

CALCULO DE CONSTANTES DE FUERZA DE MOLECULAS
POLIATOMICAS A PARTIR DEL ESPECTRO VIBRACIONAL

P. Gili, P. Martín-Zarza y E. Medina

Departamento de Química Inorgánica, Universidad de La Laguna,
Tenerife, Islas Canarias, España

ABSTRACT

Force constants of polyatomic molecules are calculated using the generalized valence force field (GVFF) method. The values obtained are compared with that of the bibliography. The relation between force constants and chemical bond is discussed.

RESUMEN

Las constantes de fuerza de moléculas poliatómicas se calculan usando el método del campo de fuerza de valencia generalizado (GVFF). Los valores obtenidos se comparan con los de la bibliografía y se discute su relación con el enlace químico.

Key words: Force constants, polyatomic molecules, vibrational spectroscopy.

INTRODUCCION

La determinación de la constante de fuerza (valor de k en la expresión de la energía potencial (V) de un oscilador armónico de una molécula diatómica: $V=(1/2) \cdot k \cdot q$, siendo q el desplazamiento de la posición de equilibrio de los núcleos atómicos, ha resultado de especial interés en especies poliatómicas por su relación con el enlace químico. Así el conocimiento de todas las constantes de fuerza de una molécula no sólo nos da información sobre la estructura electrónica sino que nos puede permitir predecir las frecuencias vibracionales de grupos atómicos dentro de una nueva especie molecular. También nos da información sobre la estabilidad relativa de

enlace en relación con otros para una determinada molécula. Actualmente empleando métodos de la mecánica cuántica con el concurso de potentes ordenadores es posible en algunos casos el cálculo teórico de constantes de fuerza para moléculas que contengan un número relativamente pequeño de átomos. Frente a estos procedimientos puramente teóricos, existen métodos aproximados en los que se ignora algunas de las interacciones entre los átomos en el campo de fuerza por considerarlas menos importantes. No obstante, los valores obtenidos nos dan una información valiosa de los sistemas químicos estudiados.

La finalidad de este trabajo es calcular por primera vez de manera sistemática constantes de fuerza de moléculas poliatómicas clasificadas por su grupo matemático de simetría y estudiar comparativamente los valores obtenidos. En la bibliografía existen valores de constantes de fuerza calculados, pero de manera aislada sin que existan estudios comparativos de los distintos grupos entre sí.

Nosotros realizamos los cálculos partiendo de las frecuencias vibracionales obtenidas de los espectros infrarrojos y raman, así como de las masas atómicas, simetría molecular y naturaleza del campo de fuerza que origina la recuperación a la posición de equilibrio durante la vibración de los átomos en la molécula. Este campo de fuerza es característico de la distribución electrónica de la especie poliatómica.

Usando el método de Wilson (1), la solución del problema vibracional implica la resolución de una ecuación matricial de la forma:

$$(F^*G - E^*\lambda) = 0$$

donde G es una matriz que contiene la energía cinética de la vibración y puede calcularse de la geometría molecular y de las masas atómicas. F es una matriz que contiene los términos de la energía potencial y viene en función de las coordenadas normales y de las constantes de fuerza. Finalmente, E y λ son una matriz unitaria y el parámetro de frecuencia ($4\pi^2c^2\mu^2$), respectivamente.

La resolución de la ecuación matricial anterior presenta dificultades porque existen más incógnitas (constantes de fuerza) que valores de las frecuencias vibracionales observadas y por tanto hay que realizar algunas aproximaciones. De los dos

procedimientos más usados: el campo de fuerza de valencia generalizada (GVFF) y el campo de fuerza de Urey-Bradley (UBFF), nosotros utilizamos el primero ya que según Jones (2) supone una simplificación racional. Sin embargo, Nakamoto (3) considera más ventajoso el procedimiento UBFF; de acuerdo con ambas opiniones, intentaremos comparar los valores obtenidos por ambos métodos cuando sea posible.

Los elementos de las matrices G y F para moléculas de simetría $C_{2v}(XY_2)$, $C_{3v}(XY_3)$, $D_{3h}(XY_3)$, $T_d(XY_4)$, $D_{4h}(XY_4)$ y $O_h(XY_6)$ han sido tomados de la referencia (3). También se han incluido moléculas tetraédricas y octaédricas sustituidas con simetría C_{3v} y C_{2v} respectivamente (4) así como moléculas con enlaces metal-oxígeno-metal angular de simetría C_{2v} (4). Con todas las ecuaciones se ha construido un programa, con el que se ha calculado todas las constantes de fuerza de este trabajo. De este programa llamado Quinir (ver referencia (5)) existe una versión para ordenador personal.

RESULTADOS Y DISCUSION

Los valores de las constantes de fuerza (en milidinas/Å) calculadas corresponden a moléculas en fases no condensadas o en matrices de gas inerte (6). Esta técnica se ha aplicado recientemente a numerosos compuestos inorgánicos y de coordinación.

Cuando se trata de compuestos en fase cristalina, la simetría molecular puede ser más baja que en el estado gaseoso, y esto origina la aparición de nuevas bandas en el espectro vibracional (infrarrojo y/o raman) como consecuencia del desdoblamiento de vibraciones degeneradas. También pueden activarse vibraciones inicialmente inactivas. Además aparecen modos reticulares a valores inferiores a 300 cm^{-1} aunque también pueden existir en la región de altas frecuencias combinados con los modos internos de la molécula. Por estas razones, el estudio del espectro vibracional de los cristales implica el conocimiento de la simetría real de la molécula en el sólido. Existen dos métodos: análisis de grupo de sitio y análisis de grupo factor.

Los resultados obtenidos se encuentran en las tablas siguientes. En primer lugar hay que indicar que los valores de

los números de onda (en cm^{-1}) sin correcciones de anarmonicidad con sus simetrías correspondientes han sido tomados de la referencia (3). Para las moléculas de simetría $C_{2v}(XY_2)$ y $C_{3v}(XY_3)$ se dan los valores del ángulo X-Y-X y la distancia de enlace X-Y en Å. Para moléculas del grupo de simetría T_d se dan asimismo los valores de la distancia de enlace X-Y en Å. Todos estos datos están tomados de la referencia (7).

Simetría Molecular $C_{2v}(XY_2)$									
Molécula	Num. de onda		Ang. ($^\circ$)		Dist. (Å)	Const. de fuerza			Referen.
	A_1	B_2	A_1	Y-X-Y		K_x	K_{xx}	K_α md/Å	
	cm^{-1}								
$H_2^{16}O$ (gas)	3657	3756	1595	$104^\circ 30'$	0.96	9.485,	-0.091,	0.700	Este trab.
$H_2^{16}O$ (liq)	3450	3615	1640	$104^\circ 30'$	0.96	8.616,	-0.222,	0.740	Este trab.
$H_2^{16}O$ (sol)	3400	3220	1620	$104^\circ 30'$	0.96	7.578,	0.424,	0.722	Este trab.
H_2O (gas)	3831	3936	1643	$104^\circ 30'$		8.45,	-0.09,	0.760	(8)
H_2O (gas)	3825	3936	1654	105°	0.96	8.428,	-0.105,	0.768	(3)
D_2O (gas)	2671	2788	1179	$104^\circ 30'$	0.96	0.769,	-0.117,	0.710	Este trab.
SH_2 (gas)	2615	2627	1183	92°	1.33	4.335,	-0.014,	0.402	Este trab.
SH_2 (gas)	2611	2684	1290	92°		4.040,	-0.108,	0.487	(8)
SD_2 (gas)	1892	2000	934	92°	1.33	0.289,	-0.235,	0.507	Este trab.
SD_2 (gas)	1869	1927	927	92°		4.04,	-0.108,	0.487	(8)
SeH_2 (gas)	2345	2358	1034	91°	1.46	3.303,	-0.017,	0.313	Este trab.

Simetría molecular $C_{3v}(XY_3)$									
	A_1	E (cm^{-1})				K_x		K_α md/Å	
NH_3 (gas)	3337	3414		$106^\circ 36'$	1.015	6.372,	0.0039		Este trab.
NH_3						6.5			(1)
$^{15}NH_3$ (gas)	3335	3335		$106^\circ 36'$	1.015	6.247,	0.170		Este trab.
PH_3 (gas)	2327	2421		$93^\circ 48'$	1.43	3.244,	-0.118		Este trab.
PH_3						3.1			(1)
AsH_3 (gas)	2122	2185		$91^\circ 51'$	1.519	2.717,	-0.078		Este trab.
AsH_3						2.6			(1)
SbH_3 (gas)	1891	1894		$91^\circ 18'$	1.707	2.109,	-0.003		Este trab.

El valor de k_x dado por Lacey (8) para el SD_2 es probablemente erróneo. Debe esperarse un valor próximo a 0.3 md/Å.

Simetría molecular $D_{3h}(XY_3)$

Molécula	Num. de Onda		Dist. (Å) X-Y	Const. de fuerza K_r, K_{rr} md/Å	Referen.
	A_1'	E'			
$^{10}\text{BH}_3$ (mat)	2623	2820		4.095, -0.005	Este trab.
$^{10}\text{BF}_3$ (gas)	888	1505	1.31	7.329, 0.747	Este trab.
BF_3				8.8	(1)
BF_3 (mat)	888	1439		7.29	(10)
$^{35}\text{BCl}_3$ (liq)	473	951	1.73	3.681, 0.493	Este trab.
BCl_3				4.6	(1)
$^{81}\text{BBr}_3$ (liq)	278	802	1.87	2.881, 0.378	Este trab.
BBr_3 (liq)				3.7	
AlCl_3 (mat)	393	619		2.870, 0.177	Este trab.
AlBr_3 (gas)	228	475		2.116, 0.165	Este trab.
AlI_3 (gas)	156	390		1.547, 0.136	Este trab.

Simetría molecular $T_d(XY_4)$

Molécula	Num. de Onda		Dist. (Å)	Const. de fuerza K_r, K_{rr} md/Å	Referen.
	A_1	T_2 (cm^{-1})			
CH_4 (gas)	2917	3019	1.093	4.912, 0.046	Este trab.
CH_4			1.093	5.04	(9)
CD_4 (gas)	2085	2259		5.195, 0.065	Este trab.
SiH_4 (gas)	2180	2183	1.480	2.730, 0.030	Este trab.
SiH_4				2.9	(1)
GeH_4 (gas)	2106	2114	1.529	2.612, 0.007	Este trab.
XeO_4 (gas)	776	879	1.736	6.116, -0.149	Este trab.
OsO_4 (gas)	965	961		8.062, 0.238	Este trab.
Os^{16}O_4 (gas)	965	961		8.70, 0.35	(11)
OsO_4	971	960		8.07, 0.27	(4)

Incluimos a continuación un conjunto de iones cuyos espectros han sido obtenidos en disolución y que conservan el grupo de simetría $T_d(XY_4)$. Con fines comparativos se da el ion CrO_4^{2-} en fase sólida, considerándolo con la simetría T_d (ver referencias 4 y 11) aunque su simetría de sitio es C_{3v} para el K_2CrO_4 .

Molécula	Simetría molecular $T_d (XY_4)$					Referen.
	Núm. de onda		Dist. (Å)	Const. de fuerza		
	A_1	T_2		K_x, K_{xx}	K_{α}	
cm^{-1}						
$[\text{CrO}_4]^{2-}$ (sol)	847	884	1.60	5.606, 0.385		Este trab.
$[\text{CrO}_4]^{2-}$ (sol)	847	884		5.48, 0.43		(11)
$[\text{CrO}_4]^{2-}$ (sol)	847	884		5.60, 0.39		(4)
$[\text{Cr}^{16}\text{O}_4]^{2-}$ (dis)	847	884	1.60	5.606, 0.385		Este trab.
$[\text{Cr}^{16}\text{O}_4]^{2-}$ (dis)	847	884		6.76, 0.38		(11)
$[\text{Cr}^{18}\text{O}_4]^{2-}$ (dis)	799	850		5.613, 0.373		Este trab.
$[\text{Cr}^{18}\text{O}_4]^{2-}$ (dis)	799	850		6.76, 0.38		(11)
$[\text{MoO}_4]^{2-}$ (sol)	897	837		5.940, 0.545		Este trab.
$[\text{MoO}_4]^{2-}$ (sol)	897	837		5.94		(11)
$[\text{W}^{16}\text{O}_4]^{2-}$ (dis)	931	833	1.81	6.435, 0.577		Este trab.
$[\text{W}^{16}\text{O}_4]^{2-}$ (dis)	931	833		8.17, 0.33		(11)
$[\text{W}^{18}\text{O}_4]^{2-}$ (dis)	879	791		6.447, 0.581		Este trab.
$[\text{W}^{18}\text{O}_4]^{2-}$ (dis)	879	791		8.17, 0.33		(11)

K_x, K_{xx}, K_{α} son las constantes de fuerza de tensión de enlace X-Y, de interacción de tensión de enlace X-Y y de deformación de enlace Y-X-Y, respectivamente. Para las moléculas de simetría $D_{4h} (XY_4)$ y $O_h (XY_6)$ se da la constante k'_{rr} de interacción de tensión de enlace X-Y.

A continuación damos los valores obtenidos de las constantes de fuerza para iones cuyos espectros vibracionales se han realizado en fase sólida y disolución y que conservan la simetría molecular D_{4h} y O_h . En el caso del XeF_4 el espectro se ha obtenido en fase gaseosa y en matriz de argón (10).

Simetría molecular $D_{4h}(XY_4)$

Molécula o ion	Núm. de onda			Const. de fuerza			Referen.
	A_{1g}	B_{1g}	E_u	K_r	K_{rr}	K'_{rr} md/Å	
XeF ₄	554	218	586	3.478,	0.726,	-0.498	Este trab.
XeF ₄	554	218	568	3.00			(10)
[ClF ₄] ⁻	505	288	590	1.874,	0.481,	0.005	Este trab.
[BrF ₄] ⁻	523	346	495	1.853,	0.596,	0.005	Este trab.
[ICl ₄] ⁻	288	128	266	0.903,	0.347,	0.045	Este trab.
[PtCl ₄] ²⁻	330	171	313	1.529,	0.416,	-0.029	Este trab.
K ₂ [PtCl ₄]				1.86	(método GVFF)		(13)
K ₂ [PtCl ₄]				1.81	(método UBFF)		(14)
[PtBr ₄] ²⁻	208	106	227	1.358	0.377,	-0.025	Este trab.
[PtI ₄] ²⁻	155	85	180	0.995,	0.314,	0.058	

En los compuestos derivados de los iones $[PtX_4]^{2-}$, el análisis de coordenadas normales indica que las frecuencias A_{1g} , B_{1g} y E_u no son afectadas por las vibraciones reticulares del sólido (14) y por tanto pueden considerarse válidos los resultados obtenidos.

Molécula o ion	Núm. de onda			Const. de fuerza			Referen.
	A_{1g}	E_g	T_{1u}	K_x ,	K_{xx}	K_{xx}' md/Å	
	cm ⁻¹						
[PtCl ₆] ²⁻	348	318	342	1.721, 0.070, -0.326			Este trab.
[PtCl ₆] ²⁻				1.88 (método UBFF)			(13)
[PtBr ₆] ²⁻	213	190	243	1.455, 0.073, -0.598			Este trab.
[PtBr ₆] ²⁻				1.54 (método UBFF mod.)			(13)
[IrCl ₆] ²⁻	352	225	333	1.436, 0.255, 0.578			Este trab.
[IrCl ₆] ²⁻				1.6 (método UBFF)			(13)
[ReCl ₆] ²⁻	346	275	313	1.328, 0.153, 0.078			Este trab.
[ReCl ₆] ²⁻				1.34 (método UBFF)			(13)
SF ₆ (gas)	774	642	939	4.166, 0.349, -1.892			Este trab.
SF ₆ (gas)	774	642	939	5.26			(10)
SeF ₆ (gas)	708	658	780	4.467, 0.127, -1.184			Este trab.
SeF ₆ (gas)	707	659	780	5.01			(10)
TeF ₆ (gas)	698	672	752	4.809, 0.066, -0.919			Este trab.
TeF ₆ (gas)	697	670	752	5.07			(10)

De la observación de las tablas, puede deducirse que para las moléculas estudiadas pertenecientes a las simetrías $C_{2v}(XY_2)$, $C_{3v}(XY_3)$, $D_{3h}(XY_3)$ y $T_d(XY_4)$, las constantes K_x , K_{xx} y K_{xx}' disminuyen al aumentar la masa atómica de X o Y manteniendo una de ellas constante. Este hecho ha sido también observado para moléculas diatómicas donde se cumple el orden: HF > HCl > HBr > HI (3). Para las moléculas poliatómicas estudiadas aquí se observa además que la disminución de las constantes de fuerza corresponde a un aumento de la longitud de enlace X-Y y a una disminución del ángulo de enlace Y-X-Y.

Es interesante notar los altos valores de las constantes de fuerza para el XeO₄ y el OsO₄ ambos pertenecientes al grupo puntual de simetría T_d . El XeO₄ tiene un valor de K_{xx}' de 6.116 md/Å superior al XeF₄ que con simetría D_{3h} , K_x vale 3.478 en las mismas unidades. Esta diferencia debe atribuirse probablemente a una mayor contribución covalente al enlace Xe-O. El valor de K_x calculado para el OsO₄ indica una contribución covalente ($\sigma + \pi$) importante al enlace Os-O. Dentro del segundo período de la Tabla Periódica y para los

compuestos estudiados aquí, se observa que las constantes de fuerza sigue el orden: $HF > OH > NH > CH > BH$, (el valor para HF es 9.66 md/Å según la referencia (3)), de acuerdo con la variación de la electronegatividad de X y del carácter iónico del enlace. Para los compuestos estudiados en el presente trabajo dentro del tercer período de la Tabla Periódica, se encuentra la relación: $HCl > SH > PH > SiH$, que corresponde a lo dicho anteriormente para los compuestos del segundo período. El valor de K_r para el HCl es 5.16 md/Å (3).

Para los oxoaniones del tipo MO_4^{2-} con simetría T_d , siendo M un metal de transición, se encuentra que las constantes de fuerza K_r sigue el orden $W(VI) > Mo(VI) > Cr(VI)$ de acuerdo con una mayor contribución al enlace covalente ($\sigma + \pi$) metal-oxígeno al aumentar la masa atómica del metal dentro del mismo grupo del Sistema Periódico (11).

Para los iones $[PtX_4]^{2-}$ de simetría D_{4h} , el orden encontrado para K_r y K_{rr} es:



siguiendo la disminución de la electronegatividad del halógeno. Por otra parte, dado que los valores encontrados de las constantes de fuerza para estos complejos son similares a los encontrados para los tetrahalogenatos $[XY_4]^-$ con la misma simetría puntual D_{4h} , nos indica una apreciable contribución covalente al enlace platino-halógeno. Un efecto similar es observado para los complejos octaédricos de platino e iridio con simetría O_h . Una confirmación de lo dicho anteriormente para estos complejos ha venido de los estudios de resonancia cuadrupolar nuclear del cloro 35 (3).

Finalmente, el orden encontrado por nosotros para las constantes de fuerza K_r y K_{rr} para los hexafluoruros de azufre, selenio y telurio, es: $SF_6 < SeF_6 < TeF_6$, siguiendo en este caso el aumento de la masa atómica del átomo central. Este orden no corresponde al descrito en la referencia (10): $SF_6 > SeF_6 \approx TeF_6$, sin que los autores den una explicación a este hecho.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Cross, P.C., Decius, J.C. y Wilson, E.B; Molecular Vibrations. The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra. Mc Graw-Hill Book Co. New York, (1955), 54-74.
- (2) Jones, L.H.; J.Chem. Phys., (1962), 36, 1209 .
- (3) Nakamoto, K.; Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. 4th Edition. John Wiley and Sons. New York. (1986).
- (4) Cotton, F.A. y Wing R.M.; Inorg. Chem., (1965) 4, 867-873.
- (5) Gili, P. y Conde, J.E. QUINIR. Programa de Cálculo de Constantes de Fuerza de Moléculas Poliatómicas. Universidad de La Laguna, (1990).
- (6) Dows, D.A., Pimentel, G.C. and Whittle, E.; J. Chem. Phys., (1954), 22, 1943.
- (7) Wells, A.F. Structural Inorganic chemistry. 5ª Edition. Oxford at the Claredon Press (1984). Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Iones. Special Publication No. 11. London. The Chemical Society. (1958).
- (8) Lacey, A.R. J. Chem. Educ., (1987), 64, 756.
- (9) Molwyn-Hughes, E.A. Physical Chemistry. 2ª Edition. Pergamon Press. (1961), 519.
- (10) Smyrl, N.R. y Mamantov G. Vibrational Spectra of the Bynary fluorides of the Main Group Elements. Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, (1978), 21, 231-254.
- (11) González-Vilchez, F. y Griffith, W.P. J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1972), 1416-1421.
- (12) Bosworth, Y.M. y Clark, R.J.H., Inorg. Chem., (1975), 14 170.
- (13) James, D.W. y Nolan, M.J. Vibrational Spectra y Transition Metal Complexes and the Nature of the Metal-Ligand Bond. Progress in Inorganic Chemistry. Edited by Cotton, F.A.; (1968), 9, 238.
- (14) Hiraishi, J. y Shimanouchi, T.; Spectrochim. Acta, (1966), 22, 1483.

Recibido: 5 de Abril de 1991