

CALCULO DE FRECUENCIAS NORMALES DE VIBRACION PARA LA MOLECULA $(\text{PNCl}_2)_3$

por JULIO V. IRIBARNE y DORA G. DE KOWALEWSKI

Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. Laboratorio de Físico-química. Buenos Aires

SUMMARY. — A vibrational analysis has been made for the molecule of the trimer of the phosphonitrile chloride $(\text{PNCl}_2)_3$, which has a cyclic structure belonging to the group D_{3h} . Internal coordinates were defined, and symmetry coordinates were found. An expression was written for the potential energy, which included some interaction terms, and the secular equation was obtained in its reduced form, applying E. B. Wilson's methods.

The partial secular equation for the representation A'_1 was applied to Raman frequencies, and the analysis led to the values $f_R + 2f_{RR} = 4,0$; $f_r + f_{rr} = 4,0$; $f'_\alpha/E^2 = 0,31$; $f'_\beta/r^2 = 0,11$ and $f_{Rr} = 0,90$ (in 10^6dyn/cm), where $f_R, f_r, f'_\alpha, f'_\beta$ are the force constants corresponding to the stretching of the bonds $R = \text{P-N}$ and $r = \text{P-Cl}$, to the plane deformation of the ring and to the deformation of the angle Cl-P-Cl , and f_{RR}, f_{rr}, f_{Rr} are interaction constants.

Introducción

El efecto Raman del trímero del cloruro de fosfonitrilo en solución ha sido estudiado por Ficquelmont, Magat y Ochs (1), quienes obtuvieron 15 líneas, de las cuales 4 eran polarizadas y 1 de combinación. La discusión de sus resultados conduce a admitir para la molécula el tipo de simetría D_{3h} . Las distancias y ángulos entre los átomos fueron obtenidos por Brockway y Bright (2) y por V. Schomaker (3) por el método de difracción de electrones, que confirmó el anterior tipo de estructura. Este trabajo tiene por objeto efectuar el análisis vibracional de acuerdo con los métodos de E. B. Wilson (4), y deducir los valores de las constantes de fuerza que sea posible a partir de los datos Raman existentes.

La aplicación de teoría de grupos indica que el número y tipo de frecuencias normales correspondientes a esta molécula es el siguiente: 4 modos normales de vibración pertenecientes a la

representación A'_1 ; 2 a la A'_2 ; 1 a la A''_1 ; 3 a la A''_2 ; 6 a la E' ; 4 a la E'' (estas dos últimas doblemente degeneradas). De ellas, A'_1 , E' y E'' deben ser activas en Raman. Las frecuencias de las 4 líneas polarizadas deben identificarse con las 4 frecuencias A'_1 , y ésta es la única asignación que se puede hacer a partir de los datos de Ficquelmont y col.

La teoría de grupos permite además, mediante el empleo de coordenadas de simetría, descomponer la ecuación secular completa en ecuaciones parciales para las distintas representaciones irreducibles, siendo cada una de grado igual al número de vibraciones que corresponden a esa representación. Para la A'_1 deberá deducirse, pues, una ecuación de 4º. grado.

Coordenadas internas

La molécula queda descrita por 30 coordenadas internas. En este trabajo se eligieron las 36 siguientes, de las cuales 6 son redundantes.

Variación de la distancia a $P-N$	ΔR_i	$(i=1,\dots,6)$
Variación del ángulo $N-P-N$	$\Delta \alpha_i$	$(i=1, 2, 3)$
Variación del ángulo $P-N-P$	$\Delta \vartheta_i$	$(i=1, 2, 3)$
Angulo formado por la bisectriz de $N-P-N$ con la intersección de los planos $Cl-P-Cl$ y $N-P-N$	γ_i	$(i=1, 2, 3)$
Variación de la distancia $P-Cl$	$\Delta r'_i, \Delta r''_i$	$(i=1, 2, 3)$
Variación del ángulo $Cl-P-Cl$	$\Delta \beta_i$	$(i=1, 2, 3)$
Angulo formado por la bisectriz de β con la intersección de los planos $Cl-P-Cl$ y $N-P-N$	δ_i	$(i=1, 2, 3)$
Angulo diedro formado por el plano $Cl-P-Cl$ con el plano perpendicular al plano $N-P-N$	ϵ_i	$(i=1, 2, 3)$
Angulo diedro formado por el plano $N_1P_1N_3$ con el plano $P_2N_1P_1$ (o equivalente)	φ_i	$(i=1,\dots,6)$

El significado de estas coordenadas se ilustra en la Fig. 1. Según se puede observar, todas las coordenadas de igual desig-

nación forman un conjunto de coordenadas equivalentes. La orientación de los grupos PCl_2 con respecto al plano del P y los dos N adyacentes queda descrita por un azimut (*) (γ), una

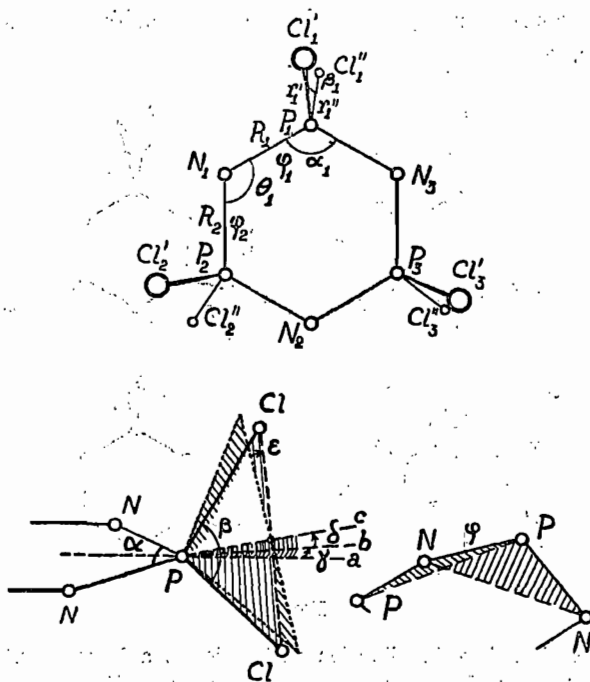


FIG. 1

Coordenadas internas. - a : bisectriz del ángulo α ; b : intersección del plano $Cl-P-Cl$ con el plano $N-P-N$; c : bisectriz del ángulo β ; ab : plano $N-P-N$; bc : plano $Cl-P-Cl$.

altura (*) (δ) y un ángulo de torsión (ϵ); mientras que los φ_i determinan la deformación del anillo considerada con respecto a la disposición de los átomos P y N en un plano.

Coordenadas de simetría

Se utilizaron coordenadas «de simetría geométrica» R_i , es decir coordenadas de simetría que no contienen las masas ató-

(*) Estas designaciones son correctas a menos de diferencias de segundo orden.

micas y que se comportan para las operaciones del grupo D_{3h} de acuerdo con alguna de sus representaciones irreducibles. Esas coordenadas se obtuvieron al tanteo a partir de la expresión completa de dichas representaciones. Los modos simétricos de vibración correspondientes a la representación A'_1 se indican en la Fig. 2.

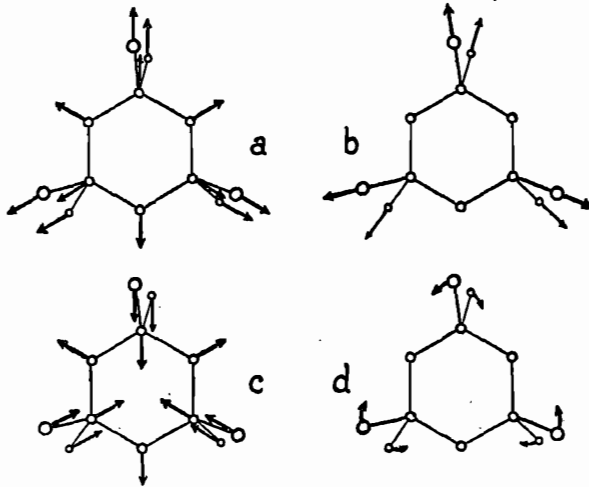


FIG. 2

Modos simétricos de vibración pertenecientes a la representación A'_1 . a, b, c, d corresponden respectivamente a R_1, R_2, R_3, R_4 .

Representación A'_1

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

$$R_2 = \frac{1}{\sqrt{6}} (\Delta r'_1 + \Delta r''_1 + \Delta r'_2 + \Delta r''_2 + \Delta r'_3 + \Delta r''_3)$$

$$R_3 = \frac{1}{\sqrt{6}} (\Delta \alpha_1 + \Delta \alpha_2 + \Delta \alpha_3 - \Delta \vartheta_1 - \Delta \vartheta_2 - \Delta \vartheta_3)$$

$$R_4 = \frac{1}{\sqrt{3}} (\Delta \beta_1 + \Delta \beta_2 + \Delta \beta_3)$$

Representación A'₂

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

$$R_6 = \frac{1}{\sqrt{3}} (\gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3)$$

Representación A''₁

$$R_7 = \frac{1}{\sqrt{3}} (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3)$$

Representación A''₂

$$R_8 = \frac{1}{\sqrt{6}} (\Delta r'_1 + \Delta r'_2 + \Delta r'_3 - \Delta r''_1 - \Delta r''_2 - \Delta r''_3)$$

$$R_9 = \frac{1}{\sqrt{3}} (\delta_1 + \delta_2 + \delta_3)$$

$$R_{10} = \frac{1}{\sqrt{6}} (\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4 + \varphi_5 - \varphi_6)$$

Representación E'

$$R_{11a} = \frac{1}{2\sqrt{3}} [2(\Delta R_1 + \Delta R_6) - (\Delta R_2 + \Delta R_3) - (\Delta R_4 + \Delta R_5)];$$

$$R_{11b} = \frac{1}{2} [(\Delta R_2 + \Delta R_3) - (\Delta R_4 + \Delta R_5)]$$

$$R_{12a} = \frac{1}{2\sqrt{3}} [2(\Delta r'_1 + \Delta r''_1) - (\Delta r'_2 + \Delta r''_2) - (\Delta r'_3 + \Delta r''_3)];$$

$$R_{12b} = \frac{1}{2} [(\Delta r'_2 + \Delta r''_2) - (\Delta r'_3 + \Delta r''_3)]$$

$$R_{13a} = \frac{1}{\sqrt{6}} (2\Delta\alpha_1 - \Delta\alpha_2 - \Delta\alpha_3); \quad R_{13b} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta\alpha_2 - \Delta\alpha_3)$$

$$R_{14a} = \frac{1}{\sqrt{6}} (-2\Delta\vartheta_2 + \Delta\vartheta_1 + \Delta\vartheta_3); \quad R_{14b} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta\vartheta_1 - \Delta\vartheta_3)$$

$$R_{15a} = \frac{1}{\sqrt{6}} (2\Delta\beta_1 - \Delta\beta_2 - \Delta\beta_3); \quad R_{15b} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta\beta_2 - \Delta\beta_3)$$

$$R_{16a} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\gamma_3 - \gamma_2); \quad R_{16b} = \frac{1}{\sqrt{6}} (2\gamma_1 - \gamma_2 - \gamma_3).$$

Representación E''

$$R_{17a} = \frac{1}{2} [(\Delta r'_3 - \Delta r''_3) - (\Delta r'_2 - \Delta r''_2)];$$

$$R_{17b} = \frac{1}{2\sqrt{3}} [2(\Delta r'_1 - \Delta r''_1) - (\Delta r'_2 - \Delta r''_2) - (\Delta r'_3 - \Delta r''_3)]$$

$$R_{18a} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\delta_3 - \delta_2);$$

$$R_{18b} = \frac{1}{\sqrt{6}} (2\delta_1 - \delta_2 - \delta_3)$$

$$R_{19a} = \frac{1}{\sqrt{6}} (2\varepsilon_1 - \varepsilon_2 - \varepsilon_3);$$

$$R_{19b} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varepsilon_2 - \varepsilon_3)$$

$$R_{20a} = \frac{1}{2\sqrt{3}} [2(\varphi_1 + \varphi_6) - (\varphi_2 + \varphi_3) - (\varphi_4 + \varphi_5)];$$

$$R_{20b} = \frac{1}{2} [\varphi_2 + \varphi_3) - (\varphi_4 + \varphi_5)].$$

Los coeficientes de las expresiones anteriores definen una matriz que llamaremos U .

Energía potencial

En la expresión elegida para la energía potencial V se incluyeron los términos cuadráticos y una serie de términos de interacción. Todos ellos se ejemplifican con términos típicos en la Tabla I.

TABLA I

Términos incluidos en la expresión de la energía potencial y constantes de fuerza correspondientes

Término típico	Constante de fuerza	Término típico	Constante de fuerza
ΔR_1^2	f_R	$\Delta R_1 \Delta R_2$	f_{RR}
$\Delta \alpha_1^2$	$f'_\alpha = f_\alpha \cdot R^2$	$\Delta R_1 \Delta \alpha_1$	$f'_{R\alpha}$
$\Delta \vartheta_1^2$	$f'_\vartheta = f_\vartheta \cdot R^2$	$\Delta R_1 \Delta \vartheta_1$	$f'_{R\vartheta}$
γ_1^2	f'_γ	$\Delta R_1 \Delta r'_1$	f'_{Rr}
$\Delta r'_1{}^2$	f_r	$\Delta R_1 \Delta \beta_1$	$f'_{R\beta}$
$\Delta \beta_1^2$	$f'_\beta = f_\beta \cdot r^2$	$\Delta \alpha_1 \Delta r'_1$	$f'_{\alpha r}$
δ_1^2	f'_δ	$\Delta \alpha_1 \Delta \beta_1$	$f'_{\alpha\beta}$
ε_1^2	f'_ε	$\Delta \alpha_1 \Delta \vartheta_1$	$f'_{\alpha\vartheta}$
φ_1^2	f'_φ	$\Delta r'_1 \Delta r''_1$	f'_{rr}
		$\Delta r'_1 \Delta \beta_1$	$f'_{r\beta}$
		$\varphi_1 \varphi_2$	$f'_{\varphi\varphi}$

La energía potencial quedará dada por una expresión de la forma:

$$2V = f_R(\Delta R_1^2 + \dots + \Delta R_6^2) + \dots + \dots + 2f_{RR}(\Delta R_1 \Delta R_2 + \Delta R_2 \Delta R_3 + \dots + \Delta R_1 \Delta R_6) + 2f'_{R\alpha}(\Delta R_1 \Delta \alpha_1 + \Delta R_6 \Delta \alpha_1 + \Delta R_2 \Delta \alpha_2 + \dots + \Delta R_5 \Delta \alpha_3) + \dots + 2f'_{\varphi\varphi}(\varphi_1 \varphi_2 + \dots + \varphi_5 \varphi_6).$$

Si llamamos F a la matriz de energía potencial formada por las constantes de fuerza anteriores, y F a la matriz energía potencial expresada en base a las coordenadas de simetría, se cumplirá

$$F = U F U'$$

donde U' es la matriz transpuesta de U y F está descompuesta en las submatrices F_{A_1}, F_{A_2}, \dots correspondientes a las distintas representaciones irreducibles. Se obtuvieron así las siguientes

expresiones, donde se han suprimido los elementos que están debajo de las diagonales, por ser todas matrices simétricas.

$$F_{A_1'} = \begin{pmatrix} f_R + 2f_{RR} & 2f_{Rr} & f_{R\alpha} - f_{R\vartheta} & \sqrt{2} f_{R\beta} \\ & f_r + f_{rr} & f'_{\alpha r} & \sqrt{2} f'_{r\beta} \\ & & \frac{1}{2} (f'_\alpha + f'_\vartheta) - 2f'_{\alpha\vartheta} & \frac{1}{\sqrt{2}} f'_{\alpha\beta} \\ & & & f'_\beta \end{pmatrix}$$

$$F_{A_2'} = \begin{pmatrix} f_R - 2f_{RR} & 0 \\ & f'_\gamma \end{pmatrix}$$

$$F_{A_3'} = (f'_\varepsilon)$$

$$F_{A_4'} = \begin{pmatrix} f_r - f_{rr} & 0 & 0 \\ & f'_\delta & 0 \\ & & f'_\varphi - 2f'_{\varphi\varphi} \end{pmatrix}$$

$$F_{E'} = \begin{pmatrix} f_R + \frac{1}{2} f_{RR} & 2f_{Rr} & \sqrt{2} f_{R\alpha} & \frac{1}{\sqrt{2}} f_{R\vartheta} & \sqrt{2} f_{R\beta} & 0 \\ & f_r + f_{rr} & \sqrt{2} f_{ra} & 0 & \sqrt{2} f_{r\beta} & 0 \\ & & f'_\alpha & f'_{\alpha\vartheta} & f'_{\alpha\beta} & 0 \\ & & & f'_\vartheta & 0 & 0 \\ & & & & f'_\beta & 0 \\ & & & & & f'_\gamma \end{pmatrix}$$

$$F_{E''} = \begin{pmatrix} f_r - f_{rr} & 0 & 0 & 0 \\ & f'_\delta & 0 & 0 \\ & & f'_\varepsilon & 0 \\ & & & f'_\varphi + \frac{1}{2} f'_{\varphi\varphi} \end{pmatrix}$$

Energía cinética

Los elementos de la matriz energía cinética $G_{lk'}$ fueron calculados mediante dos métodos diferentes, con el objeto de controlar la exactitud de los resultados. 1) Calculando la matriz B correspondiente a la ecuación $R=BX$, donde R es el vector columna de las coordenadas internas, y X es el vector columna de las coordenadas cartesianas de todos los átomos de la molécula; y aplicando luego las fórmulas

$$G_{kl} = \sum_{i=1}^N \frac{B_{ki} B_{li}}{m_i}$$

$$G = U G U'$$

2) Calculando directamente los elementos $G_{lk'}$ mediante la fórmula:

$$G_{lk'} = \frac{1}{d} \sum_p \mu_p g_p \sum_{a=1}^d \vec{S}_{lca}(t) \cdot \vec{S}_{k'a}(t).$$

Los símbolos tienen el mismo significado que en los artículos de Wilson (4) (*).

La aplicación de ambos métodos condujo a los siguientes resultados. Los subíndices de los elementos corresponden a la numeración corrida de las coordenadas de simetría R_i . Como son matrices simétricas, $G_{ji} = G_{ij}$.

Submatriz G_{A_1}

$$G_{11} = 2 \cos^2 \frac{\alpha}{2} \cdot \mu_P + 2 \cos^2 \frac{\vartheta}{2} \cdot \mu_N$$

$$G_{12} = -2 \cos \frac{\alpha}{2} \cos \frac{\beta}{2} \cdot \mu_P$$

$$G_{13} = \frac{2}{R} (-\sin \alpha \cdot \mu_P + \sin \vartheta \cdot \mu_N)$$

(*) Las letras G y S deben identificarse con las mismas letras en caracteres góticos, de los artículos citados.

$$G_{14} = \frac{2\sqrt{2}}{r} \cos \frac{\alpha}{2} \operatorname{sen} \frac{\beta}{2} \cdot \mu_P$$

$$G_{22} = 2 \cos^2 \frac{\beta}{2} \cdot \mu_P + \mu_{Cl}$$

$$G_{23} = \frac{4}{R} \operatorname{sen} \frac{\alpha}{2} \cos \frac{\beta}{2} \cdot \mu_P$$

$$G_{24} = -\frac{\sqrt{2}}{r} \operatorname{sen} \beta \cdot \mu_P$$

$$G_{33} = \frac{8}{R^2} \left(\operatorname{sen}^2 \frac{\alpha}{2} \cdot \mu_P + \operatorname{sen}^2 \frac{\vartheta}{2} \cdot \mu_N \right)$$

$$G_{34} = -\frac{4\sqrt{2}}{Rr} \operatorname{sen} \frac{\alpha}{2} \operatorname{sen} \frac{\beta}{2} \cdot \mu_P$$

$$G_{44} = \frac{4}{r^2} \operatorname{sen}^2 \frac{\beta}{2} \cdot \mu_P + \frac{2}{r^2} \mu_{Cl}$$

Submatriz $G_{A_1'}$

$$G_{55} = 2 \operatorname{sen}^2 \frac{\alpha}{2} \cdot \mu_P + 2 \operatorname{sen}^2 \frac{\vartheta}{2} \cdot \mu_N$$

$$G_{56} = \sqrt{2} \operatorname{sen} \frac{\alpha}{2} \left(\frac{\cos \frac{\alpha}{2}}{R} + \frac{1}{r \cos \frac{\beta}{2}} \right) \mu_P - \frac{\operatorname{sen} \vartheta}{\sqrt{2} R} \cdot \mu_N$$

$$G_{66} = \left(\frac{\cos \frac{\alpha}{2}}{R} + \frac{1}{r \cos \frac{\beta}{2}} \right)^2 \cdot \mu_P + \frac{\cos^2 \frac{\vartheta}{2}}{R^2} \cdot \mu_N + \frac{1}{2r^2 \cos^2 \frac{\beta}{2}} \cdot \mu_{Cl}$$

Submatriz $G_{A_1''}$

$$G_{77} = \frac{1}{2r^2 \operatorname{sen}^2 \frac{\beta}{2}} \cdot \mu_{Cl}$$

Submatriz $G_{A_2''}$

$$G_{88} = 2 \operatorname{sen}^2 \frac{\beta}{2} \cdot \mu_P + \mu_{Cl}$$

$$G_{89} = \sqrt{2} \left(\frac{\text{sen } \frac{\beta}{2}}{R \cos \frac{\alpha}{2}} + \frac{\text{sen } \beta}{2r} \right) \mu_P$$

$$G_{8,10} = -\frac{2}{R} \left(\text{tg } \frac{\alpha}{2} + \text{tg } \frac{\vartheta}{2} \right) \text{sen } \frac{\beta}{2} \cdot \mu_P$$

$$G_{99} = \left(\frac{1}{R \cos \frac{\alpha}{2}} + \frac{\cos \frac{\beta}{2}}{r} \right)^2 \mu_P + \frac{1}{R^2 \cos^2 \frac{\alpha}{2}} \cdot \mu_N + \frac{1}{2r^2} \cdot \mu_{Cl}$$

$$G_{9,10} = -\frac{\sqrt{2}}{R} \left(\text{tg } \frac{\alpha}{2} + \text{tg } \frac{\vartheta}{2} \right) \left[\left(\frac{1}{R \cos \frac{\alpha}{2}} + \frac{\cos \frac{\beta}{2}}{r} \right) \mu_P + \frac{1}{R \cos \frac{\alpha}{2}} \mu_N \right]$$

$$G_{10,10} = \frac{2}{R^2} \left(\text{tg } \frac{\alpha}{2} + \text{tg } \frac{\vartheta}{2} \right)^2 (\mu_P + \mu_N).$$

Submatriz G_E

$$G_{11,11} = 2 \cos^2 \frac{\alpha}{2} \cdot \mu_P + \left(1 - \frac{1}{2} \cos \vartheta \right) \cdot \mu_N$$

$$G_{11,12} = -2 \cos \frac{\alpha}{2} \cos \frac{\beta}{2} \cdot \mu_P$$

$$G_{11,13} = -\frac{\sqrt{2}}{R} \text{sen } \alpha \cdot \mu_P - \frac{1}{\sqrt{2} R} \text{sen } \vartheta \cdot \mu_N$$

$$G_{11,14} = \frac{1}{\sqrt{2} R} \text{sen } \alpha \cdot \mu_P - \frac{1}{\sqrt{2} R} \text{sen } \vartheta \cdot \mu_N$$

$$G_{11,15} = \frac{2\sqrt{2}}{r} \cos \frac{\alpha}{2} \text{sen } \frac{\beta}{2} \cdot \mu_P$$

$$G_{11,16} = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2} R} \text{sen } \vartheta \cdot \mu_N$$

$$G_{12,12} = 2 \cos^2 \frac{\beta}{2} \cdot \mu_P + \mu_{Cl}$$

$$G_{12,13} = \frac{2\sqrt{2}}{R} \text{sen } \frac{\alpha}{2} \cos \frac{\beta}{2} \cdot \mu_P$$

$$G_{12,14} = -\frac{\sqrt{2}}{R} \operatorname{sen} \frac{\alpha}{2} \cos \frac{\beta}{2} \cdot \mu_P$$

$$G_{12,15} = -\frac{\sqrt{2}}{r} \operatorname{sen} \beta \cdot \mu_P$$

$$G_{12,16} = 0$$

$$G_{13,13} = \frac{4}{R^2} \operatorname{sen}^2 \frac{\alpha}{2} \cdot \mu_P + \frac{1}{R^2} (2 + \cos \vartheta) \cdot \mu_N$$

$$G_{13,14} = -\frac{2}{R^2} \operatorname{sen}^2 \frac{\alpha}{2} \cdot \mu_P - \frac{2}{R^2} \operatorname{sen}^2 \frac{\vartheta}{2} \cdot \mu_N$$

$$G_{13,15} = -\frac{4}{Rr} \operatorname{sen} \frac{\alpha}{2} \operatorname{sen} \frac{\beta}{2} \cdot \mu_P$$

$$G_{13,16} = -\frac{\sqrt{3}}{2R^2} \cos \vartheta \cdot \mu_N$$

$$G_{14,14} = \frac{1}{R^2} (2 + \cos \alpha) \mu_P + \frac{4}{R^2} \operatorname{sen}^2 \frac{\vartheta}{2} \cdot \mu_N$$

$$G_{14,15} = \frac{2}{Rr} \operatorname{sen} \frac{\alpha}{2} \operatorname{sen} \frac{\beta}{2} \cdot \mu_P$$

$$G_{14,16} = -\frac{\sqrt{3}}{R} \cos \frac{\alpha}{2} \left(\frac{\cos \frac{\alpha}{2}}{R} + \frac{1}{r \cos \frac{\beta}{2}} \right) \mu_P - \frac{\sqrt{3}}{R^2} \operatorname{sen}^2 \frac{\vartheta}{2} \cdot \mu_N$$

$$G_{15,15} = \frac{4}{r^2} \operatorname{sen}^2 \frac{\beta}{2} \cdot \mu_P + \frac{2}{r^2} \cdot \mu_{Cl}$$

$$G_{15,16} = 0$$

$$G_{16,16} = \left(\frac{\cos \frac{\alpha}{2}}{R} + \frac{1}{r \cos \frac{\beta}{2}} \right)^2 \mu_P + \frac{1}{2R^2} \left(1 - \frac{1}{2} \cos \vartheta \right) \mu_N + \frac{1}{2r^2 \cos^2 \frac{\beta}{2}} \cdot \mu_{Cl}$$

Submatriz $G_{E''}$

$$G_{17,17} = 2 \operatorname{sen}^2 \frac{\beta}{2} \cdot \mu_P + \mu_{Cl}$$

$$G_{17,18} = \sqrt{2} \cdot \operatorname{sen} \frac{\beta}{2} \left(\frac{1}{R \cos \frac{\alpha}{2}} + \frac{\cos \frac{\beta}{2}}{r} \right) \mu_P$$

$$G_{17,19} = 0$$

$$G_{17,20} = \frac{\sqrt{3}}{R} \frac{\operatorname{sen} \frac{\beta}{2}}{\operatorname{sen} \vartheta} \cdot \mu_P$$

$$G_{18,18} = \left(\frac{1}{R \cos \frac{\alpha}{2}} + \frac{\cos \frac{\beta}{2}}{r} \right)^2 \mu_P + \frac{1}{4R^2 \cos^2 \frac{\alpha}{2}} \mu_N + \frac{1}{2r^2} \mu_{Cl}$$

$$G_{18,19} = - \frac{\sqrt{3}}{2R^2 \operatorname{sen} \alpha} \mu_N$$

$$G_{18,20} = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}R \operatorname{sen} \vartheta} \left(\frac{1}{R \cos \frac{\alpha}{2}} + \frac{\cos \frac{\beta}{2}}{r} \right) \mu_P +$$

$$+ \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}R^2 \cos \frac{\alpha}{2}} \left(\operatorname{tg} \frac{\vartheta}{2} - \cot \frac{\alpha}{2} \right) \mu_N$$

$$G_{19,19} = \frac{3}{4R^2 \operatorname{sen}^2 \frac{\alpha}{2}} \mu_N + \frac{1}{2r^2 \operatorname{sen}^2 \frac{\beta}{2}} \mu_{Cl}$$

$$G_{19,20} = - \frac{3}{2\sqrt{2}R^2 \operatorname{sen} \frac{\alpha}{2}} \left(\operatorname{tg} \frac{\vartheta}{2} - \cot \frac{\alpha}{2} \right) \mu_N$$

$$G_{20,20} = \frac{3}{2R^2 \operatorname{sen}^2 \vartheta} \mu_P + \frac{3}{2R^2} \left(\operatorname{tg} \frac{\vartheta}{2} - \cot \frac{\alpha}{2} \right)^2 \mu_N$$

Aplicación a datos numéricos

Los datos estructurales obtenidos por Brockway y Bright⁽²⁾ y por V. Schomaker⁽³⁾ figuran en la Tabla II. Utilizamos en este trabajo los de Brockway y Bright.

TABLA II
Constantes de estructura del $(PNCl_2)_3$

	<i>Brockway y Bright</i>	<i>Schomaker</i>
Angulo $N-P-N = \alpha$	$120^\circ \pm 3^\circ$	—
Angulo $P-N-P = \beta$	$120^\circ \pm 3^\circ$	~ 120
Angulo $Cl-P-Cl = \beta$	$107^\circ - 110^\circ$	~ 100
Unión $P-N = R$	$1,65 \pm 0,03 \text{ \AA}$	$\sim 1,6 \text{ \AA}$
Unión $P-Cl = r$	$1,97 \pm 0,03 \text{ \AA}$	$2,04 \text{ \AA}$

Los datos correspondientes a las 4 líneas polarizadas encontradas por Ficquelmont y col. figuran en la Tabla III (columnas 2 y 3). Estos datos se aplican en la ecuación parcial

TABLA III
Frecuencias A'_1 del $(PNCl_2)_3$

	$(\lambda = 4\pi^2 c^2 \nu^2) \cdot 10^{-28}$	ν	$\lambda \cdot 10^{-28}$	$\lambda \cdot 10^{-28}$
	Exp. (s^{-2})	Exp. (cm^{-1})	Calc. B-I (s^{-2})	Calc. B-II (s^{-2})
1	1,602	672	1,606	1,603
2	1,214	585	1,201	1,205
3	0,475	366	0,478	0,480
4	$\sim 0,0355$	~ 100	0,0351	0,0355

nas 2 y 3). Estos datos se aplican en la ecuación parcial

$$|G_{A_1'} F_{A_1'} - E \lambda| = 0$$

que contiene en $F_{A_1'}$ más constantes de fuerza de las que se pueden calcular a partir de los 4 datos experimentales. Se hizo un primer cálculo suponiendo nulos todos los elementos no diagonales (constituidos por constantes de interacción) y se calcularon las siguientes constantes de fuerza:

$$f_1 = f_R + 2f_{RR} \cong f_R$$

$$f_2 = f_r + f_{rr} \cong f_r$$

$$f_3 = \left[\frac{1}{2}(f_{\alpha'} + f_{\beta'}) - 2f'_{\alpha\beta} \right] / R^2 \cong f_{\alpha'} / R^2 = f_{\alpha}$$

$$f_4 = f_{\beta'} / r^2 = f_{\beta}$$

donde las segundas igualdades (excepto para la última) valen si se desprecian todas las constantes de interacción y se pone

$$f_{\alpha'} \cong f_{\beta'}$$

El cálculo se efectuó desarrollando la ecuación secular de acuerdo con el método de Wilson (1939), con lo cual se obtuvo una ecuación de cuarto grado del tipo

$$\lambda^4 + p\lambda^3 + q\lambda^2 + r\lambda + s = 0,$$

donde p, q, r, s son constantes que contienen los datos de estructura, las masas atómicas y las constantes de fuerza. A partir de esta ecuación se planteó el sistema de condiciones para las raíces λ_i :

$$-p = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 + \lambda_4$$

$$q = \lambda_1\lambda_2 + \lambda_1\lambda_3 + \lambda_1\lambda_4 + \lambda_2\lambda_3 + \lambda_2\lambda_4 + \lambda_3\lambda_4$$

$$-r = \lambda_1\lambda_2\lambda_3 + \lambda_1\lambda_2\lambda_4 + \lambda_1\lambda_3\lambda_4 + \lambda_2\lambda_3\lambda_4$$

$$s = \lambda_1\lambda_2\lambda_3\lambda_4.$$

Para resolver este sistema se aprovechó el hecho de que las frecuencias de valor muy diferente permiten separar la ecuación secular en 2 de menor grado (4). En este caso la frecuencia λ_4 es mucho menor que las otras 3. Surge entonces la cuestión de cómo asignar esta frecuencia. Hay 2 hipótesis plausibles: I) que corresponda a f_3 o II) a f_4 . En ambos casos se siguió el mismo procedimiento: se separó la ecuación de pri-

mer grado para la frecuencia baja y se calculó inmediatamente la constante de fuerza correspondiente. Queda una ecuación de tercer grado

$$\lambda^3 + p\lambda^2 + q\lambda + r = 0$$

que conduce a un sistema

$$-p = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_i$$

$$q = \lambda_1\lambda_2 + \lambda_1\lambda_i + \lambda_2\lambda_i$$

$$-r = \lambda_1\lambda_2\lambda_i$$

donde $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_i$ son las pulsaciones correspondientes a las 3 frecuencias restantes. En ambos casos se encontró que este sistema no tenía soluciones exactas reales y positivas. Se hallaron al tanteo los conjuntos de valores que satisfacían más aproximadamente a cada sistema. Estos dos conjuntos figuran en las columnas A—I y A—II de la Tabla IV, correspondiendo, respectivamente, a la primera y a la segunda de las dos hipótesis mencionadas.

Como en ambos casos se obtienen valores prácticamente iguales para f_1 y f_2 se procedió a efectuar una mejor aproximación, incluyendo la constante de interacción f_{Rr} en F_{A_1} y poniendo $f_1 = f_2$. La nueva ecuación de cuarto grado que se obtuvo de esta manera se resolvió siguiendo el mismo camino que antes. Los sistemas que se deducen de las ecuaciones de tercer grado para las altas frecuencias (y también el sistema para la ecuación de cuarto grado) tienen ahora soluciones reales y positivas exactas. Las soluciones halladas por separación de frecuencias se utilizaron luego como valores de partida en una última aproximación. Para ello se planteó el sistema correspondiente a la ecuación completa de cuarto grado y se corrigieron aquellos valores al tanteo, hasta obtener la aproximación deseada. Estos datos, para las hipótesis I y II respectivamente, figuran en las columnas B—I y B—II de la Tabla IV. Como comprobación, se llevaron estos conjuntos a la ecuación secular (de cuarto grado) y se calcularon los valores de sus raíces λ_i que figuran en las dos últimas columnas de la Tabla III.

TABLA IV

Constantes de fuerza calculadas

	A—I	A—II	B—I	B—II
f_1	4,0	3,7	4,16	4,0
f_2	4,0	3,8	4,16	4,0
f_3	0,0285	0,3	0,031	0,315
f_4	1.1	0,104	1,05	0,113
f_{Rr}	0	0	0,53	0,9

A: soluciones aproximadas, separando frecuencias y suponiendo $f_{Rr}=0$; B: suponiendo $f_R=f_r$ e incluyendo f_{Rr} ; I: asignando la frecuencia baja a la deformación plana del anillo; II: asignándola a la deformación del ángulo $Cl-P-Cl$. Todos los valores están dados en 10^5 . dyn/cm.

Comparando ahora los conjuntos de valores que se obtienen para las 2 hipótesis, parecen poco aceptables los resultados a que conduce la hipótesis I. En efecto, el valor de 0,031 (*) para f_3 indicaría una gran facilidad del anillo para deformarse, en contraste con una relativa rigidez del ángulo $Cl-P-Cl$ ($f_4=1,05$), mientras que las constantes de extensión de las correspondientes uniones $P-N$ y $P-Cl$ se suponen prácticamente iguales. El valor 1,05 para la deformación del ángulo $Cl-P-Cl$ parece además excesivo si se lo compara con el valor 0,3 para la misma deformación en el Cl_3P ⁽⁵⁾. En base a estas observaciones podemos entonces suponer que la hipótesis adecuada es la II, y los datos más aceptables, los que figuran en la columna B—II de la Tabla IV.

Cabe observar el alto valor obtenido para la constante f_{Rr} de interacción entre los dos tipos de unión. Se pueden comparar estos datos con los obtenidos por Howard y Wilson para el Cl_3P en un cálculo que incluye 4 constantes de fuerza ⁽⁵⁾; estos datos son, utilizando la nomenclatura de este trabajo,

(*) Todas las constantes de fuerza están dadas en 10^5 dyn/cm.

$$f_r = 2,12; f'_\beta/r^2 = f_\beta = 0,32; f_{rr} = 0,27; f'_{\beta\beta}/r^2 = f_{\beta\beta} = 0,06$$

(esta última constante no tiene análogo en el $(PNCl_2)_3$; r = distancia $P-Cl$ en el Cl_3P). Si la relación entre f_r y f_{rr} se mantuviera aproximadamente igual para el $(PNCl_2)_3$, se podría esperar en este caso $f_{rr} \sim 0,5$, con lo que resultaría $f_r \sim 3,5$. Si además se supone que también $f_{RR} \sim 0,5$, resulta $f_R \sim 3$.

B I B L I O G R A F I A

- (1) A. M. DE FICQUELMONT, M. MAGAT y L. OCHS, C. R., París, 208, 1900 (1939).
- (2) L. O. BROCKWAY y W. M. BRIGHT, J. Am. Chem. Soc. 65, 1551 (1943).
- (3) Citado en D. M. YOST y H. RUSSELL, Jr., "Systematic Inorganic Chemistry of the Fifth and Sixth Groups Non-Metallie Elements". Oxford Univ. Press, 1946, pg. 110.
- (4) E. B. WILSON, J. Chem. Phys., 7, 1047 (1939) y 9, 76 (1941).
- (5) G. HERZBERG, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, Van Nostrand, 1945, pgs. 177 y 187/8.