional ($v_i=0,1,2, \dots$).

2.11 BIBLIOGRAFIA

- 2.1- SYMON, K.R.; **Mechanics**, Addison-Wesley, Tokyo (1963), capítulo 9.
- 2.2- WILKINSON, J.H.; **The Algebraic Eigenvalue Problem**, Clarendon Press, Oxford (1965), pág. 26.
- 2.3- WILSON, E.B.; DECIUS, J.C.; CROSS, P.C.; **Molecular Vibrations**, McGraw-Hill, New York (1955), pág. 117 y referencias allí anotadas.
- 2.4- TAN, K.H.; TAYLOR, M.J.; **Can. J. Spectrosc.**, **22**, 142-145 (1977) y referencias allí anotadas.
- 2.5- WILSON, E.B., et al.; ref. 2.3, pág. 347.
- 2.6- GANS, P.; **Vibrating Molecules**, Chapman and Hall, Londres (1971), pág. 92 y siguientes.
- 2.7- WILSON, E.B.; **J. Chem. Phys.**, **7**, 1047-52 (1939).
- 2.8- WILSON, E.B., et al.; ref. 2.3, pág. 54 y siguientes.
- 2.9- CALIFANO, S.; **Vibrational States**, J. Wiley and Sons, New York (1976), pág. 83.
- 2.10- WILKINSON, J.H.; ref. 2.2, pág. 7.
- 2.11- WILSON, E.B., et al.; ref. 2.3, pág. 34 y siguientes.
- 2.12- WOODWARD, L.A.; **Introduction to the Theory of Molecular Vibrations and Vibrational Spectroscopy**, Clarendon Press, Oxford (1972), pág. 241 y siguientes.
- 2.13- CALIFANO, S.; ref. 2.9, pág. 32 y siguientes.

capítulo 3

FUNCIONES POTENCIALES

3.1 REDUNDANCIAS

En la sección 2.3 se mostró cómo en la teoría mecánica de las pequeñas vibraciones, la energía potencial de la molécula podía expresarse en forma de un desarrollo en serie de **Taylor**, en función de los desplazamientos generalizados del sistema alrededor de la posición de equilibrio (ecuación 2.7). Los términos lineales de dicha expresión son nulos (ver sección 2.3.b) si, y sólo si, todas las coordenadas generalizadas son linealmente independientes; en caso contrario, el tratamiento matemático se complica y, en general, el problema se resuelve mediante el método de los multiplicadores indeterminados de **Lagrange**.

En el espacio de coordenadas internas, el campo potencial se expresa mediante la ecuación

$$V = V_0 + \sum_{i=1}^n (\partial V / \partial R_i)_0 R_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} (\partial^2 V / \partial R_i \partial R_j)_0 R_i R_j + \dots \quad (3.1)$$

y la condición de dependencia entre las coordenadas R_i es $R(R_i) = 0$.

Según el método de **Lagrange**^{3.1}, los máximos o mínimos condicionados de la función $V(R_i)$ pueden hallarse mediante el sistema de ecuaciones siguiente:

$$d(V + \kappa R) = 0 \quad (3.2)$$

$$R(R_i) = 0 \quad (3.3)$$

donde κ es el multiplicador indeterminado de **Lagrange**.

La expresión 3.2 se desarrolla de la siguiente forma:

$$dV + \kappa dR = 0$$

$$\sum (\partial V / \partial R_i)_0 dR_i + \kappa \sum (\partial R / \partial R_i)_0 dR_i = 0$$

es decir,

$$\sum (\partial V / \partial R_i)_0 = - \sum \kappa (\partial R / \partial R_i)_0 \quad (3.4)$$

De las expresiones 3.3 y 3.4 se deduce que

$$dR = 0 = \Sigma (\partial R / \partial R_i)_o dR_i + \frac{1}{2} \Sigma (\partial^2 R / \partial R_i \partial R_j)_o dR_i dR_j + \dots \quad (3.5)$$

y, en forma aproximada,

$$\Sigma \kappa (\partial R / \partial R_i)_o dR_i = -\frac{1}{2} \Sigma \kappa (\partial^2 R / \partial R_i \partial R_j)_o dR_i dR_j \quad (3.6)$$

Sustituyendo 3.6 en 3.4 se obtiene

$$\Sigma (\partial V / \partial R_i)_o dR_i = \frac{1}{2} \Sigma \kappa (\partial^2 R / \partial R_i \partial R_j)_o dR_i dR_j \quad (3.7)$$

con lo que la expresión del potencial, ecuación 3.1, sigue siendo una forma cuadrática de las coordenadas R_i , aun cuando estas no sean independientes:

$$2V = \Sigma [(\partial^2 V / \partial R_i \partial R_j)_o + \kappa (\partial^2 R / \partial R_i \partial R_j)_o] R_i R_j \quad (3.8)$$

Las constantes de fuerza F_{ij} se ven afectadas por los términos $\kappa (\partial^2 R / \partial R_i \partial R_j)_o$, excepto aquellas correspondientes a coordenadas independientes, ya que en este caso $\partial^2 R / \partial R_i \partial R_j = 0$. Si la condición de redundancia entre las coordenadas R_i es lineal en todas ellas, la expresión del potencial no se modifica por la presencia de coordenadas redundantes.

3.2 TIPOS DE FUNCION POTENCIAL

La expresión de la energía potencial de un sistema molecular en función de las coordenadas generalizadas del mismo, se conoce con el nombre de **función potencial** o **campo de fuerza**. Se han empleado hasta la fecha y por distintos autores, diversos tipos de funciones potenciales, según las características del sistema en estudio.

A continuación se comentarán las características más sobresalientes de las funciones potenciales empleadas en este trabajo.

3.2.1 Campo Potencial Cuadrático General

El campo potencial cuadrático general (QOFF) se define en función de las coordenadas de simetría de la molécula, en la forma **2.30**.

Las ventajas de esta función potencial radican en que de esta forma, tanto la matriz F como la matriz G están descompuestas en bloques, y si existe una única coordenada de una especie de simetría determinada, ésta coincide con la coordenada normal correspondiente. En caso contrario, existe una mezcla de coordenadas de simetría, y cada coordenada normal es una combinación lineal de aquellas. La asignación de frecuencias experimentales se ve facilitada, en este caso, por la experiencia química y el concepto de frecuencia de grupo.

Por contra, en este campo de fuerzas, la transferencia de constantes de fuerza a moléculas similares es frecuentemente imposible, pues para que fuera posible las coordenadas de simetría de ambos sistemas moleculares deberían coincidir, lo cual no es el caso general.

3.2.2 Campo Potencial General de Valencia

El campo potencial general de valencia (GVFF) se define en función de las coordenadas internas de la molécula, de la forma expresada en la ecuación **2.42**.

Si no se tienen en consideración las interacciones entre coordenadas diferentes se tiene entonces el campo de fuerzas de valencia (VFF); en este caso la matriz F es diagonal, y el número de constantes de fuerza siempre es igual o menor que el número de frecuencias experimentalmente observadas. La introducción de constantes de interacción, según los casos, complica el tratamiento, aunque hace que la descripción del sistema mejore en precisión.

En este campo potencial las constantes de fuerza se refieren a un par de coordenadas internas específicas y, en general, la transferencia de estas constantes de fuerza de una molécula a otra análoga es suficientemente buena, por lo menos en primera aproximación. Un trabajo clásico que utiliza este campo potencial con unas constantes

de fuerza comunes a varias moléculas es el estudio de las n-parafinas realizado por Schachtsneider y Snyder^{3.2/3.3}.

En el caso en que existan redundancias, es decir, que las coordenadas internas no sean linealmente independientes, aparecen términos lineales no nulos en la expresión de la función potencial, y debe recurrirse al tratamiento descrito en la sección 3.1.

3.2.3 Campo de Fuerzas de Urey-Bradley

La función potencial de Urey-Bradley (UBFF) se escribe de la siguiente forma:

$$\begin{aligned}
 V = & \sum_{i=1}^n [K_i' r_i \Delta r_i + \frac{1}{2} K_i (\Delta r_i)^2] \\
 & + \sum_{i < j} [H_{ij}' r_{ij}^2 \Delta a_{ij} + \frac{1}{2} H_{ij} (r_{ij} \Delta a_{ij})^2] \\
 & + \sum_{i < j} [F_{ij}' q_{ij} \Delta q_{ij} + \frac{1}{2} F_{ij} (\Delta q_{ij})^2]
 \end{aligned} \tag{3.9}$$

donde Δr_i representa una variación en la longitud de enlace r_i , Δa_{ij} la variación del ángulo que forman los enlaces r_i y r_j , Δq_{ij} la variación de la distancia entre átomos no enlazados (ver Fig. 3.1), y $r_{ij} = \sqrt{r_i r_j}$. La inclusión de términos lineales es necesaria si las coordenadas utilizadas no son linealmente independientes (sección 3.1), lo que en este tipo de coordenadas se da siempre, pues q_{ij} puede expresarse en función de r_i , r_j y a_{ij} .

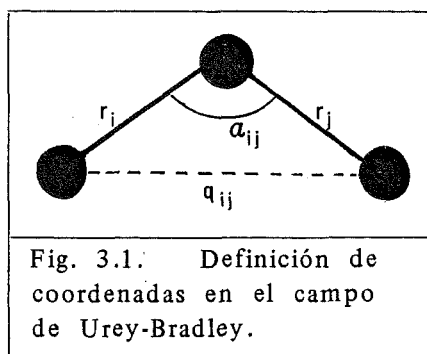


Fig. 3.1. Definición de coordenadas en el campo de Urey-Bradley.

Puesto que q_{ij} se puede expresar de la forma:

$$q_{ij}^2 = r_i^2 + r_j^2 - 2r_i r_j \cos a_{ij} \tag{3.10}$$

resulta

$$\begin{aligned}
 \Delta q_{ij} = & (\partial q_{ij} / \partial r_i) \Delta r_i + (\partial q_{ij} / \partial r_j) \Delta r_j + (\partial q_{ij} / \partial a_{ij}) \Delta a_{ij} \\
 & + \frac{1}{2} (\partial^2 q_{ij} / \partial r_i^2) \Delta r_i^2 + \dots
 \end{aligned} \tag{3.11}$$

y operando con **3.10** y **3.11** se obtiene la expresión

$$\begin{aligned} \Delta q_{ij} = & s_{ij}\Delta r_i + s_{ji}\Delta r_j + \sqrt{t_{ij}t_{ji}} r_{ij}\Delta a_{ij} \\ & + [t_{ij}^2(\Delta r_i)^2 + t_{ji}^2(\Delta r_j)^2 - s_{ij}s_{ji}r_{ij}^2(\Delta a_{ij})^2 \\ & - 2t_{ij}t_{ji}\Delta r_i\Delta r_j + 2t_{ij}s_{ji}r_j\Delta r_i\Delta a_{ij} \\ & + 2t_{ji}s_{ij}r_i\Delta r_j\Delta a_{ij}] / 2q_{ij} \end{aligned} \quad (3.12)$$

siendo

$$\begin{aligned} s_{ij} &= (r_i - r_j \cos a_{ij}) / q_{ij} \\ s_{ji} &= (r_j - r_i \cos a_{ij}) / q_{ij} \\ t_{ij} &= r_j \sin a_{ij} / q_{ij} \\ t_{ji} &= r_i \sin a_{ij} / q_{ij} \end{aligned} \quad (3.13)$$

Analogamente se deduce la expresión para $(\Delta q_{ij})^2$.

Sustituyendo estas ecuaciones en **3.9** se obtiene la siguiente expresión de la energía potencial:

$$\begin{aligned} 2V = & 2\sum_i [K_i r_i + \sum_{j \neq i} F'_{ij} s_{ij} q_{ij}] \Delta r_i \\ & + 2\sum_{i < j} [H_{ij} r_{ij} + F_{ij} q_{ij} \sqrt{t_{ij}t_{ji}}] r_{ij} \Delta a_{ij} \\ & + \sum_i [K_i + \sum_{j \neq i} (t_{ij}^2 F'_{ij} + s_{ij}^2 F_{ij})] (\Delta r_i)^2 \\ & + \sum_{i < j} [H_{ij} - s_{ij}s_{ji}F'_{ij} + t_{ij}t_{ji}F_{ij}] (r_{ij}\Delta a_{ij})^2 \\ & + 2\sum_{i < j} [-t_{ij}t_{ji}F'_{ij} + s_{ij}s_{ji}F_{ij}] \Delta r_i \Delta r_j \\ & + 2\sum_{i \neq j} [t_{ij}s_{ij}F'_{ij} + t_{ij}s_{ji}F_{ij}] \sqrt{r_j/r_i} \Delta r_i (r_{ij}\Delta a_{ij}) \end{aligned} \quad (3.14)$$

Las características más importantes del campo de fuerzas de Urey-Bradley son:

- a) En general se requieren menos constantes de fuerza que en cualquiera otra función potencial.

- b) Al estar definido sobre coordenadas internas proporciona constantes de fuerza que pueden ser transferidas a moléculas similares, generalmente con buenos resultados.
- c) Las constantes de fuerza de Urey-Bradley pueden expresarse como combinaciones lineales de las constantes de fuerza de los campos GQFF ó GVFF. La obtención de las constantes GQFF y GVFF a partir del campo de Urey-Bradley, en cambio, sólo puede realizarse imponiendo relaciones lineales entre aquellas, que están implícitas en la definición del campo de Urey-Bradley.

3.2.4 Otras Definiciones del Potencial

Existen otras funciones de la función potencial que tienen una aplicación menos general, y que se han utilizado en algunos casos^{3.6/3.7/3.8}.

3.3 EFECTO DE LAS REDUNDANCIAS SOBRE LAS MATRICES \mathbf{G} Y \mathbf{GF}

Se puede demostrar^{3.9} que si las coordenadas internas no son linealmente independientes, las filas y columnas de la matriz \mathbf{G} tampoco lo son; es decir, la matriz \mathbf{G} es singular (su determinante es nulo).

Si las coordenadas de simetría se construyen de tal manera que por cada condición de redundancia aparezca una coordenada de simetría idénticamente nula ($\mathbf{S}_r = 0$), en el bloque de simetría al que pertenece la condición de redundancia, las correspondientes fila y columna de la matriz \mathbf{G} serán nulas y, por tanto, la matriz \mathbf{GF} presentará una fila igual a cero, lo que dará lugar a un valor propio nulo ($\lambda_r = 0$).

Por ejemplo,

$$\mathbf{G} = \begin{bmatrix} \mathbf{G}_{11} & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{GF} &= \begin{bmatrix} G_{11} & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} F_{11} & F_{12} \\ F_{12} & F_{22} \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} G_{11}F_{11} & G_{11}F_{12} \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \end{aligned}$$

Al resolver la ecuación secular (2.44), se tiene

$$\begin{vmatrix} G_{11}F_{11} - \lambda & G_{11}F_{12} \\ 0 & 0 - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

de donde

$$-\lambda(G_{11}F_{11} - \lambda) = 0 \quad (3.15)$$

ecuación que tiene dos soluciones:

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= G_{11}F_{11} \\ \lambda_2 &= 0 \end{aligned} \quad (3.16)$$

Asignada una frecuencia observada experimentalmente en el espectro IR o Raman a λ_1 , es posible calcular la constante F_{11} . Sin embargo es imposible el cálculo de las constantes F_{12} y F_{22} .

Generalizando, puede decirse que las constantes de fuerza relativas a coordenadas de simetría redundantes, no pueden ser calculadas.

Este hecho no presenta ninguna dificultad adicional para determinar la función potencial y las coordenadas normales, pues los términos correspondientes a tales coordenadas en la expresión del potencial son nulos y, por otro lado, las coordenadas normales no dependen más que de las coordenadas de simetría linealmente independientes.

3.4 BIBLIOGRAFIA

- 3.1- APOSTOL, T.M.; *Calculus*, Reverté, Barcelona (1967), vol. II, pág. 259.
- 3.2- SCHACHTSNEIDER, J.H.; SNYDER, R.G.; *Spectrochim. Acta*, **19**, 117-68 (1963).
- 3.3- SCHACHTSNEIDER, J.H.; SNYDER, R.G.; *Spectrochim. Acta*, **21**, 169 (1965).
- 3.4- UREY, H.C.; BRADLEY, C.A.; *Phys. Rev.*, **38**, 1969 (1931).
- 3.5- SHIMANOUCI, T.; *J. Chem. Phys.*, **17**, 245-48 (1949).
- 3.6- SHIMANOUCI, T.; *Physical Chemistry, an Advanced Treatise* (J. Eyring, D. Henderson, W. Jost, eds), Academic Press, New York (1970), vol IV, capítulo 6 ('The Molecular Force Field').
- 3.7- DUNCAN, J.L.; *Mol. Spectrosc.*, **3**, 104-162 (1975).
- 3.8- WILSON, E.B.; DECIUS, J.C.; CROSS, P.C.; *Molecular Vibrations*, Mc Graw-Hill, New York (1955), pág. 169 y siguientes.
- 3.9- WILSON, E.B., et al., ref. 3.8, pág. 142.

capítulo 4

**CALCULO DE LAS CONSTANTES
DE FUERZA**

Conocidas las frecuencias de absorción de una molécula en el infrarrojo, o bien las frecuencias de las rayas Raman, o ambas, y realizando una asignación correcta de las mismas a los modos normales de vibración, puede intentarse el cálculo de las constantes de fuerza de la molécula a partir de la ecuación secular 2.44. Este problema se conoce como resolución de la ecuación secular inversa y será comentado en el presente capítulo.

Además de los trabajos citados a lo largo de este capítulo, son útiles algunos de los recientes reviews publicados sobre el cálculo de constantes de fuerza^{4.1-4.5}.

4.1 MULTIPLICIDAD DE SOLUCIONES DE LA ECUACION SECULAR INVERSA

El desarrollo de la ecuación secular 2.44 conduce a una ecuación de grado n en λ , o bien a n ecuaciones de grados 1, 2, 3, ... , n en los elementos de \mathbf{GF} ^{4.6}. Siempre que el número de constantes de fuerza (elementos de la matriz \mathbf{F}) desconocidas sea igual o menor que n , el problema admite un número finito de soluciones. Según el teorema de Bézout, el número de soluciones de este sistema es igual al producto de los grados de las ecuaciones, es decir, $n!$ ^{4.7}.

Mediante una transformación de similitud es posible factorizar en bloques de simetría la matriz \mathbf{GF} y aun diagonalizarla (ver sección 2.6); de esta forma, conocidas las n frecuencias experimentales, λ_i , es posible calcular los n elementos de la matriz \mathbf{GF} diagonalizada. Puesto que estos elementos son combinaciones lineales de las constantes de fuerza originales, es posible calcular n de estas constantes. La solución del problema, es decir, el conjunto de elementos de la matriz \mathbf{GF} diagonalizada, depende de la asignación de frecuencias experimentales. Se encontrarán, pues, $n!$ soluciones posibles, correspondientes a las $n!$ permutaciones de las λ_i , en correspondencia con las $n!$ soluciones que prevé el teorema de Bézout para estos sistemas.

Para calcular todos estos conjuntos de constantes de fuerza independientes, pueden utilizarse varios métodos:

- a) Resolución de la ecuación secular inversa un gran número de veces, variando los valores iniciales de las constantes de fuerza para cada cálculo de forma aleatoria, entre unos límites razonables, de forma que al realizar el ajuste por mínimos cuadrados se puedan ir obteniendo, sucesivamente, los diferentes mínimos de la función de error en la hipersuperficie de las constantes de fuerza. Este procedimiento se realiza de forma sistemática mediante el método de Monte Carlo^{4.8}.
- b) Empleo del método de representación paramétrica propuesto por Torok y Pulay^{4.9}, en el que la matriz F se construye a partir de una matriz de parámetros; de tal forma que, variando éstos, se obtienen diversas matrices F que cumplen con la ecuación secular.

Si bien varios autores^{4.10/4.11/4.12} han propuesto métodos de cálculo que aparentemente permiten obtener la matriz F completa, a partir de las frecuencias de vibración de una molécula, Averbukh y col.^{4.13} han estudiado minuciosamente tales trabajos y llegado a la conclusión de que no son rigurosos, pues en cualquier caso en que se conozcan menos parámetros experimentales que constantes de fuerza deseen calcularse, las soluciones de la ecuación secular inversa son infinitas y por tanto carece de sentido elegir una solución como más significativa que otra cualquiera.

Es evidente que las posibles permutaciones de los valores propios no son otra cosa que las posibles asignaciones de las frecuencias fundamentales. Establecida una asignación, las constantes de fuerza de una molécula están unívocamente definidas, siempre que el número de frecuencias experimentales sea mayor o igual que el número de constantes de fuerza que pretenden determinarse.

En el caso de que la asignación de las frecuencias fundamentales no esté completamente establecida, la única posibilidad de aproximación al campo potencial elegido para la molécula consistirá en calcular todos los conjuntos de constantes de fuerza correspondientes a todas las asignaciones posibles^{4.8/4.9} y eliminar los que resulten físicamente inaceptables^{4.15}.

Los criterios que permiten realizar una correcta asignación son los siguientes:

- a) Actividad de las vibraciones fundamentales en el infrarrojo y en el Raman.
- b) Polarizabilidad de las rayas Raman e intensidad relativa de las mismas.
- c) Espectros de monocristales realizados con luz polarizada.
- d) Comportamiento de las bandas frente a las variaciones de simetría de la molécula, ya sea por sustitución isotópica^{4.16} o por unión química con otra agrupación molecular, como ocurre en la formación de un compuesto de coordinación.
- e) Aplicación del concepto de frecuencias de grupo, que supone que una determinada agrupación atómica presenta sus bandas de vibración a frecuencias muy parecidas siempre, independientemente de la estructura del resto de la molécula en que esté inserta.
- f) Transferencia del campo potencial de alguna molécula análoga, para obtener unas frecuencias calculadas aproximadas y realizar así una asignación mediante correlación con las frecuencias de la molécula modelo.

4.2 PLANTEAMIENTO DE LA ECUACION SECULAR INVERSA

A partir de la ecuación secular, 2.43, se podría obtener la matriz \mathbf{GF} en función de Λ , que está relacionada directamente con las frecuencias experimentales a través de la ecuación 2.23. En efecto, multiplicando la ecuación 2.43 por \mathbf{L}' por la derecha, se tiene

$$\mathbf{G F L L}' = \mathbf{L \Lambda L}' \quad (4.1)$$

y, si la matriz \mathbf{L} fuese ortogonal, resultaría

$$GF = L \Lambda L' \quad (4.2)$$

Pero, si bien F y G son matrices simétricas, la matriz producto, GF , no tiene por qué serlo y, en consecuencia, la matriz de sus vectores propios, L , no será necesariamente ortogonal.

Por tanto, la solución de la ecuación secular inversa puede abordarse solamente por tanteo, intentando encontrar una matriz F que cumpla de forma lo más aproximada posible la ecuación secular 2.44

En este apartado se estudia la construcción de las matrices G y F con unos valores supuestamente aproximados de las constantes de fuerza; mientras que en el apartado siguiente se tratará del método empleado para obtener un conjunto de constantes de fuerza lo más exacto posible.

4.2.1 Construcción de las Matrices G y F

Conocida la geometría de la molécula, la matriz G puede obtenerse de forma sencilla, tal como se ha explicado previamente (sección 2.9).

Puesto que en la matriz F las constantes de fuerza relativas a coordenadas internas equivalentes por simetría son idénticas, el número de constantes de fuerza diferentes será, en general, menor que el número de elementos de F en la diagonal principal y el triángulo superior.

Si se escriben en forma de vector columna los elementos de la mitad superior de la matriz F , siguiendo el orden convencional $F_{11}, F_{12}, F_{22}, F_{13}, F_{23}, \dots$, ésta puede expresarse en función del vector columna φ , formado por las constantes de fuerza diferentes y no nulas, y de la matriz rectangular Z introducida por Overend y Scherer^{4.17}:

$$F = Z \varphi \quad (4.3)$$

es decir,
$$F_{ij} = \sum_q Z_{ij}^q \varphi_q \quad (4.4)$$

La matriz Z se deduce fácilmente a partir de la definición de la función potencial y de las relaciones de equivalencia entre las coordenadas internas.

En el campo de fuerzas de Urey-Bradley, por ejemplo, a partir de la definición del potencial (ecuación 3.14) y de la expresión 4.4, se puede deducir que los elementos de la matriz Z , para este tipo de función potencial, son de la forma expresada en la tabla 4.1.

$\begin{matrix} k,l \\ q \end{matrix}$	$\Delta r_i, \Delta r_i$	$\Delta r_i, \Delta r_j$	$\Delta a_{ij}, \Delta a_{ij}$	$\Delta r_i, \Delta a_{ij}$
K_i	1.0	0.0	0.0	0.0
H_{ij}	0.0	0.0	$r_i r_j$	0.0
F_{ij}	s_{ij}^2	$s_{ij} s_{ji}$	$t_{ij} t_{ji} r_i r_j$	$s_{ij} \sqrt{t_{ij} t_{ji} r_i r_j}$
F'_{ij}	t_{ij}^2	$t_{ij} t_{ji}$	$s_{ij} s_{ji} r_i r_j$	$t_{ij} s_{ji} r_j$

TABLA 4.1. Elementos de la matriz Z (Z_{kl}^q) para el campo de fuerzas de Urey-Bradley. Nomenclatura como en la sección 3.2.3.

4.2.2 Introducción de la Simetría Molecular

El siguiente paso consiste en la construcción de las coordenadas de simetría, en función de las coordenadas internas, correspondientes a las especies de simetría a las que pertenecen los modos normales de vibración de la molécula (ver sección 2.7).

Una vez construídas las coordenadas de simetría, se dispone de la matriz U (ecuación 2.45) que permite transformar las matrices G y F en las matrices G y F , respectivamente, mediante las transformaciones 2.46 y 2.47. Estas últimas matrices están descompuestas en bloques que pueden tratarse por separado.

También la matriz F podrá expresarse en función del vector φ de constantes de fuerza. Desarrollando la ecuación 2.47 se tiene la expresión

$$F_{ij} = \sum_{k=1}^n U_{jk} \sum_{l=1}^n U_{il} F_{kl} \quad (4.5)$$

y, aplicando la expresión 4.4, resulta

$$F_{ij} = \sum_q \varphi_q \sum_{k,l} Z_{kl}^q U_{il} U_{jk} \quad (4.6)$$

La relación entre F y φ se puede expresar, pues, simbólicamente mediante la siguiente ecuación:

$$F = Z \varphi \quad (4.7)$$

donde

$$Z_{ij}^q = \sum_{k,l} Z_{kl}^q U_{il} U_{jk} \quad (4.8)$$

Shimanouchi, en sus programas para Análisis Vibracional de Moléculas Poliatómicas^{4.18} emplea esta transformación, si bien no presenta la expresión analítica de la misma. Esta transformación, por otra parte, es aplicable a cualquier tipo de campo potencial representado por un vector de constantes de fuerza, φ , y una relación lineal definida entre éste y la matriz F .

4.3 RESOLUCION DE LA ECUACION SECULAR INVERSA

Tal como se ha apuntado en el apartado anterior, la ecuación secular inversa no tiene, generalmente, solución analítica; por lo que debe recurrirse a un método numérico iterativo, de acuerdo con el siguiente esquema:

- a) Se asignan unos valores iniciales, supuestamente aproximados, a las constantes de fuerza φ_i .
- b) Mediante la matriz Z se construye la matriz F .
- c) Se calculan los valores y vectores propios de la matriz GF .
- d) Se comparan las frecuencias calculadas con las experimentales y se calculan las correcciones que deben hacerse a las constantes de fuerza φ_i .

- e) Se repiten los pasos **b**, **c** y **d** hasta que la concordancia entre las frecuencias experimentales y las calculadas sea suficientemente buena.

4.3.1 Resolución de la Ecuación Secular de GF

La resolución de una ecuación secular es un problema de análisis numérico que ha sido ampliamente estudiado. En este trabajo se han empleado basicamente los textos de Wilkinson^{4,6} y Kuo^{4,19}.

El cálculo de los valores y vectores propios de una matriz simétrica es mucho más sencillo que el correspondiente a una matriz no simétrica, por lo que es más conveniente transformar la matriz **GF** en una matriz simétrica. Tal matriz, que en lo sucesivo se denominará F_c , puede obtenerse mediante una transformación de similitud del tipo

$$F_c = X^{-1} G F X \quad (4.9)$$

Si L_c es la matriz de vectores propios de F_c , y Λ_c la matriz diagonal de valores propios correspondientes, se tiene

$$F_c L_c = L_c \Lambda_c \quad (4.10)$$

Análogamente, para la matriz **GF**,

$$(GF) L = L \Lambda \quad (4.11)$$

Aplicando la transformación de similitud **4.9** a la ecuación secular **4.10** se obtiene

$$X (GF) X^{-1} L_c = L_c \Lambda_c \quad (4.12)$$

$$y \quad (GF) (X^{-1} L_c) = (X^{-1} L_c) \Lambda_c \quad (4.13)$$

$$de \text{ donde se deduce que } \Lambda = \Lambda_c \quad (4.14)$$

$$y \quad L = X^{-1} L_c \quad (4.15)$$

es decir, los valores propios de F_c y GF son idénticos y las matrices de vectores propios están relacionadas por la expresión 4.15.

La matriz F_c , relacionada con GF mediante la ecuación 4.9, se obtiene de la siguiente manera: Mediante la diagonalización de G ,

$$G L_G = L_G \Lambda_G \quad (4.16)$$

se obtienen los valores propios Λ_G y vectores propios L_G . A partir de la ecuación 4.16 se tiene

$$\Lambda_G^{-1/2} L_G' G L_G \Lambda_G^{-1/2} = I. \quad (4.17)$$

Si se define $X = L_G \Lambda_G^{1/2}$

$$\text{resulta} \quad F_c = (\Lambda_G^{-1/2} L_G') GF (L_G \Lambda_G^{-1/2}) \quad (4.18)$$

Multiplicando el lado derecho de la ecuación 4.18 por la unidad $(L_G \Lambda_G^{-1/2} \Lambda_G^{1/2} L_G')$, resulta

$$F_c = \Lambda_G^{-1/2} L_G' G (L_G \Lambda_G^{-1/2} \Lambda_G^{1/2} L_G') F L_G \Lambda_G^{1/2} \quad (4.19)$$

y, teniendo en cuenta la ecuación 4.17, F_c queda de la forma

$$F_c = \Lambda_G^{1/2} L_G' F L_G \Lambda_G^{1/2} \quad (4.20)$$

Si se define ahora una nueva matriz L_G^0 ,

$$L_G^0 = X = L_G \Lambda_G^{1/2} \quad (4.21)$$

$$\text{resulta} \quad F_c = (L_G^0)' F L_G^0 \quad (4.22)$$

y la ecuación 4.15 queda de la siguiente forma:

$$L = L_G^0 L_c \quad (4.23)$$

Nótese que la expresión 4.20 no es una transformación de similitud. No obstante, ya que $\Lambda_G^{1/2}$ es diagonal, F_c es simétrica y fácilmente diagonalizable (mediante el conocido método de Jacobi, por ejemplo).

En resumen, los pasos a seguir en la resolución de la ecuación secular de la matriz GF son los siguientes:

- a) Diagonalización de la matriz G , obteniéndose sus valores y vectores propios (matrices Λ_G y L_G).
- b) Construcción de la matriz L_G^0 (ecuación 4.21).
- c) Construcción de la matriz F_c (ecuación 4.22).
- d) Diagonalización de F_c , obteniéndose directamente los valores propios y, de ellos, los números de onda calculados mediante la conocida relación 2.23. Si las constantes de fuerza se expresan en $\text{mdyn}/\text{Å}$, las masas en u.m.a., las distancias de enlace en Å , y el número de ondas en cm^{-1} , la ecuación 2.23 queda de la forma

$$\bar{\nu} = 1302,83 \sqrt{\lambda} \quad (4.24)$$

- e) A continuación pueden obtenerse los vectores propios (matriz L), por medio de la ecuación 4.23.

4.3.2 Corrección de las Constantes de Fuerza

La diferencia entre uno de los valores propios calculados en un determinado ciclo del proceso iterativo y el correspondiente valor propio experimental puede expresarse de la siguiente forma:

$$\Delta\lambda_i = \Delta\varphi_1 \frac{\partial \lambda_i}{\partial \varphi_1} + \Delta\varphi_2 \frac{\partial \lambda_i}{\partial \varphi_2} + \dots + \Delta\varphi_n \frac{\partial \lambda_i}{\partial \varphi_n} \quad (4.25)$$

donde n es el número de constantes de fuerza independientes en φ . En forma matricial puede escribirse

$$J \Delta\varphi = \Delta\lambda \quad (4.26)$$

siendo $\Delta\lambda$ un vector columna cuyos elementos son

$$(\Delta\lambda)_i = \lambda_i^{\text{obs}} - \lambda_i^{\text{calc}} \quad (4.27)$$

$\Delta\varphi$ es el vector columna de correcciones a las constantes de fuerza,

$$\varphi_i^{(k)} = \varphi_i^{(k-1)} + (\Delta\varphi)_i \quad (4.28)$$

en el k-ésimo ciclo de iteración y J es la matriz Jacobiana de las funciones

$$\lambda_i = f(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \dots, \varphi_n) \quad (i = 1, 2, \dots, 3N-6)$$

cuyos elementos son

$$J_{ij} = \frac{\partial \lambda_i}{\partial \varphi_j} \quad (4.29)$$

La matriz Jacobiana puede obtenerse de forma sencilla mediante el siguiente procedimiento^{4.20}: A partir de la ecuación 4.22 se tiene

$$L'FL = \Lambda \quad (4.30)$$

Para cada valor propio, λ_i , resulta una expresión del tipo

$$l_i' F l_i = \lambda_i \quad (4.31)$$

siendo l_i el vector columna formado por la i-ésima columna de la matriz L, y l_i' el vector fila formado por la i-ésima fila de L' .

Mediante la hipótesis de que una pequeña variación en los elementos de F producirá una pequeña variación en λ_i pero no alterará apreciablemente los vectores propios, se puede escribir

$$l_i' (F + \Delta F) l_i = (\lambda_i + \Delta\lambda_i) \quad (4.32)$$

$$\text{de donde resulta } l_i' \Delta F l_i = \Delta\lambda_i \quad (4.33)$$

o, lo que es lo mismo,

$$\sum_k \sum_j l_{ji} \Delta F_{jk} l_{ki} = \Delta\lambda_i \quad (4.34)$$

Por tanto, los elementos de la matriz Jacobiana son

$$\frac{\partial \lambda_i}{\partial F_{jk}} = 2 l_{ji} l_{ki} \quad (j \neq k) \quad (4.35)$$

$$\frac{\partial \lambda_i}{\partial F_{jj}} = l_{ji}^2 \quad (4.36)$$

De esta forma los elementos J_{ij} se obtienen a partir de los elementos de la matriz L .

La resolución del sistema de ecuaciones simultáneas, 4.26, depende de cada caso particular. Si el número de elementos de ΔF es igual al número de elementos de $\Delta\lambda$, la solución es inmediata:

$$\Delta F = J^{-1} \Delta\lambda \quad (4.37)$$

Si, en cambio, el número de elementos de ΔF es mayor que el de los elementos de $\Delta\lambda$, no existe una única solución del sistema. En este caso el problema debe abordarse mediante las siguientes aproximaciones:

- a) Utilización de otros datos experimentales (espectros vibracionales de moléculas isotópicamente sustituidas, constantes de acoplamiento de Coriolis, constantes de distorsión centrífuga, o amplitudes cuadráticas medias).
- b) Reducción del número de elementos de F mediante criterios adecuados (considerar algunas constantes de fuerza nulas, o establecer relaciones lineales entre ellas, como en el campo de fuerzas de Urey-Bradley).

Si existen menos incógnitas (elementos de ΔF desconocidos) que valores propios (frecuencias experimentales), J es una matriz rectangular y, por consiguiente, la ecuación 4.37 carece de sentido. En este caso se recurre, generalmente, a la optimización del sistema mediante el método de mínimos cuadrados, minimizando la función

$$S = \Delta\lambda W \Delta\lambda \quad (4.38)$$

donde W es una matriz diagonal que asigna un peso estadístico a cada parámetro experimental. Los valores extremos de la función S vienen dados por la ecuación

$$(J' W J) \Delta F = J' W \Delta\lambda \quad (4.39)$$

de donde

$$\Delta F = (J' W J)^{-1} J' W \Delta\lambda \quad (4.40)$$

Conviene anotar que en los casos en los que por casualidad la matriz $J' W J$ resulte ser cuasi-singular, no podrá aplicarse la ecuación 4.40. Para tratar estos casos se han desarrollado otros

métodos de optimización^{4.21} que no se estudiarán aquí.

Puesto que en general no se trabaja con la matriz F , sino con la matriz Z y el vector φ , resulta más práctico obtener la expresión de $\Delta\varphi$ que la de ΔF . La ecuación 4.26 puede escribirse también de esta forma:

$$J Z \Delta\varphi = \Delta\lambda \quad (4.41)$$

y la optimización por mínimos cuadrados de este nuevo sistema de ecuaciones lineales simultáneas, en el que las incógnitas son los elementos de $\Delta\varphi$, viene dada por la expresión

$$(J Z)' W (J Z) \Delta\varphi = (J Z)' W \Delta\lambda \quad (4.42)$$

Esta ecuación es análoga a la 4.39, de modo que $\Delta\varphi$ se obtendrá de la misma manera que en 4.40, sustituyendo la matriz J por la matriz $J Z$:

$$\Delta\varphi = [(J Z)' W (J Z)]^{-1} (J Z)' W \Delta\lambda \quad (4.43)$$

Teniendo en cuenta las propiedades generales de las matrices, de la ecuación 4.43 se deduce que en el caso de que la matriz $(J Z)' W (J Z)$ sea singular la ecuación 4.43 no podrá aplicarse, tal como se ha explicado anteriormente.

4.4 DISTRIBUCION DE LA ENERGIA POTENCIAL

La energía potencial correspondiente a la n -ésima vibración normal viene dada por $\lambda_n Q_n^2$ (ver ecuación 2.25). Para un desplazamiento unidad ($Q_n=1$) la energía potencial será igual a λ_n que, según la ecuación 4.31, puede expresarse así:

$$\lambda_n = \sum_i \sum_j L_{in} L_{jn} F_{ij} \quad (4.44)$$

Despreciando los términos que dependen de constantes de fuerza no diagonales ($i \neq j$), se tiene que

$$\lambda_h \cong \sum_i l_{ih}^2 F_{ii} \quad (4.45)$$

Las ecuaciones obtenidas para los diferentes valores propios se pueden expresar mediante una matriz P , cuyos elementos son

$$P_{ij} = L_{ji}^2 F_{jj} \quad (4.46)$$

Cada elemento P_{ij} representa la contribución de la coordenada interna R_j a la energía potencial de la coordenada normal Q_i . Esta matriz (P) de distribución de la energía potencial (abreviadamente, PED) es la que va a permitir asignar las frecuencias experimentales de cada especie de simetría a las diferentes coordenadas de simetría de dicha especie y permitirá decir con certeza si una determinada frecuencia corresponde a una tensión de enlace (stretching), o a una deformación de enlace (bending), o a otro tipo de coordenada interna; o si, por el contrario, las coordenadas de simetría empleadas no coinciden con las coordenadas normales y no son útiles para describir las vibraciones de la molécula que se estudia.

4.5 BIBLIOGRAFIA

- 4.1- SHIMANOUCI, T.; *Physical Chemistry, an Advanced Treatise* (J. Eyring, D. Henderson, W. Jost, eds.), Academic Press, New York (1970), vol. IV, capítulo 6 ('The Molecular Force Field').
- 4.2- SHIMANOUCI, T.; NAKAGAWA, I.; *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **23**, 217-38 (1972).
- 4.3- LEVIN, I.W.; PEARCE, R.A.R.; *Vib. Spectra Struct.*, **4**, 101-86 (1975).
- 4.4- DUNCAN, J.L.; *Mol. Spectrosc.*, **3**, 104-62 (1975).
- 4.5- GANS, P.; *Adv. Infrared Raman Spectrosc.*, **3**, 87-126 (1977).
- 4.6- WILKINSON, J.H.; *The Algebraic Eigenvalue Problem*, Clarendon Press, Oxford (1965), pág. 2.
- 4.7- RUTH, J.M.; PHILIPPE, R.J.; *J. Chem. Phys.*, **41**, 1492-96 (1964).
- 4.8- SPIRKO, V.; MORAVEK, J.; *J. Mol. Spectrosc.*, **33**, 368-74 (1970).
- 4.9- TOROK, F.; PULAY, P.; *J. Mol. Struct.*, **3**, 1-9 (1969)
" " " " " " ", 283-92 (1969).
- 4.10- SAWODNY, W.; FADINI, A.; BALLEIN, K.; *Spectrochim. Acta*, **21**, 995 (1965).
- 4.11- BECHER, H.J.; MATTES, R.; *Spectrochim. Acta*, **23A**, 2449-51 (1967).
- 4.12- HERRANZ, J.; CASTAÑO, G.; *Spectrochim. Acta*, **22**, 1965 (1966).
- 4.13- AVERBUKH, B.S.; MAYANTS, L.S.; SHALTUPER, G.B.; *J. Mol. Spectrosc.*, **30**, 310-16 (1969).
- 4.14- TOMAN, S.; PLIVA, J.; *J. Mol. Spectrosc.*, **21**, 362-71 (1966).

- 4.15- JONES, L.H.; **Inorganic Vibrational Spectroscopy**, M. Dekker, New York (1971), págs. 12-14.
- 4.16- TABACIK, V.; LEFROU, G.; JACQUIER, R.; **9th. European Congress on Molecular Spectroscopy**, Madrid (1967).
- 4.17- OVEREND, J.; SCHERER, J.R.; *J. Chem. Phys.*, **32**, 1289-1303 (1960).
- 4.18- SHIMANOUCI, T.; **Computer Programs for Normal Coordinate Treatment of Polyatomic Molecules**, Universidad de Tokyo, Tokyo (1968).
- 4.19- KUO, S.S.; **Computer Applications of Numerical Methods**, Addison-Wesley, Massachusetts (1972).
- 4.20- MILLS, I.M.; *J. Mol. Spectrosc.*, **5**, 334 (1960).
- 4.21- Ver, por ejemplo: Ref. 4.4, pág. 121; Ref. 4.5, pág. 105.

capítulo 5**ANALISIS DE COORDENADAS
NORMALES DEL ION
SULFATO**

5.1 ESPECTROS VIBRACIONALES DEL ION SULFATO

El ión sulfato es una molécula tetraédrica (grupo puntual T_d) pentaatómica, con 9 ($3N-6$) modos normales de vibración que se clasifican en las especies de simetría siguientes: $A_1 + E + 2T_2$.

Aplicando las reglas de selección correspondientes se deduce que las vibraciones T_2 son activas frente a la absorción en el infrarrojo, mientras que las A_1 , E y T_2 son activas frente a la dispersión Raman.

Los espectros vibracionales (infrarrojo y Raman) de diversos sulfatos han sido publicados por numerosos autores con ligerísimas variaciones atribuibles al error experimental, a los diferentes cationes que acompañan al ión sulfato, a la fase en que se han obtenido los espectros (sólida o en solución acuosa), etc. Aunque la lista no es exhaustiva^{5.1-5.15}, se han encontrado publicaciones que presentan los espectros vibracionales del ión sulfato desde 1916 hasta la fecha, si bien la banda que aparece aproximadamente a 1100cm^{-1} ya se había utilizado a efectos de identificación con anterioridad.

Dada la diferente actividad de las bandas en los espectros infrarrojo y Raman, la diferente degeneración de las mismas y su consiguiente diferenciación frente a la pérdida de simetría, la asignación de las bandas del ión sulfato está perfectamente establecida a partir de la información contenida en los espectros infrarrojo y Raman.

Así, por ejemplo, en 1938, **Bhagavantam**^{5.6} confirma la asignación establecida al estudiar el desdoblamiento de las bandas de sulfatos normales (yeso y anhidrita). Más recientemente, **Meserole et al.**^{5.14} así como **Uchida et al.**^{5.15} han confirmado la asignación de frecuencias previamente establecida, mediante los espectros Raman polarizados de monocristales de sulfato de potasio y de sulfato de amonio, respectivamente. Conviene destacar, de entre los trabajos citados, el de **Pinchas y Shamir**^{5.13}, quienes presentan por primera vez los espectros vibracionales del ión sulfato marcado con oxígeno-18, tanto en estado sólido como en solución acuosa. En la tabla 5.1 se recogen los valores experimentales de las frecuencias observadas por varios autores, así como la asignación de los mismos a los modos normales de vibración correspondientes.

especie isotópica	$[\text{S}^{16}\text{O}_4]^{2-}$		$[\text{S}^{18}\text{O}_4]^{2-}$
	ref. 5.16	ref. 5.13	ref. 5.13
asignación			
$\nu_1(A_1)$	983	982	924
$\nu_2(E)$	450	451	427
$\nu_3(T_2)$	1105	1114	1086
$\nu_4(T_2)$	611	618	585

TABLA 5.1 Espectros vibracionales de dos especies isotópicas del ión sulfato (todos los valores en cm^{-1}).

5.2 GEOMETRIA Y DEFINICION DE COORDENADAS

Siendo el ión sulfato una agrupación tetraédrica, se ha utilizado para los cálculos el ángulo de enlace tetraédrico ($109,471221$ grados). Este valor, con seis cifras decimales, es mucho más preciso que el error experimental de los métodos de determinación de estructuras, pero se utiliza así para obtener coherencia interna en los cálculos. Como distancia interatómica S-O se ha tomado el valor medio encontrado para los sulfatos alcalinos en estado cristalino, de 1.48 \AA ^{5.17-5.20}.

La nomenclatura empleada para denominar los átomos y las coordenadas internas es la representada en la figura 5.1. Los 10 elementos del vector de coordenadas internas, \mathbf{R} , son las variaciones de las distancias de enlace, Δr_i , que se llamarán r_i de aquí en adelante en aras de la simplicidad, y las variaciones de los ángulos de enlace, Δa_{ij} , llamadas a_{ij} en lo sucesivo por la misma razón, siendo a_{ij} la coordenada correspondiente al ángulo comprendido entre los enlaces i y j .

En la tabla 5.2 se indican las coordenadas cartesianas de los átomos según la geometría definida. Tales coordenadas han sido calculadas por medio del programa INERT^{5.21}.

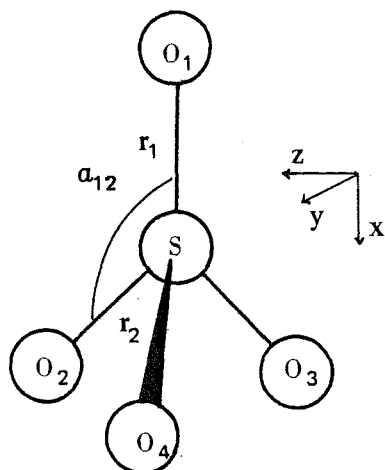


FIGURA 5.1
Definición de coordenadas
del ión sulfato.

átomo	X	Y	Z
S	0.000000	0.000000	0.000000
O ₁	-1.480000	0.000000	0.000000
O ₂	0.493333	-0.697679	1.208415
O ₃	0.493333	-0.697679	-1.208415
O ₄	0.493333	1.395357	0.000000

TABLA 5.2 Coordenadas atómicas del ión sulfato.

Las coordenadas de simetría que se han utilizado en este trabajo, coincidentes con las dadas por Ferraro y Ziomek^{5.22}, son las siguientes:

$$S_1(A_1) = \frac{1}{2} (r_1 + r_2 + r_3 + r_4)$$

$$S_2(A_1) = \frac{1}{\sqrt{6}} (a_{12} + a_{13} + a_{14} + a_{23} + a_{24} + a_{34}) = 0$$

$$S_3(E) = (2a_{12} - a_{13} - a_{23} + 2a_{34} - a_{14} - a_{24})/\sqrt{12}$$

$$\begin{aligned}
S_4(E) &= (a_{23} - a_{13} + a_{14} - a_{24})/2 \\
S_5(T_2) &= (r_1 + r_2 + r_3 - 3r_4)/\sqrt{12} \\
S_6(T_2) &= (r_1 + r_2 - 2r_3)/\sqrt{6} \\
S_7(T_2) &= (r_2 - r_1)/\sqrt{2} \\
S_8(T_2) &= (a_{12} + a_{13} + a_{23} - a_{14} - a_{24} - a_{34})/\sqrt{6} \\
S_9(T_2) &= (2a_{12} - a_{13} - a_{23} - 2a_{34} + a_{14} + a_{24})/\sqrt{12} \\
S_{10}(T_2) &= (a_{23} - a_{13} - a_{14} + a_{24})/2
\end{aligned} \tag{5.1}$$

5.3 DEFINICION DEL CAMPO POTENCIAL

5.3.1 Campo General de Fuerzas de Valencia (GVFF)

El campo general de fuerzas de valencia puede definirse, para una agrupación XY_4 tetraédrica, mediante la siguiente expresión:

$$\begin{aligned}
2V &= \sum_i F_r r_i^2 + d^2 \sum_i \sum_{j>i} F_a a_{ij}^2 + \sum_i \sum_{j>i} F_{rr} r_i r_j \\
&+ 2d^2 \sum_i \sum_{\substack{j \neq i \\ k > i \\ k \neq j}} F_{aa} a_{ij} a_{jk} \\
&+ 2d^2 F'_{aa} (a_{12} a_{34} + a_{13} a_{24} + a_{14} a_{23}) \\
&+ 2d \sum_i \sum_{j \neq i} F_{ra} r_i a_{ij} + 2d \sum_i \sum_{j \neq i} \sum_{k > j} F'_{ra} r_i a_{jk}
\end{aligned} \tag{5.2}$$

donde d es la distancia de enlace en el equilibrio ($d=1,48 \text{ \AA}$) y se introduce como constante dimensional.

5.3.2 Campo de Fuerzas de Urey-Bradley (UBFF)

El campo de fuerzas de Urey-Bradley para tales moléculas se define tal como se indicó en la sección 3.2.3 (ecuación 3.14). La ecuación 3.14, en el caso de una molécula tetraédrica, en la que $r_i = r_j$ (para cualquier valor de i y j) y $a_{ij} = a_{kl}$ (para cualquier valor de i, j, k y l), queda de la forma

$$\begin{aligned}
 2V = & [K + 3F_s^2 + 3F't^2] \sum_i r_i^2 \\
 & + [H + Ft^2 - F's^2] \sum_{i < j} d^2 a_{ij}^2 \\
 & + 2[F_s^2 - F't^2] \sum_{i > j} r_i r_j \\
 & + 2[Fst + F'st] d \sum_{i \neq j} r_i a_{ij} \\
 & + 2[K'd + 3F'qs] \sum_i r_i \\
 & + 2[H'd + F'qt] d \sum_{i > j} a_{ij}
 \end{aligned} \tag{5.3}$$

La condición de redundancia entre los seis ángulos de enlace, a_{ij} , puede expresarse en forma de una serie de potencias que, hasta los términos cuadráticos, es de la forma

$$R = \sum_{i < j} a_{ij} + \frac{3\sqrt{2}}{8} \sum_{i < j} a_{ij}^2 + \frac{\sqrt{2}}{2} \sum_{i \neq j \neq k} a_{ij} a_{ik} \tag{5.4}$$

y, según se demostró en la sección 3.1 (ecuación 3.8), el potencial puede escribirse ahora en la forma^{5.23}:

$$\begin{aligned}
 2V = & [K + 3F_s^2 + 3F't^2] \sum_i r_i^2 \\
 & + [H + Ft^2 - F's^2 + 3\kappa/\sqrt{8} d^2] \sum_{i < j} d^2 a_{ij} \\
 & + 2[F_s^2 - F't^2] \sum_{i \neq j} r_i r_j + 2[Fst + F'st] d \sum_{i \neq j} r_i a_{ij} \\
 & + \frac{\kappa}{\sqrt{2} d^2} d^2 \sum a_{ij} a_{ik}
 \end{aligned} \tag{5.5}$$

Por otra parte existen las relaciones lineales siguientes entre las constantes de fuerza del campo de Urey-Bradley:

$$dK' + 3F'sq = 0 \quad (5.6)$$

$$d^2H' + dqtf' + \kappa = 0 \quad (5.7)$$

5.3.3 Campo de Fuerzas Cuadrático General (GQFF)

Finalmente, en coordenadas de simetría el campo de fuerzas se representa por:

$$\begin{aligned} 2V = & E_{11}(A_1) S_1^2 + d^2 F_{11}(E) (S_3^2 + S_4^2) \\ & + F_{11}(T_2) (S_5^2 + S_6^2 + S_7^2) \\ & + d^2 F_{22}(T_2) (S_8^2 + S_9^2 + S_{10}^2) \\ & + 2dF_{12}(T_2) \sum_{i=5}^7 \sum_{j=8}^{10} S_i S_j \end{aligned} \quad (5.8)$$

La utilización de las coordenadas de simetría definidas da lugar, mediante las transformaciones ortogonales 2.46 y 2.47, a las matrices **F** y **G** factorizadas en bloques de la siguiente estructura:

-matriz **G**- un bloque A_1 , de dimensión 2×2 , con una fila y una columna nulas; dos bloques **E**, de dimensiones 1×1 , y tres bloques T_2 de dimensiones 2×2 .

-matriz **F**- un bloque A_1 de dimensión 2×2 , dos bloques **E** de dimensiones 1×1 , y tres bloques T_2 de dimensiones 2×2 .

En la matriz **F** existen en total 7 elementos no nulos independientes (los dos bloques **E** son idénticos, pues al corresponder a vibraciones degeneradas deben poseer los mismos valores y vectores propios; otro tanto sucede con los tres bloques T_2).

Puesto que en la matriz **G** la segunda fila y la segunda columna del bloque A_1 son nulas, la matriz **GF** correspondiente a dicho bloque será de dimensión 2×2 , con una fila nula, y dará lugar a un solo valor propio diferente de cero (ver sección 3.3).

Así, pues, las constantes $F_{12}(A_1)$ y $F_{22}(A_1)$ permanecerán forzosamente indeterminadas y, aun en el caso de que se disponga de suficiente información experimental, sólo podrán calcularse un máximo de 5 constantes de fuerza diferentes.

5.4 RELACIONES ENTRE LOS DIFERENTES CAMPOS DE FUERZAS UTILIZADOS

Para saber qué constantes de fuerza de valencia pueden determinarse a partir de las 5 constantes de fuerza calculadas del GQFF, es necesario obtener detalladamente las relaciones entre ambas a partir de la ecuación 2.47. Tales relaciones se han obtenido mediante el programa SIMBORT2 (ver capítulo 9).

$$\left. \begin{aligned}
 F_r &= [F_{11}(A_1) + 3F_{11}(T_2)]/4 \\
 F_{rr} &= [F_{11}(A_1) - F_{11}(T_2)]/4 \\
 F_{aa} &= F_{22}(A_1)/6 + F_{11}(E)/3 + F_{22}(T_2)/2 \\
 F'_{aa} &= [F_{22}(A_1) - F_{11}(E)]/6 \\
 F'_{aa} &= F_{11}(E)/3 + F_{22}(A_1)/6 - F_{22}(T_2)/2 \\
 F_{ra} &= \sqrt{6} F_{12}(A_1)/12 + \sqrt{2} F_{12}(T_2)/4 \\
 F'_{ra} &= \sqrt{6} F_{12}(A_1)/12 - \sqrt{2} F_{12}(T_2)/4
 \end{aligned} \right\} (5.9)$$

A continuación se expone la relación inversa, que también es útil para la interpretación de los resultados y que ha sido obtenida igualmente por medio del programa SIMBORT2.

$$\begin{aligned}
 F_{11}(A_1) &= F_r + 3F_{rr} \\
 F_{12}(A_1) &= \sqrt{6}(F_{ra} + F'_{ra}) \\
 F_{22}(A_1) &= F_a + F'_{aa} + 4F_{aa} \\
 F_{11}(E) &= F_a + F'_{aa} - 2F_{aa} \\
 F_{11}(T_2) &= F_r - F_{rr} \\
 F_{12}(T_2) &= \sqrt{2}(F_{ra} - F'_{ra}) \\
 F_{22}(T_2) &= F_a - F'_{aa}
 \end{aligned}
 \tag{5.10}$$

Estas expresiones coinciden con las presentadas en la bibliografía^{5.22/5.24}.

Como puede verse a partir de las expresiones 5.9, sólo las constantes F_r y F_{rr} pueden calcularse a partir de la matriz F . El resto de las constantes de fuerza de valencia dependen de $F_{12}(A_1)$ o de $F_{22}(A_1)$, o de ambas, y son matemáticamente indeterminables.

Tal como se ha comentado previamente (sección 3.2), para poder transferir las constantes de fuerza a moléculas análogas debe conocerse el campo de fuerzas de valencia (GVFF) o bien el campo de fuerzas de Urey-Bradley (UBFF). Por ese motivo, en este trabajo se estudian comparativamente ambos tratamientos. Para conocer el campo GVFF debe formularse alguna hipótesis sobre los valores de las constantes $F_{12}(A_1)$ y $F_{22}(A_1)$; en este trabajo se adopta el siguiente convenio:

$$F_{12}(A_1) = F_{22}(A_1) = 0 \tag{5.11}$$

En el caso del campo UBFF, las matrices F y F pueden obtenerse mediante las expresiones 4.4 y 4.7, resultando las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned}
 F_r &= K + 2F + F' \\
 F_a &= F/3 - 2F'/3 + H + 3\sqrt{2}\kappa/4d^2 \\
 F_{rr} &= 2F/3 - F'/3 \\
 F_{aa} &= \sqrt{2}\kappa/2d^2 \\
 F'_{aa} &= 0 \\
 F_{ra} &= \sqrt{2}(F + F')/3 \\
 F'_{ra} &= 0
 \end{aligned}
 \tag{5.12}$$

$$\begin{aligned}
 F_{11}(A_1) &= K + 4F \\
 F_{12}(A_1) &= 2\sqrt{3}(F + F')/3 \\
 F_{22}(A_1) &= F/3 - 2F'/3 + H + 11\sqrt{2}\kappa/4d^2 \\
 F_{11}(E) &= F/3 - 2F'/3 + H - \sqrt{2}\kappa/4d^2 \\
 F_{11}(T_2) &= 4(F + F')/3 + K \\
 F_{12}(T_2) &= 2(F + F')/3 \\
 F_{22}(T_2) &= F/3 - 2F'/3 + H + 3\sqrt{2}\kappa/4d^2
 \end{aligned}
 \tag{5.13}$$

Conviene resaltar que, como resultado de las hipótesis de Urey-Bradley, las constantes $F_{12}(A_1)$ y $F_{22}(A_1)$ pueden expresarse en función de las cinco restantes constantes de fuerza determinables, sin más aproximación que la de asumir un potencial armónico en el espacio de coordenadas de simetría:

$$\begin{aligned}
 F_{12}(A_1) &= \sqrt{3} F_{12}(T_2) \\
 F_{22}(A_1) &= 3 F_{22}(T_2) - 2 F_{11}(E)
 \end{aligned}
 \tag{5.14}$$

Por su parte, la constante lineal de bending (H') puede obtenerse como combinación lineal de F' y κ , introduciendo la condi-

ción de redundancia (ecuación 5.4) en la ecuación 3.7:

$$H' = -2\sqrt{2}F'/3 - \kappa/d^2 \quad (5.15)$$

En sus trabajos, Shimanouchi adopta la hipótesis de que H' es despreciable ($H' \cong 0$), con lo cual se establece la siguiente relación:

$$\kappa/d^2 = -qF'/td \quad (5.16)$$

Por otra parte, si la repulsión entre dos átomos no enlazados se representa por una expresión potencial del tipo de Lennard-Jones^{5.25}

$$V = a[(q_e/q)^{12} - 2(q_e/q)^6] \quad (5.17)$$

donde q_e es la distancia q entre átomos no enlazados en la posición de mínima energía, y a una constante, se deduce que

$$F' = -F[1 - (q/q_e)^6] / 13[1 - (7/13)(q/q_e)^6] \quad (5.18)$$

Mediante una expresión del potencial de repulsión más sencilla^{5.25-5.27}, del tipo

$$V(q) = a/q^n \quad (5.19)$$

siendo a una constante y n un entero entre 6 y 12, se obtiene la relación

$$F' = -F/(n+1) \quad (5.20)$$

En cualquier caso, se ve que F' es de signo contrario a F y menor en valor absoluto.

Shimanouchi, en sus trabajos, ha adoptado esta última expresión^{5.25/5.28} con $n=9$, con lo que se reduce aun más el número de constantes de fuerza necesarias para definir el potencial de Urey-Bradley.

La expresión del campo potencial de Urey-Bradley que resulta al considerar las hipótesis 5.16 y 5.20 puede deducirse fácilmente y se encuentra reseñada en la referencia^{5.28}.

La matriz $Z(\text{UBFF})$ para el ión sulfato aparece en la tabla 5.3, siendo la numeración adoptada para las constantes de fuerza la siguiente:

$$\varphi_1 = K, \quad \varphi_2 = F, \quad \varphi_3 = F', \quad \varphi_4 = H, \quad \varphi_5 = \kappa.$$

Especie	i	j	k	Z_{ij}^k (a)	Z_{ij}^k (b)	Z_{ij}^k (c)
A_1	1	1	1	1,000000	1,000000	1,000000
	1	1	2	4,000000	4,000000	4,000000
E	1	1	2	0,730133	0,730133	0,730133
	1	1	3	-1,460267	-1,460267	-1,460267
	1	1	4	2,190400	1,460268	2,190400
	1	1	5	0,774422	-	-
T_2	1	1	1	1,000000	1,000000	1,000000
	1	1	2	1,333333	1,333333	1,333333
	1	1	3	0,666667	0,666667	0,666667
	1	2	2	0,986667	0,986667	0,986667
	1	2	3	0,986667	0,986667	0,986667
	2	2	2	0,730133	0,730133	0,730133
	2	2	3	-1,460267	-1,460267	-1,460267
	2	2	4	2,190400	4,380800	2,190400
	2	2	5	-2,323270	-	-
(a) Condición de redundancia de segundo orden (ec. 5.4), UBFF completo.						
(b) Condición de redundancia de segundo orden, H' nula por hipótesis (ec. 5.16).						
(c) Condición de redundancia lineal ($K=0$).						
Nótese que en los valores de Z_{ij}^k se incluye el factor dimensional (d para las constantes de interacción stretching-bending, y d^2 para las de interacción bending-bending).						
Para la convención de índices, ver sección 4.2.1						
TABLA 5.3 Elementos de la matriz Z del ión sulfato, campo de fuerzas de Urey-Bradley.						

5.5 MATRICES B , G y G

En la tabla 5.4 se muestra la matriz B del ión sulfato para la geometría previamente adoptada, mientras que las matrices G y G se presentan en las tablas 5.5 y 5.6 para la especie isotópica

totalmente simétrica con oxígeno-16, y en las tablas 5.7 y 5.8 las de la especie totalmente sustituida con oxígeno-18. Todas estas matrices han sido calculadas con el programa BGLZ^{5,28}.

Una vez obtenidas las matrices G , se diagonalizaron y se calcularon las matrices L_G^0 (ecuación 4.21) mediante el programa BGLZ.

i	j	B_{ij}	i	j	B_{ij}	i	j	B_{ij}
1	1	1,000000	1	4	-1,000000	2	1	-0,333333
2	2	0,471405	2	3	-0,816496	2	7	0,333333
2	8	-0,471405	2	9	0,816496	3	1	-0,333333
3	2	-0,471405	3	3	0,816496	3	10	0,333333
3	11	-0,471405	3	12	-0,816496	4	1	-0,333333
4	2	-0,942809	4	13	0,333333	4	14	0,942809
5	1	-0,637034	5	2	-0,450451	5	3	0,780203
5	5	0,337838	5	6	-0,585153	5	7	0,637034
5	8	0,112613	5	9	-0,195051	6	1	-0,637034
6	2	-0,450451	6	3	-0,780203	6	5	0,337838
6	6	0,585153	6	10	0,637034	6	11	0,112613
7	1	-0,637034	7	2	0,900902	6	12	0,195051
7	5	-0,675676	7	13	0,637034	7	14	-0,225226
8	1	0,637033	8	2	-0,900901	8	7	-0,318516
8	8	0,450451	8	9	0,390102	8	10	-0,318516
8	11	0,450451	8	12	-0,390102	9	1	0,637034
9	2	0,450451	9	7	-0,318517	9	8	-0,563063
9	3	0,780204	9	9	-0,195051	9	13	-0,318517
9	14	0,112613	9	15	-0,585153	10	1	0,637034
10	2	0,450451	10	3	-0,780204	10	10	-0,318517
10	11	-0,563063	10	12	0,195051	10	13	-0,318517
10	14	0,112613	10	15	0,585153			

TABLA 5.4 Elementos no nulos de la matriz B del ión sulfato.

i	j	G_{ij}	i	j	G_{ij}	i	j	G_{ij}
1	1	0,093690	1	2	-0,010396	1	3	-0,010396
1	4	-0,010396	1	5	-0,019868	1	6	-0,019868
1	7	-0,019868	1	8	0,019868	1	9	0,019868
1	10	0,019868	2	2	0,093690	2	3	-0,010396
2	4	-0,010396	2	5	-0,019868	2	6	0,019868
2	7	0,019868	2	8	-0,019868	2	9	-0,019868
2	10	0,019868	3	3	0,093690	3	4	-0,010396
3	5	0,019868	3	6	-0,019868	3	7	0,019868
3	8	-0,019868	3	9	0,019868	3	10	-0,019868
4	4	0,093690	4	5	0,019868	4	6	0,019868
4	6	0,019868	4	7	-0,019868	4	8	0,019868
4	9	-0,019868	4	10	-0,019868	5	5	0,095038
5	6	-0,014267	5	7	-0,014267	5	8	-0,014267
5	9	-0,014267	5	10	-0,037969	6	6	0,095038
6	7	-0,014267	6	8	-0,014267	6	9	-0,037969
6	10	-0,014267	7	7	0,095038	7	8	-0,037969
7	9	-0,014267	7	10	-0,014267	8	8	0,095038
8	9	-0,014267	8	10	-0,014267	9	9	0,095038
9	10	-0,014267	10	10	0,095038			

TABLA 5.5 Elementos no nulos de la matriz G del ión sulfato. (oxígeno-16).

$G_{11}(A_1): 0,062502$	$G_{11}(T_2): 0,104223$
$G_{11}(E): 0,085604$	$G_{12}(T_2): -0,056355$
	$G_{22}(T_2): 0,133241$

TABLA 5.6 Elementos no nulos de la matriz G del ión sulfato(O-16)

$G_{11}(A_1): 0,055558$	$G_{11}(T_2): 0,097261$
$G_{11}(E): 0,076093$	$G_{12}(T_2): -0,056355$
	$G_{22}(T_2): 0,126885$

TABLA 5.7 Elementos no nulos de la matriz G del ión sulfato (O-18).

i	j	G_{ij}	i	j	G_{ij}	i	j	G_{ij}
1	1	0,086746	1	2	-0,010396	1	3	-0,010396
1	4	-0,010396	1	5	-0,019868	1	6	-0,019868
1	7	-0,019868	1	8	0,019868	1	9	0,019868
1	10	0,019868	2	2	0,086746	2	3	-0,010396
2	4	-0,010396	2	5	-0,019868	2	6	0,019868
2	7	0,019868	2	8	-0,019868	2	9	-0,019868
2	10	0,019868	3	3	0,086746	3	4	-0,010396
3	5	0,019868	3	6	-0,019868	3	7	0,019868
3	8	-0,019868	3	9	0,019868	3	10	-0,019868
4	4	0,086746	4	5	0,019868	4	6	0,019868
4	7	-0,019868	4	8	0,019868	4	9	-0,019868
4	10	-0,019868	5	5	0,088698	5	6	-0,012682
5	7	-0,012682	5	8	-0,012682	5	9	-0,012682
5	10	-0,037969	6	6	0,088698	6	7	-0,012682
6	8	-0,012682	6	9	-0,037969	6	10	-0,012682
7	7	0,088698	7	8	-0,037969	7	9	-0,012682
7	10	-0,012682	8	8	0,088698	8	9	-0,012682
8	10	-0,012682	9	9	0,088698	9	10	-0,012682
10	10	0,088698						

TABLA 5.8 Elementos no nulos de la matriz G del ión sulfato (oxígeno-18).

Especie	i	j	$(L_G^0)_{ij}$ (O-16)	(L_G^0) (O-18)
A_1	1	1	0,250004	0,235707
E	1	1	0,292582	0,275850
T_2	1	1	0,194428	0,183684
	1	2	-0,257456	-0,252033
	2	1	0,150729	0,141644
	2	2	0,332096	0,326837

TABLA 5.9 Matrices L_G^0 de dos especies isotópicas del ión sulfato.

5.6 CALCULO DE LAS CONSTANTES DE FUERZA

El cálculo de las constantes de fuerza del ión sulfato se ha realizado en cuatro etapas sucesivas:

- a) Cálculo aproximado de las constantes de fuerza diagonales.
- b) Cálculo del campo de fuerzas cuadrático aproximado en coordenadas de simetría (q-GQFF), a partir de los espectros vibracionales del ión sulfato 'normal' (conteniendo la proporción natural de todos los isótopos estables del oxígeno).
- c) Cálculo del campo de fuerzas cuadrático general en coordenadas de simetría, a partir de los espectros vibracionales de dos especies isotópicas del ión sulfato: $(S^{16}O_4)^{2-}$ y $(S^{18}O_4)^{2-}$.
- d) Cálculo del campo de fuerzas de Urey-Bradley.

5.6.1 Cálculo aproximado de las Constantes de Fuerza diagonales

En los bloques A_1 y E , las constantes de fuerza se obtienen directamente a partir del valor del número de ondas experimental y de la matriz G mediante la conocida relación

$$F = (\bar{\nu}/1302,83)^2/G$$

En esta etapa del cálculo se emplearon los valores experimentales normalmente adoptados por otros autores para el análisis de coordenadas del ión sulfato^{5.16}, para favorecer el estudio comparativo de los resultados.

En realidad, en el caso del bloque E , el valor así obtenido engloba la constante dimensional d^2 (ver ecuación 5.8), por lo que habrá que dividirlo por d^2 para obtener el valor de $F_{11}(E)$ en $\text{mdyn}/\text{Å}$ (tabla 5.10).

En el caso del bloque T_2 , para obtener unos valores aproximados de las constantes diagonales, se trabajó con la hipótesis de

separación de frecuencias altas y bajas (HLFS)^{5.29/5.30}, descomponiendo el bloque T_2 en dos sub-bloques de dimensión 1×1 en los que se puede calcular directamente $F_{11}(T_2)$ y $F_{22}(T_2)$, como en los casos precedentes. La matriz $G(T_2)$ se transforma, mediante la aplicación de la técnica HLFS, en la matriz siguiente:

$$\begin{aligned} G_{11}(T_2, \text{HLFS}) &= 0,104223 & G_{12}(T_2, \text{HLFS}) &= 0 \\ G_{22}(T_2, \text{HLFS}) &= 0,102769 \end{aligned}$$

Las constantes de fuerza diagonales aproximadas así calculadas aparecen en la tabla 5.10.

$F_{11}(A_1): 9,108306$	$F_{11}(T_2): 6,902167$
$F_{11}(E): 0,636256$	$F_{22}(T_2): 0,977060$
Nota: Los valores de las constantes de fuerza se dan con más decimales de los necesarios, para mantener la coherencia interna de los cálculos.	
TABLA 5.10 Constantes de Fuerza diagonales (HLFS) del ión Sulfato (valores en $\text{mdyn}/\text{Å}$).	

5.6.2 Campo de Fuerzas Cuadrático Aproximado (q-GQFF) del Ión Sulfato

Conociendo únicamente los números de onda de los espectros vibracionales del ión sulfato 'normal' (4 transiciones fundamentales), sólo pueden determinarse 4 constantes de fuerza independientes (ver apartado 4.1).

Se ha creído interesante obtener el campo de fuerzas aproximado (sólo 4 constantes de fuerza en vez del total de 5) para comparar posteriormente los resultados obtenidos con el campo cuadrático completo, obtenido a partir de los números de ondas de las transiciones fundamentales de dos especies isotópicas, y poder obtener así un juicio de valor sobre las hipótesis introducidas en los casos en que no se dispone de suficiente información experimental para calcular el campo cuadrático completo.

Para el proceso de ajuste de las constantes de fuerza a los datos experimentales disponibles (resolución de la ecuación secular inversa) se han empleado como valores iniciales los obtenidos en la etapa anterior (sección 5.6.1). La hipótesis empleada para reducir el número de constantes de fuerza a calcular ha consistido en suponer que el valor de $F_{12}(T_2)$ es muy pequeño; esto es:

$$F_{12}(T_2) = 0 \quad (5.21)$$

Mediante las relaciones 5.10 se puede observar que esta hipótesis equivale a considerar

$$F_r a = F'_r a \quad (5.22)$$

Resulta obvio que las constantes $F_{11}(A_1)$ y $F_{11}(E)$, bien determinadas a partir de las frecuencias fundamentales del ión sulfato 'normal' en el párrafo anterior, no deben verse alteradas en esta etapa del cálculo. Las diferencias que se observan en la segunda cifra significativa son debidas a que en este caso se ha empleado el conjunto de datos experimentales de Pinchas y Shamir^{5,13}, los cuales difieren ligeramente de los empleados más arriba para el ión sulfato 'normal', incluyéndose, además, los correspondientes a la especie isotópica enriquecida en oxígeno-18.

$F_{11}(A_1): 9,0729$	$F_{11}(T_2): 5,7608$
$F_{11}(E): 0,6418$	$F_{22}(T_2): 1,2143$
TABLA 5.11 q-QOFF del Ión Sulfato (valores en m dyn/Å).	

5.6.3 Campo de Fuerzas Cuadrático General (QOFF) del Ión Sulfato

Finalmente, se procedió a ajustar las 5 constantes de fuerza de la matriz F al conjunto de datos vibracionales de las dos especies isotópicas ya mencionadas, con la ayuda del programa LSMB^{5,28}.

En la tabla 5.12 aparecen los resultados obtenidos, que serán comentados posteriormente, y en la tabla 5.13 se presentan las constantes de fuerza en coordenadas internas, obtenidas mediante las ecuaciones 5.9 y la hipótesis 5.11.

	Este trabajo		Siebert	Pistorius	Koch-Vojta	Radhakrishnan	Müller
	q-GQFF	GQFF	5.31	5.32	5.24	5.33	5.34
$F_{11}(A_1)$	9,0729	9,0729	9,07 ^b	9,106 ^b	9,1009	9,1172	9,07
$F_{12}(A_1)$	0,0 ^a	0,0 ^a	—	—	0,554 ^d	—	—
$F_{22}(A_1)$	0,0 ^a	0,0 ^a	2,32 ^b	—	1,823 ^d	—	—
$F_{11}(E)$	0,6418	0,6418	0,64 ^b	0,636 ^b	0,6357	1,0245	0,64
$F_{11}(T_2)$	5,7608	6,1581	5,67 ^b	4,970 ^b	6,6331	6,1797	7,32
$F_{12}(T_2)$	0,0 ^c	0,1078	0,0 ^b	-0,147 ^b	0,3199	0,4367	0,66
$F_{22}(T_2)$	1,2143	1,1393	1,20 ^b	1,364	1,0319	1,7934	0,99
F_r	6,5931	6,8868	6,52	6,004	7,250	—	7,76
F_{rr}	0,8322	0,7287	0,85	1,034	0,617	—	0,44

a: Convención adoptada en este trabajo (sección 5.4, ec. 5.11).

b: Valores calculados a partir de las constantes de fuerza de valencia dadas por el autor, mediante las ecuaciones 5.10.

c: Hipótesis de trabajo (apartado 5.6.1).

d: Valores calculados a partir de las constantes del campo de Urey-Bradley dado por el autor, a través de las relaciones 5.13, teniendo en cuenta que considera, además, H' igual a cero (ver ref. 5.23).

TABLA 5.12 Constantes de Fuerza en Coordenadas de Simetría y constantes de fuerza de stretching (GVFF) del Ión Sulfato: Comparación de resultados obtenidos por diversos autores (todos los valores en mdyn/Å).

La concordancia entre los números de onda experimentales y los calculados es excelente para ambas especies isotópicas, siendo el error medio del 0,12% para la especie $(^{32}\text{S }^{16}\text{O}_4)^{2-}$, y del 0,13% para la especie $(^{32}\text{S }^{18}\text{O}_4)^{2-}$.

$F_r = 6,8868$	$F_a = 0,7835$	$F_{rr} = 0,7287$
$F_{ra} = 0,0381$	$F'_{ra} = -0,0381$	$F_{aa} = -0,1069$
		$F'_{aa} = -0,3558$
TABLA 5.13 GVFF del Ión Sulfato(mdyn/Å)		

En el caso de que se conozcan menos frecuencias experimentales que constantes de fuerza (elementos de F) a determinar, el campo de fuerzas de Urey-Bradley aun podrá calcularse si se introducen las hipótesis 5.16 y 5.20 convenientemente.

A partir de las constantes Urey-Bradley se pueden obtener entonces las matrices F (ecuaciones 5.13), si bien debe tenerse presente que el empleo de un campo de Urey-Bradley implica la existencia de relaciones lineales (impuestas por la propia definición del campo) entre los elementos de F .

En la tabla 5.15 se presentan las constantes de fuerza del campo de Urey-Bradley, obtenidas mediante las ecuaciones 5.23, con dos niveles de aproximación diferentes:

- a) Campo de Urey-Bradley completo, con una condición de redundancia de segundo orden (ec. 5.4).
- b) Campo de Urey-Bradley con una condición de redundancia de segundo orden, haciendo $H'=0$ por hipótesis (ver ecuación 5.15).

		K	F	F'	H	κ/d^2	H'
este trabajo	a	5,9425	0,7826	-0,6209	0,0914	0,3518	0,2336
	b	5,9469	0,7812	-0,2689	0,3032	0,2535	0,0
Koch-Vojta	5.24 b	5,993	0,777	-0,297	0,277	0,280 ^a	0,0 ^b
a: Calculado mediante la relación 5.16							
b: Por hipótesis.							
TABLA 5.15 Constantes de Fuerza de Urey-Bradley para el Ión Sulfato (mdyn/Å).							

5.7 DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Como se ha comentado ya en párrafos anteriores, la introducción de coordenadas internas plantea problemas debido a la aparición de redundancias y la consiguiente imposibilidad de calcular todas las

especie isotópica	asignación	$\bar{\nu}_{\text{obs}}$	$\bar{\nu}_{\text{calc}}$	$\Delta\bar{\nu}$
$(\text{S }^{16}\text{O}_4)^{2-}$	$\nu_1(\text{A}_1)$	982	981,1	0,9
	$\nu_2(\text{E})$	451	451,9	-0,9
	$\nu_3(\text{T}_2)$	1114	1113,6	0,4
	$\nu_4(\text{T}_2)$	618	617,2	0,8
$(\text{S }^{18}\text{O}_4)^{2-}$	$\nu_1(\text{A}_1)$	924	925,0	-1,0
	$\nu_2(\text{E})$	427	426,1	0,9
	$\nu_3(\text{T}_2)$	1086	1086,4	-0,4
	$\nu_4(\text{T}_2)$	585	585,8	-0,8
TABLA 5.14 Frecuencias experimentales y calculadas del Ión Sulfato (cm^{-1}).				

5.6.4 Campo de Fuerzas de Urey-Bradley

Las ecuaciones inversas de las 5.13 proporcionan las constantes de Urey-Bradley en función de los elementos de la matriz \mathbf{F} :

$$\kappa = F_{11}(\text{T}_2) - 2F_{12}(\text{T}_2)$$

$$F = [F_{11}(\text{A}_1) - F_{11}(\text{T}_2) + 2F_{12}(\text{T}_2)]/4$$

$$F' = [F_{11}(\text{T}_2) - F_{11}(\text{A}_1) + 4F_{12}(\text{T}_2)]/4$$

$$H = [3F_{11}(\text{E}) - F_{11}(\text{A}_1) + F_{11}(\text{T}_2) + 2F_{12}(\text{T}_2) + F_{22}(\text{T}_2)]/4$$

$$H' = \sqrt{2} [F_{11}(\text{A}_1) + 3F_{11}(\text{E}) - F_{11}(\text{T}_2) - 4F_{12}(\text{T}_2) - 3F_{22}(\text{T}_2)]/6$$

$$\kappa = \sqrt{2} d^2 [F_{22}(\text{T}_2) - F_{11}(\text{E})]/2 \quad (5.23)$$

En estas expresiones puede observarse que las constantes de Urey-Bradley no dependen de las constantes indeterminadas $F_{12}(\text{A}_1)$ y $F_{22}(\text{A}_1)$.

constantes de fuerza definidas; pero el empleo de tales coordenadas es necesario, puesto que constituyen una base común a todas las especies isotópicas de una molécula. Además, es en esta base que se pueden comparar y transferir las constantes de fuerza de moléculas análogas. Es necesario, pues, prestar atención a las posibles formas de obtener el campo general de fuerzas de valencia (GVFF) a partir del campo cuadrático general definido en coordenadas de simetría. Ello debe hacerse, necesariamente, a través de la transformación ortogonal 2.47:

$$F = U' F U \quad (5.24)$$

El problema estriba en asignar valores arbitrarios a las constantes de fuerza indeterminadas, $F_{12}(A_1)$ y $F_{22}(A_1)$, para poder aplicar la transformación 5.24.

Las hipótesis posibles pueden clasificarse en tres apartados:

- A: Asignación de valores convencionales a las constantes indeterminables. En este caso, parece razonable asignarles el valor cero.
- B: Utilización de un campo de fuerzas de tipo Urey-Bradley. En el caso de una molécula XY_4 tetraédrica (grupo puntual T_d) la definición del campo UBFF implica las siguientes relaciones:

$$F_{12}(A_1) = \sqrt{3} F_{12}(T_2) \quad (5.25)$$

$$F_{22}(A_1) = 3 F_{22}(T_2) - 2 F_{11}(E) \quad (5.26)$$

que se deducen de las ecuaciones 5.13.

- C: Ajuste de un máximo de 5 constantes de fuerza de valencia a las frecuencias experimentales, fijando arbitrariamente el valor de las restantes constantes de fuerza. En este caso se puede optar por asignar un valor fijo (cero, por ejemplo) a las dos constantes de fuerza restantes, o por establecer 2 relaciones de dependencia entre las siete constantes de fuerza.

Si se opta por tomar dos constantes como despreciables, el número de hipótesis posibles es $\binom{5}{2} = 10$, teniendo en cuenta que las constantes F_r y F_{rr} no se ven afectadas por la indeterminación y, por tanto, el convenio debe plantearse solamente entre las 5 constantes restantes.

Es evidente que las hipótesis de tipo C son las menos convenientes, pues dan lugar a una proliferación de resultados no comparables, al ser obtenidos por distintos autores mediante hipótesis diferen-

tes (ver tabla 5.16). En el caso de moléculas de dimensiones mayores, el número de hipótesis posibles llega a hacer altamente improbable el que dos autores diferentes obtengan resultados comparables sobre la misma molécula o moléculas análogas.

Las hipótesis de tipos A y B están unívocamente definidas para cada problema y, por tanto, su uso debe ser preferente sobre las de tipo C. Las ventajas que pueda presentar una sobre otra no pueden establecerse a priori, y sólo los resultados obtenidos al transferir las constantes obtenidas a moléculas análogas permitirán determinar en qué casos una de las dos vías puede resultar más adecuada.

autor ref.	Hansen y Dennison (5.35)	Siebert (5.31) (5.36)	Meister y Cleveland (5.37)	Pace (5.38)
F_a	—	—	—	—
F_{aa}	0,0	—	—	0,0
F'_{aa}	—	0,0	0,0	0,0
F_{ra}	0,0	0,0	—	—
F'_{ra}	—	0,0	0,0	0,0

TABLA 5.16 Hipótesis de tipo C (ver sección 5.7) adoptadas por diversos autores para moléculas $XY_4(T_d)$.

En este trabajo, por lo tanto, se han empleado paralelamente las dos vías de trabajo. Una primera comparación se hará más adelante, al aplicar ambos campos de fuerza del ión sulfato al ión tiosulfato, si bien se sobreentiende que la comparación de ambas hipótesis de trabajo deberá basarse en un número de casos mucho mayor y muy diversos antes de que se puedan establecer criterios sobre su validez relativa.

En el caso del ión sulfato, todos los trabajos publicados hasta la fecha presentan campos de fuerzas ajustados a las 4 frecuencias fundamentales del ión sulfato 'normal', no habiéndose calculado previamente el campo cuadrático completo.

En la tabla 5.12 aparecen recogidos los resultados reportados por diversos autores. Siebert, mediante la hipótesis $F_{12}(T_2)=0$, calculó las demás constantes de fuerza (en el espacio de coordenadas de simetría) ajustándolas a las 4 frecuencias vibracionales de que disponía. Koch y Vojta^{5.24} y Shimanouchi^{5.39}, empleando un campo de fuerzas de Urey-Bradley, junto con las hipótesis 5.16 y 5.20, respectivamente, calcularon las 4 constantes de Urey-Bradley restantes y, a partir de ellas, las 5 constantes de fuerza del campo cuadrático en el espacio de coordenadas de simetría. Müller et al.^{5.34}, por otro lado, han utilizado las intensidades Raman de las transiciones fundamentales del ión sulfato como información adicional para poder calcular las 5 constantes de fuerza del GQFF.

Las constantes de fuerza del campo de valencia, F_r y F_{rr} , que no dependen de las constantes GQFF indeterminadas, dependen de $F_{11}(T_2)$, lo que explica las diferencias entre los valores dados por diferentes autores y los calculados a partir del GQFF hallado en este trabajo (hasta un 19%), debidas a las distintas aproximaciones empleadas en el cálculo del bloque T_2 .

De todas las aproximaciones realizadas para calcular el GQFF del ión sulfato, a partir de las transiciones fundamentales de la especie isotópica 'normal', puede concluirse, por simple inspección de la tabla 5.12, que la que conduce a resultados más próximos al GQFF es la adoptada por Siebert, empleada también en la segunda etapa de este trabajo (sección 5.6.2): $F_{12}(T_2)=0$.

Por otra parte, puede observarse que, en el campo de fuerzas de Urey-Bradley, el adoptar una condición de redundancia lineal conduciría (ecuaciones 5.13) a la equivalencia $F_{11}(E) = F_{22}(T_2)$, lo cual estaría en completo desacuerdo con los resultados obtenidos para el GQFF (ver tabla 5.12), mientras que la aproximación consistente en definir un campo UBFF con una condición de redundancia de segundo orden, tal como la emplean Koch y Vojta^{5.24}, conduce a resultados razonables.

Los resultados obtenidos a partir de intensidades Raman son los más alejados del GQFF.

5.8 VECTORES PROPIOS Y DISTRIBUCION DE LA ENERGIA POTENCIAL

Sobre el cálculo de estos parámetros y su significación se ha hablado ya en el capítulo 4, por lo que aquí se ofrecen tan solo los resultados, haciendo notar que la matriz de distribución de la energía potencial (PED) confirma la asignación aceptada, conforma a la cual la transición fundamental ν_3 (1114 cm^{-1}) corresponde a un modo normal que es básicamente de stretching S-O, mientras que ν_4 (618 cm^{-1}) corresponde fundamentalmente a una vibración de bending OSO.

valor propio \rightarrow		
coordenada \downarrow	0,730550	0,224430
S_5	-0,312328	0,080854
S_8	0,248922	0,266542

TABLA 5.17 Vectores propios del bloque T_2 del ión sulfato.

$\bar{\nu}$	1113,56	617,20
coord.		
S_5	82,23	17,94
S_8	21,17	79,00

TABLA 5.18 Distribución de energía potencial del ión sulfato.

5.9 ANARMONICIDAD

Según Dennison^{5.40}, se puede relacionar el número de onda experimental ($\bar{\nu}_i$) con el número de onda armónico (ω_i) mediante una constante de anarmonicidad de modo (a_i), de acuerdo con la relación

$$\omega_i = \bar{\nu}_i(1 + a_i) \quad (5.27)$$

Suponiendo, además, la relación

$$a_i' / a_i = \nu_i' / \nu_i = \omega_i' / \omega_i \quad (5.28)$$

y, combinando ambas expresiones con la regla del producto de Teller-Redlich^{5.41}, para cada especie de simetría,

$$\prod_i (\omega_i'/\omega_i) = (|G'|/|G|)^{1/2} \quad (5.29)$$

se pueden calcular las constantes de anarmonicidad de modo y los valores 'armonizados' de los números de onda de los bloques 1x1 (especies de simetría A₁ y E). En cambio, la información experimental disponible no es suficiente para poder calcular constantes de anarmonicidad de modo para el bloque T₂.

Los resultados aparecen en la tabla 5.19, donde puede observarse que la anarmonicidad de estas vibraciones normales no es tan despreciable como suele suponerse en las vibraciones de este tipo de moléculas.

	(S ¹⁶ O ₄) ²⁻			(S ¹⁸ O ₄) ²⁻			F
	ν	α	ω	ν	α	ω	
$\nu_1(A_1)$	982	0,0327	949,9	924	0,0308	895,6	8,5052
$\nu_2(E)$	451	-0,0856	489,6	427	-0,0810	461,6	0,7532

TABLA 5.19 Constantes de Anarmonicidad de Modo, Frecuencias Armónicas y Constantes de Fuerza Armónicas del Ión Sulfato.

5.10 CALCULO DE FUNCIONES TERMODINAMICAS

La función de partición de una molécula puede expresarse como el producto de una función de partición de translación y una función de partición interna:

$$Q = Q_{tr} \cdot Q_{int} \quad (5.30)$$

A partir de parámetros estructurales (momentos de inercia y constantes rotacionales) se puede calcular la función de partición de rotación, mientras que la función de partición de vibración depende de las frecuencias armónicas de vibración de la molécula^{5.42}. Salvo para temperaturas muy bajas, las funciones de partición de translación y rotación contribuyen a las funciones termodinámicas de la

molécula en una cantidad constante, mientras que la contribución de la función de partición vibracional se puede calcular a partir de las frecuencias de las transiciones fundamentales, dentro de la aproximación del oscilador armónico. La función de partición total puede hallarse conociendo tan sólo la estructura de la molécula y sus vibraciones fundamentales, empleando las aproximaciones del rotor rígido y del oscilador armónico, y sin considerar la entropía de mezcla de los diferentes isótopos.

Conocida la función de partición, se pueden calcular varias funciones termodinámicas^{5.42}, como la capacidad calorífica:

$$C_p^\circ = 5R/2 + R \frac{d}{dT} T^2 \frac{d(\ln Q_{int})}{dT} \quad (5.31)$$

el contenido calorífico:

$$H^\circ = E_0^\circ + 5RT/2 + RT^2 \frac{d(\ln Q_{int})}{dT} \quad (5.32)$$

la entropía:

$$S^\circ = S_{tr}^\circ + RT \frac{d(\ln Q_{int})}{dT} + R \ln Q_{int} \quad (5.33)$$

y la energía libre (F°):

$$-\frac{F^\circ - E_0^\circ}{T} = S_{tr}^\circ - 5R/2 + R \ln Q_{int} \quad (5.34)$$

Al aplicar la hipótesis del rotor rígido, estas expresiones se simplifican, convirtiéndose, por ejemplo, la ecuación 5.31 en

$$C_p^\circ = 3R + R \frac{d}{dT} T^2 \frac{d(\ln Q_{vib})}{dT} \quad (5.35)$$

y, al aplicar la aproximación del oscilador armónico, C_p° aparece como función únicamente de las frecuencias fundamentales y de la temperatura:

$$C_p^\circ = 3R + \sum \varphi_i(\nu_i) \quad (5.36)$$

siendo

$$\varphi_i(\nu_i) = R \frac{(h\nu_i/kT)^2 e^{(h\nu_i/kT)}}{[e^{(h\nu_i/kT)} - 1]^2} \quad (5.37)$$

Para las demás funciones termodinámicas pueden encontrarse expresiones análogas, útiles para calcular constantes de equilibrio^{5.43}.

Con la ayuda del programa TERMO^{5.44} han sido calculadas estas funciones termodinámicas para ambas especies isotópicas en el intervalo de temperaturas comprendidas entre -20° y $+100^{\circ}\text{C}$.

T(°K)	$(\text{S}^{16}\text{O}_4)^{2-}$			$(\text{S}^{18}\text{O}_4)^{2-}$		
	C_p^0	$\frac{H^0 - E_0^0}{T}$	$S_p^0 - \frac{F^0 - E_0^0}{T}$	C_p^0	$\frac{H^0 - E_0^0}{T}$	$S_p^0 - \frac{F^0 - E_0^0}{T}$
253,16	13,29	9,55	60,56	13,74	9,75	61,44
258,16	13,47	9,62	60,82	13,92	9,83	61,71
263,16	13,65	9,70	61,08	14,10	9,91	61,98
268,16	13,83	9,77	61,34	14,28	9,99	62,25
273,16	14,00	9,85	61,60	14,46	10,07	62,52
278,16	14,17	9,92	61,85	14,63	10,15	62,78
283,16	14,34	10,00	62,11	14,80	10,23	63,04
288,16	14,51	10,08	62,36	14,97	10,31	63,30
293,16	14,68	10,15	62,61	15,13	10,39	63,56
298,16	14,84	10,23	62,86	15,30	10,47	63,82
303,16	15,00	10,31	63,11	15,46	10,55	64,07
308,16	15,16	10,38	63,36	15,62	10,63	64,33
313,16	15,32	10,46	63,60	15,78	10,71	64,58
318,16	15,48	10,54	63,85	15,93	10,79	64,83
323,16	15,63	10,62	64,09	16,08	10,87	65,08
333,16	15,93	10,77	64,57	16,38	11,04	65,58
343,16	16,23	10,93	65,04	16,67	11,20	66,07
353,16	16,51	11,08	65,51	16,95	11,35	66,55
363,16	16,79	11,23	65,98	17,22	11,51	67,03
373,16	17,05	11,39	66,44	17,48	11,67	67,50

Todas las unidades en $\text{cal}^{\circ}\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. C_p^0 : capacidad calorífica; H^0 : entalpía; S^0 : entropía; F^0 : energía libre; E_0^0 : energía interna a 0°K .

TABLA 5.20 Funciones termodinámicas a presión constante (1 atm.) para los iones $\text{S}^{16}\text{O}_4^{2-}$ y $\text{S}^{18}\text{O}_4^{2-}$.

5.11 BIBLIOGRAFIA

- 5.1- SCHAEFER, C.; SCHUBERT, M.; *Ann. Phys.*, **50**, 283-338 (1916).
- 5.2- MUKHERJEE, S.K.; SENGUPTA, P.N.; *Indian J. Phys.*, **3**, 503-505 (1929).
- 5.3- RAMASWAMY, C.; *Indian J. Phys.*, **5**, 193-206 (1930).
- 5.4- KRISHNAMURTI, P.; *Indian J. Phys.*, **5**, 183-91 (1930).
- 5.5- EMBIRIKOS, N.; *Z. Physik.*, **65**, 266-69 (1930).
- 5.6- BHAGAVANTAM, S.; *Proc. Indian Acad. Sci.*, **8A**, 345-8 (1938).
- 5.7- KRISHNAN, R.S.; *Proc. Indian Acad. Sci.*, **23A**, 288 (1946).
- 5.8- COUTURE, L.; *Compt. Rend.*, **222**, 388-90 (1946).
- 5.9- COUTURE, L.; *Compt. Rend.*, **222**, 495-97 (1946 .)
- 5.10- DUVAL, C.; LECOMTE, J.; *Compt. Rend.*, **227**, 1153-4(1948).
- 5.11- SITZIA, R.; *Rend. Seminar. Fac. Sci. Univ. Cagliari*, **36**, 105-15 (1966).
- 5.12- HEZEL, A.; ROSS, S.D.; *Spectrochim. Acta*, **24A**, 985-92 (1968).
- 5.13- PINCHAS, S.; SHAMIR, J.; *Isr. J. Chem.*, **9**, 447-82(1971).
- 5.14- MESEROLE, I.; DECIUS, J.G.; CARLSON, R.E.; *Spectrochim. Acta*, **30A**, 2179-95 (1974).
- 5.15- UCHIDA, K.; TAKAHASHI, H.; HIGASI, K.; *Bull. Chem. Soc. Japan*, **47**, 1545-6 (1974).
- 5.16- NAKAMOTO, K.; *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 3a. edición, Wiley-Interscience, New York (1978), pág. 142.
- 5.17- *Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions*, Special Publication No. 11, The Chemical Society, Londres (1958).

- 5.18- **Interatomic Distances Supplement, Special Publication No. 18,**
The Chemical Society, Londres (1965).
- 5.19- NORD, A.G.; *Acta Cryst.*, B32, 982-3 (1976).
- 5.20- LARSEN, A.C.; *Acta Cryst.* 18, 717 (1965).
- 5.21- TABACIK, V.; Programa INERT, comunicación personal.
- 5.22- FERRARO, J.R.; ZIOMEK, J.S.; **Introductory Group Theory
and its Application to Molecular Structure.** Plenum Press,
New York (1969), pág. 157.
- 5.23- SHIMANOUCI, T.; *J. Chem. Phys.*, 17(3), 245-48 (1949).
- 5.24- KOCH, D.; VOJTA, G.; *Z. Phys. Chem.* 224, 209-229 (1963).
- 5.25- SHIMANOUCI, T.; **Physical Chemistry, an Advanced Treatise**
(J. Eyring, D. Henderson, W. Jost, eds.), Academic Press,
New York (1970), vol IV, capítulo 6 ('The Molecular Force
Field').
- 5.26- DUNCAN, J.L.; *Mol. Spectrosc.*, 3, 104-162 (1975).
- 5.27- WOODWARD, L.A.; **Introduction to the Theory of Molecular
Vibrations and Vibrational Spectroscopy,** Clarendon Press,
Oxford (1972), pág. 224.
- 5.28- SHIMANOUCI, T.; **Computer Programs for Normal Coordinate
Treatment of Polyatomic Molecules,** Universidad de Tokyo,
Tokyo (1968).
- 5.29- WILSON, E.B.; DECIUS, J.C.; CROSS, P.C.; **Molecular Vibrations,**
McGraw-Hill, New York (1955), págs. 74-76.
- 5.30- MULLER, A.; MOHAN, N.; SCHMIDT, K.H.; LEVIN, I.W.;
Chem. Phys. Lett., 15, 127-29 (1972).
- 5.31- SIEBERT, H.; *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 275, 225-40 (1954).
- 5.32- PISTORIUS, C.W.F.T.; *J. Chem. Phys.*, 28, 514-5 (1958).
- 5.33- RADHAKRISHNAN, M.; *Z. Phys. Chem., N.F.*, 41, 201-4(1964).

- 5.34- MULLER, A.; SCHULZE, H.; WEINSTOCK, N.; VANDRISH, G.;
Spectrochim. Acta, 29A, 1705-9 (1973).
- 5.35- HANSEN, G.E.; DENNISON, D.M.; **J. Chem. Phys.**, 20, 313 (1952).
- 5.36- SIEBERT, H.; **Z. Anorg. Allgem. Chem.**, 273, 2-6 (1953).
- 5.37- MEISTER, A.G.; CLEVELAND, F.F.; **Am. J. Phys.**, 14, 13 (1946).
- 5.38- PACE, E.L.; **J. Chem. Phys.**, 16, 74-77 (1948).
- 5.39- SHIMANOUCI, T.; **Nippon Kagaku Zashi**, 74, 266 (1953),
citado en SHIMANOUCI, T.; **Pure Appl. Chem.**, 7, 131-45 (1963).
- 5.40- DENNISON, D.M.; **Rev. Mod. Phys.**, 12, 175 (1940).
- 5.41- HERZBERG, G.; **Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules**. Van Nostrand, New York (1945), pág. 231 y siguientes.
- 5.42- HERZBERG, G.; Ref. 5.41, pág. 501 y siguientes.
- 5.43- MIZUSHIMA, S.; **Structure of Molecules and Internal Rotation**. Academic Press, New York (1954), pág. 55.
- 5.44- TABACIK, V.; Programa **TERMO**, comunicación personal.

capítulo 6

**SINTESIS ISOTOPICA DEL
ION TIOSULFATO**

6.1 INTRODUCCION

Se acepta que la energía potencial de una molécula en la que algunos de sus átomos han sido sustituidos por otros de sus isótopos, no se ve afectada^{6.1}. No obstante sí lo es la energía cinética de la misma debido al cambio de masas que tal substitución implica. En el planteo de las ecuaciones vibracionales de tales moléculas la matriz F no cambia, aunque sí lo hace la matriz G ; en consecuencia, las frecuencias vibracionales de las diferentes moléculas isotópicamente substituidas serán en general diferentes y proporcionan nuevos datos experimentales para el cálculo de las constantes de fuerza.

Entre las frecuencias vibracionales de dos moléculas isotópicamente relacionadas existe la relación denominada **regla del producto de Teller-Redlich**:

$$\prod_i \frac{\omega_i}{\omega_i^*} = (\text{Det } G / \text{Det } G^*)^{1/2} \quad (6.1)$$

donde ω_i es la frecuencia armónica; existiendo una relación de este tipo para cada especie de simetría vibracional. Para un bloque de simetría de orden n , una nueva especie isotópica sólo proporciona $n - 1$ frecuencias adicionales independientes; en consecuencia, para poder determinar completamente las constantes de fuerza de un bloque $n \times n$, a partir únicamente de los números de onda de los espectros vibracionales, deben conocerse al menos los espectros de m especies isotópicas distintas, siendo

$$m \geq n/2 + 1 \quad (6.2)$$

6.2 ISOTOPOS INTERESANTES DE OXIGENO Y AZUFRE

6.2.1 Oxígeno

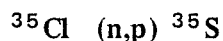
El isótopo más abundante del oxígeno es el O-16, que presenta una abundancia natural del 99.76%. El isótopo de masa 18 es también esta-

table y su abundancia natural es del 0.20%, mientras que el isótopo de masa 17 se encuentra en la naturaleza en una proporción de tan sólo el 0.037% siendo también estable^{6.2}.

Varios laboratorios proporcionan pequeñas cantidades de agua enriquecida en oxígeno-18, hasta riquezas del 99%, a precios relativamente elevados, así como O₂ gaseoso enriquecido en oxígeno-18.

6.2.2 Azufre

El isótopo más abundante del azufre es el S-32, con una abundancia natural del 95.0% ;existiendo también, con una riqueza natural del 4.22%, el isótopo estable S-34, y con una riqueza del 0.76% el S-33. También es importante el isótopo S-35 que se obtiene artificialmente mediante reacciones nucleares, especialmente a partir del Cl-35 mediante la reacción



Este isótopo tiene una vida media de 88 días, emitiendo espontáneamente radiación β^- de 0.1674 MeV.

Existen varias firmas comerciales que ofrecen en sus catálogos compuestos marcados con azufre-35, radioactivo, pero no se ha encontrado en el mercado internacional ningún suministrador de muestras enriquecidas en azufre-34.

6.3 POSIBLES VIAS DE SINTESIS ISOTOPICA DEL ION TIOSULFATO

6.3.1 Intercambio Isotópico de Oxígeno

En sendos trabajos publicados en 1940, Mills^{6.3} y Hall y Alexander^{6.4} han encontrado que el intercambio de oxígeno-18 entre el ión tiosulfato y el agua enriquecida en ¹⁸O, a 95-100°C, es completo al cabo de 5 horas en medio neutro, pero se ve inhibido por la presencia de un álcali.

El intercambio isotópico entre una muestra de agua de alto contenido en oxígeno-18 y el ión tiosulfato, en las condiciones arriba mencionadas, es, por lo tanto, una posible vía de síntesis de tiosulfato enriquecido en oxígeno-18, si bien presenta el inconveniente de dar lugar a una mezcla de especies isotópicas con tres, dos, uno o ningún átomo de oxígeno substituídos por oxígeno-18. La distribución de estas especies en función de la riqueza de la mezcla agua-tiosulfato en uno u otro isótopo se estudiará más detenidamente en la sección 6.4.

6.3.2 Reacción de Azufre con Sulfito

Haciendo reaccionar azufre elemental con sulfito marcado, se puede obtener tiosulfato marcado en el átomo de azufre central, mientras que realizando la misma reacción con azufre marcado y sulfito 'normal' se obtiene tiosulfato marcado en el átomo de azufre terminal^{6.5/6.6}.

No pueden obtenerse los espectros vibracionales del ión tiosulfato marcado con ^{35}S , pues la cantidad de ^{35}S que puede manipularse dentro de los límites de seguridad es de 1 mCi, que equivale aproximadamente a $2 \times 10^{-2} \mu\text{g}$ de azufre^{6.7}. Por todo ello, la única vía de síntesis útil de iones tiosulfato marcados, consiste en el intercambio isotópico de oxígeno con agua enriquecida en oxígeno-18.

6.3.3 Intercambio de Azufre con el Acido Sulfhídrico

Mediante esta reacción puede marcarse selectivamente el azufre terminal o el azufre central^{6.5}; no obstante, subsisten las dificultades inherentes a los isótopos del azufre ya mencionadas.

6.4 MODELO ESTADISTICO DE DISTRIBUCION DE ESPECIES ISOTOPICAS OBTENIDAS POR INTERCAMBIO ISOTOPICO

Al obtener un compuesto isotopicamente substituído por intercambio isotópico entre el compuesto 'normal' y una fuente de isótopos (generalmente un disolvente o un gas), la distribución estadística de los distintos productos de substitución isotópica en el equilibrio depende de la propor-

ción en que se encuentran dichos isótopos en la mezcla.

En adelante se acepta que la proporción de los distintos isótopos, en el equilibrio, es igual en las dos especies químicas que intervienen en el intercambio isotópico. Esta es una hipótesis generalmente aceptada, que aparece reflejada, por ejemplo, en la expresión de x_{∞} (ec. 3) dada por Harris^{6,8}.

En el caso del intercambio isotópico $^{16}\text{O} - ^{18}\text{O}$, utilizando como fuente de isótopos pesados el agua enriquecida en oxígeno-18, puede definirse el parámetro r siguiente:

$$r = \frac{n_p}{n_p + n_l} \quad (6.3)$$

donde n_p es el número total de átomos-gramo de oxígeno-18, y n_l el número total de átomos-gramo de oxígeno-16, que pueden obtenerse como suma de los correspondientes isótopos presentes en el compuesto a enriquecer más los presentes en la fuente de isótopos:

$$n_p = \frac{a_d e_d m_d}{100 \bar{M}_d} + \frac{a_c e_c m_c}{100 \bar{M}_c} \quad (6.4)$$

$$n_l = \frac{a_d m_d (1 - e_d)}{100 \bar{M}_d} + \frac{a_c m_c (1 - e_c)}{100 \bar{M}_c} \quad (6.5)$$

En las expresiones anteriores los símbolos representan lo siguiente:

\bar{M} : peso molecular medio

m : número de átomos intercambiables por molécula

a : peso en gramos

e : riqueza isotópica (en átomos por cien) en el isótopo más pesado

mientras que los subíndices se refieren a:

p : isótopo más pesado

l : isótopo más ligero

d : disolvente (o fuente de isótopos pesados)

c : compuesto a enriquecer en isótopo pesado.

Para un primer intercambio, cuando existe un solo isótopo en el compuesto a enriquecer, se pueden simplificar las ecuaciones 6.4 y 6.5 de la manera siguiente:

$$\bar{M}_c = M_{c,l} \quad (6.6)$$

$$n_p = \frac{a_d e_d m_d}{100 \cdot \bar{M}_d} \quad (6.7)$$

$$n_i = \frac{a_d m_d (1 - e_d)}{100 \cdot \bar{M}_d} + \frac{a_c m_c}{M_{c1}} \quad (6.8)$$

Es evidente que la riqueza isotópica de un determinado compuesto viene limitada por el compuesto más rico en dicho isótopo. Si la riqueza isotópica del disolvente es e_d (expresada en tanto por ciento en átomos de oxígeno, por ejemplo), el parámetro r anteriormente definido, será

$$r \leq e_d/100 \quad (6.9)$$

que corresponderá al máximo grado de riqueza isotópica posible en el compuesto sujeto al intercambio en sucesivas reacciones de enriquecimiento progresivo o en una sola reacción en que la relación disolvente/muestra sea muy grande.

Si el compuesto a enriquecer se encuentra en una proporción muy pequeña, de tal forma que los intercambios isotópicos que realiza con el medio no varían sensiblemente la composición del mismo, y en el momento en que el intercambio sea completo (es decir, que la distribución de isótopos sea igual en el medio disolvente que en el compuesto), la distribución estadística de especies con i isótopos se puede deducir fácilmente, y resulta ser, para una molécula con m_c átomos intercambiables,

$$x_i = \frac{m_c! r^i (1 - r)^{m_c - i}}{i! (m_c - i)!} \quad (6.10)$$

donde x_i es la fracción molar de compuesto con i átomos marcados, sin distinguir entre especies simétricamente no equivalentes.

Por supuesto, debe cumplirse que $\sum_{i=1}^{m_c} x_i = 1$.

Para el disolvente aislado, se puede relacionar r_d con e_d mediante la relación sencilla:

$$r_d = \frac{e_d}{100} \quad (6.11)$$

que será el máximo valor de r , y, sustituyendo r_d en la ecuación 6.10, se tiene la expresión de la fracción molar de las distintas especies isotópicas del disolvente.

Finalmente, las ecuaciones 6.4 y 6.5 pueden generalizarse fácilmente

para tener en cuenta la intervención de más de dos isótopos del mismo átomo, y más de dos moléculas capaces de intervenir en el intercambio isotópico. La expresión general será:

$$n_i = \sum_{j=1}^q a_j e_{ij} m_j / 100 \bar{M}_j \quad (6.12)$$

siendo q el número de compuestos que intervienen en el intercambio y e_{ij} la riqueza isotópica del isótopo i en el compuesto j .

Como, en general, el factor determinante de las cantidades de sustancias que intervienen en la reacción es la cantidad disponible de disolvente isotopicamente enriquecido, debido a su elevado costo, a partir de las ecuaciones 6.7 y 6.8 se puede obtener la cantidad de compuesto a enriquecer que debe emplearse para obtener un determinado valor de r con una cantidad de disolvente prefijada, de forma que se obtenga la distribución estadística de especies isotópicas (ec. 6.10) deseada:

$$a_c = \frac{a_d m_d \bar{M}_c (e_d - 100 r)}{100 m_c r \bar{M}_d} \quad (6.13)$$

6.5 SINTESIS ISOTOPICA DEL ION TIOSULFATO POR INTERCAMBIO ISOTOPICO

De acuerdo con los trabajos de Mills^{6.3} y de Hall y Alexander^{6.4}, el intercambio de oxígeno entre el ión tiosulfato y el agua, a 95-100°C, es completo al cabo de cinco horas en medio neutro, viéndose inhibido por la presencia de álcali.

El agua enriquecida en oxígeno-18 de que se ha dispuesto para este trabajo ha sido proporcionada por Miles Martin Laboratories, SAE (Madrid), y contenía una riqueza isotópica en oxígeno-18 del 81.52%, y en deuterio del 83.7%. Con esta fuente de isótopos, se previó realizar dos intercambios sucesivos con 0.3 gr de agua cada uno.

El valor máximo de r , según la ecuación 6.11 es $r_d = 0,8152$, mientras que para el primer intercambio ($e_c = 0.0$) el valor de r dependerá de a_c y a_d , de acuerdo con la siguiente relación, obtenida a partir de las ecuaciones

r	x ₀	x ₁	x ₂	x ₃
0,05	0,857	0,135	0,007	0,0001
0,10	0,729	0,243	0,027	0,001
0,15	0,614	0,325	0,057	0,003
0,20	0,512	0,384	0,096	0,008
0,25	0,422	0,422	0,141	0,016
0,30	0,343	0,441	0,189	0,027
0,35	0,275	0,444	0,239	0,043
0,40	0,216	0,432	0,288	0,064
0,45	0,166	0,408	0,334	0,091
0,50	0,125	0,375	0,375	0,125
0,55	0,091	0,334	0,408	0,166
0,60	0,064	0,288	0,432	0,216
0,64	0,047	0,249	0,442	0,262
0,68	0,033	0,209	0,444	0,314
0,70	0,027	0,189	0,441	0,343
0,71	0,024	0,179	0,439	0,358
0,72	0,022	0,169	0,435	0,373
0,73	0,020	0,160	0,432	0,389
0,74	0,018	0,150	0,427	0,405
0,75	0,016	0,141	0,422	0,422
0,76	0,014	0,131	0,416	0,439
0,77	0,012	0,122	0,409	0,457
0,78	0,011	0,113	0,402	0,475
0,79	0,009	0,105	0,393	0,493
0,80	0,008	0,096	0,384	0,512
0,810	0,007	0,088	0,374	0,531
0,811	0,007	0,087	0,373	0,533
0,812	0,007	0,086	0,372	0,535
0,813	0,006	0,085	0,371	0,537
0,814	0,006	0,084	0,370	0,539
0,815	0,006	0,084	0,369	0,541
0,83	0,005	0,072	0,351	0,572
0,85	0,003	0,057	0,325	0,614
0,87	0,002	0,044	0,295	0,658
0,89	0,001	0,032	0,261	0,705
0,91	0,001	0,022	0,224	0,754
0,93	0,000	0,014	0,182	0,804
0,95	0,000	0,007	0,135	0,857
0,97	0,000	0,003	0,085	0,913
0,99	0,000	0,000	0,029	0,970

TABLA 6.1- Distribución estadística de especies isotópicas

$$X Y_{3-i} Y_i^*$$

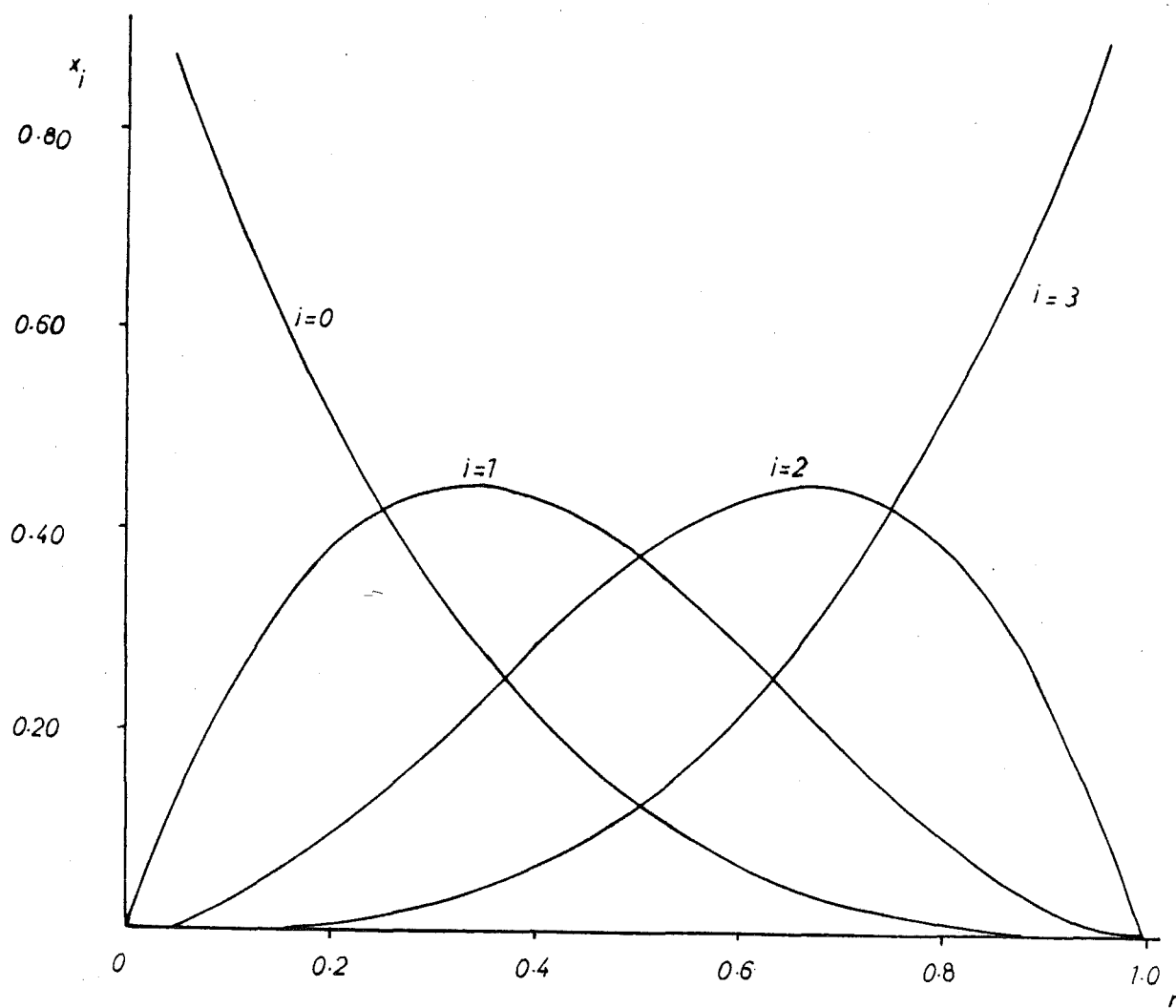


FIGURA 6.1 Distribución estadística de los diversos isotopómeros $XY_{3-i}Y_i^*$ en función de la riqueza isotópica del compuesto en el isótopo Y^* .

6.3, 6.4 y 6.5:

$$r = \frac{a_d e_d m_d \bar{M}_c}{100 (a_d m_d \bar{M}_c + a_c m_c \bar{M}_d)} \quad (6.14)$$

Mediante un sencillo programa de cálculo se calcularon las fracciones molares de las distintas especies isotópicas correspondientes a varios valores de r , a partir de la ecuación 6.10 (ver tabla 6.1).

La distribución de isotopómeros (especies isotópicas) según el valor de r puede apreciarse en la figura 6.1.

En la tabla 6.2 aparecen las cantidades de tiosulfato sódico anhidro necesarias para alcanzar un determinado valor de r , empleando 0,3 gr de agua con una riqueza isotópica en oxígeno-18 del 81,52%. Este cálculo se ha realizado mediante la ecuación 6.13, empleándose los siguientes valores:

$$\bar{M}_d = 21,304$$

$$\bar{M}_c = 158,098 \text{ (para el tiosulfato sódico anhidro)}$$

$$m_d = 1$$

$$m_c = 3$$

Con lo cual la ecuación 6.13 queda de esta forma:

$$a_c = 0,007421 \frac{(81,52 - 100.r)}{r}$$

r	$a_c (a_d=0,3 / e_d=81,52)$	r	$a_c (e_d=95,0)$
0,68	0,1476	0,83	0,1044
0,70	0,1221	0,85	0,0849
0,72	0,0981	0,87	0,0664
0,74	0,0754	0,91	0,0317
0,75	0,0645	0,93	0,0155
0,76	0,0539	0,94	0,0077
0,77	0,0436		
0,78	0,0335		
0,79	0,0237		
0,80	0,0141		

TABLA 6.2- Cantidades de Tiosulfato Sódico anhidro necesarias para el primer intercambio isotópico.

También se ha realizado este cálculo para una riqueza isotópica del 95% ($e_d=95,0$), que puede también obtenerse comercialmente. En este caso se tiene $\bar{M}_d=21,897$ (ver tabla 6.2).

Buscando un compromiso entre la mayor riqueza posible en la especie $(S_2^{18}O_3)^{2-}$ y la obtención de una cantidad suficiente de tiosulfato enriquecido, se ha trabajado en la zona de $r=0,75$ para el primer intercambio isotópico. Los valores experimentales usados son $e_d=81,52$, $a_c=0,064$ y $a_d=0,323$; lo cual da un valor de $r=0,7547$, que produce una distribución estadística entre las distintas especies isotópicas:

$$\begin{aligned} x_0 &= 0,015 & x_2 &= 0,419 \\ x_1 &= 0,136 & x_3 &= 0,430 \end{aligned}$$

Para el caso de un segundo intercambio isotópico se aplican consideraciones análogas, pero no se pueden simplificar las ecuaciones suponiendo que la riqueza isotópica de la molécula a enriquecer es cero. La cantidad de compuesto a enriquecer vendrá dada por la riqueza isotópica del conjunto y por la cantidad de disolvente que se emplea, según la siguiente fórmula:

$$a_c = \frac{a_d m_d \bar{M}_c (e_d - 100r)}{m_c \bar{M}_d (100r - e_c)} \quad (6.15)$$

Se han calculado los valores de a_c en función de r , para valores de r comprendidos entre 0,750 y 0,815, para una riqueza inicial correspondiente a la obtenida en el primer intercambio ($e_c=75,47$); el valor de e_d es nuevamente 81,52, $a_d=0,3452$ y $\bar{M}_c=162,602$.

r	a_c	r	a_c
0,7800	1,0619	0,8130	0,0288
0,7900	0,5449	0,8135	0,0221
0,8000	0,2561	0,8140	0,0154
0,8050	0,1548	0,8143	0,0115
0,8070	0,1197	0,8145	0,0089
0,8090	0,0871	0,8147	0,0064
0,8100	0,0718	0,8150	0,0025
0,8110	0,0569	0,8151	0,0013
0,8120	0,0426	0,81513	0,0009
0,8125	0,0357		

TABLA 6.3- Cantidades de Tiosulfato sódico anhidro necesarias para el segundo intercambio.
($a_d=0,3gr$, $e_d=81,52$, $e_c=75,47$)

A la vista de los valores de la tabla 6.4, se consideró que la región de r próxima a 0,814 resulta conveniente tanto por la cantidad de producto como por la distribución de especies isotópicas, favorable a la especie totalmente substituída (ver tabla 6.1).

De esta forma, los valores empleados fueron: $a_d = 0,3452\text{gr}$, $a_c = 0,0138\text{gr}$, lo que da lugar a un valor de $r = 0,8143$ y a una distribución estadística de especies isotópicas como sigue:

$$\begin{array}{ll} x_0 = 0,006 & x_2 = 0,369 \\ x_1 = 0,084 & x_3 = 0,540 \end{array}$$

6.6 PARTE EXPERIMENTAL

El intercambio isotópico se llevó a cabo en un reactor especialmente diseñado para un volumen muy pequeño y con vistas a facilitar al máximo la recuperación de los productos de reacción. El reactor, con boca esmerilada y fondo en **V**, tiene una capacidad máxima de 2ml.

Durante el intercambio se mantiene el reactor en contacto con un baño de aceite a $95-100^\circ\text{C}$, que se ha dejado estabilizar previamente durante 2 horas.

Durante la reacción se coloca en la boca del reactor una columna de reflujo para evitar posibles pérdidas de agua enriquecida y, una vez finalizado el intercambio, se destila el agua (en el primer intercambio) y se seca el tiosulfato sódico en estufa a 110°C durante 3 horas.

En el segundo intercambio se recupera directamente la solución de tiosulfato sódico que servirá posteriormente para obtener el espectro Raman, conservándose en un vial con fondo en **V** y tapón de neopreno con cierre de rosca.

Las manipulaciones de trasvase de disolvente en pequeñas cantidades (0,3ml aproximadamente) se realizan con una jeringuilla de 500 microlitros.

6.7 BIBLIOGRAFIA

- 6.1- HERZBERG, G.; *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand, New York (1945), pág. 227.
- 6.2- *Handbook of Chemistry and Physics (51st ed.)*, Chemical Rubber Company, Cleveland (1971).
- 6.3 MILLS, G.A.; *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 2833 (1940).
- 6.4 HALL, N.F. y O.R. ALEXANDER; *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 3455 (1940)
- 6.5 HERBER, R., ed.; *Inorganic Isotopic Syntheses*, Benjamin, New York (1962).
- 6.6- TANASE, M. y E. SHIKATA; *Radioisotopes*, **25**, 39-41 (1976).
- 6.7- TANASE, M.; comunicación privada (1977).
- 6.8- HARRIS, G.M.; *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 716 (1951).

capítulo 7

**ANALISIS DE COORDENADAS
NORMALES DEL ION
TIOSULFATO**

7.1 ESPECTROS VIBRACIONALES DEL ION TIOSULFATO

El ión tiosulfato posee una estructura de pirámide trigonal con nueve vibraciones normales pertenecientes a las representaciones $3A_1 + 3E$ del grupo C_{3v} , activas todas ellas tanto en el infrarrojo como en el Raman.

El espectro vibracional del ión tiosulfato es bien conocido, habiendo sido publicado por varios autores^{7.1-7.7} desde 1929, y la correspondiente asignación de bandas está firmemente establecida a partir de los factores de depolarización de las rayas Raman. En la tabla 7.1 se presentan los espectros Raman e IR del tiosulfato sódico para las especies isotópicas totalmente simétricas con oxígeno-16 y con oxígeno-18, obtenidos durante la realización de este trabajo.

Los espectros Raman fueron obtenidos en el Laboratoire de Spectroscopie Moleculaire de la Université des Sciences et Techniques du Languedoc (Montpellier), en un espectrofotómetro Coderg PH1, y utilizando como fuente luminosa un laser rojo ($\lambda=6328 \text{ \AA}$) de 90 mW, ya que al irradiar una solución de tiosulfato sódico con laser verde ($\lambda=4879,86 \text{ \AA}$) o azul ($\lambda=5145 \text{ \AA}$) de 700 mW, tiene lugar la fotodescomposición, con formación de un depósito de azufre elemental en el punto de incidencia del haz en la cubeta, impidiendo así el paso de la radiación a través de la solución. Los espectros se obtuvieron a partir de soluciones aproximadamente 1M de tiosulfato sódico en agua, y de tiosulfato sódico (O-18) en agua enriquecida en oxígeno-18 (81% en átomos de oxígeno-18), respectivamente, en una microcubeta de cuarzo de 0,3 ml de capacidad.

Debido a la escasa potencia del laser empleado, por los motivos arriba comentados, así como a la pequeña cantidad de compuesto enriquecido en O-18 disponible, no fue posible resolver las bandas en las componentes debidas a las diferentes especies isotópicas del ión tiosulfato presentes ($S_2^{16}O_2^{18}O$, $S_2^{16}O^{18}O_2$, $S_2^{18}O_3$), excepto para las bandas ν_1 y ν_3 (ver fig. 7.1), aceptándose para las demás bandas que el máximo corresponde a la especie totalmente simétrica, debido a la distribución estadística esperada (ver sección 6.5). Por otro lado, estos valores concuerdan con los calculados con las constantes de fuerza aproximadas obtenidas para la especie 'normal' del ión tiosulfato (ver sección 7.6.a).

El espectro infrarrojo del tiosulfato sódico enriquecido en oxígeno-18 obtenido de una pastilla de KBr concuerda con el Raman, dentro de los

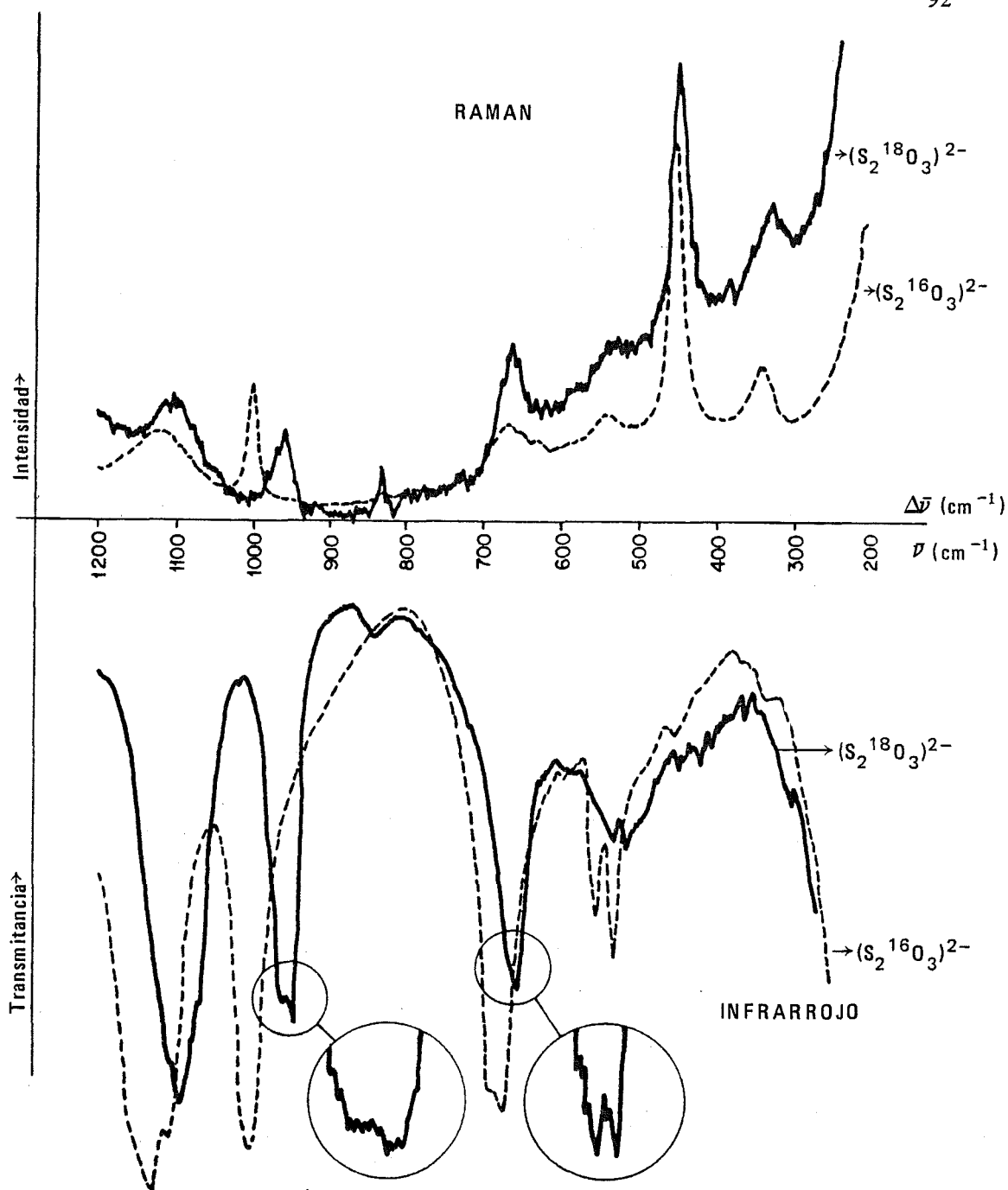


FIGURA 7.1 Espectros vibracionales de dos especies isotópicas del ión tiosulfato: espectro Raman (parte superior) obtenido en solución acuosa, y espectro Infrarrojo (parte inferior) obtenido en estado sólido, en pastilla de KBr. La intensidad de las bandas Raman y la transmitancia del infrarrojo están representadas en unidades arbitrarias. Los detalles presentados en el IR corresponden a espectros obtenidos en condiciones de mayor resolución.

asignación	(S ₂ ¹⁶ O ₃)	(S ₂ ¹⁸ O ₃)	(S ₂ ¹⁶ O ₃)	(S ₂ ¹⁶ O ₂ ¹⁸ O)	(S ₂ ¹⁶ O ¹⁸ O ₂)	(S ₂ ¹⁸ O ₃)	(S ₂ ¹⁸ O ₃)
$\nu_1(A_1)$	995	949(vs)	1001(s)	982	966	956(s)	947
$\nu_2(A_1)$	446	445(vw)	451(vs)	—	—	445(vs)	442
$\nu_3(A_1)$	669	651(s)	671(m)	666	661	656(s)	646
$\nu_4(E)$	1123	1100(vs)	1122(m)	—	—	1100(s)	1094
$\nu_5(E)$	541	523(m)	540(w)	—	542	519(w,b)	512
$\nu_6(E)$	335	330(vw)	342(m)	—	—	329(m)	320
	Infrarrojo		Raman				
			$\bar{\nu}_{obs}$				
			$\bar{\nu}_{calc}$				

vs: muy intensa; s: intensa; m: intensidad media; w: débil; vw: muy débil; b: ancha; sh: hombro.

TABLA 7.1- Espectros infrarrojos y Raman del ión tiosulfato (valores en cm⁻¹)

márgenes de error experimental, teniendo en cuenta que se trata de espectros realizados en fase sólida en un caso y en solución acuosa en el otro.

Por otra parte, los espectros obtenidos cumplen con gran aproximación la regla del producto:

$$\frac{\sqrt{\text{Det } G}}{\sqrt{\text{Det } G^*}} = \prod_i \frac{\omega_i}{\omega_i^*} \quad (7.1)$$

adoptando la aproximación armónica:

$$\prod_i \frac{\omega_i}{\omega_i^*} \cong \prod_i \frac{\nu_i}{\nu_i^*}$$

$\frac{\text{Det } G}{\text{Det } G^*}$	=	1,064 (bloque A ₁) ;	1,081 (bloque E)
$\prod_i \frac{\nu_i}{\nu_i^*}$	=	1,086 " ;	1,103 "

7.2 GEOMETRIA Y DEFINICION DE COORDENADAS

Los parámetros estructurales empleados son las distancias interatómicas halladas por Baggio^{7,8}: $D_{SS}=2,013 \text{ \AA}$; $d_{SO}=1,468 \text{ \AA}$, concordantes con las encontradas más recientemente por Uraz y Armagan^{7,9}. Se han considerado ángulos tetraédricos ($\alpha=\beta=109,471221^\circ$), teniendo en cuenta que los valores hallados experimentalmente son muy próximos ($\alpha=110,1^\circ$) y que la influencia de estas variaciones sobre los valores de las constantes de fuerza calculadas es despreciable.

La nomenclatura empleada para las coordenadas internas (fig. 7.2) es la siguiente: R representa la variación de la distancia de enlace S-S; r_i la variación de la i -ésima distancia de enlace S-O; α_i la variación del ángulo de enlace OSO opuesto al i -ésimo enlace S-O; y β_i la variación del ángulo SSO opuesto al i -ésimo ángulo de enlace OSO.

7.3 DEFINICION DEL CAMPO POTENCIAL Y CONSTRUCCION DE LAS MATRICES G y F

La expresión del potencial armónico en coordenadas internas para una agrupación XYZ₃ piramidal (grupo puntual C_{3v}) es la siguiente:

$$\begin{aligned}
 2V = & \sum_{i=1}^3 F_r r_i^2 + F_R R^2 + d^2 \sum_{i=1}^3 F_a a_i^2 + Dd \sum_{i=1}^3 F_\beta \beta^2 \\
 & + 2 \sum_{i < j} F_{rr} r_i r_j + 2 \sum_{i=1}^3 F_{Rr} R r_i + 2d^2 \sum_{i < j} F_{aa} a_i a_j \\
 & + 2dD \sum_{i < j} F_{\beta\beta} \beta_i \beta_j + 2dD \sum_{i < j} F_{a\beta} a_i \beta_j \\
 & + 2dD \sum_{i=1}^3 F'_{a\beta} a_i \beta_i + 2d \sum_{i < j} F_{ra} r_i a_j + 2d \sum_{i=1}^3 F'_{ra} r_i a_i \\
 & + 2\sqrt{dD} \sum_{i=1}^3 F_{R\beta} R \beta_i + 2\sqrt{dD} \sum_{i=1}^3 F_{Ra} R a_i \\
 & + 2\sqrt{dD} \sum_{i=1}^3 F_{r\beta} r_i \beta_i + 2\sqrt{dD} \sum_{i < j} F'_{r\beta} r_i \beta_j
 \end{aligned} \tag{7.2}$$

El campo potencial se expresa, pues, como función de 16 constantes de fuerza. El convenio de nomenclatura empleado es el mismo que en el caso del ión sulfato: las constantes que aparecen con un solo subíndice son constantes diagonales; entre las constantes de interacción (dos subíndices), las que corresponden a 2 coordenadas con 2 átomos en común se representan por F, mientras que las que se refieren a coordenadas con un solo átomo en común se representan por F'.

La expresión del campo de Urey-Bradley, por otro lado, es como sigue:

$$\begin{aligned}
 2V = & K_{so} \sum_{i=1}^3 r_i^2 + K_{ss} R^2 + 2K'_{so} d \sum_{i=1}^3 r_i + 2K'_{ss} DR \\
 & + H_{oso} d^2 \sum_{i=1}^3 a_i^2 + H_{sso} dD \sum_{i=1}^3 \beta_i^2 + 2F'_{oo} q \sum_{i=1}^3 q_i \\
 & + 2F'_{so} u \sum_{i=1}^3 u_i + F_{oo} \sum_{i=1}^3 q_i^2 + F_{so} \sum_{i=1}^3 u_i^2 \\
 & + 2H'_{oso} d^2 \sum_{i=1}^3 a_i + 2H'_{sso} dD \sum_{i=1}^3 \beta_i
 \end{aligned} \tag{7.3}$$

y, sustituyendo q_i , q_i^2 , u_i y u_i^2 por sus expresiones en función de las coordenadas r_i , a_i y β_i ^{7.11}, se obtiene: