

CALCULO DE FRECUENCIAS NORMALES DE VIBRACION DE MOLECULAS Y IONES COMPLEJOS DEL TIPO $M(XY)_6$

por JULIO V. IRIBARNE

Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. Laboratorio de Físicoquímica

(Recibido el 29 de abril de 1950)

SUMMARY. — A vibrational analysis has been made for molecules or complex ions the type $M(XY)_6$, assuming an octahedric structure (symmetry group O_h). As internal coordinates, valence force coordinates were chosen. An expression for the potential energy, containing some interaction constants, was written. Symmetry coordinates were determined. The kinetic energy was calculated by Wilson's method, and the secular equation was reduced.

The results were applied to the Raman frequencies known for three cyanide complex ions. Experimental data only allow calculation of two force constants, corresponding to bond-length variations for metal-carbon and carbon-nitrogen.

Introducción

El cálculo de vibraciones de moléculas y iones complejos octaédricos de la fórmula general XY_6 ha sido realizado en detalle por varios autores (1), (págs. 336 y 342). En este trabajo se efectúa el cálculo para las moléculas y iones de fórmula $M(XY)_6$, donde M es un átomo central, y XY un radical biatómico; la estructura se supone octaédrica, con los radicales XY alineados radialmente, siendo X el átomo más interno. Las siguientes especies moleculares e iónicas responden a esa fórmula: $Fe(CN)_6^{4-}$, $Fe(CN)_6^{3-}$, $Co(CN)_6^{3-}$, $Rh(CN)_6^{3-}$, $Ir(CN)_6^{3-}$, $Mn(CN)_6^{3-}$, $Cr(CN)_6^{3-}$, $Cr(CO)_6$, $Mo(CO)_6$, $W(CO)_6$. De estos, sólo existen datos experimentales de frecuencias de vibración, de acuerdo con la información del autor, para los cinco primeros iones, cuyos espectros Raman han sido estudiados por varios experimentadores (2).

La molécula (o ion) octaédrica estudiada, pertenece al grupo de simetría O_h y la aplicación de la teoría de grupos per-

mite deducir (ver, p. ej., 3) para la misma los siguientes tipos de vibraciones normales: 2 pertenecientes a la representación no degenerada A_{1g} , 2 a la representación doblemente degenerada E_g , 1 a T_{1g} , 4 a T_{1u} , 2 a T_{2g} y 2 a T_{2u} , triplemente degeneradas estas últimas. De ellas, las frecuencias A_{1g} , E_g y T_{2g} serán activas en Raman y darán rayas totalmente polarizadas para A_{1g} y totalmente depolarizadas ($\rho=6/7$) para E_g y T_{2g} . En infrarrojo sólo serán activas las frecuencias T_{1u} .

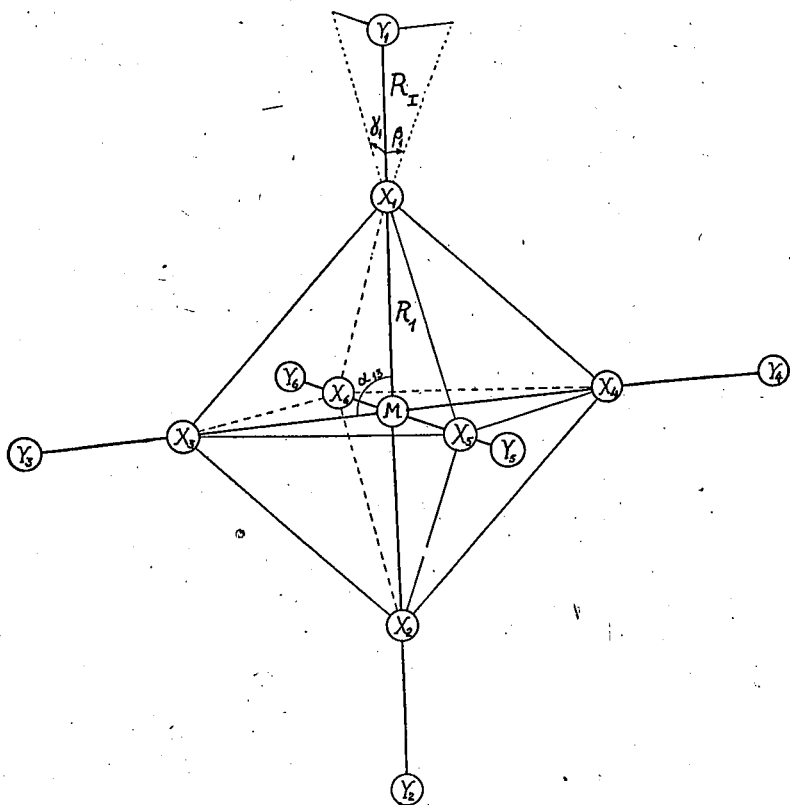
La molécula queda descrita por $3N-6=33$ coordenadas, y correspondientemente, la ecuación secular que plantea el cálculo de las vibraciones normales, estará dada por un determinante de orden 33. Aplicando los métodos de la teoría de grupos, por la elección de coordenadas de simetría adecuadas (3), es posible sin embargo, factorar la ecuación en una serie de determinantes de menor orden.

De acuerdo con los números de frecuencias normales citados más arriba, se deberá obtener en este caso: 1 determinante de 2º. orden (A_{1g}), 2 determinantes idénticos de 2º. orden (E_g), 3 determinantes idénticos de 1er. orden (T_{1g}), 3 determinantes idénticos de 4º. orden (T_{1u}), 3 determinantes idénticos de 2º. orden (T_{2g}) y 3 determinantes idénticos de 2º. orden (T_{2u}). Se ve que, debido a la gran simetría de la molécula, el problema se simplifica enormemente en este caso.

Coordenadas internas

Como coordenadas internas de la molécula, se han adoptado «coordenadas de fuerzas de valencia», o sea, variaciones en las longitudes de las uniones interatómicas y en los ángulos de valencia (ver figura). Las mismas forman cuatro conjuntos de coordenadas equivalentes, de acuerdo con el siguiente cuadro:

Coordenadas internas	Nº de coordenadas equivalentes
$\Delta R_1, \Delta R_2, \Delta R_3, \Delta R_4, \Delta R_5, \Delta R_6$	6
$\Delta R_{VI}, \Delta R_{VII}, \Delta R_{VIII}, \Delta R_{IX}, \Delta R_{X}, \Delta R_{XI}$	6
$\Delta \alpha_{13}, \Delta \alpha_{14}, \Delta \alpha_{15}, \Delta \alpha_{16}, \Delta \alpha_{23}, \Delta \alpha_{24}, \Delta \alpha_{25}, \Delta \alpha_{26},$ $\Delta \alpha_{35}, \Delta \alpha_{36}, \Delta \alpha_{45}, \Delta \alpha_{46}$	12 (3 redundantes)
$\beta_1, \gamma_1, \beta_2, \gamma_2, \beta_3, \gamma_3, \beta_4, \gamma_4, \beta_5, \gamma_5, \beta_6, \gamma_6$	12



De las coordenadas $\Delta \alpha$, hay 3 redundantes, lo cual corresponde a condiciones geométricas que deben llenar los ángulos α (*).

Para determinar la posición de los átomos Y, se tomaron las dos componentes β y γ de la variación del ángulo MYX (igual a π , en el equilibrio), según dos planos ortogonales arbitrarios; de la siguiente manera:

(*) P. ej., a menos de variaciones de segundo orden, debe cumplirse:

$$\begin{cases} \Delta \alpha_{13} + \Delta \alpha_{23} + \Delta \alpha_{24} + \Delta \alpha_{14} = 0 \\ \Delta \alpha_{15} + \Delta \alpha_{25} + \Delta \alpha_{26} + \Delta \alpha_{16} = 0 \\ \Delta \alpha_{45} + \Delta \alpha_{46} + \Delta \alpha_{35} + \Delta \alpha_{36} = 0 \end{cases}$$

β_1 : componente del ángulo que forma R_1 con R_I en el plano $X_1X_3X_2X_4$ (que se ha elegido por los átomos X de número más bajo, después del X_1 y el X_2), considerada positiva si Y_1 se aleja de X_3 (del átomo X próximo de número más bajo).

γ_1 : componente del mismo ángulo en el plano perpendicular al anterior, considerada positiva si Y_1 se aleja de X_3 .

Y análogamente para las demás.

REPRESENTACIONES

A los efectos de determinar las coordenadas de simetría, es conveniente conocer, no sólo la tabla de caracteres del grupo de simetría, sino también las matrices de representación. En este caso basta obtener las representaciones del grupo O ($O_h = O \times I$, donde I es la operación inversión).

Para la representación E , se observa que el subgrupo invariante de O : $E, C_{4_1}^2, C_{4_2}^2, C_{4_3}^2$ (donde las C_4^2 son giros en π alrededor de los tres ejes de simetría cuaternarios) determina un grupo factor isomorfo con el grupo de simetría C_{3v} . La representación E de este último (véase, p. ej., 4, pg. 533) es también, por lo tanto, representación de O .

Para la representación T_1 , se eligen tres ejes de coordenadas x, y, z , a lo largo de las uniones R_3, R_4 y R_2 , respectivamente, con centro en el átomo M . Las matrices de las permutaciones que efectúan las distintas operaciones de simetría en las coordenadas x, y, z , constituyen la representación T_1 . Por ej.:

$$T_1(C_{4_1}^2) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

(el eje $C_{4_1}^2$ está dirigido a lo largo de las uniones R_3, R_2).

Los ejes de coordenadas x, y, z dividen el espacio en cuatro pares de octantes opuestos. Numerando estos pares de octantes, y determinando las matrices de 4º orden de permutación de los mismos correspondientes a las distintas operaciones de simetría, se obtiene una representación reducible R , que contiene la representación T_2 . P. ej., denominando a, b, c, d a los pares de octantes determinados por las uniones $R_1R_3R_4, R_1R_2R_4, R_1R_3R_2, R_1R_2R_3$ y sus opuestos, respectivamente, la matriz correspondiente a $C_{4_1}^2$ resulta:

$$R(C_{4_1}^2) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Es posible reducir la representación R a la "suma" de la representación tridimensional T_2 y una representación unidimensional. Se encontró que una

matriz adecuada para esta reducción es (*):

$$D = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & -\sqrt{\frac{2}{3}} & 0 \\ \frac{1}{2\sqrt{3}} & \frac{1}{2\sqrt{3}} & \frac{1}{2\sqrt{3}} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

Así, p. ej., para la operación $C_{4_1^2}$ resulta:

$$DB(C_{4_1^2})D^{-1} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{\sqrt{3}} & -\sqrt{\frac{2}{3}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{2}{3} & -\frac{2}{\sqrt{3}} & 0 \\ -\sqrt{\frac{2}{3}} & -\frac{\sqrt{2}}{3} & -\frac{1}{3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix};$$

$$T_2(C_{4_1^2}) = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{\sqrt{3}} & -\sqrt{\frac{2}{3}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{2}{3} & -\frac{\sqrt{2}}{3} \\ -\sqrt{\frac{2}{3}} & -\frac{\sqrt{2}}{3} & -\frac{1}{3} \end{pmatrix}$$

Coordenadas de simetría

Se utilizaron coordenadas «de simetría geométrica», es decir, coordenadas de simetría que no contienen las masas atómicas. Algunas se determinaron con el método de Nielsen y Berryman (5), pero la mayoría, y en particular las pertenecientes a las representaciones T_{2g} y T_{2u} , de las cuales sólo se buscaron algunas matrices, se obtuvieron al tanteo. En este sentido

(*) La matriz D se halló como producto de las matrices de 3 rotaciones de planos en un espacio de cuatro dimensiones:

$$D = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \cos \gamma & \operatorname{sen} \gamma \\ 0 & 0 & -\operatorname{sen} \gamma & \cos \gamma \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \beta & \operatorname{sen} \beta & 0 \\ 0 & -\operatorname{sen} \beta & \cos \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \alpha & \operatorname{sen} \alpha & 0 & 0 \\ -\operatorname{sen} \alpha & \cos \alpha & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

determinando luego los ángulos α , β y γ adecuados.

facilitó el problema el conocimiento de las vibraciones normales de las moléculas de fórmula XY_6 (ver p. ej., 1, Fig. 51, pág. 122). A continuación se da la lista de las coordenadas de simetría utilizadas.

Representación A_{1g}

$$R_1 = \frac{1}{\sqrt{6}} (\Delta R_1 + \Delta R_2 + \Delta R_3 + \Delta R_4 + \Delta R_5 + R_6)$$

$$R_2 = \frac{1}{\sqrt{6}} (\Delta R_I + \Delta R_{II} + \Delta R_{III} + \Delta R_{IV} + \Delta R_V + \Delta R_{VI}).$$

Representación E_g

$$\left\{ \begin{array}{l} R_{3a} = \frac{1}{2\sqrt{3}} [2(\Delta R_5 + \Delta R_6) - (\Delta R_1 + \Delta R_2 + \Delta R_3 + \Delta R_4)] \\ R_{3b} = \frac{1}{2} [(\Delta R_1 + \Delta R_2) - (\Delta R_3 + \Delta R_4)] \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} R_{4a} = \frac{1}{2\sqrt{3}} [2(\Delta R_V + \Delta R_{VI}) - (\Delta R_I + \Delta R_{II} + \Delta R_{III} + \Delta R_{IV})] \\ R_{4b} = \frac{1}{2} [(\Delta R_I + \Delta R_{II}) - (\Delta R_{III} + \Delta R_{IV})]. \end{array} \right.$$

Representación T_{1g}

$$\left\{ \begin{array}{l} R_{5a} = \frac{1}{2} [(\gamma_2 + \beta_5) - (\gamma_1 + \beta_6)] \\ R_{5b} = \frac{1}{2} [(\beta_1 + \beta_4) - (\beta_2 + \beta_3)] \\ R_{5c} = \frac{1}{2} [(\gamma_3 + \gamma_6) - (\gamma_4 + \gamma_5)]. \end{array} \right.$$

Representación T_{1u}

$$\left\{ \begin{aligned} R_{6a} &= \frac{1}{2\sqrt{2}} [(\Delta\alpha_{13} + \Delta\alpha_{23} + \Delta\alpha_{35} + \Delta\alpha_{36}) - (\Delta\alpha_{14} + \Delta\alpha_{24} + \Delta\alpha_{45} + \Delta\alpha_{46})] \\ R_{6b} &= \frac{1}{2\sqrt{2}} [(\Delta\alpha_{15} + \Delta\alpha_{25} + \Delta\alpha_{35} + \Delta\alpha_{45}) - (\Delta\alpha_{16} + \Delta\alpha_{26} + \Delta\alpha_{36} + \Delta\alpha_{46})] \\ R_{6c} &= \frac{1}{2\sqrt{2}} [(\Delta\alpha_{13} + \Delta\alpha_{14} + \Delta\alpha_{15} + \Delta\alpha_{16}) - (\Delta\alpha_{23} + \Delta\alpha_{24} + \Delta\alpha_{25} + \Delta\alpha_{26})]. \end{aligned} \right.$$

$$\left\{ \begin{aligned} R_{7a} &= \frac{1}{2} (\beta_1 + \beta_2 + \gamma_5 + \gamma_6) \end{aligned} \right.$$

$$\left\{ \begin{aligned} R_{7b} &= \frac{1}{2} (\gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3 + \gamma_4) \end{aligned} \right.$$

$$\left\{ \begin{aligned} R_{7c} &= \frac{1}{2} (\beta_3 + \beta_4 + \beta_5 + \beta_6) \end{aligned} \right.$$

$$\left\{ \begin{aligned} R_{8a} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta R_3 - \Delta R_4) \end{aligned} \right.$$

$$\left\{ \begin{aligned} R_{8b} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta R_5 - \Delta R_6) \end{aligned} \right.$$

$$\left\{ \begin{aligned} R_{8c} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta R_1 - \Delta R_2) \end{aligned} \right.$$

$$\left\{ \begin{aligned} R_{9a} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta R_{III} - \Delta R_{IV}) \end{aligned} \right.$$

$$\left\{ \begin{aligned} R_{9b} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta R_V - \Delta R_{VI}) \end{aligned} \right.$$

$$\left\{ \begin{aligned} R_{9c} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta R_I - \Delta R_{II}). \end{aligned} \right.$$

Representación T_{2g}

$$\left\{ \begin{aligned} R_{10a} &= \frac{1}{2\sqrt{2}} (\delta_2 - \delta_1) \\ R_{10b} &= \frac{1}{2\sqrt{6}} (2\delta_3 - \delta_1 - \delta_2) \\ R_{10c} &= \frac{1}{2\sqrt{3}} (\delta_1 + \delta_2 + \delta_3) \end{aligned} \right. \quad \left\{ \begin{aligned} \text{Donde:} \\ \delta_1 &= [(\Delta\alpha_{35} + \Delta\alpha_{46}) - (\Delta\alpha_{36} + \Delta\alpha_{45})] \\ \delta_2 &= [(\Delta\alpha_{25} + \Delta\alpha_{16}) - (\Delta\alpha_{15} + \Delta\alpha_{26})] \\ \delta_3 &= [(\Delta\alpha_{23} + \Delta\alpha_{14}) - (\Delta\alpha_{13} + \Delta\alpha_{24})]. \end{aligned} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} R_{11a} = \frac{1}{2\sqrt{2}} (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) \\ R_{11b} = \frac{1}{2\sqrt{6}} (2\varepsilon_3 - \varepsilon_1 - \varepsilon_2) \\ R_{11c} = \frac{1}{2\sqrt{3}} (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3) \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Donde:} \\ \varepsilon_1 = (\gamma_3 + \gamma_5) - (\gamma_4 + \gamma_6) \\ \varepsilon_2 = (\gamma_2 + \beta_6) - (\gamma_1 + \beta_5) \\ \varepsilon_3 = (\beta_2 + \beta_4) - (\beta_1 + \beta_3). \end{array} \right.$$

Representación T_{2ii}

$$\left\{ \begin{array}{l} R_{12a} = \frac{1}{4} (\xi_2 - \xi_1) \\ R_{12b} = \frac{1}{4\sqrt{3}} (-2\xi_3 - \xi_1 - \xi_2) \\ R_{12c} = \frac{1}{2\sqrt{6}} (\xi_1 + \xi_2 - \xi_3) \end{array} \right.$$

Donde:

$$\begin{aligned} \xi_1 &= [(\Delta\alpha_{13} + \Delta\alpha_{14} + \Delta\alpha_{25} + \Delta\alpha_{26}) - (\Delta\alpha_{23} + \Delta\alpha_{24} + \Delta\alpha_{15} + \Delta\alpha_{16})] \\ \xi_2 &= [(\Delta\alpha_{13} + \Delta\alpha_{23} + \Delta\alpha_{45} + \Delta\alpha_{46}) - (\Delta\alpha_{14} + \Delta\alpha_{24} + \Delta\alpha_{35} + \Delta\alpha_{36})] \\ \xi_3 &= [(\Delta\alpha_{15} + \Delta\alpha_{25} + \Delta\alpha_{36} + \Delta\alpha_{46}) - (\Delta\alpha_{16} + \Delta\alpha_{26} + \Delta\alpha_{35} + \Delta\alpha_{45})]. \end{aligned}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} R_{13a} = \frac{1}{2\sqrt{2}} (\eta_2 - \eta_1) \\ R_{13b} = \frac{1}{2\sqrt{6}} (-2\eta_3 - \eta_1 - \eta_2) \\ R_{13c} = \frac{1}{2\sqrt{3}} (\eta_1 + \eta_2 - \eta_3) \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Donde:} \\ \eta_1 = [(\beta_3 + \beta_4) - (\beta_5 + \beta_6)] \\ \eta_2 = [(\beta_1 + \beta_2) - (\gamma_5 + \gamma_6)] \\ \eta_3 = [(\gamma_1 + \gamma_2) - (\gamma_3 + \gamma_4)]. \end{array} \right.$$

Llamaremos en lo sucesivo U a la matriz (de 33×36) formada por los coeficientes de las 36 coordenadas internas en las expresiones de las 33 coordenadas de simetría.

Energía potencial

En la expresión elegida para la energía potencial V , solamente se conservaron, además de los términos cuadráticos, los términos mixtos correspondientes a los siguientes ejemplos típicos:

$\Delta R_1 \cdot \Delta R_3$,	con la constante de fuerza	f_{RR}
$\Delta R_1 \cdot \Delta R_2$,	» » » » »	f_{RR}
$\Delta R_1 \cdot \Delta R_I$,	» » » » »	f_{RR_I}
$\Delta R_1 \cdot \Delta \alpha_{13}$,	» » » » »	$f'_{R\alpha}$
$\Delta \alpha_{13} \cdot \Delta \alpha_{14}$,	» » » » »	$f'_{\alpha\alpha}$
$\Delta \alpha_{13} \cdot \Delta \alpha_{15}$,	» » » » »	$f'_{\alpha\bar{\alpha}}$

La expresión completa queda, pues:

$$\begin{aligned}
 2V = & f_R (\Delta R_1^2 + \Delta R_2^2 + \Delta R_3^2 + \Delta R_4^2 + \Delta R_5^2 + \Delta R_6^2) + \\
 & + f_{RI} (\Delta R_I^2 + \Delta R_{II}^2 + \Delta R_{III}^2 + \Delta R_{IV}^2 + \Delta R_V^2 + \Delta R_{VI}^2) + \\
 & + f'_\alpha (\Delta \alpha_{13}^2 + \Delta \alpha_{14}^2 + \Delta \alpha_{15}^2 + \Delta \alpha_{16}^2 + \Delta \alpha_{23}^2 + \\
 & + \Delta \alpha_{24}^2 + \Delta \alpha_{25}^2 + \Delta \alpha_{26}^2 + \Delta \alpha_{35}^2 + \Delta \alpha_{36}^2 + \Delta \alpha_{45}^2 + \Delta \alpha_{46}^2) + \\
 & + f'_\beta (\beta_1^2 + \gamma_1^2 + \beta_2^2 + \gamma_2^2 + \beta_3^2 + \\
 & \quad \gamma_3^2 + \beta_4^2 + \gamma_4^2 + \beta_5^2 + \gamma_5^2 + \beta_6^2 + \gamma_6^2) + \\
 & + 2f_{RR} [\Delta R_1 (\Delta R_2 + \Delta R_3 + \Delta R_4 + \Delta R_5 + \Delta R_6) + \Delta R_2 (\Delta R_3 + \\
 & \quad + \Delta R_4 + \Delta R_5 + \Delta R_6) + \Delta R_3 (\Delta R_4 + \Delta R_5 + \Delta R_6) + \\
 & \quad + \Delta R_4 (\Delta R_5 + \Delta R_6) + \Delta R_5 \Delta R_6] + \\
 & + 2f_{RR_I} (\Delta R_1 \Delta R_I + \Delta R_2 \Delta R_{II} + \Delta R_3 \Delta R_{III} + \\
 & \quad + \Delta R_4 \Delta R_{IV} + \Delta R_5 \Delta R_V + \Delta R_6 \Delta R_{VI}) + \\
 & + 2f'_{R\alpha} [\Delta R_1 (\Delta \alpha_{13} + \Delta \alpha_{14} + \Delta \alpha_{15} + \Delta \alpha_{16}) + \Delta R_2 (\Delta \alpha_{23} + \\
 & \quad + \Delta \alpha_{24} + \Delta \alpha_{25} + \Delta \alpha_{26}) + \\
 & + \Delta R_3 (\Delta \alpha_{13} + \Delta \alpha_{23} + \Delta \alpha_{35} + \Delta \alpha_{36}) + \Delta R_4 (\Delta \alpha_{14} + \\
 & \quad + \Delta \alpha_{24} + \Delta \alpha_{45} + \Delta \alpha_{46}) +
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \Delta R_5 (\Delta \alpha_{15} + \Delta \alpha_{25} + \Delta \alpha_{35} + \Delta \alpha_{45}) + \Delta R_6 (\Delta \alpha_{16} + \\
 & \qquad \qquad \qquad + \Delta \alpha_{26} + \Delta \alpha_{36} + \Delta \alpha_{46})] + \\
 & + 2f_{\alpha\alpha} [\Delta \alpha_{13} (\Delta \alpha_{14} + \Delta \alpha_{15} + \Delta \alpha_{16} + \Delta \alpha_{23} + \Delta \alpha_{35} + \Delta \alpha_{36}) + \\
 & \qquad + \Delta \alpha_{14} (\Delta \alpha_{15} + \Delta \alpha_{16} + \Delta \alpha_{24} + \Delta \alpha_{45} + \Delta \alpha_{46}) + \\
 & \qquad \qquad \qquad + \Delta \alpha_{15} (\Delta \alpha_{16} + \Delta \alpha_{25} + \Delta \alpha_{35} + \Delta \alpha_{45}) + \\
 & - \Delta \alpha_{16} (\Delta \alpha_{26} + \Delta \alpha_{36} + \Delta \alpha_{46}) + \Delta \alpha_{23} (\Delta \alpha_{24} + \Delta \alpha_{25} + \\
 & \qquad \qquad \qquad + \Delta \alpha_{26} + \Delta \alpha_{35} + \Delta \alpha_{36}) + \\
 & + \Delta \alpha_{24} (\Delta \alpha_{25} + \Delta \alpha_{26} + \Delta \alpha_{45} + \Delta \alpha_{46}) + \\
 & \qquad \qquad \qquad + \Delta \alpha_{25} (\Delta \alpha_{26} + \Delta \alpha_{35} + \Delta \alpha_{45}) + \\
 & + \Delta \alpha_{26} (\Delta \alpha_{36} + \Delta \alpha_{46}) + \Delta \alpha_{35} (\Delta \alpha_{36} + \Delta \alpha_{45}) + \\
 & \qquad \qquad \qquad + \Delta \alpha_{36} \Delta \alpha_{46} + \Delta \alpha_{45} \Delta \alpha_{46}].
 \end{aligned}$$

Puede escribirse, matricialmente:

$$2V = R' F R$$

donde R es el vector columna formado por las coordenadas internas, R' su traspuesta, y F la matriz energía potencial expresada con respecto a las coordenadas internas, es decir, la matriz formada por los coeficientes de la expresión anterior. Pasando al sistema de coordenadas de simetría, la matriz energía potencial se reduce a una serie de submatrices a lo largo de la diagonal principal, en la misma forma que se describió para el determinante completo de la ecuación secular (3): 1 submatriz de 2º. orden correspondiente a la representación A_{1g} , 2 submatrices iguales de 2º. orden, correspondientes a la representación E_g , etc. Llamaremos F , que será

$$F = U F U' \quad (1)$$

a la matriz energía potencial expresada con respecto a las coordenadas de simetría, y $F_{A_{1g}}$, F_{E_g} , etc. a las submatrices que la componen.

Se encuentra así, aplicando la (1), las siguientes submatrices:

$$F_{A_{1g}} = \begin{pmatrix} f_R + 5f_{RR} & f_{RR_I} \\ f_{RR_I} & f_{R_I} \end{pmatrix}$$

$$F_{Eg} = \begin{pmatrix} f_R - f_{RR} & f_{RR_I} \\ f_{RR_I} & f_{R_I} \end{pmatrix}$$

$$F_{T_{1g}} = (f'_\beta)$$

$$F_{T_{1u}} = \begin{pmatrix} f'_\alpha + 2f'_{\alpha\alpha} & 0 & 2f'_{R\alpha} & 0 & 0 \\ 0 & f'_\beta & 0 & 0 & 0 \\ 2f'_{R\alpha} & 0 & 2(f_R - f_{RR}) & 2f_{RR_I} & 0 \\ 0 & 0 & 2f_{RR_I} & 2f_{R_I} & 0 \end{pmatrix}$$

$$F_{T_{2g}} = F_{T_{2u}} = \begin{pmatrix} f'_\alpha - 2f'_{\alpha\alpha} & 0 \\ 0 & f'_\beta \end{pmatrix}$$

Energía cinética

Para el cálculo de la energía cinética se aplicaron los métodos de Wilson (6). Llamaremos B a la matriz que define las coordenadas internas en función de las coordenadas cartesianas de todos los átomos de la molécula:

$$R = BX \quad (2)$$

donde R es el vector columna de las coordenadas internas, y X el vector columna de las coordenadas $x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_N, y_N, z_N$.

La energía cinética se puede expresar en forma matricial como

$$2T = R' G^{-1} R$$

donde R es el vector columna de las velocidades generalizadas, y G^{-1} queda definida por los coeficientes que aparecen en la expresión de la energía cinética. Se demuestra que los elementos

de la matriz inversa G quedan dados por:

$$G_{kl} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{B_{ki} \cdot B_{li}}{m_i} \quad (3)$$

donde B_{ki} y B_{li} son elementos de la matriz B y m_i la masa del átomo correspondiente. La matriz G puede reducirse en la misma forma que F , expresándola con respecto a las coordenadas de simetría, a una matriz G , compuesta por una serie de submatrices G_{A1g} , G_{Eg} , etc., a lo largo de la diagonal principal:

$$G = U G U' \quad (4)$$

Por otra parte, pueden definirse vectores \vec{s}_{kl} y $\vec{S}_l^{(t)}$ por las ecuaciones:

$$R_k = \sum_{i=1}^{3N} B_{ki} x_i = \sum_{t=1}^N s_{kl} \cdot \rho_t \quad (5)$$

$$\vec{S}_l^{(t)} = \sum_k U_{lk} \cdot \vec{s}_{kl} \quad (6)$$

donde R_k es la k -ésima coordenada interna, ρ_t es el vector desplazamiento del átomo t , los U_{lk} son los elementos de la matriz U ; el subíndice l se refiere al número de orden de las coordenadas de simetría y el punto en la última expresión de (5)

indica producto escalar. Los vectores \vec{s}_{kl} pueden hallarse fácilmente por expresiones generales dadas por Wilson, y a partir de los mismos, mediante la (6), se obtienen los vectores $\vec{S}_l^{(t)}$. Wilson demuestra que con estos vectores pueden calcularse directamente los elementos de la matriz G , aplicando la fórmula:

$$G_{kl} = \frac{1}{d} \sum_p \mu_p g_p \sum_a^d \vec{S}_{la}^{(t)} \cdot \vec{S}_{ka}^{(t)} \quad (7)$$

donde d es la degeneración de las coordenadas R_l , μ_p es la inversa de la masa de los átomos del conjunto de átomos equivalentes p , g_p el número de átomos en ese conjunto, t es un átomo arbitrariamente elegido del mismo conjunto y a indica a qué parte de la representación degenerada se refiere la coorde-

nada $R_{i\alpha}$ (hay una, dos o tres R_i , según que pertenezcan a una representación no degenerada, doblemente, o triplemente degenerada).

En este trabajo se calcularon los elementos de la matriz G por los dos caminos indicados: 1) determinando las expresiones de las coordenadas internas en función de coordenadas cartesianas (*) (fórmula 2), y aplicando luego la (3) y la (4); 2) calculando los vectores \vec{s}_{ki} y $\vec{S}_i^{(i)}$, y aplicando la fórmula (7). Ambos procedimientos dieron resultados concordantes, corroborando así la corrección de los cálculos. Las submatrices obtenidas se escriben a continuación.

$$G_{A1g} = G_{Eg} = \begin{pmatrix} \mu_X & -\mu_X \\ -\mu_X & \mu_X + \mu_Y \end{pmatrix}$$

$$G_{T1g} = \frac{1}{R_1^2} (\mu_X + \mu_Y)$$

$$G_{T1a} = \begin{pmatrix} \frac{1}{R_1^2} (8\mu_M + 2\mu_X) & -\frac{4\sqrt{2}}{R_1^2} \mu_M - \frac{\sqrt{2}}{R_1 R_1} \mu_X & -\frac{4}{R_1} \mu_M & 0 \\ -\frac{4\sqrt{2}}{R_1^2} \mu_M - \frac{\sqrt{2}}{R_1 R_1} \mu_X & \frac{4}{R_1^2} \mu_M + \frac{1}{R_1^2} (\mu_X + \mu_Y) & \frac{2\sqrt{2}}{R_1} \mu_M & 0 \\ -\frac{4}{R_1} \mu_M & \frac{2\sqrt{2}}{R_1} \mu_M & 2\mu_M + \mu_X & -\mu_X \\ 0 & 0 & -\mu_X & \mu_X + \mu_Y \end{pmatrix}$$

$$G_{T2g} = \begin{pmatrix} \frac{4}{R_1^2} \mu_X & -\frac{2}{R_1 R_1} \mu_X \\ -\frac{2}{R_1 R_1} \mu_X & \frac{1}{R_1^2} (\mu_X + \mu_Y) \end{pmatrix}$$

(*) Resulta cómodo elegir para cada átomo el origen de coordenadas en el mismo átomo, y orientarlas en forma análoga; p. ej., con el eje z en dirección radial, y los ejes x e y en las direcciones de los ángulos β y γ .

$$G_{T_{2u}} = \begin{pmatrix} \frac{2}{R_1^2} \mu_X & -\frac{\sqrt{2}}{R_1 R_2} \mu_X \\ -\frac{\sqrt{2}}{R_1 R_2} \mu_X & \frac{1}{R_1^2} (\mu_X + \mu_Y) \end{pmatrix}$$

Aplicación a datos numéricos

La ecuación secular, que puede ser escrita

$$|GF - E\lambda| = 0$$

(E : matriz unidad; $\lambda = 4\pi^2 c^2 \nu^2$, donde las $c^2 \nu^2$ son las frecuencias normales de vibración y $c = 2,9978 \cdot 10^{10}$ cm/s es la velocidad de la luz), queda reducida por el tratamiento anterior a una serie de ecuaciones

$$|G_{r_i} F_{r_i} - E\lambda| = 0 \quad (8)$$

correspondientes a las distintas representaciones irreducibles r_i del grupo. Analizaremos ahora su aplicación a los datos experimentales de espectros Raman. Tomaremos para ello los resultados y las asignaciones de Mathieu (2). Dejando de lado los espectros de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{\equiv}$ y $\text{Fe}(\text{CN})_6^{\equiv}$, en los cuales sólo se obtuvieron 2 y 1 rayas, respectivamente, los resultados de Mathieu se resumen en el siguiente cuadro:

Compuesto	A_{1g}		E_g		T_{2g}	
	ν (cm^{-1})	$\lambda \cdot 10^{-20}$ (s^{-2})	ν (cm^{-1})	$\lambda \cdot 10^{-20}$ (s^{-2})	ν (cm^{-1})	$\lambda \cdot 10^{-20}$ (s^{-2})
$\text{Co}(\text{CN})_6\text{K}_3$	406	0,0585	—	—	98	0,00341
	2149	1,638	2137	1,620	—	—
$\text{Rh}(\text{CN})_6\text{K}_3$	445	0,0703	435	0,0671	94	0,00313
	2166	1,664	2147	1,635	—	—
$\text{Ir}(\text{CN})_6\text{K}_3$	463	0,0761	450	0,0718	95	0,00320
	2167	1,666	2143	1,629	—	—

De las 6 frecuencias distintas activas en Raman, se han observado 5 para los compuestos de Rh e Ir, y 4 para el Co. Si nos referimos a los modos simétricos de vibración (ver tabla de coordenadas de simetría), vemos que la pequeña frecuencia T_{ig} corresponde a deformaciones angulares, mientras que las otras rayas corresponden a modificaciones de las longitudes de unión $M-C$ y $C-N$; como lo observa Mathieu, las pequeñas diferencias entre las frecuencias A_{1g} y las E_g se deben al acoplamiento de los distintos grupos coordinados en el ion complejo, pues los modos de vibración correspondientes se relacionan por simples diferencias de fase en el movimiento de estos grupos y por el número de grupos que se mueven.

Las ecuaciones (8) resultan, para las representaciones A_{1g} y E_g (reemplazando las letras X e Y por los símbolos C y N , respectivamente):

$$A_{1g}: \lambda^2 - \lambda [(f_R + 5f_{RR} - 2f_{RR_1}) \mu_C + f_{R_1}(\mu_C + \mu_N)] + \\ + [(f_R + 5f_{RR}) f_{R_1} - f_{RR_1}^2] \cdot \mu_C \mu_N = 0 \quad (9)$$

$$E_g: \lambda^2 - \lambda [(f_R - f_{RR} - 2f_{RR_1}) \cdot \mu_C + f_{R_1}(\mu_C + \mu_N)] + \\ + [(f_R - f_{RR}) f_{R_1} - f_{RR_1}^2] \cdot \mu_C \mu_N = 0 \quad (9')$$

Dado que se conocen las raíces λ , y se buscan las constantes de fuerza f , conviene plantear, para cada una de las anteriores, las relaciones

$$\begin{cases} \lambda_1 + \lambda_2 = -p \\ \lambda_1 \lambda_2 = q \end{cases} \quad (10)$$

siendo p el coeficiente de λ en las mismas, y q el término independiente. Como para los compuestos de Rh e Ir se conocen las 4 frecuencias, se podría en principio plantear los dos pares de ecuaciones (10) y deducir los valores de las 4 constantes f_R , f_{R_1} , f_{RR} y f_{RR_1} . El procedimiento conduce sin embargo a valores inaceptables de f_{R_1} , lo cual es inmediatamente explicable si se atribuye a las medidas de longitudes de onda un error del orden del Angström. Se ensayó un cálculo por aproximacio-

nes sucesivas, pero no se obtuvo convergencia. La proximidad de los pares de líneas observados no permiten, pues, deducir valores para las constantes de interacción f_{RR} y f_{RR_1} . Despreciando entonces f_{RR_1} , las (9) y (9') quedan ambas:

$$\lambda^2 - \lambda [f' \cdot \mu_C + f_{R_1}(\mu_C + \mu_N)] + f' f_{R_1} \cdot \mu_C \mu_N = 0$$

donde f' es $f_R + 5f_{RR}$ para A_{1g} y $f_R - f_{RR}$ para E_g . Para los compuestos del Rh y del Ir, del par de valores de f' se puede estimar el valor de f_{RR} ; con éste se puede aún corregir f' para obtener f_R , pero hay que tener presente que f_R y f_{R_1} estarían sujetos a una corrección más importante si se pudiera calcular f_{RR_1} , que es presumiblemente mayor que f_{RR} .

En el cuadro siguiente se consignan los valores obtenidos de f' (o sea f_R , si se pone $f_{RR} = 0$), f_{R_1} , el valor estimado de f_{RR} , y f_R corregido por este último. Todos los valores están dados en 10^5 dyn/cm.

Compuesto	Datos	f'	f_{R_1}	f_{RR}	f_R
Co(CN) ₆ ≡	A_{1g}	2,65	16,79	---	---
Rh(CN) ₆ ≡	A_{1g}	3,21	16,90	0,025	3,09
	E_g	3,06	16,63		
Ir(CN) ₆ ≡	A_{1g}	3,49	16,82	0,033	3,33
	E_g	3,29	16,49		

Naturalmente, para obtener valores de las constantes de fuerza correspondientes a un esquema tan simplificado, no es necesario llevar a cabo el tratamiento completo de coordenadas de simetría (*). Queda sin embargo, la posibilidad de disponer de las cuatro frecuencias activas en el infrarrojo T_{1u} , aún no determinadas, que corresponden a una ecuación de cuarto grado

(*) P. ej., considerando por separado los sistemas formados por el átomo central M y cada uno de los grupos XY (véase 1, pág. 173, fórmulas II, 198/9), y considerando la masa de M como infinita, para dar cuenta de su inmovilidad, se obtienen dos relaciones equivalentes a la (11). Véase también MATHIEU, L. C.

en la que también figuran las constantes de fuerza anteriores, junto con las de deformación angular.

Para la representación T_{2g} , la ecuación (8) toma la forma:

$$\lambda^2 - \lambda [4\mu_C(f_\alpha - 2f_{\alpha\alpha}) + (\mu_C + \mu_N)f_\beta] + 4f_\beta(f_\alpha - 2f_{\alpha\alpha})\mu_C\mu_N = 0 \quad (12)$$

donde en lugar de f_α , f_β y $f_{\alpha\alpha}$ se ha escrito

$$f_\alpha = \frac{f'_\alpha}{R_1^2}, \quad f_\beta = \frac{f'_\beta}{R_1^2} \quad \text{y} \quad f_{\alpha\alpha} = \frac{f'_{\alpha\alpha}}{R_1^2}.$$

Simplificando la (12) con $f_{\alpha\alpha} \cong 0$, planteando las (10), y suponiendo que la única línea observada esté en realidad compuesta por dos líneas no separadas, es decir $\lambda_1 \cong \lambda_2$, se obtienen constantes f imaginarias. Se deduce en cambio, que para que estas constantes sean reales, λ_1 y λ_2 deben estar relacionadas por un factor no menor que 6,5. Pueden darse entonces dos casos: que la frecuencia observada sea la mayor, o la menor. El segundo caso parece poco probable, por no haberse observado ninguna otra línea en el espectro. En el primer caso, la frecuencia no observada sería tan pequeña ($\nu \leq 38 \text{ cm}^{-1}$) que quedaría seguramente confundida con la línea excitadora; si el factor λ_1/λ_2 no pasara de 50 y suponiendo $f_\beta \leq f_\alpha$, f_α estaría próxima a $0,014 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}$ y f_β sería del orden de los milésimos de 10^5 dyn/cm . Como para las constantes de fuerza consideradas antes, se puede esperar que la determinación de las frecuencias activas en el infrarrojo complementen los datos de frecuencias Raman, a los fines de calcular los valores de las constantes de fuerza.

BIBLIOGRAFIA

- (1) G. HERZBERG. *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, 1945.
- (2) J. P. MATHIEU. *J. Chimie Physique* 36, 271 y 308 (1939).
- (3) J. E. ROSENTHAL y G. M. MURPHY. *Rev. Mod. Phys.* 8, 317 (1936); A. G. MEISTER y F. F. CLEVELAND, *Amer. J. Phys.* 11, 239 (1943) y 14, 13 (1946).
- (4) H. MARGENAU y G. M. MURPHY. *The Mathematics of Physics and Chemistry*. 1943.
- (5) J. R. NIELSEN y L. H. BERRYMAN, *J. Chem. Phys.* 17, 659 (1949).
- (6) E. B. WILSON, *J. Chem. Phys.* 7, 1047 (1939) y 9, 76 (1941).