

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



$$\begin{aligned}
2V = & [K_{s_0} + 2F'_{00}t^2 + 2F_{00}s^2 + t_R^2 F'_{s_0} + s_R^2 F_{s_0}] \sum_{i=1}^3 r_i^2 \\
& + [K_{s_s} + 3t_R^2 F'_{s_0} + 3s_R^2 F_{s_0}] R^2 \\
& + 2[K'_{s_0}d + 2qsF'_{00} + us_R F'_{s_0}] \sum_{i=1}^3 r_i \\
& + 2[K'_{s_s}D + 3us_R F'_{s_0}] R \\
& + 2[s_R s_R F_{s_0} - t_R t_R F'_{s_0}] \sum_{i=1}^3 R r_i \\
& + 2[s^2 F_{00} - t^2 F'_{00}] \sum_{i < j} r_i r_j \\
& + d^2 [H_{0s_0} - s^2 F'_{00} + t^2 F_{00}] \sum_{i=1}^3 a_i^2 \\
& + dD [H_{s_0} - s_R s_R F'_{s_0} + t_R t_R F_{s_0}] \sum_{i=1}^3 \beta_i^2 \\
& + 2[d^2 H'_{0s_0} + qtdF'_{00}] \sum_{i=1}^3 a_i \\
& + 2[dDH'_{s_0} + u\sqrt{t_R t_R dD} F_{s_0}] \sum_{i=1}^3 \beta_i \\
& + 2[stdF'_{00} + stdF_{00}] \sum_{i \neq j} r_i a_j \\
& + 2\sqrt{dD} [t_R s_R F'_{s_0} + s_R (t_R t_R)^{1/2} F_{s_0}] \sum_{i=1}^3 r_i \beta_i \\
& + 2\sqrt{dD} [t_R s_R F'_{s_0} + s_R \sqrt{t_R t_R} F_{s_0}] \sum_{i=1}^3 R \beta_i
\end{aligned} \tag{7.4}$$

donde

$$\begin{aligned}
s &= r(1 - \cos a)/q \\
t &= r \cdot \text{sen } a/q
\end{aligned}$$

De esta expresión pueden eliminarse los términos lineales en  $R$  y  $r_i$ , puesto que al ser  $R$  y todos los  $r_i$  linealmente independientes, se tiene:

$$(\partial V / \partial R)_0 = [DK' + 3us_R F_{s_0}] = 0$$

$$(\partial V / \partial r_i)_0 = [dK'_{s_0} + 2sqF'_{00} + us_R F'_{s_0}] = 0$$

Finalmente, el campo potencial en coordenadas de simetría (GQFF), tiene esta expresión:

$$\begin{aligned}
2V = & F_{11}(A_1) S_1^2 + F_{22}(A_1) S_2^2 + dDF_{33}(A_1) S_3^2 + \\
& + 2F_{12}(A_1) S_1 S_2 + 2\sqrt{dD} F_{13}(A_1) S_1 S_3 + \\
& + 2\sqrt{dD} F_{23} S_2 S_3 + F_{11}(E) (S_5^2 + S_6^2) + \\
& + d^2 F_{22}(E) (S_7^2 + S_8^2) + dD F_{33}(E) (S_9^2 + S_{10}^2) + \\
& + 2d F_{12}(E) (S_5 S_7 + S_6 S_8) + 2\sqrt{dD} F_{13}(E) (S_5 S_9 + S_6 S_{10}) \\
& + 2dD F_{23}(E) (S_7 S_9 + S_8 S_{10}) \tag{7.5}
\end{aligned}$$

La aplicación de las transformaciones ortogonales 2.46 y 2.47, da lugar a las matrices **F** y **G**, factorizadas en bloques de la siguiente estructura

- a) matriz **G**: un bloque  $A_1$  de dimensión  $4 \times 4$ , con una fila y una columna nulas, y dos bloques **E** de dimensión  $3 \times 3$ , degenerados.
- b) matriz **F**: un bloque  $A_1$  de dimensión  $4 \times 4$ , y dos bloques **E** de dimensión  $3 \times 3$ , degenerados..

En la matriz **F** existen, en total, 16 elementos no nulos, linealmente independientes. Análogamente a lo expuesto en el caso del ión sulfato (sección 5.7), las constantes de fuerza  $F_{14}$ ,  $F_{24}$ ,  $F_{34}$  y  $F_{44}$  del bloque de simetría  $A_1$  son indeterminables, debido a la redundancia tetraédrica.

Para saber qué constantes de fuerza del GVFF pueden calcularse, a partir de las 12 constantes de fuerza determinables en el espacio de coordenadas de simetría, es conveniente obtener de forma desarrollada las relaciones entre ambos tipos de constantes a partir de la ecuación 2.47, lo que se ha hecho con ayuda del programa SIMBORT (ver capítulo 9).

$$\begin{aligned}
F_r &= [F_{11}(A_1) + 2F_{11}(E)]/3 & F_R &= F_{22}(A_1) \\
F_{rr} &= [F_{11}(A_1) - F_{11}(E)]/3 & F_{Rr} &= F_{12}(A_1)/\sqrt{3} \\
F_\alpha &= [F_{33}(A_1) + 2F_{34}(A_1) + F_{44}(A_1) + 4F_{22}(E)]/6 \\
F_\beta &= [F_{33}(A_1) - 2F_{34}(A_1) + F_{44}(A_1) + 4F_{33}(E)]/6 \\
F'_{R\alpha} &= [F_{23}(A_1) + F_{24}(A_1)]/\sqrt{6} \tag{7.6}
\end{aligned}$$

(continúa)

(continuación)

$$\begin{aligned}
F_{R\beta} &= [F_{24}(A_1) - F_{23}(A_1)]/\sqrt{6} \\
F_{ra} &= [3\sqrt{2} F_{13}(A_1) + 6F_{12}(E) + 3\sqrt{2} F_{14}(A_1)]/18 \\
F'_{ra} &= [3\sqrt{2} F_{13}(A_1) + 3\sqrt{2} F_{14}(A_1) - 12F_{12}(E)]/18 \\
F_{r\beta} &= [3\sqrt{2} F_{14}(A_1) + 6F_{12}(E) + 3\sqrt{2} F_{14}(A_1)]/18 \\
F'_{r\beta} &= [3\sqrt{2} F_{14}(A_1) - 3\sqrt{2} F_{13}(A_1) - 6F_{13}(E)]/18 \\
F_{aa} &= [F_{33}(A_1) + 2F_{34}(A_1) + F_{44}(A_1) - 2F_{22}(E)]/6 \\
F_{\beta\beta} &= [F_{33}(A_1) - 2F_{34}(A_1) + F_{44}(A_1) - 2F_{33}(E)]/6 \\
F_{a\beta} &= [F_{44}(A_1) - F_{33}(A_1) + 2F_{23}(E)]/6 \\
F'_{a\beta} &= [F_{44}(A_1) - F_{33}(A_1) - 4F_{23}(E)]/6
\end{aligned} \tag{7.6}$$

La expresión detallada de la relación inversa, obtenida también con la ayuda del programa SIMBORT (capítulo 9), será de utilidad en la interpretación de los resultados, por lo que se recoge en las ecuaciones 7.7:

$$\begin{aligned}
F_{11}(A_1) &= F_r + 2F_{rr} \\
F_{12}(A_1) &= \sqrt{3} F_{Rr} \\
F_{22}(A_1) &= F_R \\
F_{13}(A_1) &= \sqrt{2} [(2F_{ra} + F'_{ra}) - (2F'_{r\beta} + F_{r\beta})]/2 \\
F_{23}(A_1) &= 3(F'_{Ra} - F_{R\beta})/\sqrt{6} \\
F_{33}(A_1) &= [(F_a + F_\beta + 2F_{aa} + 2F_{\beta\beta}) - (4F_{a\beta} - 2F'_{a\beta})]/2 \\
F_{14}(A_1) &= \sqrt{2} [(2F_{ra} + F'_{ra}) + (2F'_{r\beta} + F_{r\beta})]/2 \\
F_{24}(A_1) &= 3(F'_{Ra} + F_{R\beta})/\sqrt{6} \\
F_{34}(A_1) &= \frac{1}{2}(F_a - F_\beta) + (F_{aa} - F_{\beta\beta}) \\
F_{44}(A_1) &= [(F_a + F_\beta + 2F_{aa} + 2F_{\beta\beta}) + (4F_{a\beta} + 2F'_{a\beta})]/2
\end{aligned} \tag{7.7}$$

(continúa)

(continuación)

$$\begin{aligned}
 F_{11}(E) &= F_r - F_{rr} & F_{13}(E) &= F_{r\beta} - F'_{r\beta} \\
 F_{12}(E) &= F_{ra} - F'_{ra} & F_{23}(E) &= F_{a\beta} - F'_{a\beta} \\
 F_{22}(E) &= F_a - F_{aa} & F_{33}(E) &= F_\beta - F_{\beta\beta}
 \end{aligned} \tag{7.7}$$

De las expresiones 7.6 puede deducirse que sólo las constantes  $F_r$ ,  $F_R$ ,  $F_{rr}$  y  $F_{Rr}$  pueden determinarse a partir del campo cuadrático general (en términos de coordenadas de simetría) de una molécula piramidal  $XYZ_3$ , siendo necesario establecer hipótesis complementarias para poder calcular cualquier otra constante del campo general de fuerzas de valencia (ver apartado 5.7).

Las matrices  $L_G^0$  se calcularon de acuerdo con la ecuación 4.21, y se presentan en la tabla 7.2.

fila	col.	A <sub>1</sub>		E	
		$L_G^0(^{16}O)$	$L_G^0(^{18}O)$	$L_G^0(^{16}O)$	$L_G^0(^{18}O)$
1	1	0,233621	0,220582	0,136266	0,122831
1	2	0,024176	0,024009	-0,267429	-0,261117
1	3	-0,133173	-0,129301	0,118318	0,117768
2	1	0,007011	0,007491	0,200590	0,191101
2	2	0,173938	0,169285	0,264661	0,256304
2	3	0,179085	0,183472	0,028605	0,028804
3	1	0,085681	0,079841	-0,122956	-0,120199
3	2	-0,080153	-0,082216	0,135389	0,140656
3	3	0,348460	0,340014	0,177792	0,166142

TABLA 7.2- Matrices  $L_G^0$  de dos especies isotópicas  $C_{3v}$  del Ión Tiosulfato.

La condición de redundancia empleada, dada por Overend y Scherer<sup>7.12</sup>, es la siguiente:

$$\begin{aligned}
 R(a, \beta) = & b_1 \cdot \text{sen} \beta \sum_i \beta_i + b_2 \cdot \text{sena} \sum_i a_i \\
 & + \frac{1}{2} (b_1 \cdot \text{cos} \beta + \text{sen}^2 a \cdot \text{sen}^2 \beta) \sum_i \beta_i^2 \\
 & + (b_2 \cdot \text{cosa} + \text{sen}^2 a \cdot \text{sen}^2 \beta) \sum_i a_i^2 \\
 & - b'_2 \cdot \text{sen}^2 \beta \sum_i \sum_{j < i} \beta_i \beta_j \\
 & - b'_{12} \cdot \text{sena} \cdot \text{sen} \beta \sum_i \sum_{j \neq i} \beta_i a_j \\
 & - b'_1 \cdot \text{sen}^2 a \sum_i \sum_{j < i} a_i a_j
 \end{aligned} \tag{7.8}$$

siendo  $b'_1 = \text{cosa} - \text{cos}^2 \beta$ ;  $b'_2 = \text{cosa} - \text{cos}^2 a$ ;  $b'_{12} = \text{cos} \beta - \text{cosa} \text{cos} \beta$ ;  $b_2 = b'_{12} \cdot \text{cos} \beta - b'_2$ , y  $b_1 = b'_2 \cdot \text{cos} \beta - b'_{12}$ .

Desarrollando  $R(a, \beta)$  como una serie de Taylor alrededor de la posición de equilibrio, se tiene

$$\begin{aligned}
 R = R_0 + \sum_i (\partial R / \partial a_i)_0 a_i + \sum_i (\partial R / \partial \beta_i)_0 \beta_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} (\partial^2 R / \partial a_i \partial \beta_j)_0 a_i \beta_j \\
 + \sum_{i,j} (\partial^2 R / \partial a_i \partial a_j)_0 a_i a_j + \sum_{i,j} (\partial^2 R / \partial \beta_i \partial \beta_j)_0 \beta_i \beta_j + \dots = 0
 \end{aligned} \tag{7.9}$$

y, por lo tanto, despreciando términos cúbicos y superiores, y adoptando arbitrariamente  $R_0 = 0$ , resulta

$$\begin{aligned}
 2 \sum_i (\partial R / \partial a_i)_0 a_i + 2 \sum_i (\partial R / \partial \beta_i)_0 \beta_i = & - \sum_{i,j} (\partial^2 R / \partial a_i \partial \beta_j)_0 a_i \beta_j \\
 & - \sum_{i,j} (\partial^2 R / \partial a_i \partial a_j)_0 a_i a_j \\
 & - \sum_{i,j} (\partial^2 R / \partial \beta_i \partial \beta_j)_0 \beta_i \beta_j
 \end{aligned} \tag{7.10}$$

Se define ahora una nueva función potencial

$$V^* = V + \kappa R$$

que, por condición de mínimo, debe cumplir que

$$dV^* = d(V + \kappa R) \tag{7.11}$$

de donde

$$\begin{aligned} \sum_i (\partial V / \partial a_i)_0 a_i + \sum_i (\partial V / \partial \beta_i)_0 \beta_i + \sum_i \kappa (\partial R / \partial a_i)_0 a_i \\ + \sum_i \kappa (\partial R / \partial \beta_i)_0 \beta_i = 0 \end{aligned} \quad (7.12)$$

o, lo que es igual,

$$\begin{aligned} \sum_i (\partial V / \partial a_i)_0 a_i + \sum_i (\partial V / \partial \beta_i)_0 \beta_i \\ = -\kappa [\sum_i (\partial R / \partial a_i)_0 a_i + \sum_i (\partial R / \partial \beta_i)_0 \beta_i] \end{aligned} \quad (7.13)$$

Sustituyendo en la ecuación 7.13 los términos de la derecha por la expresión que se obtiene de 7.10, resulta

$$\begin{aligned} 2 \sum_i (\partial V / \partial a_i)_0 a_i + 2 \sum_i (\partial V / \partial \beta_i)_0 \beta_i \\ = \kappa [\sum_{i,j} (\partial^2 R / \partial a_i \partial \beta_j)_0 a_i \beta_j + \sum_{i,j} (\partial^2 R / \partial a_i \partial a_j)_0 a_i a_j \\ + \sum_{i,j} (\partial^2 R / \partial \beta_i \partial \beta_j)_0 \beta_i \beta_j] \end{aligned} \quad (7.14)$$

En consecuencia, los términos lineales en  $a$  y  $\beta$  de la expresión original del campo de Urey-Bradley (ec. 7.4) pueden sustituirse por los términos de la derecha de la ecuación 7.14.

De la expresión 7.8 pueden deducirse los valores de las segundas derivadas de  $R$  que aparecen en la ecuación 7.14. Considerando ángulos tetraédricos ( $\alpha = \beta$ ), resulta

$$b_1 = b_2 = 0,592593$$

$$b'_1 = b'_2 = b'_{12} = -0,444444$$

por lo que

$$(\partial^2 R / \partial a_i^2)_0 = e_1$$

$$(\partial^2 R / \partial a_i \partial a_j)_0 = e_2$$

$$(\partial^2 R / \partial \beta_i \partial \beta_j)_0 = e_2$$

$$(\partial^2 R / \partial a_i \partial \beta_j)_0 = e_2$$

$$(\partial^2 R / \partial \beta_i^2)_0 = e_1$$

(7.15)  
continúa

$$(\partial^2 R / \partial a_i \partial \beta_i)_0 = 0$$

(7.15)  
continuación

$$\text{siendo } e_1 = b_1 \cdot \cos a + \text{sen}^4 a = 0,592593$$

$$\text{y } e_2 = -b_1' \cdot \text{sen}^2 a = 0,395061$$

Finalmente, la expresión del potencial de Urey-Bradley queda de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} 2V = & [K_{so} + 2t^2 F'_{00} + 2s^2 F_{00} + t_R^2 F'_{so} + s_R^2 F_{so}] \sum_i^3 r_i^2 \\ & + [K_{ss} + 3t_r^2 F'_{so} + 3s_R^2 F_{so}] R^2 \\ & + 2[s_r s_R F_{so} - t_r t_R F'_{so}] \sum_{i=1}^3 R r_i \\ & + 2[s^2 F_{00} - t^2 F'_{00}] \sum_{i < j}^3 r_i r_j \\ & + [d^2(H_{oso} - s^2 F'_{00} + t^2 F_{00}) + e_1 \kappa] \sum_{i=1}^3 a_i^2 \\ & + [dD(H_{sso} - s_r s_R F'_{so} + t_r t_R F_{so}) + e_1 \kappa] \sum_{i=1}^3 \beta_i^2 \\ & + 2 e_2 \kappa \sum_{i < j}^3 a_i a_j + 2 e_2 \kappa \sum_{i < j}^3 \beta_i \beta_j \\ & + 2 e_2 \kappa \sum_{i \neq j}^3 a_i \beta_j^\dagger + 2 e_2 \kappa \sum_i a_i \beta_j^* \\ & + 2d[stF_{00} + stF'_{00}] \sum_{i \neq j}^3 r_i a_j^@ \\ & + 2\sqrt{dD} [s_r \sqrt{t_r t_R} F_{so} + t_R s_R F'_{so}] \sum_{i=1}^3 r_i \beta_i^@ \\ & + 2\sqrt{dD} [s_R \sqrt{t_r t_R} F_{so} + t_r s_r F'_{so}] \sum_{i=1}^3 R \beta_i \end{aligned} \quad (7.16)$$

La matriz  $Z$  aparece en la tabla 7.3, siendo la numeración adoptada para las constantes de fuerza la siguiente:

$i$	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\varphi_i$	$K_{so}$	$K_{ss}$	$H_{oso}$	$H_{sso}$	$F_{00}$	$F_{so}$	$F'_{00}$	$F'_{so}$	$\kappa$

† ángulos adyacentes

\* ángulos opuestos por el vértice

@ stretching y bending con dos átomos comunes

Bloque	i	j	k	$Z_{ij}^k$	i	j	k	$Z_{ij}^k$
$A_1$	1	1	1	1.000000	1	3	7	0.978667
	1	1	5	2.666669	1	3	8	-0.705953
	1	1	6	0.559520	2	3	6	-1.044186
	1	1	7	-0.666667	2	3	8	-0.762229
	1	1	8	0.440483	3	3	3	1.077512
	1	2	6	1.133731	3	3	4	1.477542
	1	2	8	-0.556381	3	3	5	0.359170
	2	2	2	1.000000	3	3	6	0.474626
	2	2	6	2.297227	3	3	7	-0.718342
	2	2	8	0.702774	3	3	8	-0.967140
	1	3	5	0.978667	3	3	9	0.197532
	1	3	6	-0.515328				
$A_1^*$	1	4	5	0.978667	3	4	7	-0.474626
	1	4	6	0.515328	3	4	8	0.967140
	1	4	7	0.978667	4	4	3	1.077512
	1	4	8	0.705953	4	4	4	1.477542
	2	4	8	0.762229	4	4	5	0.359170
	2	4	7	1.044186	4	4	6	0.474626
	3	4	3	1.077512	4	4	7	-0.718341
	3	4	4	-1.477542	4	4	8	-0.967140
	3	4	5	0.359170	4	4	9	2.567898
	3	4	6	0.718342				
E	1	1	1	1.000000	2	2	7	-1.436683
	1	1	5	0.666667	2	2	9	0.197532
	1	1	6	0.559520	1	3	6	0.728784
	1	1	7	1.000000	1	3	8	0.998368
	1	1	8	0.440483	3	3	4	2.955084
	1	2	5	0.692022	3	3	6	0.949253
	1	2	7	0.692022	3	3	8	-1.934279
	2	2	3	2.155024	3	3	9	0.197532
	2	2	5	0.718341				
* Elementos relativos a constantes no determinables.								
TABLA 7.3- Matriz Z (UBFF) del ión tiosulfato.								

Analogamente a lo encontrado para una molécula tetraédrica (ecuaciones 5.6 y 5.7) se obtienen las relaciones siguientes:

$$d^2 H'_{oso} + dq t F'_{oo} = - \text{sen} \alpha \cdot b_2 \kappa \quad (7.17)$$

$$dD H'_{sso} + u \sqrt{t_r t_R} dD F'_{so} = - b_1 \cdot \text{sen} \alpha \cdot \kappa \quad (7.18)$$

lo que permitiría obtener  $H'_{sso}$  y  $H'_{oso}$  en función de  $F'_{so}$ ,  $F'_{oo}$  y  $\kappa$ . De cualquier manera, al no aparecer las constantes lineales  $H'_{sso}$  y  $H'_{oso}$  en la expresión del potencial (ec. 7.16), la utilidad de las ecuaciones 7.17 y 7.18 resulta limitada.

Debe subrayarse que, como consecuencia de la definición del campo de Urey-Bradley, la constante de fuerza

$$F_{23}(E) = F_{a\beta} - F'_{a\beta} = 0.$$

En el campo general de valencia (GVFF), la adopción del campo de Urey-Bradley da lugar a las siguientes relaciones:

$$\begin{aligned} F'_{r\beta} &= F'_{ra} = F'_{Ra} = 0 \\ F_{aa} &= F_{\beta\beta} = F_{a\beta} = F'_{a\beta} = \frac{e_2 \kappa}{2} \end{aligned} \quad (7.19)$$

También entre  $F_{Rr}$ ,  $F_{r\beta}$  y  $F_{R\beta}$  existe una relación de dependencia, que puede expresarse así:

$$F_{R\beta} = c_1 F_{Rr} + c_2 F_{r\beta} \quad (7.20)$$

siendo

$$\begin{aligned} c_1 &= \frac{s_R [\sqrt{(t_r t_R)^3} + s_r^2 s_R t_r]}{[t_r t_R + s_r s_R^2 t_R]} - \frac{s_r}{t_r} = 0,260595 \\ c_2 &= \frac{t_r s_R [\sqrt{t_r t_R} t_R + s_r^2]}{t_R s_r [\sqrt{t_r t_R} t_r + s_R^2]} = 0,767510 \end{aligned}$$

#### 7.4 TRANSFERENCIA DE CONSTANTES DE FUERZA DEL ION SULFATO AL ION TIOSULFATO

Se ha ensayado la transferencia de las constantes de fuerza del ión sulfato, tanto del campo GVFF como del UBFF. En el caso del GVFF, se transfieren las constantes del sulfato (tabla 5.13), calculándose los elementos  $F_{ij}$  (ecuaciones 7.7), con la excepción de  $F_{22}(A_1)$  que está relacionada con el stretching S-S, inexistente en el sulfato, y que se calculó en primera aproximación, mediante la técnica de separación de frecuencias altas y bajas (tabla 7.4). Para las constantes relativas al stretching R y a los bending  $\beta_i$ , se tomaron valores idénticos a los de las constantes correspondientes a las coordenadas r y  $\alpha$ , con la excepción ya comentada.

	A <sub>1</sub>	E		A <sub>1</sub>	E
G <sub>11</sub>	0.072898	0.104086	F <sub>11</sub>	8.0980	7.1255
G <sub>22</sub>	0.043677	0.095682	F <sub>22</sub>	2.7436	1.7955 *
G <sub>33</sub>	0.124183	0.055102	F <sub>33</sub>	2.1360 *	1.2506 *

TABLA 7.4 Matriz G(HLFS) y constantes de fuerza diagonales (mdyn/Å y \*mdyn.Å).

Por otro lado, la transferencia de las constantes Urey-Bradley del ión sulfato se ha realizado siguiendo las mismas pautas que en el caso del GVFF. La constante de tensión intramolecular ( $\kappa$ ) se ha multiplicado por  $\frac{81}{32\sqrt{2}}$ , tal como indican Overend y Scherer<sup>7.12</sup> que debe hacerse para transferirla de una molécula tetraédrica a otra piramidal.

Como era de esperar, al sustituir un enlace S-O del sulfato por un enlace S-S en el tiosulfato, los resultados de la transferencia son pobres en ambos casos (ver tabla 7.5), pero han permitido obtener un campo de fuerzas aproximado para el ión tiosulfato, mediante el ajuste por mínimos cuadrados, como se verá en el apartado siguiente.

	$\bar{\nu}_{\text{obs}}$	$\bar{\nu}_{\text{calc}}$		$\Delta\nu$		asignación
		GVFF	UBFF	GVFF	UBFF	
$\nu_1$	1 001	1 013	1 017	- 12	- 16	$\nu(\text{SO})$
$\nu_2$	671	735	705	- 64	- 34	$\delta(\text{OSO}+\text{SSO})$
$\nu_3$	451	410	421	41	30	$\nu(\text{SS})$
$\nu_4$	1 122	1 108	1 082	14	40	$\nu(\text{SO})$
$\nu_5$	540	591	546	- 51	- 6	$\delta(\text{OSO})$
$\nu_6$	342	416	469	- 74	-127	$\delta(\text{SSO})$
$\Sigma(\bar{\nu}_{\text{obs}} - \bar{\nu}_{\text{calc}})^2 \times 10^{-4}$				1.42	2.01.	
TABLA 7.5 Transferencia de constantes de fuerza del ión sulfato al ión tiosulfato (valores en $\text{cm}^{-1}$ )						

## 7.5 CALCULO DE LAS CONSTANTES DE FUERZA

Las diferentes etapas en que se realizó el cálculo del campo de fuerzas del ión tiosulfato son las siguientes:

a) Ajuste de un campo cuadrático aproximado a las frecuencias experimentales de la especie isotópica 'normal', a partir de las constantes de fuerza del campo GVFF del ión sulfato. Con este campo aproximado se calcularon las frecuencias de la especie isotópica (S-32, O-18) que aparecen en la tabla 7.1 y que permitieron abordar la síntesis isotópica con la confianza de que los espectros vibracionales serían suficientemente sensibles a la variación de la masa de los átomos de oxígeno.

b) Ajuste de un campo cuadrático en coordenadas de simetría a las frecuencias experimentales de ambas especies isotópicas, partiendo de las constantes del GVFF del ión tiosulfato (párrafo 7.5.1).

c) Ajuste de un campo cuadrático en coordenadas de simetría a las frecuencias experimentales de ambas especies isotópicas, utilizando las hipótesis de Urey-Bradley (párrafo 7.5.2).

### 7.5.1 Campo de Fuerzas Cuadrático Aproximado en Coordenadas de Simetría (q-GQFF) del Ión Tiosulfato

De las dos especies isotópicas del ión tiosulfato cuyos espectros vibracionales se conocen, se obtienen un total de 12 frecuencias experimentales, existiendo entre ellas dos relaciones de dependencia impuestas por las reglas isotópicas (una por cada especie de simetría). En consecuencia, se tienen diez frecuencias experimentales independientes, que permiten calcular un máximo de 10 constantes de fuerza independientes.

Las hipótesis adoptadas para reducir a 10 el número de constantes de fuerza a calcular consisten en aceptar dos constantes de fuerza idénticas a las del ión sulfato: las constantes  $F_{11}(A_1)$  y  $F_{12}(E)$ ; la primera de ellas porque está relacionada únicamente con las coordenadas de stretching S-O y puede, por tanto, suponerse aproximadamente igual para ambos sistemas moleculares.

En el caso de la constante  $F_{12}(E)$ , esta hipótesis está justificada si se tienen en cuenta las siguientes relaciones (ecuaciones 5.10 y 7.7):

$$\text{SO}_4^{2-} \rightarrow F_{12}(T_2) = \sqrt{2} (F_{ra} - F'_{ra})$$

$$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow F_{12}(E) = (F_{ra} - F'_{ra})$$

Suponiendo que las constantes  $F_{ra}$  y  $F'_{ra}$ , relacionadas sólo con las coordenadas de la agrupación  $\text{SO}_3$ , sean aproximadamente iguales para ambos iones, es inmediato que

$$F_{12}(E, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = \frac{\sqrt{2}}{2} F_{12}(T_2, \text{SO}_4^{2-})$$

relación que no depende de las hipótesis empleadas para calcular  $F_{ra}$  y  $F'_{ra}$ .

La transferencia de las constantes del GVFF del ión sulfato en el bloque de simetría  $A_1$  produjo una buena convergencia, dando un buen

acuerdo entre las frecuencias experimentales y las calculadas (ver tabla 7.6). En cambio en el bloque de simetría E, el ajuste por mínimos cuadrados no converge. Empleando para las constantes diagonales de este último bloque los valores obtenidos mediante la técnica de separación de frecuencias altas y bajas (tabla 7.4), y para las constantes de interacción los valores transferidos del ión sulfato, se obtuvo una buena convergencia. Debe anotarse también que en el bloque E debieron ajustarse por separado las constantes diagonales y las de interacción para obviar las dificultades debidas a la singularidad accidental de la matriz J'WJ.

	$(S_2^{16}O_3)^{2-}$			$(S_2^{18}O_3)^{2-}$		
	$\bar{\nu}_{obs}$	$\bar{\nu}_{calc}$		$\bar{\nu}_{obs}$	$\bar{\nu}_{calc}$	
		q-GQFF	UBFF		q-GQFF	UBFF
$\nu_1$	1001	1002,0	1004,6	956	955,0	955,7
$\nu_2$	671	672,4	668,1	656	658,6	659,4
$\nu_3$	451	453,1	453,4	445	442,8	440,6
$\nu_4$	1122	1126,4	1124,0	1100	1095,4	1095,3
$\nu_5$	540	540,6	544,2	519	517,8	515,3
$\nu_6$	342	344,1	343,0	329	326,7	328,7

TABLA 7.6- Espectros calculados del ión tiosulfato ( $cm^{-1}$ ).

La concordancia entre frecuencias observadas y calculadas es muy buena para ambas especies isotópicas, siendo el error medio del 0,30 por ciento para la especie O-16, y del 0,38 por ciento para la especie O-18 (tabla 7.6).

Las constantes de fuerza del campo GVFF calculado a partir del q-GQFF mediante las ecuaciones 7.6 y adoptando la convención de considerar las constantes de fuerza relativas a coordenadas redundantes igual a cero (ver párrafo 5.7), aparecen en la tabla 7.8. Nótese que las 4 constantes de stretching no dependen de la convención adoptada (ver ecuaciones 7.6).

	cte.	q-GQFF*	UBFF†	Ref. ☆ 7.13	Ref. ‡ 7.1	Ref. 7.14	Ref. 7.15	Ref. 7.16 ⊕
A <sub>1</sub>	F <sub>11</sub>	8,3442	8,4068	7,41	6,95	9,33	7,02	6,92
	F <sub>12</sub>	1,2301	3,5505	0,13	0,14	1,09	-	0,33
	F <sub>22</sub>	3,2900	4,9982	2,94	3,70	3,25	4,17	2,68
	F <sub>13</sub>	0,0682	0,5468	0,08	-	-	-	-0,21
	F <sub>23</sub>	-0,2670	-0,0473	0,41	-	-	-	-0,55
	F <sub>33</sub>	0,6541	0,6090	2,00	-	-	0,60	0,66
E	F <sub>11</sub>	6,6134	5,8067	6,83	6,56	7,94	7,02	7,67
	F <sub>12</sub>	0,0762	0,1081	-0,10	-	-	-	0,20
	F <sub>22</sub>	0,6253	0,8819	0,86	0,83	-	0,74	0,86
	F <sub>13</sub>	0,0710	-0,5514	0,05	-	-	-	0,38
	F <sub>23</sub>	0,2408	0,0	0,0	-	-	-	-0,08
	F <sub>33</sub>	0,7494	0,5750	0,55	-	-	0,45	0,63

\*Ver párrafo 7.5.1

†Ver párrafo 7.5.2

☆Las coordenadas de simetría empleadas por estos autores podrían ser diferentes (no presentan las coordenadas utilizadas en su trabajo).

‡Valores calculados a partir del GVFF dado por el autor y de las ecs. 7.7.

⊕Para la conversión de unidades, de  $10^6 \text{cm}^{-2}$  a  $\text{mdyn}/\text{Å}$ , ver Ref. 7.17.

**TABLA 7.7-** Campos de Fuerzas Cuadráticos (coordenadas de Simetría) hallados por diversos autores para el Ión Tiosulfato (todos los valores en  $\text{mdyn}/\text{Å}$ ).

TABLA 7.8- GVFF del Ión Tiosulfato (todos los valores en $\text{mdyn}/\text{Å}$ ).		
Constantes de fuerza no afectadas por hipótesis	$F_r = 7,190$	$F_R = 3,290$
	$F_{rr} = 0,577$	$F_{Rr} = 0,710$
Constantes de Fuerza afectadas por la hipótesis 5.11		
$F_a = 0,526$	$F_\beta = 0,609$	$F_{ra} = 0,042$
$F_{r\beta} = 0,031$	$F'_{ra} = -0,035$	$F'_{r\beta} = -0,040$
$F'_{Ra} = -0,109$	$F_{aa} = -0,099$	$F_{R\beta} = 0,109$
$F_{\beta\beta} = -0,141$	$F_{a\beta} = -0,029$	$F'_{a\beta} = -0,270$

### 7.5.2 UBFF del Ión Tiosulfato (transferencia de constantes UB del Ión Sulfato).

A partir de la expresión del potencial de tipo Urey-Bradley (ecuación 7.16) y de la relación ortogonal 2.47, se obtiene la siguiente relación entre las constantes de fuerza UB y las constantes de fuerza cuadráticas en el espacio de coordenadas de simetría (matriz F), que da lugar a la matriz Z presentada en la tabla 7.2.

Bloque A<sub>1</sub>:

$$\begin{aligned}
 F_{11} &= K_{s_0} + 2t^2 F'_{00} + 2s^2 F_{00} + t_R^2 F'_{s_0} + s_R^2 F_{s_0} \\
 F_{12} &= \sqrt{3} (s_r s_R F_{s_0} - t_r t_R F'_{s_0}) \\
 F_{22} &= K_{ss} + 3t_r^2 F'_{s_0} + 3s_R^2 F_{s_0} \\
 F_{13} &= \sqrt{2} [\text{std}F'_{00} + \text{std}F_{00} - \frac{1}{2} t_R s_R \sqrt{dD} F'_{s_0} - \frac{1}{2} s_r \sqrt{dD} t_r t_R F_{s_0}] \\
 F_{23} &= -\frac{3}{\sqrt{6}} [t_r s_r \sqrt{dD} F'_{s_0} + s_R \sqrt{t_r t_R} dD F_{s_0}] \\
 F_{33} &= \frac{1}{2} [d^2 H_{os_0} + dDH_{ss_0} + d^2 t^2 F_{00} - d^2 s^2 F'_{00} - s_r s_R dDF'_{s_0} + t_r t_R dDF_{s_0}] \\
 F_{14} &= \sqrt{2}/2 [\text{std}F'_{00} + \text{std}F_{00} + s_r \sqrt{t_r t_R} dD F_{s_0} + t_R s_R \sqrt{dD} F'_{s_0}] \\
 F_{24} &= \sqrt{6}/2 [t_r s_r \sqrt{dD} F'_{s_0} + s_R \sqrt{t_r t_R} dD F_{s_0}] \\
 F_{34} &= \frac{1}{2} [d^2 H_{os_0} - s^2 d^2 F'_{00} + t^2 d^2 F_{00} - dDH_{ss_0} - s_r s_R dDF'_{s_0} - t_r t_R dDF_{s_0}] \\
 F_{44} &= \frac{1}{2} [d^2 H_{os_0} - s^2 d^2 F'_{00} + t^2 d^2 F_{00} + dDH_{ss_0} - s_r s_R dDF'_{s_0} + t_r t_R F_{s_0}]
 \end{aligned}$$

Bloque E:

$$\begin{aligned}
 F_{11} &= K_{s_0} + 3t^2 F'_{00} + s^2 F'_{00} + t_R^2 F'_{s_0} + s_R^2 F_{s_0} \\
 F_{12} &= \text{std}F'_{00} + \text{std}F_{00} \\
 F_{22} &= d^2 H_{os_0} - s^2 d^2 F'_{00} + t^2 d^2 F_{00}
 \end{aligned} \tag{7.21}$$

continúa

(continuación)

$$\begin{aligned}
 F_{13} &= [t_R s_R \sqrt{dD} F'_{so} + s_r \sqrt{t_r t_R dD} F_{so} \\
 F_{23} &= 0 \\
 F_{33} &= dD H_{sso} - s_r s_R dD F'_{so} + t_r t_R dD F_{so}
 \end{aligned}
 \tag{7.21}$$

Para la transferencia de constantes UB del ión sulfato al ión tiosulfato, además del factor de corrección aplicado a la constante de tensión intramolecular,  $\kappa$ , (ver párrafo 7.4) se han adoptado las siguientes pautas:

a) La constante de stretching  $K_{ss}$  aproximada (valor inicial para el ajuste por mínimos cuadrados) se ha calculado a partir del valor de  $F_{22}(A_1)$  obtenido mediante separación de frecuencias altas y bajas, suponiendo para las constantes  $F_{so}$  y  $F'_{so}$  los mismos valores que para las constantes  $F_{oo}$  y  $F'_{oo}$  del sulfato, respectivamente. De esta forma el valor inicial de  $K_{ss}$  es de 1,382 mdyn/Å.

b) Para el resto de las constantes UB se tomaron como valores iniciales los de las constantes análogas del ión sulfato ( $F_{so} = F_{oo}$ ;  $F'_{so} = F'_{oo}$ ;  $H_{sso} = H_{oso}$ ).

El ajuste de las constantes de fuerza converge rápidamente hacia los valores recogidos en la tabla 7.9. Este campo de fuerzas de Urey-Bradley reproduce las frecuencias experimentales con muy buena aproximación (ver tabla 7.6), siendo el error medio del 0,42 por ciento para la especie O-16, y del 0,46 por ciento para la especie O-18.

$K_{so} = 5,9425$	$K_{ss} = 2,3830$
$H_{oso} = 0,0914$	$H_{sso} = -1,7585$
$F_{oo} = 0,7826$	$F_{so} = 1,9040$
$F'_{oo} = -0,6209$	$F'_{so} = -2,5017$
$\kappa/d^2 = 0,5857$	
<b>TABLA 7.9-</b> Constantes de fuerza Urey-Bradley del Tiosulfato(mdyn/Å).	

Resulta especialmente remarkable la diferencia entre las constantes relativas a los enlaces S-O y las relacionadas con el enlace S-S. Por otra parte, se aprecian notables diferencias entre los elementos de la matriz F en coordenadas de simetría obtenida del UBFF y los de la matriz F obtenida del GVFF (ver tabla 7.7).

## 7.6 DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Es interesante destacar, de una parte, el excelente resultado que proporciona la transferencia de constantes de fuerza del ión sulfato al ión tiosulfato, tanto del campo GVFF como del UBFF. No obstante, en ambos casos se obtiene una matriz  $F$  sensiblemente diferente, lo cual no ha de extrañar, ya que en ambos casos existen hipótesis diferentes que permiten suplir la falta de parámetros experimentales.

En cuanto al q-GQFF obtenido por transferencia de las constantes de fuerza GVFF del sulfato, se pueden hacer los siguientes comentarios:

a) Si bien la concordancia entre las frecuencias calculadas y experimentales (tabla 7.6) es muy buena, el error es mayor que en el caso del sulfato (tabla 5.14). Tres factores son responsables de estas desviaciones:

- a.1) El error experimental ( $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ ).
- a.2) La anarmonicidad.
- a.3) La hipótesis de transferencia de la constante  $F_{1,2}(E)$ , que repercute especialmente sobre  $\nu_4(E)$ , según se desprende del valor del correspondiente elemento de la matriz Jacobiana.

b) La hipótesis consistente en tomar para  $F_{1,1}(A_1)$  el valor correspondiente al ión sulfato ha resultado muy útil, pues la frecuencia  $\nu_1$ , que depende fundamentalmente de esta constante, de acuerdo con la matriz Jacobiana, logra reproducirse con un error menor de  $1 \text{ cm}^{-1}$ .

c) En cuanto a la asignación, cabe destacar la existencia de una considerable mezcla ('mixing') entre las coordenadas internas de simetría  $S_2(A_1)$  y  $S_3(A_1)$ , coordenadas de stretching S-S y de deformación angular OSO, y de una mezcla total de las deformaciones angulares OSO y SSO de la especie de simetría E (ver matriz PED, tabla 7.10)

d) Por otro lado, sobre los valores iniciales para el ajuste del campo q-GQFF, se observa lo siguiente:

- d.1) Las constantes diagonales  $F_{1,1}(A_1)$ ,  $F_{3,3}(A_1)$  y  $F_{3,3}(E)$  provenientes del sulfato resultan razonables a la luz de los resultados.
- d.2) La constante  $F_{1,1}(E)$  obtenida corresponde a un valor intermedio entre el del ión sulfato y el obtenido para el ión

tiosulfato mediante separación de frecuencias altas y bajas (HLFS).

d.3) Para el cálculo de la constante  $F_{22}(A_1)$ , inexistente en el ión sulfato, ha resultado adecuado el valor HLFS.

d.4) Las constantes no diagonales resultan muy próximas a los valores provenientes del sulfato, salvo para  $F_{23}(A_1)$ .

Por todo ello puede concluirse que la transferibilidad de las constantes de fuerza GVFF del ión sulfato, calculadas mediante la hipótesis definida (ec. 5.11), al ión tiosulfato es muy buena.

Especie de Simetría	Coordenada de simetría	Descripción	Frecuencia calculada		
A <sub>1</sub>	S <sub>1</sub> S <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	$\nu(\text{SO})$ $\nu(\text{SS})$ $\delta(\text{OSO,SSO})$	1002,0	672,4	453,1
			101,76	0,52	4,15
			2,13	42,73	65,14
			5,70	74,73	23,59
E	S <sub>5</sub> , S <sub>6</sub> S <sub>7</sub> , S <sub>8</sub> S <sub>9</sub> , S <sub>10</sub>	$\nu(\text{SO})$ $\delta(\text{OSO})$ $\delta(\text{SSO})$	1126,4	540,6	344,1
			89,68	10,44	0,04
			4,54	34,05	81,95
			4,66	27,79	88,02

**TABLA 7.10-** Matriz de Distribución de Energía Potencial (PED) del ión Tiosulfato (O-16).

Sobre el GVFF del tiosulfato, obtenido mediante la convención de la ec. 5.11 a partir del q-GQFF calculado, se pueden hacer las siguientes apreciaciones:

a) La constante de stretching S-O es algo mayor que la del sulfato, tal como cabría esperar por la longitud de enlace S-O. También la constante de stretching S-S resulta apreciablemente menor que la de stretching S-O, de acuerdo con una distancia de enlace sensiblemente mayor (ver tablas 5.13 y 7.8). La relación entre las dos constantes de stretching S-O cumple una relación del tipo postulado por Clark<sup>7.18</sup>:

$$F_{xy} = c \cdot d_{xy}^{-n} \quad (7.22)$$

donde  $n$  es un número próximo a 6. Para estas constantes de stretching se cumple la regla de Clark para los siguientes valores:

$$c = 61,5311; \quad n = 5,5922.$$

La relación entre constantes de stretching y las frecuencias correspondientes ha sido estudiada por Gillespie y Robinson<sup>7.19</sup> y posteriormente por Gabelica<sup>7.20</sup> mediante la aproximación del oscilador armónico diatómico, con la que se obtiene la relación

$$F_{xy} = 4\pi^2 \mu_{xy} c^2 \bar{\nu}_{xy}^2 \quad (7.23)$$

donde la constante ( $4\pi^2 \mu_{xy} c^2$ ) toma los siguientes valores (si  $\bar{\nu}$  se expresa en  $\text{cm}^{-1}$  y  $F_{xy}$  en  $\text{mdyn}/\text{\AA}$ ):

( $x=^{32}\text{S}$ , $y=^{16}\text{O}$ ):	$0,6288 \times 10^{-5}$	( $x=^{32}\text{S}$ , $y=^{32}\text{S}$ ):	$0,9445 \times 10^{-5}$
( $x=^{32}\text{S}$ , $y=^{18}\text{O}$ ):	$0,6792 \times 10^{-5}$	( $x=^{34}\text{S}$ , $y=^{32}\text{S}$ ):	$0,9712 \times 10^{-5}$
( $x=^{34}\text{S}$ , $y=^{16}\text{O}$ ):	$0,6410 \times 10^{-5}$	( $x=^{34}\text{S}$ , $y=^{34}\text{S}$ ):	$1,0015 \times 10^{-5}$

En la tabla 7.11 se pueden comparar los valores calculados mediante esta aproximación con los valores GVFF. Para emplear esta aproximación debe tomarse un valor medio  $\bar{\nu}_{xy}^{(m)}$  de los números de ondas correspondientes a las vibraciones de stretching simétrica y asimétrica, ya sea mediante la regla de Lehman<sup>7.21</sup>:

$$\bar{\nu}_{xy}^{(m)} = [\bar{\nu}_{xy}^{(\text{sim})} + (x-1)\bar{\nu}_{xy}^{(\text{as})}] \quad (7.24)$$

donde  $(x-1)$  es la degeneración del modo asimétrico; ya sea mediante una simple media aritmética.

La constante de stretching S-S aparece dentro de la zona de valores reportados para otras moléculas con enlaces S-S (ver tabla 7.12), y de los calculados por otros autores para el mismo ión a partir de los espectros vibracionales de una sola especie isotópica.

b) Las constantes de interacción stretching-stretching presentan valores sensiblemente próximos a los del ión sulfato (tabla 7.13).

c) Las constantes diagonales de bending, afectadas por la convención 5.11, presentan también valores razonablemente cercanos a los

X	Y	molécula	$\bar{\nu}_{xy}^{(s)}$	$\bar{\nu}_{xy}^{(as)}$	$\bar{\nu}_{xy}^{(m)*}$	$\bar{\nu}_{xy}^{(m)\dagger}$	$F_{xy}^{(GVFF)}$	$F_{xy}^{calc\dagger}$	$F_{xy}^{calc§}$
<sup>32</sup> S	<sup>16</sup> O	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	982	1114	1070	1048	6,87	7,35	6,91
<sup>32</sup> S	<sup>16</sup> O	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1001	1122	1082	1068	7,19	7,36	7,09
<sup>32</sup> S	<sup>18</sup> O	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	924	1086	1032	1005	6,89	7,42	6,86
<sup>32</sup> S	<sup>18</sup> O	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	956	1100	1052	1028	7,19	7,52	7,18
<sup>34</sup> S	<sup>16</sup> O	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-	-	1035 <sup>c</sup>	-	-	-	-
<sup>34</sup> S	<sup>16</sup> O	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-	-	1055 <sup>c</sup>	-	-	-	-
<sup>32</sup> S	<sup>32</sup> S	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	448 <sup>b</sup>	-	-	-	3,29	1,90	-
<sup>34</sup> S	<sup>32</sup> S	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-	-	442 <sup>a</sup>	-	-	-	-
<sup>34</sup> S	<sup>34</sup> S	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-	-	436 <sup>a</sup>	-	-	-	-

\*Valor medio calculado mediante ecuación 7.24.

†Media aritmética.

‡Obtenido de  $\bar{\nu}^*$ .

§Obtenido de  $\bar{\nu}^\dagger$ .

<sup>a</sup>  $\bar{\nu}$  desconocida, se calcula a partir de  $F^{calc}$ .

<sup>b</sup> Valor medio de los números de ondas para (<sup>32</sup>S<sub>2</sub><sup>16</sup>O<sub>3</sub>) y (<sup>32</sup>S<sub>2</sub><sup>18</sup>O<sub>3</sub>).

<sup>c</sup>  $\bar{\nu}$  desconocida, se calcula con el valor medio de  $F^\dagger$  y  $F^\S$ .

TABLA 7.11- Constantes de stretching calculadas para un oscilador armónico diatómico S-O ó S-S.

Compuesto	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>			S <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>2-</sup>		S <sub>2</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup>				S <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	S <sub>8</sub> O
$F_{ss}$	3,25	4,17	2,68	2,59	2,20	3,05	2,75	2,40	2,68	2,64	1,45
Ref.	7.14	7.15	7.16	7.15	7.24	7.1	7.22	7.23	7.27	7.26	7.25

TABLA 7.12- Constantes de stretching S-S de diversos compuestos.

del sulfato (tabla 7.13).

d) Las constantes de interacción bending-bending y stretching-bending, son las que aparecen más próximas a los valores del sulfato.

e) Las constantes que más se alejan de los valores correspondientes al sulfato son las constantes de interacción en las que interviene el stretching S-S, como era de esperar. En cambio, las constantes de

interacción relacionadas con el bending SSO resultan similares a las correspondientes al bending OSO.

De estas observaciones se deduce que la transferencia de constantes de fuerza del GVFF del ión sulfato al tiosulfato por medio de la hipótesis de la ec. 5.11 resulta muy adecuada.

En cuanto a las constantes de Urey-Bradley halladas para el ión tiosulfato (tabla 7.9) es pertinente observar que las constantes correspondientes a enlaces S-O resultan muy próximas a los valores del ión sulfato, mientras que las constantes relativas al enlace S-S resultan muy diferentes, con valores excesivamente altos (en valor absoluto), excepto en el caso de  $K_{SS}$  que presenta un valor muy razonable.

$SO_4^{2-}$	$S_2O_3^{2-}$	
$F_r: 6,89$	$F_r: 7,19$	$F_R: 3,29$
$F_{rr}: 0,73$	$F_{rr}: 0,58$	$F_{Rr}: 0,71$
$F_a: 0,78$	$F_a: 0,53$	$F_\beta: 0,61$
$F_{ra}: 0,04$	$F_{ra}: 0,04$	$F_{r\beta}: 0,03$ $F_{R\beta}: 0,11$
$F'_{ra}: -0,04$	$F'_{ra}: -0,03$	$F'_{r\beta}: -0,04$ $F'_{R\beta}: -0,11$
$F_{aa}: -0,11$	$F_{aa}: -0,10$	$F_{\beta\beta}: -0,14$ $F_{a\beta}: -0,03$
$F'_{aa}: -0,36$	$F'_{a\beta}: -0,27$	

TABLA 7.13- GVFF de los iones sulfato y tiosulfato (valores en mdyne/Å).

## 7.7 CALCULO DE FUNCIONES TERMODINAMICAS

El cálculo de la función de partición vibracional del ión tiosulfato se ha realizado de la forma descrita en el apartado 5.10; lo que ha permitido obtener los valores de las funciones termodinámicas presentadas en las tablas 7.14 y 7.15, para ambas especies isotópicas y a diversas temperaturas, con la ayuda del programa TERMO.

T(°K)	$C_p^\circ$	$(H^\circ - E_0^\circ)_p/T$	$S_p^\circ$	$-(F^\circ - E_0^\circ)_p/T$
253,16	14,13	9,51	57,49	47,98
258,16	14,30	9,60	57,77	48,16
263,16	14,47	9,69	58,04	48,35
268,16	14,64	9,78	58,32	48,53
273,16	14,81	9,88	58,59	48,71
278,16	14,97	9,97	58,86	48,89
283,16	15,13	10,05	59,13	49,07
288,16	15,29	10,14	59,39	49,25
293,16	15,44	10,23	59,66	49,42
298,16	15,59	10,32	59,92	49,60
303,16	15,74	10,41	60,18	49,77
308,16	15,89	10,50	60,44	49,94
313,16	16,04	10,59	60,70	50,11
318,16	16,18	10,67	60,95	50,28
323,16	16,32	10,76	61,20	50,45
333,16	16,59	10,93	61,71	50,78
343,16	16,85	11,10	62,20	51,10
353,16	17,10	11,26	62,69	51,42
363,16	17,34	11,43	63,17	51,74
373,16	17,58	11,59	63,64	52,05

**TABLA 7.14-** Funciones termodinámicas del ión tiosulfato (O-16), en cal.<sup>o</sup>K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>.

T(°K)	$C_p^\circ$	$(H^\circ - E_o^\circ)_p/T$	$S_p^\circ$	$-(F^\circ - E_o^\circ)_p/T$
253,16	14,41	9,66	58,00	48,34
258,16	14,58	9,76	58,28	48,53
263,16	14,75	9,85	58,56	48,71
268,16	14,92	9,94	58,84	48,90
273,16	15,09	10,04	59,12	49,08
278,16	15,25	10,13	59,40	49,27
283,16	15,41	10,22	59,67	49,45
288,16	15,57	10,31	59,94	49,63
293,16	15,72	10,40	60,21	49,81
298,16	15,87	10,49	60,48	49,98
303,16	16,02	10,58	60,74	50,16
308,16	16,17	10,67	61,00	50,33
313,16	16,31	10,76	61,27	50,50
318,16	16,45	10,85	61,53	50,68
323,16	16,59	10,94	61,78	50,85
333,16	16,86	11,11	62,29	51,18
343,16	17,11	11,28	62,79	51,51
353,16	17,36	11,45	63,29	51,84
363,16	17,60	11,62	63,78	52,16
373,16	17,83	11,78	64,26	52,48

TABLA 7.15- Funciones termodinámicas del ión tiosulfato (O-18), en cal.°K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>.

## 7.8 BIBLIOGRAFIA

- 7.1- SIEBERT, H.; *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 275, 225-240 (1954).
- 7.2- NISI, H.; *Japan J. Phys.*, 5, 119 (1929).
- 7.3- NISI, H.; *Japan J. Phys.*, 7, 1 (1931).
- 7.4- PRINGSHEIM, P., y M. YOST; *Z. Physik*, 58, 1 (1929).
- 7.5- DUVAL, C., y J. LECOMTE; *Compt. Rend.*, 213, 998 (1941).
- 7.6- EUCKEN, M., y J. WAGNER; *Acta Phys. Austriaca*, 1, 339 (1947).
- 7.7- GERDING, H., y K. ERIKS; *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 69, 659-65 (1950).
- 7.8- BAGGIO, S.; *Acta Cryst.*, A25, 5119 (1969).
- 7.9- URAZ, A.A.; N. ARMAGAN; *Acta Cryst.*, B33, 1396-9 (1977).
- 7.10- NAKAMOTO, K.; *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 3a. edición, Wiley-Interscience, New York (1978), pág. 144.
- 7.11- SHIMANOUCI, T.; 'The Molecular Force Field', en *Physical Chemistry, an Advanced Treatise*; vol. IV. H. Eyring, D. Henderson, W. Jost, eds.. Academic Press, New York (1970).
- 7.12- OVEREND, J., y J.R. SCHERER; *J. Chem. Phys.*, 33, 446-52 (1961).
- 7.13- STEGER, E., I.C. CIUREA y A. FADINI; *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 350, 225-30 (1967).
- 7.14- NAGARAJAN, G.; *J. Sci. Industr. Res.*, 21B, 42-3 (1962).
- 7.15- PREVITALI, C., y S. BAGGIO; *Rev. Latinoamer. Quím.*, 7, 54-8 (1976).
- 7.16- KHARITONOV, KUYAZEVA, GOEVA; *Opt. Spektrosk.*, 24, 639-41 (1968).
- 7.17- MAIANTS, L.S.; *Teoria i Raschot Kolebanii Molekul*, Moscú (1960), pág. 485.

- 7.18- CLARK, C.H.D.; *Phil. Mag.*, 19, 476 (1935).
- 7.19- GILLESPIE, R.J., y E.A. ROBINSON; *Can. J. Chem.*, 41, 2074-85 (1963).
- 7.20- GABELICA, Z.; *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 86, 851-55 (1977).
- 7.21- LEHMAN, W.J.; *J. Mol. Spectrosc.*, 7, 261 (1961).
- 7.22- BEATTIE, I.R., M.J. GALL y G.A. OZIN; *J. Chem. Soc., A*, 1001-8 (1969).
- 7.23- GERDING, H., y K. ERIKS; *Rec. Trav. Chim. Pays Bas*, 69, 724-8 (1950).
- 7.24- DEVARAJAN, J., y H.F. SHURVELL; *Spectrochim. Acta*, 33A, 1041-47 (1977).
- 7.25- STEUDEL, R.; *Angew. Chem.*, 87, 683-92 (1975).
- 7.26- RAMASWAMY, K., y S. JAYARAMAN; *Acta Phys. Pol.*, A40, 883-9 (1971).
- 7.27- EUCKEN, M., y J. WAGNER; *Acta Phys. Austriaca*, 1, 345 (1948).

**capítulo 8**

**ANALISIS DE COORDENADAS  
NORMALES DEL ION DITIONATO**

## 8.1 ESPECTROS VIBRACIONALES DEL IÓN DITIONATO

El ión ditionato presenta en su conformación más estable la forma alternada (grupo puntual de simetría  $D_{3d}$ ) y posee 18 modos normales de vibración pertenecientes a las especies de simetría

$$3A_{1g} + A_{1u} + 2A_{2u} + 3E_u + 3E_g.$$

De las 12 transiciones fundamentales resultantes, sólo la  $A_{1u}$  es inactiva tanto en el IR como en el Raman, siendo activas en el IR las  $A_{1u}$  y  $E_u$ , y activas en el Raman las  $A_{1g}$  y  $E_g$ , de acuerdo con la regla de exclusión mutua aplicable a moléculas centrosimétricas.

Los espectros vibracionales del ión ditionato (tabla 8.1) han sido descritos por diversos autores<sup>8.1-8.10</sup>. La asignación de las bandas del ión ditionato se ve facilitada por la regla de exclusión mutua y ha sido estudiada por Krauzman y Krauzman<sup>8.5</sup> y por Beattie, Gall y Ozin<sup>8.8</sup> mediante el análisis del grupo factor. También Coronas y Casabó<sup>8.11</sup> han abordado la asignación de frecuencias del ión ditionato por correlación con el ión sulfato.

En el presente trabajo se ha obtenido el espectro Raman del ditionato sódico en solución acuosa y en agua deuterada, en el **Laboratoire de Spectroscopie Moleculaire** de la **Université des Sciences et Techniques du Languedoc** (Montpellier). Se realizó el espectro de soluciones saturadas con polarizador paralelo y con polarizador perpendicular a la dirección de la luz de excitación. El espectrofotómetro empleado ha sido un **Coderg PHO** y la fuente un laser de Ar emitiendo 700mW de radiación de 4880 Å.

El espectro Raman se presenta en la figura 8.1. Las propiedades de polarización de las bandas concuerdan con la asignación previamente establecida<sup>8.7</sup>, apreciándose, además, la existencia de una banda débil y parcialmente solapada por la excitatriz entre los 140 y los 160 $\text{cm}^{-1}$ , polarizada y atribuible al primer armónico de la vibración de torsión  $\nu_4(A_{1u})$ , cuya transición fundamental está prohibida tanto en el IR como en el Raman (ver tabla 8.1). Esta asignación concuerda con los valores a que aparece la banda de torsión de los compuestos  $S_2Cl_2$  (102  $\text{cm}^{-1}$ ) y  $S_2Br_2$  (66  $\text{cm}^{-1}$ )<sup>8.12</sup>; algo diferente resulta la asignación de la banda de torsión del  $S_2O_5^{2-}$ , a 173  $\text{cm}^{-1}$ <sup>8.13</sup>. Por otra parte, en el Raman del ión ditionato dado por Dawson et al.<sup>8.4</sup>, se aprecia también una banda muy débil alrededor de 160  $\text{cm}^{-1}$ , polarizada, que los autores no asignan.

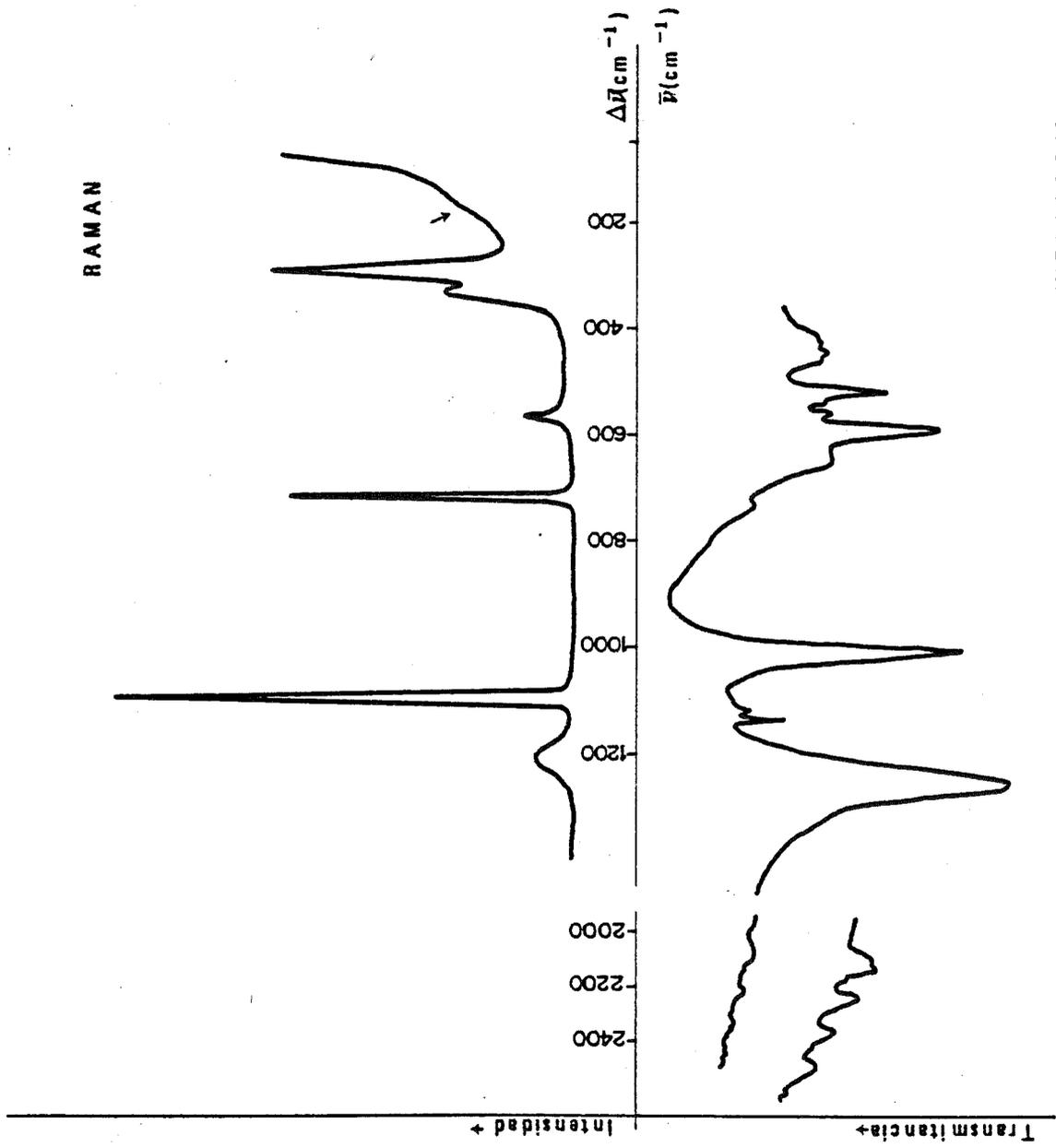


FIGURA 8.1 Espectros Raman (en disolución acuosa) e IR (en estado sólido, pastilla de KBr) del ión ditionato.

En el espectro IR se observan, aparte de las bandas permitidas por las reglas de selección, las transiciones fundamentales  $\nu_2$  y  $\nu_{11}$ , prohibidas, que aparecen en este espectro como bandas muy débiles a 719 y 548  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. También se han observado varias bandas de combinación, algunas de las cuales habían sido descritas anteriormente en la bibliografía<sup>8.7/8.14</sup>, y cuyas asignaciones se proponen en la tabla 8.2. Para la obtención del espectro infrarrojo se ha utilizado un espectrofotómetro Beckman IR-20A, calibrado con película de polietileno (bandas de 2851,5 y 1154,6  $\text{cm}^{-1}$ ), y los máximos obtenidos con una precisión de  $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$  para las bandas de frecuencias menores que 2000  $\text{cm}^{-1}$  y de  $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$  para las demás.

	$\bar{\nu}_{\text{obs}}$	$\bar{\nu}^{8.7}$	$\rho$	Actividad
$\nu_1(A_{1g})$	1097	1102	0,02	Raman
$\nu_2(A_{1g})$	712	710	0,02	Raman
$\nu_3(A_{1g})$	293	284	0,30	Raman
$\nu_4(A_{1u})$	75 <sup>a</sup>	—	—	inactiva
$2\nu_4(A_{1g})$	150 <sup>b</sup>	—	0,33	Raman
$\nu_5(A_{2u})$	999	1000	—	Infrarrojo
$\nu_6(A_{2u})$	582	577	—	Infrarrojo
$\nu_7(E_u)$	1250	1240	—	Infrarrojo
$\nu_8(E_u)$	510	516	—	Infrarrojo
$\nu_9(E_u)$	—	204	—	Infrarrojo
$\nu_{10}(E_g)$	1213	1216	0,63	Raman
$\nu_{11}(E_g)$	553	556	0,68	Raman
$\nu_{12}(E_g)$	323	320	0,71	Raman
a: calculado a partir del armónico				
b: asignación tentativa				

TABLA 8.1 Espectros vibracionales del Ión Ditionato

Cabe anotar que la asignación realizada por Leskelä y Valkonen<sup>8.14</sup> de la banda observada a 1390  $\text{cm}^{-1}$  parece poco acertada por cuanto la banda de combinación  $\nu_1 + \nu_3 (A_{1g})$  sería prohibida en el Infrarrojo. En todo caso podría asignarse a la combinación  $\nu_9 + \nu_{10} (A_{1u} + A_{2u} + E_u)$ .

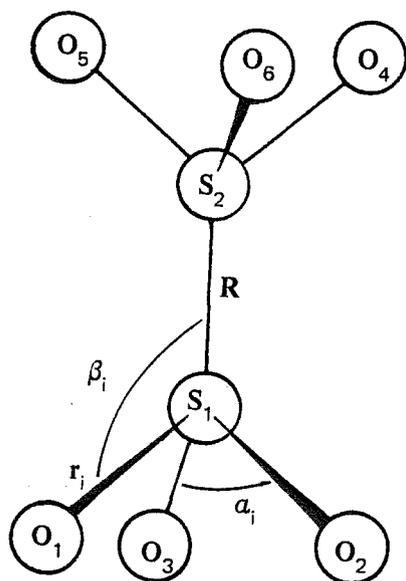
Este Trabajo	$\bar{\nu}_{\text{obs}}$		Asignación
	Palmer <sup>8.7</sup>	Leskelä y Valkonen <sup>8.14</sup>	
638	-	-	$\nu_{10} - \nu_6$
-	707	-	$\nu_5 - \nu_3$
-	760-770	780	$\nu_4 + \nu_{11}$
1127	-	-	$\nu_6 + \nu_{11}$
-	-	1390	$\nu_9 + \nu_{10} ?$
1619	-	1600	$\nu_1 + \nu_8$
2097	2088	2085	$\nu_1 + \nu_5$
2210	2208	2200	$\nu_5 + \nu_{10}$
2330	2326	2330	$\nu_1 + \nu_7$
2464	-	-	$\nu_7 + \nu_{10}$

**TABLA 8.2 Bandas de Combinación del Ión Ditionato**

## 8.2 GEOMETRIA Y DEFINICION DE COORDENADAS

Los parámetros estructurales empleados<sup>8.15-8.18</sup> son las distancias de enlace  $D_{\text{SS}} = 2,16 \text{ \AA}$  y  $d_{\text{SO}} = 1,45 \text{ \AA}$ , y los ángulos se han considerado tetraédricos ( $109,4712^\circ$ ).

La nomenclatura empleada para las coordenadas internas es la siguiente (ver figura 8.2):  $R$  representa la variación de la distancia de enlace S-S;  $r_i$  la variación de la distancia del  $i$ -ésimo enlace S-O ( $i=1,2,\dots,6$ );  $\alpha_i$  la variación del ángulo de enlace OSO opuesto al  $i$ -ésimo enlace S-O (ambas coordenadas tienen un átomo de azufre en común), y  $\beta_i$  la varia-



ción del ángulo comprendido entre el enlace S-S y el *i*-ésimo enlace S-O.

Las coordenadas cartesianas de los átomos para la geometría definida aparecen en la tabla 8.3.

FIGURA 8.2 Definición de coordenadas internas del ión Ditionato.

Atomo	X	Y	Z
S <sub>1</sub>	0,000000	-1,080000	0,000000
S <sub>2</sub>	0,000000	1,080000	0,000000
O <sub>1</sub>	-1,367073	-1,563333	0,000000
O <sub>2</sub>	0,683536	-1,563333	1,183921
O <sub>3</sub>	0,683536	-1,563333	-1,183921
O <sub>4</sub>	1,367073	1,563333	0,000000
O <sub>5</sub>	-0,683537	1,563333	-1,183920
O <sub>6</sub>	-0,683537	1,563333	1,183920

TABLA 8.3 Coordenadas cartesianas del ión ditionato.

Las coordenadas de simetría empleadas, excluidas las torsiones, son las siguientes:

$$\underline{A_{1g}}: S_1 = \sum_{i=1}^6 r_i / \sqrt{6}$$

$$S_2 = R$$

$$S_3 = \left[ \sum_{i=1}^6 a_i - \sum_{i=1}^6 \beta_i \right] / \sqrt{12}$$

$$S_4 = \left[ \sum_{i=1}^6 a_i + \sum_{i=1}^6 \beta_i \right] / \sqrt{12} = 0$$

A<sub>2u</sub>:

$$S_5 = \left[ \sum_{i=1}^3 r_i - \sum_{j=4}^6 r_j \right] / \sqrt{6}$$

$$S_6 = \left[ \sum_{i=1}^3 (a_i - \beta_i) - \sum_{j=4}^6 (a_j - \beta_j) \right] / \sqrt{12}$$

$$S_7 = \left[ \sum_{i=1}^3 (a_i + \beta_i) - \sum_{j=4}^6 (a_j + \beta_j) \right] / \sqrt{12} = 0$$

E<sub>u</sub>:

$$S_8 = (r_1 + r_2 - 2r_3 + 2r_5 - r_4 - r_6) / \sqrt{12}$$

$$S_9 = (r_2 - r_1 + r_4 - r_6) / 2$$

$$S_{10} = (2a_3 - a_2 - a_1 - 2a_5 + a_6 + a_4) / \sqrt{12}$$

$$S_{11} = (a_1 - a_2 + a_6 - a_4) / 2$$

$$S_{12} = (\beta_1 + \beta_2 - 2\beta_3 - \beta_4 - \beta_6 + 2\beta_5) / \sqrt{12}$$

$$S_{13} = (\beta_2 - \beta_1 + \beta_4 - \beta_6) / 2$$

E<sub>g</sub>:

$$S_{14} = (r_1 + r_2 - 2r_3 + r_4 + r_6 - 2r_5) / \sqrt{12}$$

$$S_{15} = (r_2 - r_1 + r_6 - r_4) / 2$$

$$S_{16} = (2a_3 - a_2 - a_1 + 2a_5 - a_6 - a_4) / \sqrt{12}$$

(8.1)  
(continúa)

$$\begin{aligned}
 S_{17} &= (a_1 - a_2 + a_4 - a_6) / 2 && \text{(continuación)} \\
 S_{18} &= (\beta_1 + \beta_2 - 2\beta_3 + \beta_4 + \beta_6 - 2\beta_5) / \sqrt{12} \\
 S_{19} &= (\beta_2 - \beta_1 + \beta_6 - \beta_4) / 2 && \text{(8.1)}
 \end{aligned}$$

### 8.3 DEFINICION DEL CAMPO POTENCIAL

La expresión del campo general de fuerzas de valencia (GVFF) para una molécula  $X_2Y_6$  en su conformación alternada (grupo puntual de simetría  $D_{3d}$ ) es como sigue:

$$\begin{aligned}
 2V &= \sum_{i=1}^6 F_r r_i^2 + F_R R^2 + d^2 \sum_{i=1}^6 F_a a_i^2 + dD F_\beta \sum_{i=1}^6 \beta_i^2 \\
 &+ 2F_{rr} \left[ \sum_{i=1}^3 \sum_{j>i}^3 r_i r_j + \sum_{i=4}^6 \sum_{j>i}^6 r_i r_j \right] + \sum_{i=1}^6 F_{Rr} r_i R \\
 &+ 2d^2 F_{aa} \left[ \sum_{i=1}^3 \sum_{j>i}^3 a_i a_j + \sum_{i=4}^6 \sum_{j>i}^6 a_i a_j \right] \\
 &+ 2dD F_{\beta\beta} \left[ \sum_{i=1}^3 \sum_{j>i}^3 \beta_i \beta_j + \sum_{i=4}^6 \sum_{j>i}^6 \beta_i \beta_j \right] \\
 &+ 2dD F_{a\beta} \left[ \sum_{i=1}^3 \sum_{j>i}^3 a_i \beta_j + \sum_{i=4}^6 \sum_{j>i}^6 a_i \beta_j \right] + 2dD F'_{a\beta} \sum_{i=1}^6 a_i \beta_i \\
 &+ 2dF_{ra} \left[ \sum_{i=1}^3 \sum_{j>i}^3 r_i a_j + \sum_{i=4}^6 \sum_{j>i}^6 r_i a_j \right] + 2dF'_{ra} \sum_{i=1}^6 r_i a_i \\
 &+ 2\sqrt{dD} \sum_{i=1}^6 F_{R\beta} R \beta_i + 2\sqrt{dD} \sum_{i=1}^6 F'_{Ra} R a_i \\
 &+ 2\sqrt{dD} \sum_{i=1}^6 F_{r\beta} r_i \beta_i + 2\sqrt{dD} F'_{r\beta} \left[ \sum_{i=1}^3 \sum_{j>i}^3 r_i \beta_j + \sum_{i=4}^6 \sum_{j>i}^6 r_i \beta_j \right] \\
 &+ 2K'_{rr} \sum_{i=1}^3 r_i r_{i+3} + 2K''_{rr} \sum_{i=1}^3 \sum_{\substack{j=4 \\ j \neq i+3}}^6 r_i r_j \\
 &+ 2d^2 K'_{aa} \sum_{i=1}^3 a_i a_{i+3} + 2d^2 K''_{aa} \sum_{i=1}^3 \sum_{\substack{j=4 \\ j \neq i+3}}^6 a_i a_j
 \end{aligned} \tag{8.2}$$

(continúa)

(continuación)

$$\begin{aligned}
& + 2 \text{dD} K'_{\beta\beta} \sum_{i=1}^3 \beta_i \beta_{i+3} + 2 \text{dD} K''_{\beta\beta} \sum_{i=1}^3 \sum_{\substack{j=4 \\ j \neq i+3}}^6 \beta_i \beta_j \\
& + 2 \text{d}^2 K_{ra} \sum_{i=1}^3 [r_i a_{i+3} + a_i r_{i+3}] \\
& + 2 \text{d}^2 K''_{ra} \sum_{i=1}^3 \sum_{\substack{j=4 \\ j \neq i+3}}^6 [r_i a_j + r_j a_i] \\
& + 2 \text{dD} K'_{r\beta} \sum_{i=1}^3 [r_i \beta_{i+3} + \beta_i r_{i+3}] \\
& + 2 \text{dD} K''_{r\beta} \sum_{i=1}^3 \sum_{\substack{j=4 \\ j \neq i+3}}^6 [r_i \beta_j + r_j \beta_i] + 2 \text{dD} K_{a\beta} \sum_{i=1}^3 [a_i \beta_{i+3} + \beta_i a_{i+3}] \\
& + 2 \text{dD} K''_{a\beta} \sum_{i=1}^3 \sum_{\substack{j=4 \\ j \neq i+3}}^6 [a_i \beta_j + a_j \beta_i] \tag{8.2}
\end{aligned}$$

El campo GVFF viene dado, salvo vibraciones de torsión, en función de 30 constantes de fuerza diferentes; de ellas, 16 son análogas a las del ión tiosulfato y otras 14 corresponden a las interacciones entre ambos grupos  $\text{SO}_3$ , estando representadas estas últimas por  $K$  (interacciones cis),  $K'$  (interacciones trans) y  $K''$  (interacciones gauche).

La relación entre las constantes de fuerza del campo general de valencia y las constantes GQFF (espacio de coordenadas de simetría) viene dada por las expresiones siguientes, obtenidas por medio del programa SIMBORT:

$$\begin{aligned}
F_R &= F_{22}(A_{1g}) \\
F_r &= [F_{11}(A_{1g}) + F_{11}(A_{2u}) + 2F_{11}(E_u) + 2F_{11}(E_g)]/6 \\
F_\beta &= [F_{33}(A_{1g}) - 2F_{34}(A_{1g}) + F_{44}(A_{1g}) + F_{22}(A_{2u}) \\
&\quad - 2F_{23}(A_{2u}) + F_{33}(A_{2u}) + 4F_{33}(E_u) + 4F_{33}(E_g)]/12 \\
F_a &= [F_{33}(A_{1g}) + 2F_{34}(A_{1g}) + F_{44}(A_{1g}) + F_{22}(A_{2u}) + \\
&\quad + 2F_{23}(A_{2u}) + F_{33}(A_{2u}) + 4F_{22}(E_u) + 4F_{22}(E_g)]/12 \\
F_{Rr} &= F_{12}(A_{1g})/\sqrt{6} \\
F_{rr} &= [F_{11}(A_{1g}) + F_{11}(A_{2u}) - F_{11}(E_u) - F_{11}(E_g)]/6 \tag{8.3}
\end{aligned}$$

(continúa)

continuación

$$\begin{aligned}
K'_{rr} &= [F_{11}(A_{1g}) - F_{11}(A_{2u}) - 2F_{11}(E_u) + F_{11}(E_g)]/6 \\
K''_{rr} &= [F_{11}(A_{1g}) - F_{11}(A_{2u}) + F_{11}(E_u) - F_{11}(E_g)]/6 \\
F'_{ra} &= \sqrt{2} [F_{13}(A_{1g}) + F_{14}(A_{1g}) + F_{12}(A_{2u}) + F_{13}(A_{2u})]/12 \\
&\quad - [F_{12}(E_u) + F_{12}(E_g)]/3 \\
F_{ra} &= \sqrt{2} [F_{13}(A_{1g}) + F_{14}(A_{1g}) + F_{12}(A_{2u}) + F_{13}(A_{2u})]/12 \\
&\quad + [F_{12}(E_u) + F_{12}(E_g)]/6 \\
F_{Ra} &= \sqrt{3} [F_{23}(A_{1g}) + F_{24}(A_{1g})]/6 \\
F_{R\beta} &= \sqrt{3} [F_{24}(A_{1g}) - F_{23}(A_{1g})]/6 \\
K'_{ra} &= \sqrt{2} [F_{13}(A_{1g}) + F_{14}(A_{1g}) - F_{12}(A_{2u}) - F_{13}(A_{2u})]/12 \\
&\quad + [F_{12}(E_u) - F_{12}(E_g)]/3 \\
K''_{ra} &= \sqrt{2} [F_{13}(A_{1g}) + F_{14}(A_{1g}) - F_{12}(A_{2u}) - F_{13}(A_{2u})]/12 \\
&\quad + [F_{12}(E_g) - F_{12}(E_u)]/6 \\
F'_{r\beta} &= \sqrt{2} [F_{14}(A_{1g}) - F_{13}(A_{1g}) - F_{12}(A_{2u}) + F_{13}(A_{2u})]/12 \\
&\quad + [F_{13}(E_g) + F_{13}(E_u)]/3 \\
F'_{r\beta} &= \sqrt{2} [F_{14}(A_{1g}) - F_{13}(A_{1g}) - F_{12}(A_{2u})]/12 \\
&\quad - [F_{13}(E_u) + F_{13}(E_g)]/6 \\
K'_{r\beta} &= \sqrt{2} [F_{14}(A_{1g}) - F_{13}(A_{1g}) + F_{12}(A_{2u}) - F_{13}(A_{2u})]/12 \\
&\quad + [F_{13}(E_g) - F_{13}(E_u)]/3 \\
K''_{r\beta} &= \sqrt{2} [F_{14}(A_{1g}) - F_{13}(A_{1g}) + F_{12}(A_{2u}) - F_{13}(A_{2u})]/12 \\
&\quad + [F_{13}(E_u) - F_{13}(E_g)]/6 \\
F'_{aa} &= [F_{33}(A_{1g}) + 2F_{34}(A_{1g}) + F_{44}(A_{1g}) + F_{22}(A_{2u}) + 2F_{23}(A_{2u}) \\
&\quad + F_{33}(A_{2u}) - 2F_{22}(E_u) - 2F_{22}(E_g)]/12 \\
K'_{aa} &= [F_{33}(A_{1g}) + 2F_{34}(A_{1g}) + F_{44}(A_{1g}) - F_{22}(A_{2u}) - 2F_{23}(A_{2u}) \\
&\quad - F_{33}(A_{2u}) - 4F_{22}(E_u) + 4F_{22}(E_g)]/12 \\
K''_{aa} &= [F_{33}(A_{1g}) + 2F_{34}(A_{1g}) + F_{44}(A_{1g}) - F_{22}(A_{2u}) - 2F_{23}(A_{2u}) \\
&\quad - F_{33}(A_{2u}) + 2F_{22}(E_u) - 2F_{22}(E_g)]/12 \\
F'_{a\beta} &= [F_{44}(A_{1g}) - F_{33}(A_{1g}) - F_{22}(A_{2u}) + F_{33}(A_{2u}) - 4F_{23}(E_u) - 4F_{23}(E_g)]/12 \\
F_{a\beta} &= [F_{44}(A_{1g}) - F_{33}(A_{1g}) - F_{22}(A_{2u}) + F_{33}(A_{2u}) + 2F_{23}(E_u) + 2F_{23}(E_g)]/12 \\
K_{a\beta} &= [F_{44}(A_{1g}) - F_{33}(A_{1g}) + F_{22}(A_{2u}) - F_{33}(A_{2u}) + 4F_{23}(E_u) - 4F_{23}(E_g)]/12
\end{aligned}$$

(8.3)

continúa

(continuación)

$$\begin{aligned}
K''_{a\beta} &= [F_{44}(A_{1g}) - F_{33}(A_{1g}) + F_{22}(A_{2u}) - F_{33}(A_{2u}) - 2F_{23}(E_u) + 2F_{23}(E_g)]/12 \\
F_{\beta\beta} &= [F_{33}(A_{1g}) - 2F_{34}(A_{1g}) + F_{44}(A_{1g}) + F_{22}(A_{2u}) - 2F_{23}(A_{2u}) + F_{33}(A_{2u}) \\
&\quad - 2F_{33}(E_u) - 2F_{33}(E_g)]/12 \\
K'_{\beta\beta} &= [F_{33}(A_{1g}) - 2F_{34}(A_{1g}) + F_{44}(A_{1g}) - F_{22}(A_{2u}) + 2F_{23}(A_{2u}) - F_{33}(A_{2u}) \\
&\quad - 4F_{33}(E_u) + 4F_{33}(E_g)]/12 \\
K''_{\beta\beta} &= [F_{33}(A_{1g}) - 2F_{34}(A_{1g}) + F_{44}(A_{1g}) - F_{22}(A_{2u}) + 2F_{23}(A_{2u}) \\
&\quad - F_{33}(A_{2u}) + 2F_{33}(E_u) - 2F_{33}(E_g)]/12
\end{aligned} \tag{8.3}$$

La relación inversa, obtenida también mediante el programa SIMBORT, es la siguiente:

A<sub>1g</sub>:

$$\begin{aligned}
F_{11} &= F_r + 2 F_{rr} + K'_{rr} + 2 K''_{rr} \\
F_{12} &= \sqrt{6} F_{Rr} \\
F_{13} &= \sqrt{2} [F'_{ra} + 2F_{ra} + K_{ra} + 2K''_{ra} - F_{r\beta} - 2F'_{r\beta} - K'_{r\beta} - 2K''_{r\beta}]/2 \\
F_{14} &= \sqrt{2} [F'_{ra} + 2F_{ra} + K_{ra} + 2K''_{ra} + F_{r\beta} + 2F'_{r\beta} + K'_{r\beta} + K''_{r\beta}]/2 \\
F_{22} &= F_R \\
F_{23} &= \sqrt{3} [F_{Ra} - F_{R\beta}] \\
F_{24} &= \sqrt{3} [F_{Ra} + F_{R\beta}] \\
F_{33} &= [F_{\beta} + F_a + K'_{aa} + K'_{\beta\beta}]/2 + [F_{aa} + K''_{aa} - F'_{a\beta} - K_{a\beta} + F_{\beta\beta} + K''_{\beta\beta}] \\
&\quad - 2[F_{a\beta} + K''_{a\beta}] \\
F_{34} &= [F_a - F_{\beta} + K'_{aa} - K'_{\beta\beta}]/2 + [F_{aa} + K''_{aa} - F_{\beta\beta} - K''_{\beta\beta}] \\
F_{44} &= [F_a + F_{\beta} + K'_{aa} + K'_{\beta\beta}]/2 + [F_{aa} + K''_{aa} + F'_{a\beta} + K_{a\beta} + F_{\beta\beta} + K''_{\beta\beta}] \\
&\quad + 2[F_{a\beta} + K''_{a\beta}]
\end{aligned}$$

A<sub>2u</sub>:

$$\begin{aligned}
F_{11} &= F_r + 2 F_{rr} - K'_{rr} - 2 K''_{rr} \\
F_{12} &= \sqrt{2} [F'_{ra} - K_{ra} - F_{r\beta} + K'_{r\beta}]/2 + \sqrt{2} [F_{ra} - K''_{ra} - F'_{r\beta} + K''_{r\beta}]
\end{aligned}$$

(8.4)

continúa

(continuación)

$$F_{13} = \sqrt{2} [F'_{ra} - K'_{ra} + F_{r\beta} - K'_{r\beta}] / 2 + \sqrt{2} [F_{ra} - K''_{ra} + F'_{r\beta} - K''_{r\beta}]$$

$$F_{22} = [F_a + F_\beta - K'_{aa} - K'_{\beta\beta}] / 2 + [F_{aa} - K''_{aa} - F'_{a\beta} + K_{a\beta} + F_{\beta\beta} - K''_{\beta\beta}] + 2[K''_{a\beta} - F_{a\beta}]$$

$$F_{23} = [F_a - F_\beta - K'_{aa} + K'_{\beta\beta}] / 2 + [F_{aa} - K''_{aa} - F_{\beta\beta} + K''_{\beta\beta}]$$

$$F_{33} = [F_a + F_\beta - K'_{aa} - K'_{\beta\beta}] / 2 + [F_{aa} - K''_{aa} + F'_{a\beta} - K_{a\beta} + F_{\beta\beta} - K''_{\beta\beta}] + 2[F_{a\beta} - K''_{a\beta}]$$

E<sub>u</sub>:

$$F_{11} = F_r - F_{rr} - K'_{rr} + K''_{rr}$$

$$F_{12} = F_{ra} - F'_{ra} + K_{ra} - K''_{ra}$$

$$F_{13} = F_{r\beta} - F'_{r\beta} - K'_{r\beta} + K''_{r\beta}$$

$$F_{22} = F_a - F_{aa} - K'_{aa} + K''_{aa}$$

$$F_{23} = F_{a\beta} - F'_{a\beta} + K_{a\beta} - K''_{a\beta}$$

$$F_{33} = F_\beta - F_{\beta\beta} - K'_{\beta\beta} + K''_{\beta\beta}$$

E<sub>g</sub>:

$$F_{11} = F_r - F_{rr} + K'_{rr} - K''_{rr}$$

$$F_{12} = F_{ra} - F'_{ra} - K_{ra} + K''_{ra}$$

$$F_{13} = F_{r\beta} - F'_{r\beta} + K'_{r\beta} - K''_{r\beta}$$

$$F_{22} = F_a - F_{aa} + K'_{aa} - K''_{aa}$$

$$F_{23} = F_{a\beta} - F'_{a\beta} - K_{a\beta} + K''_{a\beta}$$

$$F_{33} = F_\beta - F_{\beta\beta} + K'_{\beta\beta} - K''_{\beta\beta} \quad (8.4)$$

De las expresiones 8.4 puede deducirse que, en el caso de que se conociera el GQFF completo, sólo las constantes  $F_R$ ,  $F_r$ ,  $F_{Rr}$ ,  $F_{rr}$ ,  $K'_{rr}$  y  $K''_{rr}$  pueden calcularse, quedando las demás indeterminadas salvo que se introduzcan hipótesis complementarias.

#### 8.4 FORMULACION DEL CAMPO DE UREY-BRADLEY

Para cada nudo tetraédrico se aplica una condición de redundancia de segundo grado, del tipo definido por Overend y Scherer<sup>3.19</sup> (ver ecuación 6.7) y, mediante un tratamiento similar al efectuado en la sección 6.4, la expresión del potencial de Urey-Bradley (sin considerar torsiones) resulta como sigue:

$$\begin{aligned}
 2V = & [K_{ss} + 6s_R^2 F_{so} + 6t_R^2 F'_{so}] r^2 \\
 & + [K_{so} + 2s^2 F_{oo} + 2t^2 F'_{oo} + s_R^2 F_{so} + t_R^2 F'_{so}] \sum_{i=1}^6 r_i^2 \\
 & + 2[s^2 F_{oo} - t^2 F'_{oo}] \left( \sum_{i < j}^3 r_i r_j + \sum_{i=4}^6 \sum_{j < i}^6 r_i r_j \right) \\
 & + 2[s_R s_R F_{so} - t_R t_R F'_{so}] \sum_{i=1}^6 R r_i \\
 & + d^2 [H_{oso} + t^2 F_{oo} - s^2 F'_{oo} + e_1 \kappa / d^2] \sum_{i=1}^6 a_i^2 \\
 & + dD [H_{sso} + t_R t_R F_{so} - s_R s_R F'_{so} + e_2 \kappa / dD] \sum_{i=1}^6 \beta_i^2 \\
 & + 2d [st F_{oo} + st F'_{oo}] \left( \sum_{i=1}^3 \sum_{j \neq i} + \sum_{i=4}^6 \sum_{j \neq i} \right) r_i a_j \\
 & + 2\sqrt{dD} [s_R \sqrt{t_R t_R} F_{so} + t_R s_R \sqrt{d/D} F'_{so}] \sum_{i=1}^6 R \beta_i \\
 & + 2\sqrt{dD} [s_R \sqrt{t_R t_R} F_{so} + t_R s_R \sqrt{d/D} F'_{so}] \sum_{i=1}^6 r_i \beta_i \\
 & + e_3 \kappa \left( \sum_{i=1}^3 \sum_{j \neq i} + \sum_{i=4}^6 \sum_{j \neq i} \right) a_i a_j + e_4 \kappa \left( \sum_{i=1}^3 + \sum_{i=4}^6 \right) \sum_{j \neq i} \beta_i \beta_j \\
 & + e_5 \kappa \sum_{i=1}^6 a_i a_j + e_5 \kappa \left( \sum_{i=1}^3 \sum_{j \neq i} + \sum_{i=4}^6 \sum_{j \neq i} \right) a_i \beta_j
 \end{aligned} \tag{8.5}$$

Donde  $e_2 = e_1$  y  $e_5 = e_4 = e_3$ , si se consideran ángulos tetraédricos, y sus valores son:

$$e_1 = \cos a \cdot b_1 + \sin^4 a = 0,592593$$

$$e_3 = b_1' \cdot \sin^2 a = -0,395061$$

coincidiendo  $b_1$  y  $b_1'$  con lo descrito en el apartado 7.4.

## 8.5 TRANSFERENCIA DEL CAMPO DE UREY-BRADLEY DEL ION TIOSULFATO AL ION DITIONATO

La utilización de un campo de tipo Urey-Bradley para la transferencia de constantes de fuerza del tiosulfato al ditionato resulta muy favorable, por cuanto se requieren exactamente las mismas constantes para ambos iones.

No obstante, las frecuencias calculadas para el ión ditionato con las constantes de Urey-Bradley del ión tiosulfato resultan muy alejadas de las frecuencias experimentales, y no se obtiene convergencia en el ajuste de las constantes de fuerza por mínimos cuadrados. Por todo ello no ha sido posible obtener el campo de Urey-Bradley para el ión ditionato.

Estos resultados se deben, indudablemente, no sólo a las diferencias existentes entre los campos de ambos iones, sino sobre todo a los valores anómalos encontrados para el ión tiosulfato, como se ha comentado en el párrafo 7.6. El hecho de que no se encuentre descrito el campo de Urey-Bradley para el ión ditionato en la bibliografía impide un análisis comparativo que permita extraer mayores conclusiones respecto a los problemas apuntados.

## 8.6 TRANSFERENCIA DEL GVFF DEL ION TIOSULFATO AL ION DITIONATO

La transferencia se realizó a través de las constantes de fuerza del campo GVFF del tiosulfato (tabla 7.13), tomando en cuenta que los factores dimensionales  $d$  y  $D$  son diferentes para ambos iones.

Aplicando las relaciones 8.4, y considerando nulas todas las constantes de interacción entre ambas mitades moleculares  $SO_3$  (constantes  $K$ ,  $K'$ ,

y  $K''$ ) se obtienen los valores aproximados de las constantes de fuerza iniciales para el proceso de ajuste por mínimos cuadrados del campo cuadrático del ión ditionato en coordenadas de simetría (ver tabla 8.3).

Debe hacerse resaltar que cada constante de fuerza en coordenadas de simetría del ditionato corresponde (salvo constantes, y teniendo en cuenta que se toman las  $K$  como aproximadamente nulas) a una constante de fuerza en coordenadas de simetría del ión tiosulfato. Tales relaciones, que se obtienen de las ecuaciones 7.6 y 8.4, son las siguientes:

Bloque:  $F(S_2O_6^{2-}) = F(S_2O_3^{2-}) +$  términos interacción  $SO_3-SO_3$

$$\begin{array}{l}
 A_{1g} \quad F_{11} = F_{11}(A_1) + (K_{II} + 2K''_{II}) \\
 \quad \quad F_{12} = \sqrt{2} F_{12}(A_1) \\
 \quad \quad F_{22} = F_{22}(A_1) \\
 \quad \quad F_{13} = F_{13}(A_1) + \sqrt{2}(K_{Ia} + 2K''_{Ia} - K'_{I\beta} - 2K''_{I\beta})/2 \\
 \quad \quad F_{23} = F_{23}(A_1)/\sqrt{2} \\
 \quad \quad F_{33} = F_{33}(A_1) + (K'_{aa} - 2K_{a\beta} - 4K''_{a\beta} + 2K''_{aa} + K'_{\beta\beta} + 2K''_{\beta\beta})/2 \\
 \\
 A_{2u} \quad F_{11} = F_{11}(A_1) - (K'_{II} + 2K''_{II}) \\
 \quad \quad F_{12} = F_{13}(A_1) + (K'_{I\beta} + 2K''_{I\beta} - K_{Ia} - 2K''_{Ia})/\sqrt{2} \\
 \quad \quad F_{22} = F_{33}(A_1) + (2K_{a\beta} - K'_{aa} - 2K''_{aa} + 4K''_{a\beta} - K'_{\beta\beta} - 2K''_{\beta\beta})/2 \\
 \\
 E_u \quad F_{11} = F_{11}(E) - (K'_{II} - K''_{II}) \\
 \quad \quad F_{12} = F_{12}(E) + (K_{Ia} - K''_{Ia}) \\
 \quad \quad F_{13} = F_{13}(E) - (K'_{I\beta} - K''_{I\beta}) \\
 \quad \quad F_{22} = F_{22}(E) - (K'_{aa} - K''_{aa}) \\
 \quad \quad F_{23} = F_{23}(E) + (K_{a\beta} - K''_{a\beta}) \\
 \quad \quad F_{33} = F_{33}(E) - (K'_{\beta\beta} - K''_{\beta\beta})
 \end{array}$$

$E_g$  Las mismas relaciones que en el bloque  $E_u$ , pero con los signos de los términos de interacción cambiados.

(8.6)

Por otra parte, las constantes de stretching,  $F_R$  y  $F_L$  se han corregido mediante la regla de Clark (ecuación 7.22) para tener en cuenta la diferencia en las distancias de enlace.

Otra aproximación empleada ha sido la utilización inicial de las constantes de fuerza diagonales aproximadas, calculadas mediante el método de separación de frecuencias altas y bajas, HLFS<sup>8.20</sup>, como primeros valores para el proceso de ajuste por mínimos cuadrados, junto con las constantes no diagonales transferidas del ión tiosulfato. En el bloque  $A_{1g}$  las constantes HLFS  $F_{22}$  y  $F_{33}$  no convergen en el proceso de ajuste, razón por la que se han utilizado en su lugar las correspondientes constantes GVFF. En la tabla 8.3 se presenta un resumen de los ajustes realizados en ambos casos.

## 8.7 DISCUSION DE LOS RESULTADOS

En la tabla 8.3 se observa que tanto el campo de fuerzas inicial en coordenadas de simetría calculado a partir del GVFF transferido del tiosulfato como la modificación obtenida al introducir las constantes diagonales HLFS conducen practicamente al mismo resultado. La concordancia entre las frecuencias experimentales y las calculadas con ambos campos es excelente (tabla 8.4), siendo el error medio del 0,01% y del 0,04%, respectivamente.

Si bien otros autores han publicado campos de fuerza en coordenadas de simetría para el ión ditionato (ver tabla 8.4), los resultados son dificilmente comparables con los aquí presentados. En el caso de **Sathinandan**<sup>8.21</sup> se define un campo de valencia modificado, del cual calcula más constantes de fuerza que las 10 frecuencias experimentales de que dispone (ver párrafo 4.1). En cuanto a **Siebert**<sup>8.22</sup>, sólo calcula las constantes de fuerza diagonales en coordenadas de simetría para los bloques activos en el Raman.

El campo de fuerzas GVFF obtenido mediante las relaciones 8.3 y las hipótesis expresadas en la ecuación 5.11 se presenta en la tabla 8.5.

const.	GVFF		GVFF+ HLFS		Ref. 8.21	Ref. 8.22	
	inicial	final	inicial	final			
$A_{1g}$	1,1	8,857	10,598	10,447	10,554	7,971	8,23
	1,2	1,740	1,740	1,740	1,740	2,449	-
	1,3	0,068	0,068	0,068	0,068	0,207	-
	2,2	2,630	2,274	2,630	2,504	4,423	3,05
	2,3	-0,337	-0,337	-0,337	-0,207	0,073	-
	3,3	0,654	0,779	0,654	0,654	0,596	0,53
$\Sigma(\Delta\bar{v})^2$	$1,3 \times 10^4$	$< 10^{-6}$	$4,5 \times 10^3$	0,23	$2,8 \times 10^2$		
$A_{2u}$	1,1	8,857	7,947	8,082	7,937	7,971	-
	1,2	0,112	0,112	0,112	0,112	0,206	-
	2,2	1,308	0,503	0,492	0,503	0,161	-
$\Sigma(\Delta\bar{v})^2$	$1,0 \times 10^5$	0,38	$1,0 \times 10^2$	$< 10^{-6}$	$1,4 \times 10^2$		
$E_u$	1,1	7,127	8,442	10,632	8,442	8,130	-
	1,2	0,076	0,076	0,076	0,076	0,251	-
	1,3	0,071	0,071	0,071	0,071	-0,071	-
	2,2	0,625	0,799	0,623	0,799	0,523	-
	2,3	0,241	0,241	0,241	0,241	0,043	-
	3,3	0,749	0,361	0,257	0,361	0,469	-
$\Sigma(\Delta\bar{v})^2$	$2,4 \times 10^4$	$< 10^{-6}$	$2,7 \times 10^4$	$< 10^{-6}$	$4,2 \times 10^2$		
$E_g$	1,1	7,127	7,521	10,631	7,508	8,130	7,45
	1,2	0,076	0,076	0,076	0,076	0,251	-
	1,3	0,071	0,071	0,071	0,071	-0,068	-
	2,2	0,625	0,585	0,623	0,623	0,523	0,43
	2,3	0,241	0,190	0,241	0,241	0,043	-
	3,3	0,591	0,591	0,257	0,560	0,469	0,25
$\Sigma(\Delta\bar{v})^2$	$1,2 \times 10^3$	0,04	$6,0 \times 10^4$	1,6	$3,9 \times 10^2$		

TABLA 8.3 Ajuste del campo de fuerzas del ión ditionato (coordenadas de simetría). Todos los valores en m dyn/Å.

	$\bar{\nu}_{\text{obs}}$	$\bar{\nu}_{\text{calc}}^{(a)}$	$\bar{\nu}_{\text{calc}}^{(b)}$	Asignación <sup>(c)</sup>	
$A_{1g}$	$\nu_1$	1102	1 102,0	1 101,5	$\nu_{\text{SO}}(95)$
	$\nu_2$	710	710,0	710,0	$\delta_{\text{OSO,SSO}}(72) + \nu_{\text{SS}}(28)$
	$\nu_3$	293	293,0	293,0	$\nu_{\text{SS}}(79) + \delta_{\text{OSO,SSO}}(15)$
$A_{2u}$	$\nu_5$	1000	1000,6	1000,0	$\nu_{\text{SO}}(95)$
	$\nu_6$	577	576,9	577,0	$\delta_{\text{OSO,SSO}}(97)$
$E_u$	$\nu_7$	1240	1 240,0	1 240,0	$\nu_{\text{SO}}(96)$
	$\nu_8$	516	516,0	516,0	$\delta_{\text{OSO}}(96)$
	$\nu_9$	204	204,0	204,0	$\delta_{\text{SSO}}(75) + \delta_{\text{OSO}}(25)$
$E_g$	$\nu_{10}$	1216	1 215,8	1 215,9	$\nu_{\text{SO}}(88)$
	$\nu_{11}$	556	556,1	557,1	$\delta_{\text{OSO}}(43) + \delta_{\text{SSO}}(40)$
	$\nu_{12}$	320	320,0	320,7	$\delta_{\text{OSO}}(50) + \delta_{\text{SSO}}(49)$
<p>(a) Frecuencias calculadas a partir del campo cuadrático obtenido por ajuste del GVFF transferido del tiosulfato.</p> <p>(b) Frecuencias calculadas a partir del campo cuadrático obtenido por ajuste del HLFS del ditionato con las constantes de interacción transferidas del ión tiosulfato.</p> <p>(c) Entre paréntesis el valor del correspondiente elemento de la matriz PED expresado en tanto por ciento.</p>					
<b>TABLA 8.4 Frecuencias experimentales y calculadas del Ión Ditionato.</b>					

La constante de stretching S-O ( $F_r$ ), por su parte, se espera que sea mayor que la constante análoga del ión sulfato o el ión tiosulfato, de acuerdo con una menor distancia de enlace. Así, la regla de Clark (ecuación 7.22) predice un valor de 7,70 mdyne/Å, y la aproximación del oscilador armónico diatómico (ecuación 7.23) da un valor de 8,59 mdyne/Å (utilizando como frecuencia media la dada por la regla de Lehman, ecuación 7.24). El valor calculado en este trabajo (tabla 8.5) resulta, por tanto, dentro de la zona de valores esperados.

En cuanto al stretching S-S, la mayor longitud de este enlace en el ditionato con respecto al tiosulfato hace prever una constante de fuerza menor; mientras que la distancia de enlace aproximadamente igual a la del ión disulfito ( $S_2O_5^{2-}$ ) hace prever constantes de stretching

	este trabajo	Ref. 8.22	Ref. 8.3	Ref. 8.5	Ref. 8.21		
$F_r$	8,40	7,84	8,65	7,84	8,08		
$F_R$	2,27	3,05	2,68	2,40	4,42		
$F_{rr}$	0,43	0,39	—	—	-0,05		
$F_{Rr}$	0,71	—	—	—	0,09		
$F_a$	0,62	0,90	—	—	—		
$F_\beta$	0,42	0,56	1,70	2,08	0,60		
$F_{aa}$	-0,07	—	—	—	—		
$F_{\beta\beta}$	-0,05	—	—	—	0,24		
$F_{r\beta}$	0,03	—	—	—	0,21		
$F_{R\beta}$	0,11	—	—	—	0,003		
$F_{ra}$	0,05	—	—	—	-0,16		
$F_{Ra}$	-0,11	—	—	—	—		
$F'_{ra}$	-0,025	—	—	—	—		
$F'_{r\beta}$	-0,045	—	—	—	—		
$F_{a\beta}$	-0,035	—	—	—	0,12		
$F'_{a\beta}$	-0,25	—	—	—	—		
Constantes de interacción $SO_3-SO_3$ calculadas:							
$K'_{rr}$	0,13	$K''_{rr}$	0,60	$K_{ra}$	-0,06	$K''_{ra}$	-0,06
$K'_{r\beta}$	0,005	$K''_{r\beta}$	0,005	$K'_{aa}$	-0,04	$K''_{aa}$	-0,07
$K_{a\beta}$	-0,006	$K''_{a\beta}$	-0,03	$K'_{\beta\beta}$	0,10	$K''_{\beta\beta}$	-0,015
<b>TABLA 8.5</b> Campo de fuerzas de valencia del ión ditionato (todos los valores en $\text{mdyn}/\text{\AA}$ ).							

aproximadamente iguales para el ditionato y el disulfito. En la tabla 8.6 se resumen estas comparaciones que se pueden expresar mediante una regla de Clark (ec. 7.22) con los valores  $C=134,83$  y  $n=-5,307$  (coeficiente de regresión  $r^2 = 1,000$ ).

Por lo que respecta a los campos de tipo GVFF publicados por otros autores, difícilmente se pueden establecer comparaciones al ser

obtenidos mediante aproximaciones diferentes a las aquí empleadas. No obstante, los valores de  $F_r$  son relativamente homogéneos (desviación standard = 0,36) y menos concordantes los de  $F_R$  (desviación standard = 0,87) y los de  $F_\beta$ . El valor de  $F_\beta$  comparativamente alto dado por Gerding y Eriks<sup>8.5</sup> conduce a frecuencias calculadas excesivamente altas para  $\nu_9$  y  $\nu_{12}$ , lo que confirma como más razonables valores más bajos como el dado por Siebert<sup>8.22</sup> o el hallado en este trabajo.

	(S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )	(S <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>2-</sup> )	(S <sub>2</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> )	
D <sub>ss</sub>	2,013	2,17 <sup>8.23</sup>	2,16	(Å)
F <sub>R</sub>	3,29	2,20 <sup>8.13</sup>	2,27	(mdyn/Å)
TABLA 8.6 Distancias de enlace y constantes de stretching S-S.				

## 8.8 FUNCIONES TERMODINAMICAS DEL ION DITIONATO

Las funciones termodinámicas del ión ditionato (tabla 8.7) han sido calculadas a partir de los espectros vibracionales del mismo, de acuerdo con el procedimiento descrito previamente (sección 5.10).

T(°K)	C <sub>p</sub> <sup>o</sup>	(H <sup>o</sup> - E <sub>o</sub> <sup>o</sup> ) <sub>p</sub> / T	S <sub>p</sub> <sup>o</sup>	-(F <sup>o</sup> - E <sub>o</sub> <sup>o</sup> ) <sub>p</sub> / T
253,16	24,13	15,54	77,70	62,16
258,16	24,41	15,70	78,17	62,47
263,16	24,68	15,87	78,64	62,77
268,16	24,96	16,04	79,11	63,07
273,16	25,22	16,20	79,57	63,37
278,16	25,49	16,37	80,03	63,66
283,16	25,74	16,53	80,49	63,96
288,16	26,00	16,69	80,94	64,25
293,16	26,25	16,86	81,39	64,54
298,16	26,50	17,02	81,84	64,82
303,16	26,75	17,17	82,28	65,11
308,16	26,99	17,33	82,72	65,39
313,16	27,22	17,49	83,16	65,67
318,16	27,46	17,64	83,59	65,95
323,16	27,69	17,80	84,02	66,22
333,16	28,14	18,10	84,87	66,77
343,16	28,58	18,40	85,71	67,31
353,16	29,01	18,69	86,54	67,84
363,16	29,42	18,98	87,35	68,37
373,16	29,82	19,27	88,16	68,89

**TABLA 8.7** Funciones termodinámicas del Ión Ditionato a diferentes temperaturas, en cal·°K·mol<sup>-1</sup>

## 8.9 CALCULO DE ENERGIAS DE DISOCIACION DE ENLACE

Es bien sabido que para moléculas diatómicas existe una cierta relación entre energía de disociación y constante de fuerza. La energía de disociación  $D_0$  es una medida de la profundidad del pozo de potencial de la molécula, mientras que la constante de fuerza da una cierta medida de la curvatura del fondo del pozo. Dicho de otra manera, la constante de fuerza es una medida de la resistencia ofrecida por la molécula a deformaciones pequeñas, mientras que la energía de

disociación es una medida de la energía que debe proporcionarse a la molécula para lograr una ruptura total del enlace.

De esta forma, existe una relación entre constante de fuerza y energía de disociación que se cumple de forma aproximada<sup>8.24</sup>, pero que puede encontrar una expresión cuantitativa para grupos de moléculas afines.

También para moléculas poliatómicas se puede encontrar una relación entre energía de disociación de un enlace A-B y la correspondiente constante de stretching  $F_{AB}$ . Lippincott y Schroeder<sup>8.25</sup> dedujeron la siguiente expresión que relaciona  $D_e$ ,  $F_{AB}$  y  $r_{AB}$ , y que se ajusta de manera razonable a las energías de disociación experimentales de las moléculas poliatómicas:

$$D_e = F_{AB} \cdot r_{AB} / n_{AB} \quad (8.7)$$

siendo el error medio del 3,5% al 8,0% según el campo potencial utilizado para calcular  $F_{AB}$ .  $n_{AB}$  es un parámetro empírico y  $D_0$  se puede obtener de  $D_e$  mediante la relación

$$D_0 = D_e - \omega_e/2 + \omega_e x_e/4 - \dots \quad (8.8)$$

o, de forma aproximada,

$$D_0 = D_e - \nu_e/2$$

Comparando los valores calculados y los experimentales conocidos de moléculas análogas a los compuestos aquí estudiados (tablas 8.8 y 8.9), se puede tener una idea del valor de la aproximación empleada, al tiempo que se pueden comparar las energías de disociación de enlace calculadas para los oxoaniones estudiados con las correspondientes a otras moléculas con enlaces S-S o enlaces S-O.



## 8.10 BIBLIOGRAFIA

- 8.1- DUVAL, C. y J. LECOMTE; *Compt. Rend.*, 217, 42 (1943)
- 8.2- DUVAL, C. y J. LECOMTE; *Bull. Soc. Chim. Franc.*, 11, 376-84 (1944).
- 8.3- EUCKEN, M. y J. WAGNER; *Acta Phys. Austriaca*, 1, 339-45 (1948).
- 8.4- DAWSON, P., M.M. HARGREAVE y G.R. WILKINSON; *Spectrochim. Acta*, 31A, 1533-39 (1975).
- 8.5- GERDING, H. y K. ERIKS; *Rec. Trav. Chim.*, 69, 724-28 (1950).
- 8.6- GARNIER, J. y C. Duval; *J. Chromatogr.*, 2, 72-75 (1959).
- 8.7- PALMER, W.G.; *J. Chem. Soc.*, 1552-62 (1961).
- 8.8- BEATTIE, I.R., M.J. GALL y G.A. OZIN; *J. Chem. Soc.(A)*, 1001-8 (1969).
- 8.9- KRAUZMAN, N. y M. KRAUZMAN; *Compt. Rend.*, 269, B641 (1969).
- 8.10- VENKATESWARLU, K. y V. MALATHY; *Curr. Sci.*, 38, 10-11 (1969).
- 8.11- CORONAS, J.M. y J. CASABO; *An. Quím.*, 70, 335-41 (1974).
- 8.12- FORNERIS, R. y C.E. HENNIES; *J. Mol. Struct.*, 5, 449-60 (1970).
- 8.13- DEVARAJAN, V. y H.F. SHURVELL; *Spectrochim. Acta*, 33A, 1041-47 (1977).
- 8.14- LESKELÄ, M. y J. VALKONEN; *Acta Chem. Scand.*, A32, 805-9 (1978).
- 8.15- MARTINEZ, S., S. GARCIA BLANCO y L. RIVOIR; *Acta Cryst.*, 9, 145-50 (1956).
- 8.16- BERTHOLD, I. y A. WEISS; *Z. Naturforsch.*, A22, 1440-51 (1967).

- 8.17- HARGREAVES, R.N. y R.N. STANLEY; *Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem.*, 135, 399-407 (1972).
- 8.18- KIERS, C.T., A. PIEPENBROEK y A. VOS; *Acta Cryst.*, B34, 888-90 (1978).
- 8.19- OVEREND, J. y J. R. SCHERER; *J. Chem. Phys.*, 33, 446-52 (1961)
- 8.20- WILSON, E.B., J.C. DECIUS y P.C. CROSS; *Molecular Vibrations*, McGraw-Hill, New York (1955), págs. 74 y 311.
- 8.21- SATHINANDAN, K.; *J. Univ. Poona, Sci. Technol.*, 34, 10-18 (1968).
- 8.22- SIEBERT, H.; *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 275, 225-40 (1954).
- 8.23- BAGGIO, S.; *Acta Cryst.*, B27, 517 (1971).
- 8.24- GANS, P.; *Vibrating Molecules*, Chapman and Hall, Londres (1971), pág. 26.
- 8.25- LIPPINCOTT, E.R. y R. SCHROEDER; *J. Chem. Phys.*, 78, 5171-78 (1956).
- 8.26- STEUDEL, R.; *Angew. Chem.*, 87, 683-92 (1975).
- 8.27- STEUDEL, R.; *Z. Naturforsch.*, 30B, 281-82 (1975).
- 8.28- HUBER, K.P. y G. HERZBERG; *Molecular Spectra and Molecular Structure. IV- Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand, New York (1979).
- 8.29- BALL, M.C. y A.H. NORBURY; *Physical Data for Inorganic Chemists*, Longman, Londres (1968).
- 8.30- NICKLESS, G., ed.; *Inorganic Sulfur Chemistry*, Elsevier, Amsterdam (1968).
- 8.31- BENSON, S.W.; *J. Chem. Ed.*, 42, 502 (1965).
- 8.32- PREVITALI, C.M. y S. BAGGIO; *Rev. Latinoamer. Quím.*, 7, 54-58 (1976).

**capítulo 9**

**PROGRAMA SIMBORT**

## 9.1 OBJETIVO DEL PROGRAMA

En los capítulos anteriores se ha visto (ecuación 2.17) que existe una relación lineal entre las constantes de fuerza del campo general de valencia (GVFF) y las constantes del GQFF (o constantes de fuerza de simetría). Se ha visto también que resulta muy útil conocer la expresión analítica de tal relación, especialmente en los casos en que el GVFF está definido sobre un espacio de coordenadas redundantes.

Por otro lado, la complejidad y las posibilidades de error al hallar tales expresiones aumenta con el número de coordenadas del sistema a tratar; es decir, con el número de átomos. Por ello se creyó conveniente redactar un programa que permitiese encontrar las expresiones analíticas de la ecuación 2.47, así como la relación inversa, de forma automática para cualquier molécula poliatómica.

La expresión de cada elemento de la matriz  $F$  viene dada por las relaciones

$$F_{ij} = \sum_{k=1}^n U_{jk} \sum_{l=1}^n U_{il} F_{kl} \quad (9.1)$$

que se obtienen al desarrollar la ecuación 2.47, y donde  $n$  es el número de coordenadas internas.

De forma análoga, la relación inversa ( $F=U'FU$ ) dará lugar a las siguientes expresiones:

$$F_{ij} = \sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^n U_{ki} U_{lj} F_{kl} \quad (9.2)$$

Nótese que la matriz  $U$  debe comprender los elementos relativos a las coordenadas de simetría idénticamente nulas en los casos en que existan redundancias. La matriz  $U$  debe ser, por lo tanto, una matriz cuadrada.

El programa deberá calcular los coeficientes de las ecuaciones lineales:

$$F_{ij} = \sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^n C_{ijkl} F_{kl} \quad (9.3)$$

y

$$F_{ij} = \sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^n D_{ijkl} F_{kl} \quad (9.4)$$

Observando las ecuaciones 9.1 y 9.2 se ve que los coeficientes deben ser

$$C_{ijkl} = U_{jk} U_{il} \quad (9.5)$$

$$D_{ijkl} = U_{ki} U_{lj} \quad (9.6)$$

## 9.2 CODIFICACION DE LAS MATRICES C, D, y U

Puesto que las matrices  $F$  y  $F$  son simétricas, se pueden almacenar en forma vectorial con el consiguiente ahorro de memoria y simplificación de los índices. Así, la matriz  $F$  se almacenará de la forma  $[F_{11}, F_{12}, F_{22}, F_{13}, F_{23}, \dots, F_{nn}]$  o, haciendo un cambio de índices, de la forma  $[F_1, F_2, F_3, \dots, F_{n(n+1)/2}]$ . Si los elementos de una matriz simétrica se disponen en un vector siguiendo el orden convencional establecido, existe una correspondencia biunívoca entre ambos sistemas de índices.

Esta transformación de índices de una matriz simétrica en índices de un vector suele llamarse **compresión** y la representaremos por las siglas **ICOMP**, mientras que la transformación inversa se llama **descompresión**.

Si la transformación del par de índices  $(i, j)$  da lugar a un índice  $p$  y la del par  $(k, l)$  da lugar a  $q$ ,

$$p = \text{ICOMP}(i, j) \quad (9.7)$$

$$q = \text{ICOMP}(k, l) \quad (9.8)$$

se pueden simplificar las ecuaciones 9.3 y 9.4 de la siguiente manera:

$$F_p = \sum_k \sum_l C_{pqkl} F_q \quad (9.9)$$

$$F_p = \sum_k \sum_l D_{pqkl} F_q \quad (9.10)$$

De esta forma,  $C$  y  $D$  se pueden representar mediante matrices en vez de tensores de orden 4, simplificando notablemente el problema y ahorrando gran cantidad de memoria, con la única desventaja de introducir operaciones de compresión y descompresión durante el proceso de

cálculo. También la reducción de las matrices  $F$  y  $F$  a forma vectorial proporciona un ahorro de memoria nada despreciable.

Por otro lado, la matriz  $U$  es una matriz de orden  $(3N-6) \times (3N-6)$  o mayor, siendo  $N$  el número de átomos que componen la molécula, y contiene gran cantidad de elementos nulos, por lo cual se impone su almacenamiento en forma trivectorial (ver Figura 9.1): En el  $i$ -ésimo elemento de un vector ( $DU$ ) se almacena un elemento no-nulo cualquiera de la matriz  $U$  ( $U_{ij}$ , por ejemplo); en el  $i$ -ésimo elemento de otro vector ( $NRU$ ) se almacena el primer índice del correspondiente elemento de  $U$  ( $i$ ), y en el  $i$ -ésimo elemento de un tercer vector ( $NCU$ ) se almacena el segundo subíndice ( $j$ ). Resumidamente,

$$DU(k) = U_{ij} \neq 0$$

$$NRU(k) = i$$

$$NCU(k) = j$$

También es importante poder separar los elementos de matriz  $U$  correspondientes a los diferentes bloques de simetría y, por ello, la matriz  $U$  deberá introducirse en el programa bloque por bloque, añadiéndose un vector de indicadores (pointers),  $NLU$ , que señale la posición ocupada por el último elemento de  $U$  de cada bloque en el vector  $DU$  (véase figura 9.1). Este vector de indicadores lo debe construir el propio programa al leer los datos del problema.

Finalmente, puesto que en la matriz  $F$  normalmente existen varios elementos idénticos, al estar relacionados con coordenadas internas equivalentes, deben evitarse repeticiones en el almacenamiento (ahorro de memoria) y en el cálculo (ahorro de tiempo de ejecución) relativo a dichos elementos de  $F$ . Con este fin se disponen los nombres alfanuméricos de las constantes de fuerza GVFF diferentes en un vector ( $FOCE$ ) y se construye una matriz de indicadores en forma comprimida: si  $k = \text{ICOMP}(i,j)$ , el indicador  $\text{IZR}(k)$  indicará el número de orden que la constante de fuerza de valencia que aparece en  $F_{ij}$  ocupa en el vector  $FOCE$ . De forma simbólica,

$$\text{si } k = \text{ICOMP}(i,j)$$

$$F_{ij} = \text{FOCE}(\text{IZR}(k)) \quad (9.11)$$

### 9.3 DIAGRAMAS DE BLOQUES Y ALGORITMOS

En el diagrama de bloques (figura 9.2) se representa la secuencia de las principales funciones que debe realizar el programa. Los algoritmos de las subrutinas SNORM e ICOMP no se detallan por tratarse de subrutinas relativamente sencillas y de fácil interpretación a partir del mismo listado del programa.

En cuanto a los bloques de entrada de datos y de impresión de resultados, se ha empleado técnicas habituales, como el empleo de buffers, la inclusión de instrucciones de análisis de los datos y detección de errores, con la consiguiente emisión de mensajes de error, etc.

Como puede apreciarse en el diagrama de bloques, la matriz  $U$  puede proporcionarse al programa, ya sea normalizada, ya sea sin normalizar; en el segundo caso el programa efectúa la normalización por medio de la subrutina SNORM. Es opcional también la obtención de las expresiones 9.9 o de las 9.10, o de ambas.

Para la obtención de las expresiones 9.9 la estrategia empleada consiste en realizar dos lecturas simultáneas e independientes del vector  $DU$ , de forma que se puedan obtener todos los productos  $U_{jk}U_{il}$  no nulos, y asignar cada uno de estos productos al correspondiente elemento de la matriz  $C$  de coeficientes (ecuación 9.5).

Debe tenerse en cuenta en este paso que, si el primer subíndice de  $C$  se refiere a una constante  $F_{ij}$ , el segundo deberá hacer referencia a un elemento de  $\varphi$  (vector de las constantes de fuerza de valencia diferentes) y no a uno de la matriz  $F$ . Puesto que en la expresión 9.9 varias constantes  $F_q$  quedarán sustituidas por una misma constante  $\varphi_r$ , el coeficiente  $C_{pr}$  será la suma de todos los coeficientes  $C_{pq}$  que cumplan la siguiente relación:

$$r = IZR(q) \quad (9.12)$$

De esta forma, después de completados los dos barridos por la matriz  $U$  trivectorial, cada constante  $F_{ij}$  podrá representarse de la siguiente forma:

$$F_{ij} = \sum_r C_{pr} \varphi_r \quad (9.13)$$

La estrategia en el bloque VAL (obtención de las expresiones 9.10) es algo diferente. Se emplea la ecuación 9.2 pero, puesto que pueden existir varios elementos de  $F$  correspondientes a idéntica constante de

fuerza  $\varphi_k$ , debe establecerse un mecanismo que impida repetir la expresión de constantes de fuerza equivalentes. Para ello se introduce un vector ITEST de variables lógicas correlativo con el vector de constantes de fuerza FOCE. Así, si el elemento ITEST(i) es igual a 1, querrá decir que la constante de fuerza FOCE(i) ha aparecido por lo menos una vez en el proceso de cálculo y los coeficientes relacionados con ella se están acumulando a través de los elementos de  $\mathbf{U}$  relativos a un determinado elemento de  $\mathbf{F}$  (ver ec. 9.2). El vector JT será el encargado de anotar a través de qué elemento de  $\mathbf{F}$  se están calculando los coeficientes de la constante FOCE(i). De esta manera, si la primera vez que aparece en el cálculo la constante  $\varphi_k$  es a través de  $\mathbf{F}_{ij}$ , se hace

$$\text{ITEST}(k) = 1, \text{ y } \text{JT}(k) = \text{ICOMP}(i,j) = p$$

Al aparecer posteriormente un coeficiente relacionado con  $\mathbf{F}_{cd}$ , a la que corresponde la misma constante de fuerza  $\varphi_k$ , puesto que

$$\text{ITEST}(k) = 1, \text{ y } \text{JT}(k) \neq \text{ICOMP}(c,d) = q,$$

se ignora ese coeficiente y se continúa con el proceso de cálculo.

Otra nueva complicación aparece aquí: al tener que tratar todos los bloques de simetría a la vez, la compresión de índices para elementos de  $\mathbf{F}$  de distintos bloques dará el mismo índice comprimido para dos elementos  $\mathbf{F}_{mn}$  de distintos bloques. La solución, sencilla, consiste en asignar los índices comprimidos añadiendo al valor resultante de la compresión un número igual al de elementos de  $\mathbf{F}$  en la diagonal principal y el triángulo superior de todos los bloques de simetría precedentes (instrucciones en las que aparece la variable NBI en la figura 9.4).

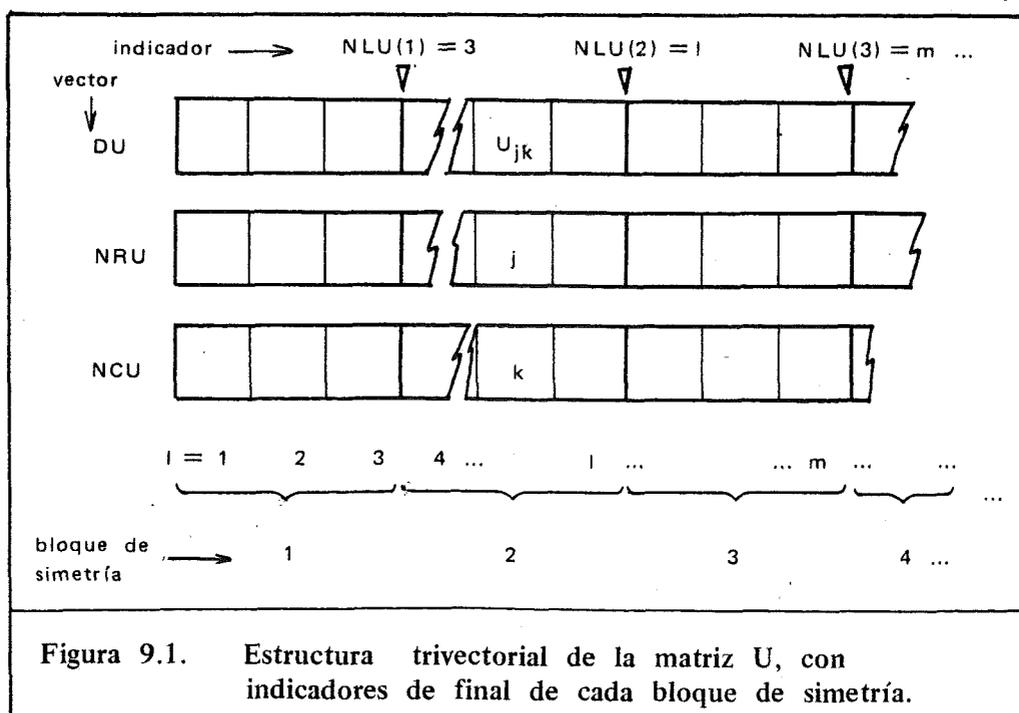


Figura 9.1. Estructura trivectorial de la matriz  $\mathbf{U}$ , con indicadores de final de cada bloque de simetría.

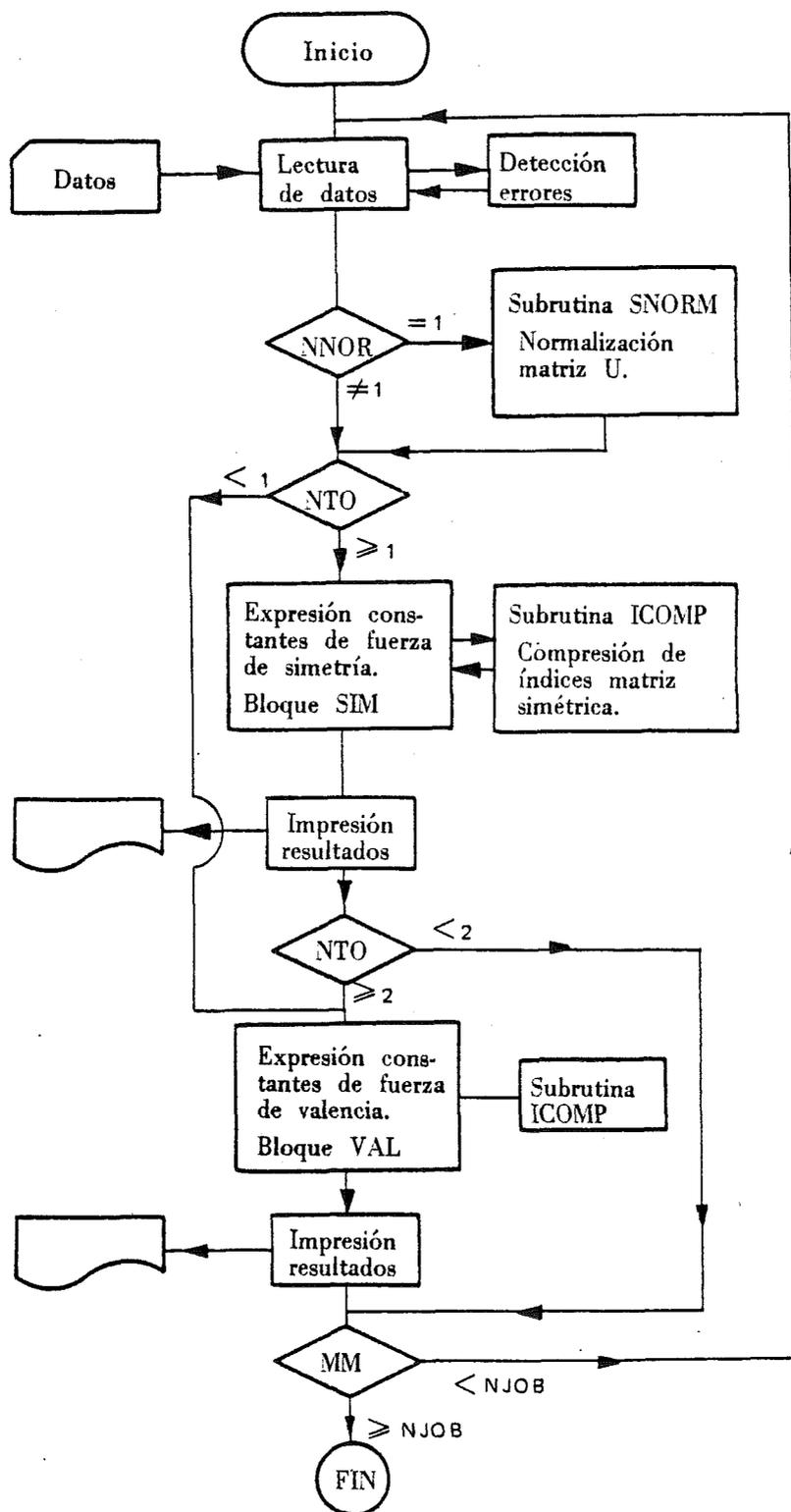


Figura 9.2. Diagrama de bloques del programa SIMBORT2.

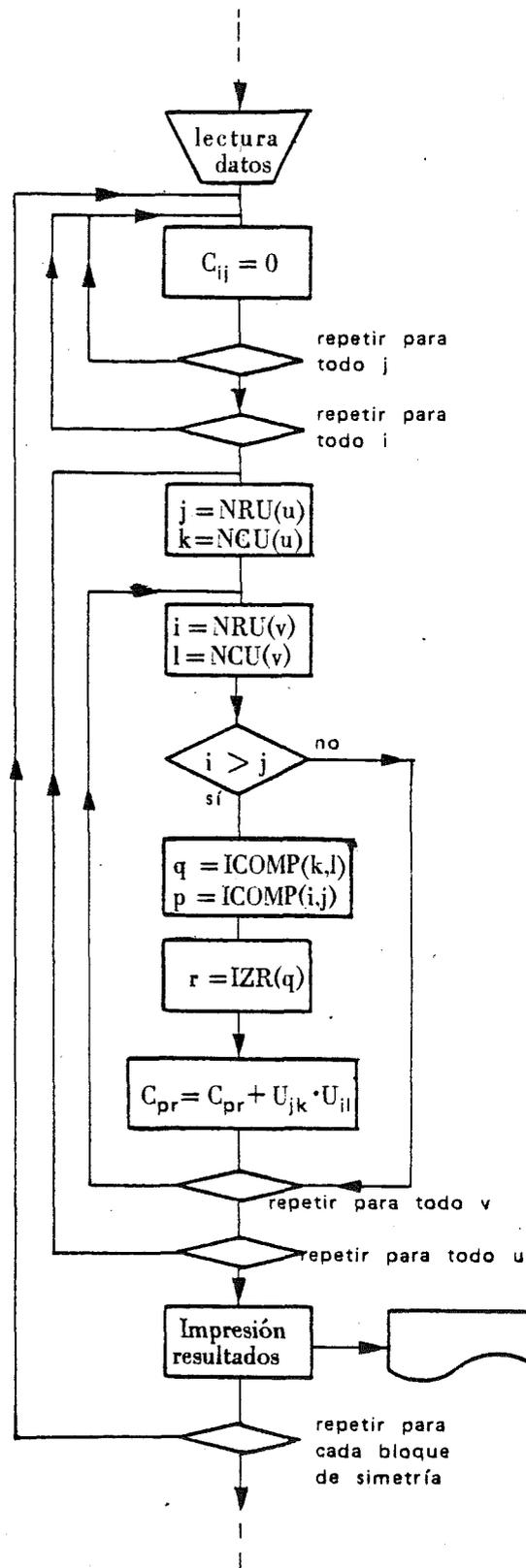


Figura 9.3. Organigrama del bloque SIM.



## 9.4 LISTADO DEL PROGRAMA SIMBORT

PROGRAMA SIMBORT2

NOTAS PARA EL USUARIO

IRD ES EL NUMERO DE LA UNIDAD LECTORA DE FICHAS E IWR EL DF LA IMPRESORA. LPAG ES EL NUMERO DE LINEAS EN UNA PAGINA DE IMPRESORA.

SI DESEAN MODIFICARSE LAS DIMENSIONES DEL PROGRAMA, DEBE TENERSE EN CUENTA LO SIGUIENTE:

- 1) LA DIMENSION DE NB, SBNAME, NDEG, Y NUB ES EL MAXIMO VALOR PERMITIDO DE NSB.
- 2) LA DIMENSION DE NRU, NCU, Y DU, ES EL MAXIMO VALOR PERMITIDO DE  $\text{SUM}(\text{NUB}(I))$ , SIENDO  $I=1, \text{NSB}$ .
- 3) LA DIMENSION DE FOCEA, FOCEB, ITEST, Y JT, ES EL MAXIMO VALOR PERMITIDO DE NOF.
- 4) LA DIMENSION DE IZR ES EL MAXIMO VALOR PERMITIDO DE  $\text{NR} * (\text{NR} + 1) / 2$ .
- 5) LAS DIMENSIONES DE C SON:
  - A) EL VALOR MAXIMO PERMITIDO DE NOF.
  - B) EL VALOR MAXIMO PERMITIDO DE IZMAX.  
 $\text{IZMAX} = \text{SUM}(\text{NB}(I) * (\text{NB}(I) + 1) / 2)$  (PARA  $I=1, \text{NSB}$ ).
- 6) LA DIMENSION DE SSUM ES EL MAXIMO VALOR PERMITIDO DE NB.
- 7) Ibuff1, Ibuff2, Ibuff3, buff1, buff2, buff3, SON BUFFERS PARA LAS INSTRUCCIONES DE ENTRADA Y SALIDA Y SUS DIMENSIONES SON INDEPENDIENTES DE LOS VALORES MAXIMOS PERMITIDOS PARA LOS PARAMETROS MOLECULARES.

INSTRUCCIONES PARA LA ENTRADA DE DATOS

- 1) NJOB: NUMERO DE PROBLEMAS QUE DESEAN TRATARSE CON EL PROGRAMA (FORMATO I4)
- 2) RECORD: DOS FICHAS DE INFORMACION ALFANUMERICA CON UNA DESCRIPCION DEL PROBLEMA.
- 3) NTO, NR, NOF, NSB, NNOR (I8I4)
 

NTO=0 SI DESEA OBTENERSE UNICAMENTE LA EXPRESION DE LAS CONSTANTES DE FUERZA DE VALENCIA EN FUNCION DE LAS CONSTANTES DE FUERZA DE SIMETRIA.

=1 SI UNICAMENTE DESFA OBTENERSE LA EXPRESION INVERSA,

=2 SI SE DESEAN OBTENER LAS DOS EXPRESIONES.

NR: NUMERO DE COORDENADAS INTERNAS DE LA MOLECUIA (MENOR O IGUAL QUE 45).

NOF: NUMERO DE CONSTANTES DE FUERZA DIFERENTES EN EL VECTOR DE CONSTANTES DE FUERZA (MENOR O IGUAL QUE 100).

NSB: NUMERO DE BLOQUES DE SIMETRIA (MENOR O IGUAL QUE 12).  
 VEASE EXPLICACION DE LA ENTRADA NUMERO 4.

NNOR=1 SI LA MATRIZ U DEBE SER NORMALIZADA

```

C          =0 SI SE INTRODUCE LA MATRIZ U YA NORMALIZADA.
C      4) (SUNAME(I), NDEG(I), NB(I), NUB(I), I=1,NSB) (4(A4,3I4)),
C          SBNAME(I) ES EL NOMBRE DEL I-ESIMO BLOQUE DE SIMETRIA.
C          NDEG(I): DEGENERACION DEL I-ESIMO BLOQUE DE SIMETRIA.
C          NB(I): NUMERO DE COORDENADAS DE SIMETRIA EN EL I-ESIMO
C          BLOQUE DE SIMETRIA (MENOR O IGUAL QUE 20).
C          NUB(I): NUMERO DE ELEMENTOS DE MATRIZ U NO NULOS EN EL
C          I-ESIMO BLOQUE DE SIMETRIA (SUM(NUB(I)) MENOR O
C          IGUAL QUE 500).
C      NOTA: PARA LAS ESPECIES DE SIMETRIA DE TIPO DEBEN INTRODUCIRSE
C          DOS BLOQUES, Y TRES PARA LAS ESPECIES DE SIMETRIA DE
C          TIPO T (O F). SI NTO=1, PUEDE INTRODUCIRSE SOLO UN BLOQUE
C          DE SIMETRIA POR CADA ESPECIE DE SIMETRIA. EN ESTE CASO
C          NDEG(I) DEBE SER IGUAL A 1 PARA LAS ESPECIES DEGENERADAS.
C      5) (FOCEA(I), FOCEB(I), I=1,NOF) (18A4)
C          EL NOMBRE DEL I-ESIMO ELEMENTO DEL VECTOR DE CONSTANTES DE
C          FUERZA SE INTRODUCE COMO UNA PALABRA ALFANUMERICA DE CARAC-
C          TERES.
C      6) I, J, IZR (18I4)
C          IZR ES EL INDICE DEL ELEMENTO DEL VECTOR DE CONSTANTES DE
C          FUERZA QUE APARECE EN F(I,J). SOLAMENTE DEBEN INTRODUCIRSE
C          LOS ELEMENTOS DE LA DIAGONAL Y EL TRIANGULO SUPERIOR.
C          DESPUES DEL ULTIMO ELEMENTO DEBE INTRODUCIRSE EL VALOR -1
C          PARA I.
C      7) (NRU(I), NCU(I), DU(I), I=1,NUB(J) (4(2I3,F12.6)
C          ELEMENTOS DE MATRIZ U NO-NULOS DISPUESTOS EN FORMA TRIVECTORIA-H
C          NRU Y NCU SON LOS INDICES DE FILA Y COLUMNA, DU ES EL
C          VALOR DE U(NRU,NCU).
C      EL PASO 7 SE REPITE PARA CADA BLOQUE DE SIMETRIA.
C      LOS PASOS 2 AL 7 SE REPITEN PARA CADA NUEVO CONJUNTO DE DATOS.
C
C      DIMENSION RECORD(36),NUB(12),NDEG(12),FOCEA(100),FOCEB(100),
C      1      JT(100),IZR(1035),C(100,60),D(100,60)
C      COMMON /UMAT/ NRU(500),NCU(500),DU(500),NLU(12),NSB, NB(12),
C      1      SBNAME(12),IWR
C      DIMENSION Ibuff1(7),Ibuff2(7),Ibuff3(7),buff1(5),buff2(5),buff3(5)
C      LOGICAL ITEST(100),ITS
C      DATA DN1/' ',DN2/' '
C      DATA IWS/' ',MAS/'+' ,MFNOS/'-'
C      EQUIVALENCE (C(1,1), D(1,1))
C
C
C      5000 FORMAT(4(A4,3I4))
C      5010 FORMAT(18I4)
C      5015 FORMAT(7(1X,3I3))
C      5020 FORMAT(18A4)
C      5030 FORMAT(4(2I3,F12.6))
C      6005 FORMAT(1H1)
C      6010 FORMAT(///5X,12HFORCE CONST.,, 14,2X,14/)
C      6020 FORMAT(5X,5(A1,1X,F8.5,2H *,2A4,2X))
C      6030 FORMAT(1H1///5X,16H PROGRAM SIMBORT ,///5X,12H PROBLEM NO.,14/
C      1      2(//5X,18A4)//80(1H*))
C      6040 FORMAT(1H1///5X,11H SYM. BLOCK ,(1,A4,1),,//80(1H*))
C      6045 FORMAT(1H1//5X,'NUMERATION AND NAMES FOR FORCE CONSTANTS VECTOR'/).

```

```

6048 FORMAT(7(5X,I2,2X,2A4))
6049 FORMAT(///5X,'INPUT DATA',10X,'U MATRIX FOR SYMM. BLOCK NO.',I3,
1      2X,'(',A4,')'//)
6050 FORMAT(//,1X,2A4,'='//1X,9(1H*))
6060 FORMAT(1H1//10X,'VALENCE FORCE CONSTANTS IN TERMS OF SYMMETRY FOR C
1E CONSTANTS'//80(1H*)//)
6070 FORMAT(7X,4(A1,3X,F8.5,' * F(',I2,',',I2,')',A4))
6080 FORMAT(///20(1H*)/5X,'INPUT ERROR'//)
6090 FORMAT(/5X,'THIS PROGRAM IS DIMENSIONED FOR A MAXIMUM OF 500 U-MAT
1RIX ELEMENTS')
6100 FORMAT(/5X,'THIS PROGRAM IS DIMENSIONED FOR A MAXIMUM OF 60 FLEMEN
1TS OF THE SYMMETRIZED F-MATRIX')
6110 FORMAT(//5X,'WARNING:/20(1H*)//THE F-MATRIX FOR A MOLECULE WITH ,
1,I4,' INTERNAL COORDINATES MUST HAVE ',I4,' ELEMENTS'/'BUT',I4,
2 ' ELEMENTS HAVE BEEN READ IN THE INPUT DATA DECK')
6120 FORMAT(/5X,'U-MATRIX ERROR, ELEMENT',2I4,' IS INCONSISTENT WITH THE
1 NUMBER OF SYMM. COORDINATES',5X,'DEFINED FOR SYMM. BLOCK No.',
2 I4,'(',A4,')')
6130 FORMAT(/5X,'U-MATRIX ERROR, ELEMENT',2I4,' IS INCONSISTENT WITH THE
1 NUMBER OF INTERNAL COORDINATES DEFINED FOR THIS CASE.')
6140 FORMAT(/5X,'Z-MATRIX ELEMENT CORRESPONDING TO F(',I2,',',I2,
1      ') IS OUTSIDE THE DIMENSION',5X,'DEFINED BY THE NUMBER OF
2 INTERNAL COORDINATES(',I2,')')

```

```

C
C   NUMEROS DE LAS UNIDADES DE ENTRADA/SALIDA
C

```

```

   IRD=5
   IWR=6
   LPAG = 70

```

```

C
C   LECTURA DE DATOS
C

```

```

1 READ(IRD,5010) NJOB
DO 900 MM=1,NJOB
2 READ(IRD,5020)(RECORD(I),I=1,36)
3 READ(IRD,5010) NTO,NR,NOF,NSB,NNOR
4 READ(IRD,5000)(SBNAME(I),NDEG(I),NB(I),NUB(I),I=1,NSB)
WRITE(IWR,6030) MM,RECORD
NZR=NR*(NR+1)/2
5 READ(IRD,5020) (FOCEA(I),FOCEB(I), I=1,NOF)
   ITS = .FALSE.
   NCOUNT = 0
6 READ(IRD,5015) (IBUFF1(I),IBUFF2(I),IBUFF3(I), I=1,7)
DO 104 I=1,7
   J1 = IBUFF1(I)
   IF(J1 .LT. 0) GO TO 105
   J2 = IBUFF2(I)
   IF(J1 .LE. NR .AND. J2 .LE. NR) GO TO 103
   WRITE(IWR,6080)
   WRITE(IWR,6140) J1,J2,NR
   ITS = .TRUE.
103 J1 = ICOMP(J1,J2)
   IZR(J1) = IBUFF3(I)
   NCOUNT = NCOUNT + 1
104 CONTINUE

```

```

GO TO 6
105 IF (NCOUNT .NE. NZR) WRITE(IWR,6110) NR,NZR,NCOUNT
WRITE(IWR,6045)
WRITE(IWR,6048)(I,FOCEA(I),FOCEB(I),I=1,NOF)
110 NCOUNT = 1
NLUI = 0
II = 1
DO 140 I=1,NSB
NLUI(I) = NLUI + NUB(I)
NLUI = NLUI(I)
IF (NLUI .LE. 500) GO TO 7
WRITE(IWR, 6080)
WRITE(IWR,6090)
GO TO 900
7 READ(IKD,5030)(IBUFF1(J),IBUFF2(J),BUFF1(J), J=1,4)
DO 120 J=1,4
NRU(NCOUNT) = IBUFF1(J)
NCU(NCOUNT) = IBUFF2(J)
IC1 = NRU(NCOUNT)
IC2 = NB(I)
IF (IC1 .LE. IC2) GO TO 115
WRITE(IWR, 6080)
WRITE(IWR,6120) NRU(NCOUNT),NCU(NCOUNT),I,SBNAME(I)
ITS = .TRUE.
115 IC1 = NCU(NCOUNT)
IF (IC1 .LE. NR) GO TO 118
WRITE(IWR,6080)
WRITE(IWR,6130) NRU(NCOUNT),NCU(NCOUNT)
ITS = .TRUE.
118 DU(NCOUNT) = BUFF1(J)
IF (NCOUNT .EQ. NLUI) GO TO 130
120 NCOUNT = NCOUNT+1
GO TO 7
130 NCOUNT = NCOUNT+1
WRITE(IWR,6049) I,SBNAME(I)
WRITE(IWR,5030)(NRU(J),NCU(J),DU(J), J=II,NLUI)
140 II = NLUI+1
IF (ITS) GO TO 900
IF (NNOR .GT. 0) CALL SNORM
IF (NTO .LT. 1) GO TO 310

```

```

C
C *****
C CONSTANTES DE FUERZA DE SIMETRIA EN FUNCION DE LAS CONSTANTES
C DE FUERZA DE VALENCIA (BLOQUE SIM)
C *****
C

```

```

NF=1
I=1
210 NDG=NDEG(I)
NBI2 = NB(I)*(NB(I)+1)/2
DO 220 IC1=1,NBI2
DO 220 IC2=1,NOF
220 C(IC2,IC1) = 0.
NLUI = NLUI(I)
DO 240 II=NF,NLUI

```

```

J1= NRU(I1)
IC1 = NCU(I1)
DO 240 J=NF,NLUI
J2 = NRU(J)
IF (J2 .LT. J1) GO TO 240
IC2 = NCU(J)
IC4 = ICOMP(IC1,IC2)
IC2 = ICOMP(J1,J2)
230 IC4 = IZR(IC4)
C(IC4,IC2) = C(IC4,IC2) + DU(I1)*DU(J)
240 CONTINUE

C
C IMPRESION DE RESULTADOS
C
NDG = I + NDG - 1
NF = NLU(NDG) + 1
WRITE(IWR,6040) SBNAME(I)
NCOUNT = 7
NBI = NB(I)
DO 280 IC1=1,NBI
DO 280 IC2 = IC1,NBI
IFPAG = LPAG - 8
IF (NCOUNT .LT. IFPAG) GO TO 245
NCOUNT = 0
WRITE (IWR,6005)
245 NCOUNT = NCOUNT + 5
WRITE(IWR,6010) IC1,IC2
IC3 = ICOMP(IC1,IC2)
KWR = 0
DO 270 IC4=1,NOF
VC = ABS(C(IC4,IC3))
IF (VC .LE. 1.0E-05) GO TO 260
IWS=MAS
ISG=C(IC4,IC3)*100
ISG=ISIGN(1,ISG)
IF (ISG .LT. 0) IWS=MENOS
IF (KWR .LT. 5) GO TO 250
WRITE(IWR,6020) (IBUFF1(J),BUFF1(J),BUFF2(J),BUFF3(J) ,J=1,5)
NCOUNT = NCOUNT + 1
KWR = 0
250 KWR = KWR+1
BUFF1(KWR) = VC
BUFF2(KWR)=FOCEA(IC4)
BUFF3(KWR)=FOCEB(IC4)
IBUFF1(KWR) = IWS
260 CONTINUE
270 CONTINUE
IF (KWR .LT. 1) GO TO 280
WRITE(IWR,6020) (IBUFF1(J),BUFF1(J),BUFF2(J),BUFF3(J) ,J=1,KWR)
NCOUNT = NCOUNT + 1
280 CONTINUE
290 I = I+NDEG(I)
IF (I .LE. NSB) GO TO 210

```

C  
C

```

C *****
C CONSTANTES DE FUERZA DE VALENCIA EN FUNCION DE LAS CONSTANTES
C DE FUERZA DE SIMETRIA (BLOQUE VAL)
C *****
C
  IF (NT0 .LT. 2) GO TO 1000
310 CONTINUE
  WRITE(IWR,6060)
  IZMAX = 0
  I=1
320 NDG = NDEG(I)
  IZMAX = IZMAX + NB(I)*(NB(I)+1)/2
  IF (IZMAX .LE. 60) GO TO 325
  WRITE(IWR,6080)
  WRITE(IWR,6100)
  GO TO 900
325 I=I+NDG
  IF (I .LE. NSB) GO TO 320
  DO 330 IC1=1,NZR
  DO 330 IC2=1,IZMAX
330 D(IC1,IC2) = 0.
  NF = 1
  NBI = 1
  DO 340 J=1,NOF
340 ITEST(J) = .FALSE.
  I = 1
350 DN1 = SBNAME(I)
360 NLUI = NLU(I)
  DO 440 II=NF,NLUI
  DO 430 J=NF,NLUI
  J1=NCU(II)
  J2=NCU(J)
  IF (J1 .GT. J2) GO TO 430
  IC3 = ICOMP(J1,J2)
  KT = IZR(IC3)
  ITS = ITEST(KT)
  IF (ITS) GO TO 410
  JT(KT) = IC3
  ITEST(KT) = .TRUE.
  GO TO 420
410 IF (IC3 .NE. JT(KT)) GO TO 430
420 IC3 = KT
  IC1 = NRU(II)
  IC2 = NRU(J)
  IC1 = ICOMP(IC1,IC2) + NBI - 1
  D(IC3,IC1) = D(IC3,IC1) + DU(II)*DU(J)
430 CONTINUE
440 CONTINUE
  NF = NLUI + 1
  I = I + 1
  IF (I .GT. NSB) GO TO 510
  DN2 = SBNAME(I)
  IF (DN2 .EQ. DN1) GO TO 360
  II = I - 1
  NBI = NBI + NB(II)*(NB(II)+1)/2

```

```

GO TO 350
C
C IMPRESION DE LOS RESULTADOS
C
510 NCOUNT=7
DO 580 IC1=1,NOF
IFPAG = LPAG - 6
IF (NCOUNT .LE. IFPAG) GO TO 515
NCOUNT = 0
WRITE (IWR,6005)
515 WRITE(IWR,6050)(FOCEA(IC1),FOCEB(IC1))
NCOUNT = NCOUNT+4
KWR=1
NF=1
NBI2 = 1
I = 1
520 DN1 = SBNAME(I)
NBI = NB(I)
530 DO 550 J1=1,NBI
DO 550 J2=J1,NBI
IC2 = ICOMP(J1,J2) + NBI2 - 1
VC = D(IC1,IC2)
VC = ABS(VC)
IF (VC .LE. 1.0E-05) GO TO 550
IWS=MAS
ISG = D(IC1,IC2)*100
ISG = ISIGN(1,ISG)
IF (ISG .LT. 0) IWS=MENOS
IF (KWR .LE. 4) GO TO 540
IF (NCOUNT .LE. LPAG) GO TO 535
NCOUNT = 0
WRITE (IWR,6005)
535 WRITE(IWR,6070)(IBUFF1(J),BUFF1(J),IBUFF2(J),IBUFF3(J),BUFF2(J),
1 J=1,4)
NCOUNT = NCOUNT + 1
KWR=1
540 BUFF1(KWR) = VC
IBUFF1(KWR) = IWS
IBUFF2(KWR) = J1
IBUFF3(KWR) = J2
BUFF2(KWR) = SBNAME(I)
KWR = KWR + 1
550 CONTINUE
J = I
560 I = I + 1
IF (I .GT. NSB) GO TO 570
DN2 = SBNAME(I)
IF (DN2 .EQ. DN1) GO TO 560
NBI2 = NBI2 + NB(J)*(NB(J) + 1)/2
GO TO 520
570 KWR = KWR - 1
WRITE(IWR,6070)(IBUFF1(J),BUFF1(J),IBUFF2(J),IBUFF3(J),BUFF2(J),
1 J=1,KWR)
NCOUNT = NCOUNT + 1
580 CONTINUE

```

```

900 CONTINUE
1000 CONTINUE
STOP
END

```

```

C
C
C      SUBROUTINE SNORM
C
C      ESTA SUBROUTINA NORMALIZA LAS FILAS DE LA MATRIZ U
C
      DIMENSION SSUM(20)
      COMMON ZUMAT/ NRU(500),NCU(500),DU(500),NLU(12),NSB,NB(12),
1          SBNAME(12),IWR
      II=1
      WRITE(IWR,605)
605  FORMAT(1H1)
      DO 670 I=1,NSB
      NBI = NB(I)
      NLUI=NLU(I)
      DO 610 J=1,NBI
610  SSUM(J) = 0.
      DO 620 K=II,NLUI
      J = NRU(K)
620  SSUM(J) = SSUM(J) + DU(K)*DU(K)
      DO 630 J=1,NBI
630  SSUM(J) = SQRT(SSUM(J))
      DO 640 K=II,NLUI
      J = NRU(K)
640  DU(K) = DU(K)/SSUM(J)
      WRITE(IWR,650) I,SBNAME(I)
      WRITE(IWR,660) (NRU(J),NCU(J),DU(J),J=II,NLUI)
650  FORMAT(///,5X,'NORMALIZED',2X,'U MATRIX FOR SYMM, BLOCK NO.',I3,
1          2X,'(',A4,')'//)
660  FORMAT(4(2I3,F12.6))
670  II = NLUI + 1
      RETURN
      END

```

```
C
C
C   FUNCTION ICOMP(K,L)
C
C   CONVERSION DE INDICES PARA LA FORMA COMPRIMIDA DE UNA MATRIZ
C   SIMETRICA
C
C   TENGASE EN CUENTA QUE ICOMP(K,L) = ICOMP(L,K)
C
      IK = K
      IL = L
      IF(K .LE. L) GO TO 250
      IK = L
      IL = K
250  IF (IL .NE. 1) GO TO 270
      MP = 1
      GO TO 260
270  MP=IK
      L1=IL-1
      DO 25 LP=1,L1
25  MP = MP + LP
260  ICOMP=MP
      RETURN
      END
```

## CONCLUSIONES

1. Se ha calculado, por primera vez, el campo general cuadrático completo (GQFF) del ión sulfato. Se han calculado, también, un campo general de fuerzas de valencia (GVFF) y un campo de fuerzas de Urey-Bradley (UBFF) para el mismo ión.
2. Se han estudiado los campos de fuerzas del ión sulfato publicados por otros autores, discutiéndose las diferentes aproximaciones empleadas y comparándolas con los resultados encontrados en este trabajo.
3. Se ha ajustado un campo cuadrático aproximado, en coordenadas de simetría, a los espectros vibracionales del ión tiosulfato (especie isotópica 'normal'), prediciéndose con él los espectros vibracionales de la especie isotópica totalmente substituída por oxígeno-18.
4. Se ha realizado la síntesis isotópica del ión tiosulfato,  $S_2^{18}O_3^{2-}$ , por intercambio de oxígeno entre el tiosulfato sódico y agua enriquecida en oxígeno-18, aislándose en estado sólido en forma de su sal sódica. Se han obtenido por primera vez los espectros vibracionales del ión  $S_2^{18}O_3^{2-}$  (IR y Raman), que han resultado muy próximos a los valores calculados previamente.
5. Se ha ajustado un campo general cuadrático, en coordenadas de simetría, a los espectros vibracionales de ambas especies isotópicas del ión tiosulfato, obteniéndose una excelente concordancia entre los espectros calculados y los observados, calculándose un total de doce constantes de fuerza. Dado el número de aproximaciones realizadas (dos) y su naturaleza (transferencia de constantes de fuerza del ión sulfato), el GQFF obtenido resulta el más completo calculado hasta la fecha. Se han obtenido también los campos GVFF y UBFF del ión tiosulfato; hasta ahora no se conocía en la literatura ningún campo de tipo UBFF para el citado ión.
6. Se ha asignado una banda al primer armónico de la vibración de torsión del ión ditionato, única vibración cuya transición fundamental resulta prohibida en ambos espectros vibracionales, no asignada hasta la fecha. Se han estudiado y discutido, asimismo, varias bandas de combinación de dicho ión asignadas por otros autores.

7. Se ha calculado un campo de fuerzas cuadrático aproximado (q-GQFF) para el ión ditionato mediante transferencia de constantes de fuerza del ión tiosulfato; también se ha calculado un campo general de fuerzas de valencia del ión ditionato. No se ha podido calcular, en cambio, un campo de fuerzas de Urey-Bradley para dicho ión, a partir del UBFF del ión tiosulfato.
8. Se han calculado funciones termodinámicas a diferentes temperaturas para los tres iones objeto del estudio, pero no se han podido comparar con valores experimentales (lo que hubiera servido como comprobación de las asignaciones) al no encontrarse tales datos en la literatura.
9. Se han calculado las energías de disociación de los enlaces S-O y S-S, a partir de las correspondientes constantes de fuerza de stretching, a través de la relación de Lippincott y Schroeder, resultando concordantes con los valores experimentales hallados en moléculas análogas, lo que confirma la bondad de las constantes de fuerza calculadas.
10. Se ha ensayado la transferibilidad de los campos de fuerza GQFF, GVFF y UBFF entre las moléculas estudiadas, encontrándose limitaciones en el primer caso, muy buenos resultados en el segundo caso y resultados pobres en el tercero.
11. Se ha puesto a punto parte de la cadena de programas de T. Shimanouchi para el análisis de coordenadas normales de moléculas poliatómicas.
12. Se ha elaborado un algoritmo para el cálculo de las expresiones analíticas de las relaciones entre el campo de fuerzas en coordenadas de simetría y el campo de fuerzas en coordenadas internas, para una molécula poliatómica cualquiera. Se ha redactado y puesto a punto el programa SIMBORT para el cálculo de tales expresiones analíticas y basado en el algoritmo desarrollado.



UNIVERSIDAD DE BARCELONA

Leida esta Memoria el día 27 de  
Septiembre de 1980 en la Facultad de  
Química, ante el siguiente Tribunal:

PRESIDENTE

VOCALES

Mano Sabat

J. Casab

Juanell

J. M. T.

fué calificada de sobresaliente "cum laude"