

Universidad Nacional de La Plata
Facultad de Ciencias Exactas

ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL
DE
SOLIDOS INORGANICOS

Trabajo de Tesis Doctoral
JAVIER IGNACIO AMALVY
1984

El presente trabajo, para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas, fue realizado en la Cátedra de Química Inorgánica del Departamento de Química de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata, bajo la dirección del Profesor Doctor Pedro J. Aymonino y la codirección del Profesor Doctor Eduardo L. Varetti.

A mi madre

A mi esposa

A mi hermana Giselle

A Yolanda

Agradecimientos.

- Al Profesor Doctor Pedro J. Aymonino, por haberme interesado en la investigación científica ofreciéndome todos sus conocimientos y experiencia, por sus oportunas críticas y consejos y por sobre todo por su amistad y confianza.
- Al Profesor Doctor Eduardo L. Varetti por haber aceptado la codirección de mi trabajo de tesis y la colaboración brindada durante el mismo.
- Al Profesor Doctor Oscar E. Piro por haber influenciado de una manera decisiva sobre mi formación profesional, por la valiosa ayuda recibida al comienzo de este trabajo y por la lectura crítica del mismo.
- Al Profesor Doctor Enrique J. Baran por sus consejos y disposición para evacuar consultas.
- A mis compañeros de trabajo y al personal no docente, técnico y administrativo de la Cátedra de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata, por la amistad y colaboración que de ellos recibí.
- A mi esposa María del Carmen, quien con su amor y paciencia ha permitido la realización de este trabajo y por su colaboración para mecanografiar el mismo.
- A los Investigadores del Laboratorio de Rayos-X, de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata por la colaboración que me han dispensado.
- Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnico

nicas de la República Argentina, por haberme brindado la ayuda económica necesaria para volcarme completamente a la investigación científica.

" y a esto se esfuerza uno,
dedicando la mayor parte de cada día
a lograr ser mejor que él mismo".

Eurípides.

I N D I C E

<u>TEMARIO</u>	<u>PAGINA</u>
- Introducción.....	1
- <u>Primera Parte: Instrumental y técnicas utilizados.</u>	
1.1 <u>Infrarrojo</u>	5
1.1.1 Espectrofotómetro de infrarrojo.....	5
1.1.2 Técnicas de preparación de muestras.....	7
1.1.2.1 Muestras gaseosas.....	8
1.1.2.2 Muestras líquidas.....	8
1.1.2.3 Muestras sólidas.....	9
1.1.2.4 Muestras deuteradas.....	11
1.1.3 Celda de temperatura variable.....	12
1.1.4 Espectros de monocristales. Preparación de las muestras.....	15
1.1.5 Espectros de reflectancia especular infrarroja..	18
1.2 <u>Raman</u>	20
1.2.1 Espectrofotómetro utilizado.....	20
1.2.2 Técnicas de preparación de muestras.....	21
1.3 <u>Termoanálisis</u>	21
1.3.1 Equipo utilizado.....	21

1.3.2 Preparación de muestras..... 22

- Segunda Parte: El estudio del azidopentacianocobal-
tato (III) de potasio dihidrato: $K_3[Co(CN)_5N_3] \cdot 2H_2O$

2.1 Preparación de la sustancia, propiedades físicas y
químicas..... 25

2.2 Estructura cristalina y molecular..... 29

2.2.1 Descripción de la estructura cristalina..... 29

2.2.2 Simetría de los integrantes de la red..... 33

2.3 Espectros de infrarrojo y Raman..... 42

2.3.1 Infrarrojo de la sustancia normal (sin deuterar)
en polvo..... 42

2.3.2 Infrarrojo de muestras en polvo, deuteradas..... 51

2.3.3 Infrarrojo de la sustancia anhidra..... 58

2.3.4 Infrarrojo de monocristales..... 58

2.3.5 Raman del polvo normal..... 60

2.4 Análisis vibracional y asignaciones..... 62

Introducción..... 62

2.4.1 Modos normales del anión azidopentacianocobalta-
to (III)..... 75

2.4.2 Diagramas de correlación para el anión azidopen-

taccianocobaltato (III).....	80
2.4.3 Modos normales de las moléculas de agua.....	87
2.4.4 Asignaciones.....	108
2.4.4.1 Bandas debidas al anión azidopentaccianocobal- tato (III).....	108
Introducción.....	108
2.4.4.1a Bandas de estiramiento CN.....	116
2.4.4.1b Bandas del grupo CoNNN.....	119
2.4.4.1c Estiramientos CoCy deformaciones CoCN.....	121
2.4.4.1d Deformaciones CoNN, CCoC y CCoN.....	122
2.4.5 Bandas debidas al agua de hidratación.....	123
2.4.6 Bandas de combinación y sobretonos.....	132
2.5 <u>Cálculos y discusión de los resultados</u>	136
2.5.1 Determinación del campo de fuerzas moleculares por el método de las matrices \tilde{F} y \tilde{G}	136
2.5.2 Interacción vibracional dipolo-dipolo.....	148
2.5.3 Discusión de los resultados y comparaciones con especies relacionadas.....	166
2.5.3.1 Comportamiento vibracional del grupo CoN_3	166
2.5.3.2 Comportamiento vibracional del agua de hidra-	

tación.....	170
<u>Tercera Parte: Estudio de algunos hidratos del nitro-</u>	
<u>prusiato de potasio: $K_2[Fe(CN)_5NO].nH_2O$, (n = 1,25; 2)</u>	
Introducción.....	174
<u>3.1 Nitroprusiato de potasio sesquicuatohidrato:</u>	
$K_2[Fe(CN)_5NO].1,25H_2O$	178
3.1.1 Preparación de la sustancia y propiedades.....	178
3.1.2 Termoanálisis.....	182
3.1.3 Estructura cristalina y molecular.....	184
3.1.3.1 Descripción de la estructura cristalina.....	184
3.1.3.2 Simetría de los integrantes de la red.....	185
3.1.4 Espectros de infrarrojo y Raman.....	201
3.1.4.1 Espectros de infrarrojo de la sustancia normal	201
3.1.4.2 Espectros de infrarrojo de muestras en polvo deuteradas.....	203
3.1.4.3 Espectro de infrarrojo de la muestra anhidra.	206
3.1.4.4 Espectro de dispersión Raman.....	209
3.1.5 Análisis vibracional y asignaciones.....	211
3.1.5.1 Modos normales del anión nitroprusiato.....	211
3.1.5.2 Diagramas de correlación para el ion nitropru- siato.....	217

3.1.5.3 Modos normales de las moléculas de agua.....	218
3.1.5.4 Asignaciones.....	218
3.1.5.4.1 Bandas debidas a los iones nitroprusiato....	221
3.1.5.4.1a Bandas de estiramiento CN.....	221
3.1.5.4.1b Bandas debidas a los estiramientos NO y FeN y a las deformaciones FeNO.....	223
3.1.5.4.1c Estiramientos FeC y deformaciones FeCN.....	227
3.1.5.4.1d Deformaciones CFeN y CFeC.....	227
3.1.5.4.2 Bandas debidas a las moléculas de agua.....	228
3.1.5.4.3 Bandas debidas a combinaciones y sobretonos.	240
3.2 <u>Nitroprusiato de potasio dihidrato: $K_2[Fe(CN)_5NO]$.</u> $2H_2O$	243
3.2.1 Preparación de la sustancia y propiedades.....	243
3.2.2 Termoanálisis.....	245
3.2.3 Espectros de infrarrojo y Raman.....	248
3.2.3.1 Espectros de infrarrojo de la sustancia normal	248
3.2.3.2 Espectros de infrarrojo de muestras en polvo deuteradas.....	257
3.2.3.3 Espectro de reflectancia del monocristal.....	261
3.2.3.4 Espectro de dispersión Raman.....	263

3.2.4 Asignaciones.....	263
Introducción.....	263
3.2.4.1 Bandas debidas a los iones nitroprusiato.....	264
3.2.4.1a Bandas de estiramiento CN.....	264
3.2.4.1b Bandas de estiramientos NO y FeN y deformaciones FeNO.....	270
3.2.4.1c Estiramientos FeC y deformaciones FeCN.....	275
3.2.4.1d Deformaciones CFeC y CFeN.....	275
3.2.4.2 Bandas debidas a las moléculas de agua.....	275
3.2.4.3 Bandas debidas a combinaciones y sobretonos...	282
3.2.4.4 Enlaces de hidrógeno.....	284
- <u>Cuarta parte: Discusión de la interacción catión-agua.</u>	
Introducción.....	289
Discusión y aplicación a los sistemas cianurados....	290
- Resumen y conclusiones generales.....	305
- Apéndices.....	307
Apéndice A: Interacción de la radiación electromagnética con cristales.....	308
Propagación de la radiación en cristales	311
Reflexión de radiación por cristales....	326

- Apéndice B: Resultados preliminares del estudio es-
pectroscópico de infrarrojo del nitro-
prusiato de magnesio tetrahidrato:
Mg [Fe(CN)₅NO].4H₂O..... 336
- Referencias bibliográficas..... 340

Introducción

El comportamiento vibracional de aniones pentaciano-L-metalato $[M(CN)_5L]^{n-}$ y del agua de cristalización que generalmente los acompaña en sus sales es, desde hace mucho tiempo, tema de interés en el lugar donde se realizó este trabajo, habiéndose comenzado con el estudio de nitroprusiatos. La primera sal cristalina estudiada fue la de bario, $Ba[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$ (1), prosiguiéndose con la de estroncio y sus tres hidratos (2) y con la de calcio tetrahidratada (3). Esos estudios estuvieron precedidos en la literatura por el de la sal de sodio: $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$ (4). No se encontró mención en la literatura de estudios similares con otros aniones del tipo en cuestión.

El interés por ampliar esa temática, incluyendo otros pentaciano-L-metalatos con ligandos distintos del NO, y también, por completar la información existente sobre sales conteniendo el anion nitroprusiato, motivaron el presente trabajo. El mismo fue llevado a cabo utilizando información brindada por las siguientes técnicas: espectroscopía de infrarrojo y Raman, difracción de rayos X, termogravimetría y sustitución isotópica de hidrógeno común (protio) por hidrógeno pesado (deuterio).

Por lo dicho anteriormente, se hizo hincapié en el comportamiento vibracional del agua de cristalización, además del del anión correspondiente. Concretamente, los aniones estudiados fueron dos, el azidopentacianocobaltato(III) $[Co(CN)_5N_3]^{3-}$ y el pentacianonitrosilferrato(II) o nitro-

prusiato.

Para un mejor ordenamiento, la presentación de este trabajo se ha dividido en esta introducción, cuatro partes subsiguientes y dos apéndices. En la primera parte, se hará la descripción del instrumental y técnicas utilizados y en la segunda y tercera parte se presentarán los resultados obtenidos, respectivamente, para el azidopentaciano-cobaltato(III) de potasio dihidrato y para el sesquicuar-tohidrato y el dihidrato del nitroprusiato de potasio. Además, se presentan los resultados preliminares del estudio espectroscópico de infrarrojo del nitroprusiato de magne-sio tetrahidrato en uno de los apéndices. El apéndice restan-te es una breve discusión de la interacción de la ra-diación electromagnética con cristales que será usada du-rante el desarrollo del trabajo.

Los aniones mencionados pertenecen a la clase de los pentacianometalatos hexacoordinados, que no son sino un grupo entre los llamados complejos de metales de transi-ción, elementos que poseen propiedades peculiares debido a la presencia de capas electrónicas "d" parcialmente ocupa-das. Estos complejos, y dentro de ellos los cianurados sim-ples y mixtos, han sido objeto de continuados, intensos y numerosos estudios durante el correr de los años, lo que ha conducido a una cantidad muy grande de publicaciones (5).

El interés por estas especies químicas se ha cen-trado, especialmente, en el estudio de la unión entre metal y ligando y en la forma como ésta afecta a las propiedades

de los componentes. Diversas técnicas han sido usadas al respecto, tales como difracción de rayos X, medición de propiedades magnéticas, espectroscopías de infrarrojo, Raman, resonancia paramagnética electrónica y Mössbauer.

Los resultados experimentales obtenidos brindaron información extra respecto a la ya existente sobre el comportamiento vibracional del agua en cristales y a los factores que influyen en él. Asimismo, estos resultados y los anteriores permitieron establecer una correlación entre el comportamiento vibracional del agua y la presencia de ca tiones diferentes.

Este último tema será el motivo de la cuarta parte de este trabajo.

PRIMERA PARTE

Primera Parte.

Instrumental y técnicas utilizados.

1.1 Infrarrojo.

1.1.1 Espectrofotómetro de infrarrojo.

Durante la primera etapa del trabajo los espectros de infrarrojo (IR) fueron realizados con un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo 457 pero al poco tiempo se contó con un equipo más moderno y versátil de la misma marca pero modelo 580 B, munido de una microcomputadora que permite el almacenamiento y procesamiento de los datos adquiridos con el espectrofotómetro. Los resultados aquí presentados son los que se obtuvieron con el segundo equipo.

Este equipo tiene cuatro redes de difracción que operan en los siguientes intervalos de números de ondas: de 4000 a 1980 cm^{-1} (2880 líneas/cm), de 1980 a 630 cm^{-1} (960 líneas/cm), de 630 a 330 cm^{-1} (250 líneas/cm) y de 330 a 180 cm^{-1} (90 líneas/cm).

El intervalo de abscisas está comprendido entre 4000 y 180 cm^{-1} . La exactitud del equipo en esa escala varía según las zonas de la siguiente manera: de 4000 a 3500 aumenta linealmente de $\pm 1,5 \text{ cm}^{-1}$ a $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$, entre 3500 y 2000 cm^{-1} es de $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ en todo el intervalo, entre 2000 y 1450 cm^{-1} aumenta linealmente de $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ a $\pm 0,5 \text{ cm}^{-1}$ y entre 1450 y 180 cm^{-1} es de $\pm 0,5 \text{ cm}^{-1}$.

La escala de abscisas se puede reducir (x0,5) o ampliar x1, x2, x5, x10 y x20 veces; en todos los casos el papel del registrador corre sincronizado con el monocromador.

Las escalas en ordenadas van de 0 a 100 % en transmitancia y de 0 a 2 en absorbencia. En este caso, posee expansión variable además de 5 fijas (x1, x2, x5, x10 y x20).

Se puede operar en 10 modos de barrido prefijados en los cuales varían el tiempo del barrido y la resolución, siendo ésta de $3,7 \text{ cm}^{-1}$ para el modo 1 y de $0,4 \text{ cm}^{-1}$ en el modo 10. Esos modos pueden ser modificados en tiempo al doble o al cuádruple con el fin de aumentar la relación de señal a ruido. Además, el equipo tiene un modo de barrido rápido y posee un accesorio para barridos repetitivos. Es posible también realizar barridos en función del tiempo fijando el número de ondas.

El equipo tiene incorporado un analizador de polarización a hilos de oro que puede ser girado dentro del intervalo comprendido entre -45° y 90° , correspondiendo el cero a la posición vertical del analizador (paralela a las rendijas del monocromador).

El instrumento posee también un sistema para eliminar las interferencias del agua y dióxido de carbono atmosféricos por purga con aire que se limpia con tamiz molecular.

En cuanto al procesador de espectros, éste opera

con tres memorias denominadas X, Y y Z que pueden ocuparse con espectros barridos en el momento o grabados en diskettes. Con los espectros en memoria se pueden realizar operaciones tales como expansión en ordenadas, acumulación de varios barridos para aumentar la intensidad de bandas débiles y/o cancelar ruido, realizar la resta entre un espectro en la memoria X y otro de la Y, para almacenar el resultado en la memoria Z, multiplicar un espectro por una constante, graficar espectros utilizando el registrador del espectrofotómetro, mejorar un espectro reduciéndole el ruido utilizando la función de Savitzky-Golay, convertir un espectro en transmitancia a absorbencia y viceversa. Además, tiene otras funciones que hacen de la máquina un instrumento muy poderoso.

Adicionalmente, la máquina puede utilizarse como microcomputadora independiente trabajando en idioma BASIC, el cual es cargado en la misma por medio de un diskette, pudiéndose seleccionar la capacidad de memoria deseada. En este idioma se pueden realizar programas que permiten extraer información adicional de los espectros. Así, se contó con un programa que permite medir el área de una banda de absorción, información útil para obtener concentraciones de especies o para calcular la variación del momento dipolar producido por una vibración.

1.1.2 Técnicas de preparación de muestras.

1.1.2.1 Muestras gaseosas.

Debido al control que conviene hacer periódicamente de la calibración del espectrofotómetro con sustancias gaseosas (6), se debió trabajar por ello con muestras en ese estado de agregación.

Salvo en los casos del agua y del anhídrido carbónico atmosféricos, que se miden, simplemente, con el aparato en el modo de monohaz, se utilizaron para gases celdas cilíndricas de vidrio Pyrex de 10 y 5 cm de camino óptico con bordes pulidos ópticamente en los que se adhirieron las ventanas transparentes al infrarrojo (CsI o KBr) mediante grasa adecuada.

Las ventanas de CsI y KBr fueron pulidas cada vez que era necesario con aloxite o CeO_2 en alcohol etílico sobre un paño gamuzado. El llenado de las celdas se realizó en forma estándar en una línea de vacío.

Como gases de calibración, aparte de agua y anhídrido carbónico, se usaron amoníaco, monóxido de carbono, cloruro de hidrógeno, cloruro de deuterio y bromuro de hidrógeno. Esta última sustancia fue preparada especialmente por deshidratación de una solución acuosa al 50 % con pentóxido de fósforo, recolección del gas desprendido en trampa enfriada con aire líquido y posterior destilación de trampa a trampa, a baja temperatura.

1.1.2.2 Muestras líquidas.

Debido a la utilización de agua pesada para realizi

zar los reemplazos isotópicos y a la necesidad de controlar la cantidad de cada una de las especies en la misma (D_2O , HOD y H_2O), se recurrió a espectros obtenidos de películas de H_2O/D_2O formadas entre ventanas de AgCl. La limpieza de las ventanas de AgCl se realizó con solución de tributilamina en alcohol etílico.

1.1.2.3 Muestras sólidas.

Fueron las más frecuentes en este trabajo y las técnicas utilizadas fueron fundamentalmente dos:

a) empastado del sólido molido manual o mecánicamente en mortero de material duro con un aceite mineral de transparencia adecuada y la extensión entre placas de haluros alcalinos. Los aceites utilizados fueron dos, a saber: parafina líquida (el Nujol comercial), que sólo posee bandas de absorción propias en las zonas de 3000 a 2800 cm^{-1} , 1450 a 1350 cm^{-1} y 730 cm^{-1} y un aceite perfluorado de marca Halocarbon que es transparente en el intervalo de 4000 a 1200 cm^{-1} y por debajo de los 600 cm^{-1} . Estos aceites fueron tratados con CaH_2 como desecante para eliminar el agua que pudiesen contener.

b) La otra técnica utilizada consiste en la molienda conjunta de la muestra con una sal transparente al infrarrojo tal como KBr y posterior prensado en vacío obteniéndose así pastillas que, a espesor pequeño, transmiten hasta prácticamente los 200 cm^{-1} .

Como variante y para proteger a la muestra de la

atmósfera, la mezcla con KBr se incluía entre capas de la matriz pura, de modo que al prensar quedaba una suerte de emparedado con la muestra en el interior. Esta técnica fue utilizada con las muestras deuteradas para evitar intercambio de agua con la atmósfera y en general dio buen resultado pero para concentraciones de deuterio no muy elevadas.

Otra variante empleada consistió en la preparación previa de un disco de KBr o mejor de CsI, que se recubría con la muestra pura molida y se volvía a prensar con lo que la muestra quedaba incrustada en una de las caras del disco. Esta técnica se utilizó para realizar estudios de deshidratación e hidratación "in situ" en la celda de temperatura variable que se discutirá más adelante.

Como en estado pulverulento el grado de hidratación de la muestra puede variar más fácilmente que en cristales grandes, la molienda fue realizada lo más rápidamente posible.

Para hacer las pastillas se utilizaron dos tipos de moldes, en uno de los cuales el pistón compresor es un perno roscado con frente pulido a espejo que prensa a la muestra contra otro similar y que se opera a mano con una llave para tuerca, quedando el disco fijo en el interior del molde; el otro posee pistón deslizable que se maneja en una prensa hidráulica y que permite retirar de su interior la pastilla formada. La ventaja del primero es que permite trabajar con discos muy delgados y por ello, de transmitancia más extendida.

1.1.2.4 Muestras deuteradas.

La deuteración parcial de las muestras se realizó por simple disolución de las mismas en agua pesada, con el contenido adecuado de deuterio, y cristalización posterior en ambiente cerrado con control de la presión de vapor.

Cuando la muestra lo permitía, se practicaba una deshidratación térmica previa a la deuteración, para lograr un mayor grado de incorporación del isotópo. Con las muestras termosensibles se realizaban varias recristalizaciones.

En el caso de sustancias que se deshidrataban y se rehidrataban reversiblemente, se utilizó para la deuteración la técnica descrita en la sección siguiente.

La deshidratación de las muestras se llevó a cabo por calentamiento a presión atmosférica o vacío según el caso.

El contenido de deuterio fue determinado utilizando las intensidades integradas de las bandas de deformación angular de H_2O , HOD y D_2O , utilizando factores de peso de 1, 1,5 y 2 respectivamente (7). Cuando se trabajó con Nujol no se pudo utilizar esta técnica ya que la banda de HOD era ocultada por el aceite y se utilizaron las bandas de estiramiento OH y OD con factores de peso 1 y 2, respectivamente, en base a la siguiente relación, $I(OH)/I(OD) = (\nu(OH)/\nu(OD))^2 = 2$ (8). Las intensidades integradas fueron calculadas con el programa AREA, disponible en la microcomputadora del equipo de infrarrojo.

1.1.3 Celda de temperatura variable.

Los espectros de infrarrojo que se realizaron a temperaturas distintas de la del ambiente fueron hechos con ayuda de una celda de la firma Research and Industrial Instruments Company (RIIC) modelo VLT-2.

En las figuras la y lb se esquematiza la celda, la cual trabaja a modo de termo (Dewar). La muestra es montada en el portamuestras de la parte inferior del tubo central, el cual se inserta dentro del cuerpo cilíndrico exterior, y por medio de la llave A se realiza el vacío.

El enfriamiento se logra cargando refrigerante líquido (aire o nitrógeno líquidos) en el tubo central. Para controlar la temperatura de la muestra se coloca en el fondo del tubo un disco de poliestireno expandido, que hace de barrera térmica, y se hace pasar corriente eléctrica en forma controlada por las resistencias que están adosadas a los laterales del soporte de muestras. La temperatura fue medida por una termocupla de Cu-Au acoplada a un milivoltímetro. La junta de referencia de la termocupla era mantenida en una mezcla de agua y hielo. La termocupla fue calibrada contra termómetros en baños de agua hirviendo y de alcohol y tricloroetileno enfriado con aire líquido, habiéndose obtenido una recta en todo el intervalo de trabajo.

Las experiencias realizadas a la temperatura del aire líquido son referidos en la descripción de los espectros como de baja temperatura.

El vacío se realizó con una combinación de bomba

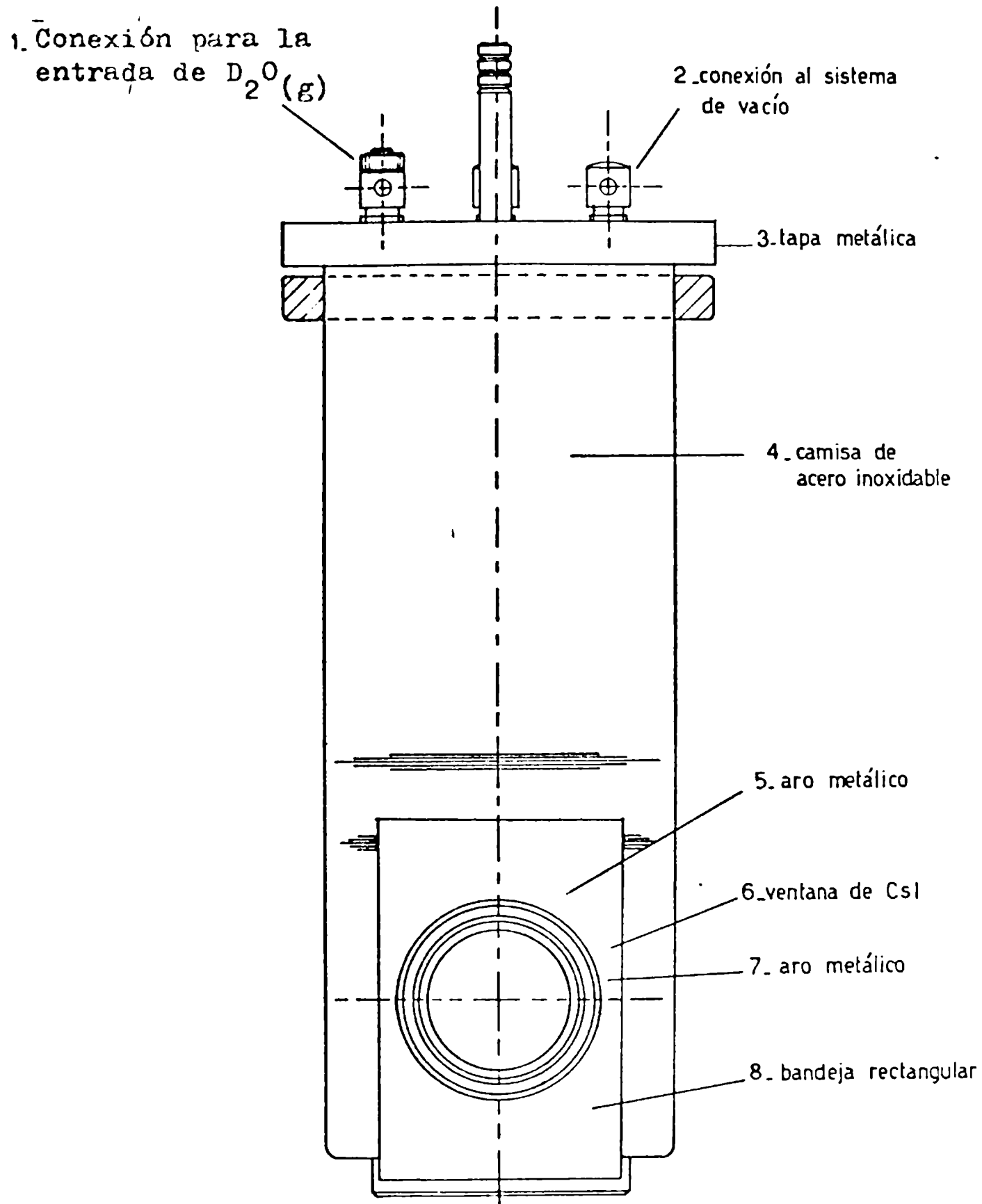


Figura 1a : Celda de bajas temperaturas R1IC (VLT-2)

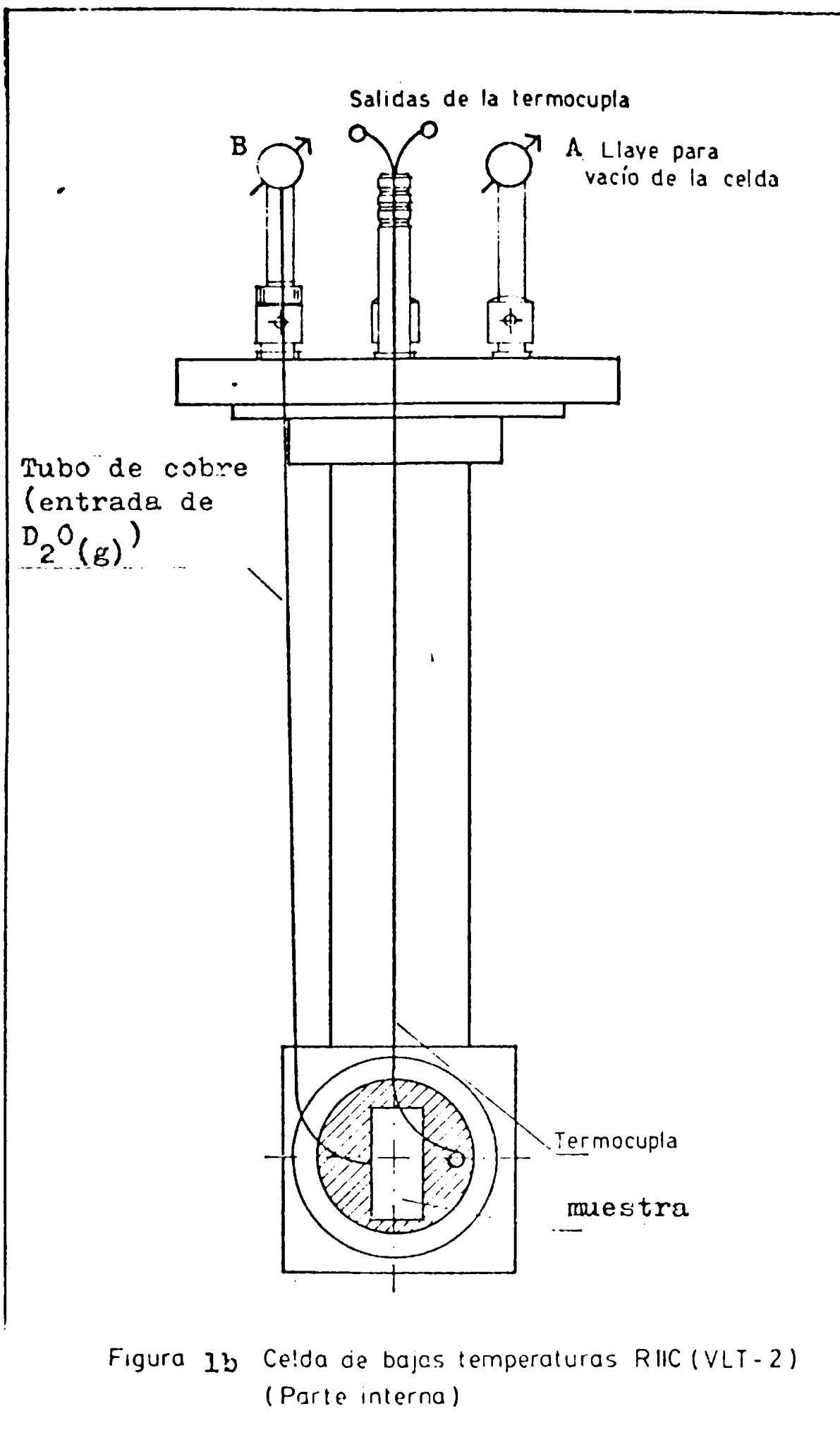


Figura 1b Celda de bajas temperaturas RIIC (VLT-2)
(Parte interna)

mecánica y difusora de aceite (Leybold) que permite llegar a una presión de 10^{-4} - 10^{-5} torr , medida mediante manómetros de Pirani y Penning. Todas las uniones de cierre de la celda fueron engrasadas con grasa de siliconas para alto vacío.

Las ventanas utilizadas en la celda eran de CsI para aprovechar al máximo el alcance del espectrofotómetro.

Durante los experimentos de deshidratación in-situ la presión era disminuida lentamente al mismo tiempo que se realizaban, como control, barridos repetitivos en las zonas características del agua, procediendo idénticamente cuando se producía a posteriori el calentamiento de la muestra.

La hidratación in situ, con agua pesada, se realizó haciendo entrar vapor de agua pesada por la llave B (Fig. 1b), en condiciones de vacío estático. Una vez comprobada la formación del hidrato deseado, por el tipo de bandas asociadas al agua, se procedía a la evacuación rápida del exceso de agua, seguida de enfriamiento también rápido de la muestra para evitar su deshidratación. Cabe hacer notar que las ventanas externas de la celda estaban calefaccionadas para evitar la condensación de humedad atmosférica sobre las mismas.

1.1.4 Espectros de monocristales.

Preparación de las muestras.

Los espectros de monocristales fueron realizados con láminas delgadas adheridas con parafina sobre ventanas

de CsI.

En el caso más favorable, cuando el cristal tenía hábito laminar y ofrecía directamente caras con orientación cristalográfica adecuada, se desbastaba inicialmente al cristal con lijas sucesivamente más finas de modo de reducirlo al espesor adecuado y luego se pulían las caras a espejo utilizando alcohol etílico y un paño de lustre muy fino extendido sobre un disco de vidrio (similar al utilizado en el pulido de las ventanas de infrarrojo, descrito anteriormente), realizando movimientos en ocho sobre el paño y girando periódicamente el cristal un cuarto de vuelta al rededor de si mismo.

Para cristales de hábito irregular, no laminar, fue necesario realizar cortes de los mismos utilizando una "sierra química", consistente de una excéntrica que da movimiento de vaivén a un hilo fino de nylon que se tensa con un contrapeso. El cristal se toma con una mordaza que lo pone en contacto con el hilo, el que es mojado continuamente mediante un solvente adecuado (agua en el presente estudio). La combinación de los efectos de corte y disolución producidos por el vaivén del hilo termina por seccionar al cristal, produciendo un corte más o menos regular. Desplazando al cristal se repite la operación de modo de obtener una lámina de espesor adecuado cuya orientación respecto de los ejes cristalográficos se puede controlar en cualquier caso por difracción de rayos X o, limitadamente, mediante un microscopio de polarización, cuando la

simetría del cristal es monoclínica o mayor. Cuando el cristal pertenece al sistema ortorrómbico los tres ejes dieléctricos coinciden necesariamente con los ejes cristalográficos mientras que en los sistemas tetragonal, hexagonal y romboédrico uno de ellos coincide con el eje de mayor simetría, mientras que los otros dos pueden ser cualquier par de ejes perpendiculares entre sí y al primero (ver el apéndice A y referencia 9 para mayores detalles).

El microscopio de polarización utilizado era de la firma E. Leitz, Wetzlar.

Otra forma de asegurar la orientación de las láminas cristalinas según los ejes dieléctricos (que fue usada con el $K_3[Co(CN)_5N_3] \cdot 2H_2O$) es el análisis del estado de polarización de una banda característica en el infrarrojo en dos direcciones perpendiculares, coincidentes con los ejes dieléctricos.

Es de recalcar la necesidad de orientar a las láminas cristalinas según los ejes dieléctricos ya que en otras direcciones, se produciría doble refracción de la luz y con ello, se falsearían los resultados de las medidas (ver apéndice A).

Para la obtención de los espectros polarizados, las láminas cristalinas fueron posicionadas con respecto a las rendijas de entrada del monocromador de modo que los ejes dieléctricos formaran ángulos de 45° con ella; además, el analizador de polarización fue orientado alternativamente en direcciones paralela y perpendicular a uno de esos

ejes. Esta disposición se adopta para compensar la polarización propia de las redes de difracción.

1.1.5 Espectros de reflectancia especular infrarroja.

Además de los espectros tradicionales de transmisión se intentó la obtención de espectros de reflectancia.

Para la obtención de los mismos se dispuso de un accesorio de ángulo variable de la firma Perkin Elmer.

Se trabajó a ángulos de incidencia lo más pequeños posibles (10-15 grados) para poder considerar a la misma como normal ya que el análisis de los espectros es menos difícil que trabajando a ángulos mayores (ver apéndice A).

Los cristales fueron pulidos como para los espectros de transmisión, utilizando un paño de pelo muy fino y alcohol. Estos cristales fueron adheridos con parafina a una superficie metálica negra, opaca.

El accesorio de reflectancia debe ser alineado previamente utilizando dos espejos, tras lo cual uno de ellos (el primero que encuentra el haz de radiación) es reemplazado por la placa metálica portando el cristal orientado según la dirección elegida respecto a los ejes cristalográficos o a las direcciones de extinción determinadas con el microscopio polarizante si se desconocía la orientación de aquéllos como sucedió con el compuesto $K_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$.

Como durante los primeros intentos de medición se observó que los cristales se deshidrataban por la acción de la radiación IR se dispuso el enfriamiento de las muestras

mediante un chorro de aire provisto por una bomba a diafragma. Además de espectros comunes se hicieron espectros con el analizador de polarización a hilos de oro que posee el espectrofotómetro.

1.2 Raman.

1.2.1 Espectrofotómetro utilizado.

Los espectros de dispersión Raman fueron realizados con un equipo Spex-Ramalog provisto de un microprocesador de espectros SCAMP y láser de argón ionizado Spectra Physics modelo 165, que se hizo trabajar a una potencia de 100 mW en la línea de 514,5 nm de longitud de onda.

El detector es a fotomultiplicadora enfriada por efecto Peltier (para reducir el ruido electrónico propio) y su salida es amplificada y medida como corriente continua (método D.C) o pulsada (método del contador de fotones).

El instrumento puede proveer los espectros con igual expansión que la usada como estándar en IR y también en otros modos expandidos en abscisas.

El barrido se hace de menor a mayor en números de ondas (a la inversa de lo que ocurre con los equipos de IR), o sea alejándose de la línea de dispersión Rayleigh, y a 15 velocidades distintas adecuadas a los tiempos de integración que permite el instrumento. Este posee, en ordenadas, expansiones x100, x1 K, x10 K, x100 K y x1 M (números de cuentas), cada una de las cuales puede ser a su vez modificada x1, x2 y x5.

Entre los accesorios con que cuenta el aparato cabe mencionar el analizador de polarización de la luz dispersada, de uso opcional y el despolarizador, de uso obligatorio, que se encarga precisamente de despolarizar a la luz

que ingresa al monocromador y evitar así efectos discriminatorios por parte de las redes.

El instrumento fue calibrado usando la banda de 459 cm^{-1} del tetracloruro de carbono. La exactitud de las medidas es de $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$.

1.2.2 Técnicas de preparación de muestras.

Las muestras sólidas policristalinas fueron molidas en un mortero de ágata e introducidas, compactándolas, en un capilar de vidrio de aproximadamente 1 mm de diámetro interno.

Al igual que en la preparación de muestras sólidas policristalinas para la técnica de infrarrojo, se procedió en forma rápida y se realizaron espectros de IR de control.

En los casos en que la muestra era deteriorada por la luz de excitación se prepararon pastillas de 13 mm de diámetro, como para infrarrojo, con 250 mg de KBr como soporte y aproximadamente 50 mg de muestra. Estas pastillas fueron montadas en un soporte rotatorio que al girar renueva continuamente la superficie de la muestra expuesta a la luz de excitación, evitando o retardando su destrucción.

1.3 Termoanálisis.

1.3.1 Equipo utilizado.

Los termogramas fueron obtenidos con una termobalanza combinada con analizador térmico diferencial Rigaku-

Denki YLDG/CN 8002 L2 Thermoflex, bajo flujo de nitrógeno, usando Al_2O_3 como referencia para ATD.

El equipo permite operar en los siguientes intervalos de diferencias de peso 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200 y 500 mg.

Las temperaturas de la muestra y referencia son comparadas entre sí por una termocupla diferencial de Chromel-Alumel instalada en contacto con los portamuestras, la que además mide la temperatura de la referencia. Las dos salidas, después de pasar por amplificadores adecuados, operan sobre dos de las plumas del registrador. La tercera pluma responde a la microbalanza eléctrica cuyo brazo es el portamuestras. Un programador permite variar linealmente la temperatura del horno que calienta los portamuestras.

En este trabajo, dadas las características de las sustancias estudiadas, no se excedió la temperatura de 400 °C.

El aparato fue calibrado usando $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ como patrón, siguiendo las instrucciones del manual del equipo, en el rango de 10 mg de diferencia de peso.

La temperatura de los procesos que ocurren durante la termólisis fueron medidas en la curva de TD, utilizando el máximo en el caso de los procesos endotérmicos y el comienzo del pico en los exotérmicos (10).

1.3.2 Preparación de muestras.

La muestra molida en mortero de ágata era coloca-

da dentro de una cápsula de aluminio de sección circular de 5 mm de diámetro y 2 mm de alto y compactada manualmente con una varilla de acero adecuada.

El peso de muestra osciló entre 30 y 50 mg. Como en los casos de IR y Raman, la preparación de la muestra se realizó lo más rápidamente posible para evitar cambios en el grado de hidratación.

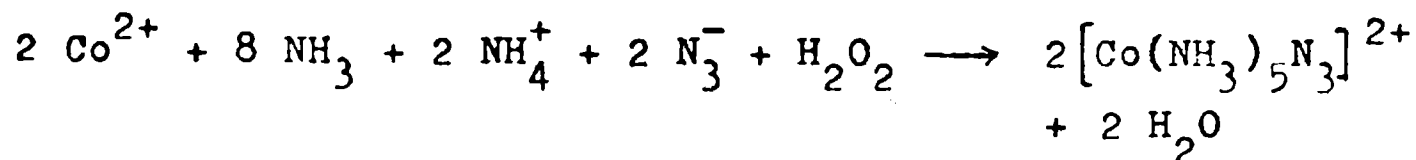
SEGUNDA PARTE

Segunda Parte.

El estudio del azidopentacianocobaltato(III) de potasio dihidrato, $K_3 [Co(CN)_5 N_3] \cdot 2H_2O$.

2.1 Preparación de la sustancia, propiedades físicas y químicas.

La preparación de este compuesto requiere la obtención previa del complejo aminado $[Co(NH_3)_5 N_3]^{2+}$ el cual fue preparado, en forma de cloruro, por el método de Linhard y Flygare (11) mediante la oxidación de una solución amoniacal de cloruro de cobalto(II) en presencia de azida de sodio y cloruro de amonio con agua oxigenada, según la siguiente ecuación:



Esta reacción es típica de la estabilización de estados de oxidación altos por ligandos adecuados.

Para completar la reacción se calentó la solución durante una hora y luego de enfriada se la dejó durante la noche en heladera. El precipitado obtenido fue filtrado y lavado con alcohol. El rendimiento fue del 90 % y el espectro infrarrojo, realizado en forma de disco con KBr, resultó ser igual al de muestras puras obtenidas anteriormente en el laboratorio.

Para la preparación del complejo cianurado se siguió la técnica de Barca y colaboradores (12) consistente en adicionar a una solución acuosa al 17 % de la sal anterior una pizca de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y exceso de una solución acuosa al 32 % de KCN. Al término de la reacción y por agregado de etanol y enfriamiento a 0 °C de la solución resultante, precipitó el $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_5\text{N}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de color amarillo. El polvo obtenido fue recristalizado de agua. El rendimiento de esta segunda etapa de la preparación resultó ser del 97 %.

La caracterización del complejo se llevó a cabo mediante el espectro de IR (13).

Para la obtención de monocristales se ensayó primero el método de disolución lenta de alcohol etílico en una solución acuosa saturada del azidocomplejo por difusión desde fase gaseosa alimentada por el solvente alojado contiguo al de la solución y ambos albergados en un recinto cerrado. Un ensayo de solubilidad de la sal en agua dio como resultado aproximadamente 50 mg en 100 ml a la temperatura ambiente (22 °C).

También se ensayó simultáneamente el goteo lento de alcohol etílico sobre la solución saturada.

Paralelamente, se dejó evaporar espontáneamente al aire en un cristizador otra porción de la solución saturada.

De los métodos mencionados ninguno dio el resultado buscado pues o se obtuvieron aceites imposibles de transformar en sólido como en los dos primeros casos o se obtu-

vieron polvos.

Por fin se pudieron obtener monocristales en forma de pequeñas láminas transparentes por concentración lenta de la solución saturada del complejo en agua, conservada en heladera a aproximadamente 5 °C.

Durante el manejo de soluciones del complejo se pudo notar su inestabilidad ya que en algunos de los intentos de cristalización el producto obtenido fue KN_3 proveniente de la descomposición. Este producto fue caracterizado mediante su espectro de IR. Las fotos de difracción de rayos X tomadas por el método de oscilación en el Laboratorio de Cristalografía de Rayos X de esta Facultad de tal producto dieron como valor para uno de los parámetros de red, $7,023 \overset{\circ}{\text{Å}}$, el que coincide con el del parámetro c del KN_3 .

Se controló también la estabilidad del sólido hidratado, en distintas condiciones. A la atmósfera, el compuesto resultó ser estable y en desecador con P_4O_{10} sufrió una pérdida de peso del 10,3 %, que corresponde a la pérdida de las dos moléculas de agua (teórico 9,4 %). También se realizó la termólisis del sólido, observándose dos etapas como se puede ver en la figura 2.1. La primera, endotérmica, ocurre a aproximadamente 100 °C y corresponde a la pérdida del agua de hidratación (9,7 %) y la segunda, fuertemente exotérmica, se produce a aproximadamente 225 °C y corresponde a una pérdida de peso del 8,2 %.

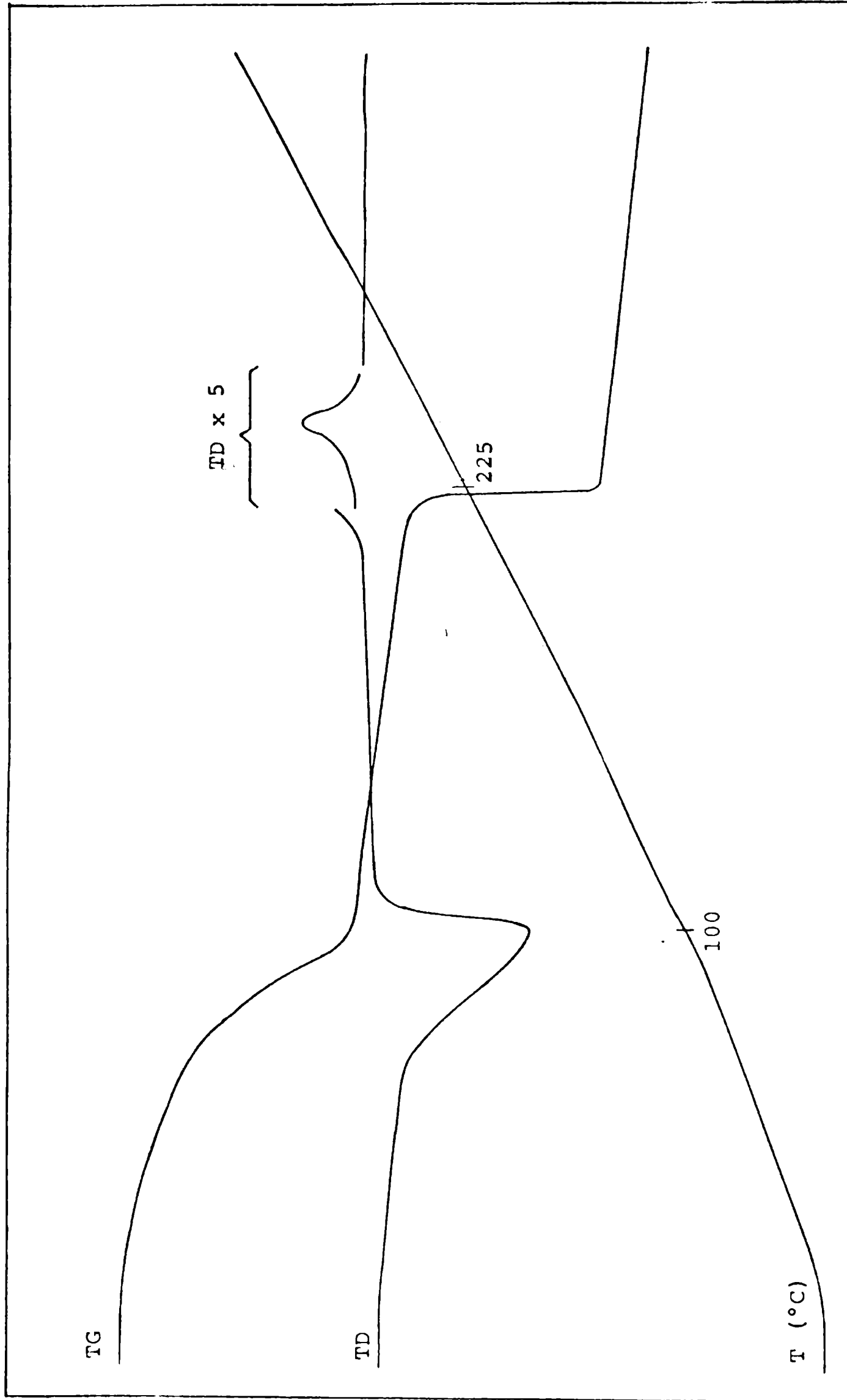


Fig. 2.1: Termograma correspondiente al azidopentacianocobaltato(III) de potasio dihidrato.

2.2 Estructura cristalina y molecular.

2.2.1 Descripción de la estructura cristalina.

Los datos de difracción de rayos X del azidocomplejo fueron colectados, empleando un difractómetro automático con radiación K_{α} de Cu ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), del Instituto de Física y Química de San Carlos, Universidad de San Pablo, Brasil. La estructura cristalina y molecular del compuesto fue resuelta y refinada en el Laboratorio de Cristalografía de Rayos X, del Departamento de Física de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata y la interpretación de los resultados fue realizada con nuestra colaboración.

Dada la apreciable perturbación de los datos de difracción originada en la fluorescencia del cobalto a la radiación K_{α} de Cu, se procedió en San Carlos a la remeida de las reflexiones de Bragg pero ahora empleando la radiación K_{α} de Mo ($\lambda = 0,71 \text{ \AA}$). El refinamiento final de la estructura se realizó en el citado Instituto partiendo del modelo molecular obtenido en el primer caso pero utilizando los datos del segundo (14,15).

El compuesto pertenece al sistema triclínico, grupo espacial $P\bar{1}-C_1^1$ (N° 2) (16) con $Z = 2$, $a = 8,514(2)$, $b = 8,943(1)$, $c = 9,397(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 81,47(2)$, $\beta = 76,32(2)$ y $\gamma = 75,95(1)^\circ$.

Se utilizaron métodos de Patterson en virtud de la presencia de los átomos pesados de cobalto y potasio.

Por sucesivos mapas de diferencias se localizaron todos los átomos excepto los de hidrógeno. En un último mapa se pudo observar, empero, la existencia de un pico de $1 \text{ e}/\text{Å}^3$ el cual correspondió a un átomo de hidrógeno de una de las moléculas de agua.

La estructura fue refinada por medio de cuadrados mínimos utilizando matriz normal completa con factores de temperatura anisotrópicos.

Los factores de acuerdo, definidos como:

$$R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \quad \text{y}$$

$$R_w = \frac{\sum w^{1/2} ||F_o| - |F_c||}{\sum w^{1/2} |F_o|}$$

resultaron ser 0,035 y 0,036 respectivamente, habiéndose utilizado como factor de peso la siguiente expresión:

$$w = \frac{1}{\sigma^2(F_o) + C |F|^2}$$

La estructura presenta un plano local de simetría perpendicular a \underline{a} (fig. 2.2).

En la figura 2.3 se puede apreciar el empaquetamiento de los iones $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{N}_3]^{3-}$ y K^+ y de los átomos de oxígeno de las moléculas de agua.

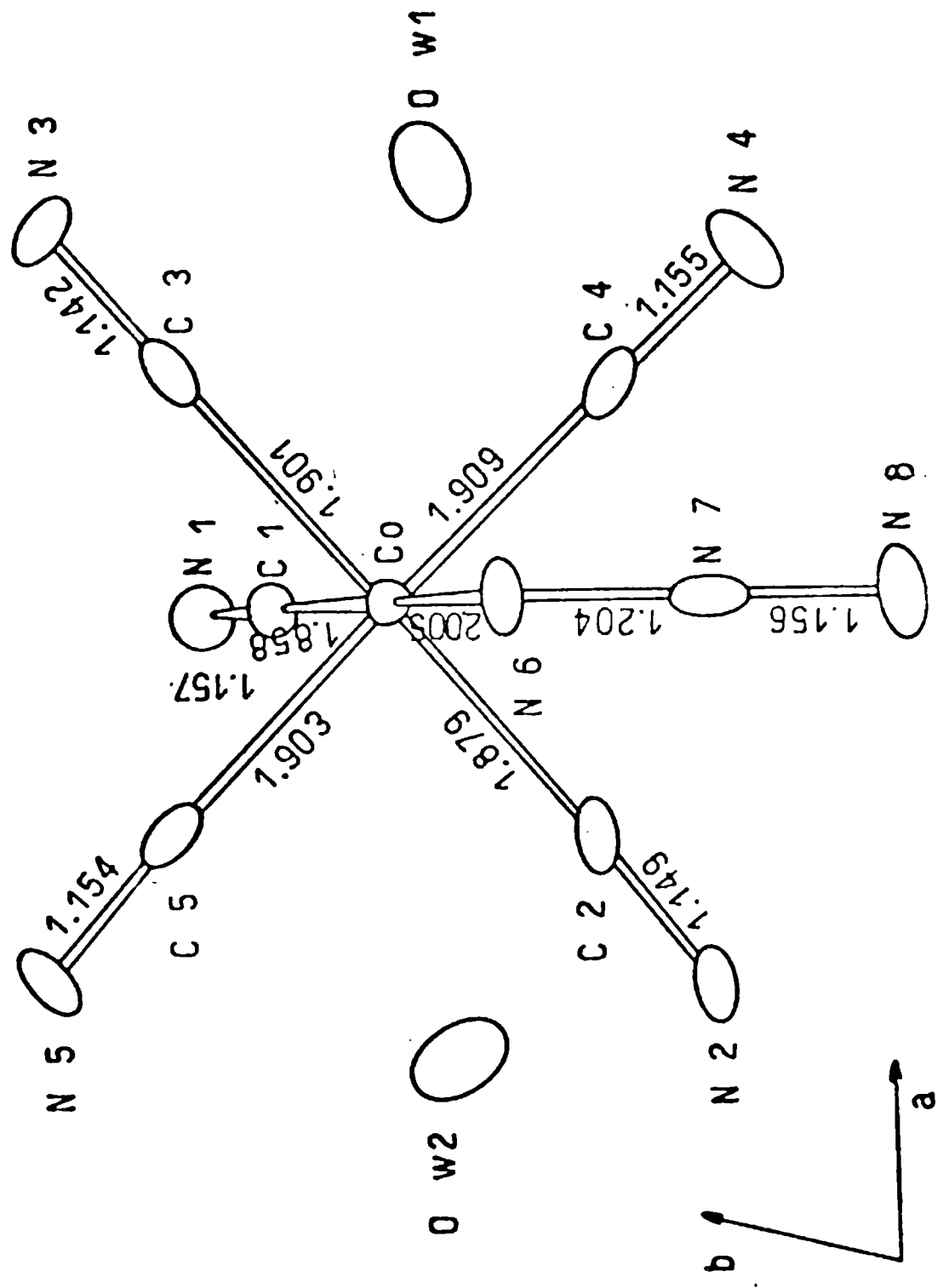
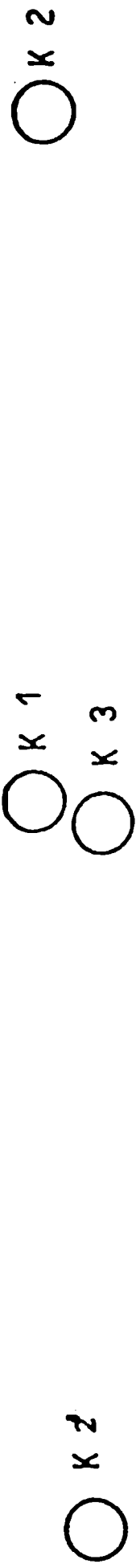


Fig. 2.2: Proyección del anión $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{N}_3]^{3-}$ en la dirección de \underline{c}^* . El ion $\text{K}2'$ está relacionado con $\text{K}2$ a través de una translación en la dirección \underline{a} .

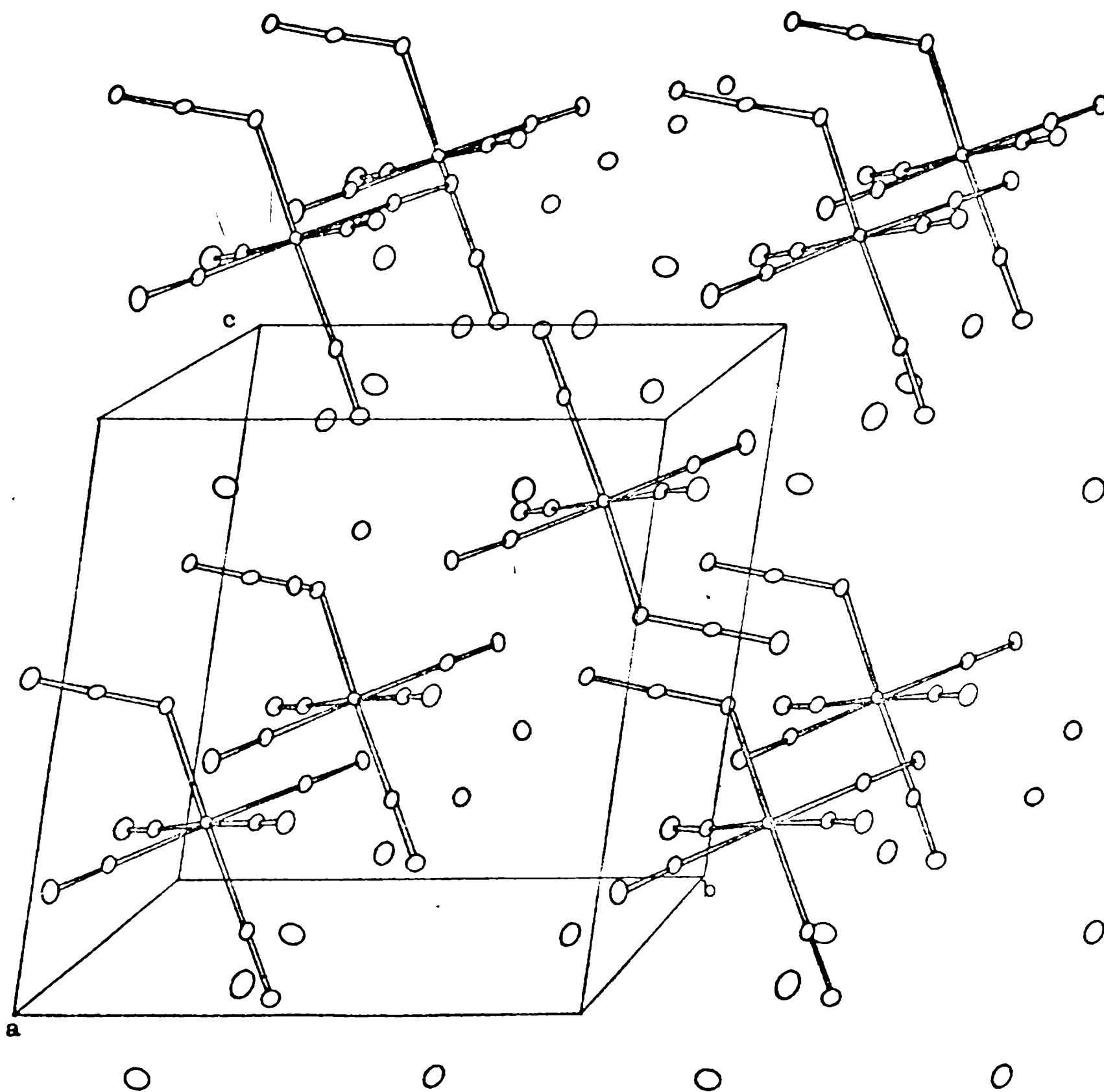


Fig. 2.3: Vista de la estructura cristalina del $K_3[Co(CN)_5N_3] \cdot 2H_2O$, en la dirección de a^* . Los iones potasio se pueden identificar por el menor tamaño de los elipsoides vibracionales térmicos comparados con los átomos de oxígeno de las moléculas de agua.

Puede observarse el arreglo particular de los aniones que produce en la dirección de \underline{a} una cadena de grupos azido de periodicidad aproximadamente igual a $\underline{a}/2$. Esta disposición particular produce efectos notables en los espectros de infrarrojo y Raman del compuesto que serán discutidos en la sección 2.5.

En la tabla 2.1 se presentan las coordenadas de los átomos e iones en la red.

2.2.2 Simetría de los integrantes de la red.

En la figura 2.2 se puede apreciar la proyección del ion complejo a lo largo del vector recíproco \underline{c}^* , con las distancias de enlace correspondientes y en la tabla 2.2 se encuentran los respectivos ángulos de enlace. Puede verse a partir de las mismas que el entorno del átomo de Co es aproximadamente octaédrico. Las distancias CoC (valor medio = $1,89(2) \text{ \AA}$) y las CN (valor medio = $1,151(6) \text{ \AA}$) están de acuerdo con valores reportados para el $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6](17)$.

El grupo azido es lineal y asimétrico y las longitudes de enlace NN son $1,204(7)$ para el más cercano al metal y $1,156(7) \text{ \AA}$ para el más alejado. El valor observado para el ángulo CoNN ($116,3(3)^\circ$) se encuentra entre los valores esperados para los dos modelos extremos del enlace metal-ligando con el nitrógeno hibridizado sp^3 ($109,5^\circ$) o sp^2 (120°), respectivamente, por lo que se puede concluir que deben darse contribuciones de las siguientes estructuras mesoméricas (18):

Tabla 2.1: coordenadas posicionales y parámetros térmicos isotrópicos para el $K_3 [Co(CN)_5 N_3] \cdot 2H_2O$, con desviaciones estándar en paréntesis.

	x	y	z	$B_{iso} (\text{Å}^2)$
Co	0,2507(1)	0,2414(1)	0,2720(1)	1,48(4)
K1	0,1104(2)	0,7155(2)	0,3487(1)	2,44(7)
K2	0,6191(2)	0,6981(2)	0,3491(1)	2,37(7)
K3	0,2324(2)	0,7188(2)	-0,1585(2)	3,27(8)
C1	0,2709(7)	0,3376(6)	0,0812(7)	1,7(3)
C2	0,1321(7)	0,1082(6)	0,2284(6)	1,8(3)
C3	0,3678(7)	0,3795(6)	0,3146(6)	1,7(3)
C4	0,4549(8)	0,0970(7)	0,2161(6)	2,2(3)
C5	0,0435(8)	0,3818(7)	0,3223(6)	2,0(3)
N1	0,2836(7)	0,3970(6)	-0,0377(6)	3,0(3)
N2	0,0549(7)	0,0311(6)	0,2019(6)	3,2(3)
N3	0,4411(6)	0,4611(6)	0,3380(6)	2,4(3)
N4	0,5783(7)	0,0080(7)	0,1875(6)	3,5(3)
N5	-0,0855(7)	0,4626(6)	0,3508(6)	2,8(3)
N6	0,2250(6)	0,1448(6)	0,4805(5)	2,3(3)
N7	0,2572(6)	0,0054(6)	0,4972(5)	2,0(3)
N8	0,2872(7)	-0,1284(6)	0,5148(6)	3,4(3)
OW1	0,6490(6)	0,2455(6)	-0,1061(6)	4,5(3)
OW2	0,0362(7)	0,2360(7)	-0,1110(6)	4,9(3)

Código de simetría

(i) x, y, z.

(ii) 1-x, 1-y, 1-z.

(iii) x, y, 1+z.

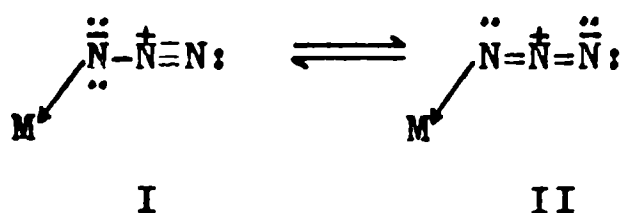
(iv) 1-x, -y, 1-z.

(v) 1+x, y, 1+z.

(vi) 2-x, -y, 1-z.

Tabla 2.2: Angulos de enlace en el anión $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{N}_3]^{3-}$
(en grados), con desviaciones estándar entre paréntesis.

C1-Co-C2	90,8(2)	C3-Co-N6	90,4(2)
C1-Co-C3	88,5(2)	C4-Co-C5	177,6(2)
C1-Co-C4	90,7(2)	C4-Co-N6	91,0(2)
C1-Co-C5	88,3(2)	C5-Co-N6	90,1(2)
C1-Co-N6	178,0(2)	Co-C1-N1	179,8(5)
C2-Co-C3	178,9(2)	Co-C2-N2	177,6(5)
C2-Co-C4	91,0(2)	Co-C3-N3	178,5(5)
C2-Co-C5	86,9(2)	Co-C4-N4	177,6(5)
C2-Co-N6	90,3(2)	Co-C5-N5	177,0(5)
C3-Co-C4	89,9(2)	Co-N6-N7	116,3(3)
C3-Co-C5	92,2(2)	N6-N7-N8	179,3(6)



Según Gutterman y Gray (13) no hay enlace π entre el ligando azida y el átomo de Co.

En la tabla 2.3 se dan las longitudes de enlace y ángulos de enlaces relevantes en algunos azidocomplejos.

La comparación de las distancias CoN y ángulos CoNNN muestra que cuanto mayor es la longitud de ese enlace tanto menor es el ángulo CoNNN. Esto se puede interpretar asumiendo que una disminución de la fuerza del enlace CoN hace que el par electrónico que el ligando azida cede al cobalto tienda a comportarse como libre. La repulsión entre ese par electrónico y el par libre existente sobre el mismo átomo de nitrógeno unido al cobalto aumenta en consecuencia y con ello debe disminuir el ángulo CoNNN.

En cuanto a la posición que adopta el ligando azida en el complejo estudiado, se puede ver en la figura 2.2 que, dentro del error experimental, se encuentra en un plano que bisecta al ángulo CCoC ecuatorial y constituye el plano local de simetría que le confiere al compuesto un comportamiento pseudomonoclinico en cuanto a las propiedades ópticas, ya que un eje dieléctrico coincide con

el eje a de la celda y los otros dos ejes se encuentran en un plano perpendicular a dicho eje (ver sección 2.4.4.1).

Si bien la simetría real del complejo es C_1 , la

Tabla 2.3: Comparación de parámetros de enlace en azidocomplejos, con desviaciones estándar entre paréntesis.

	Co-N6 (Å)	N6-N7 (Å)	N7-N8 (Å)	d(N-N) ^a (Å)	Co-N6-N7 (°)
[Co(NH ₃) ₃ N ₃] ²⁺	1,943(5)	1,208(7)	1,145(7)	0,063	125,2(2)
[Co(tetraen)N ₃] ²⁺	1,957(6)	1,209(7)	1,152(7)	0,057	119,0(5)
[Co(CN) ₅ N ₃] ³⁻	2,005(5)	1,204(7)	1,156(7)	0,048	116,3(3)

a: d(N-N) es la diferencia entre las distancias de los enlaces N-N de la segunda y tercer columnas.

desviación de la simetría ideal C_s del anión aislado no es grande por lo que será la simetría efectiva del anión que se considerará en la discusión de los espectros vibracionales del complejo.

En cuanto a las moléculas de agua, éstas se encuentran en sitios de simetría C_1 y aunque están relacionadas por el pseudoplaneo de simetría difieren entre sí, como se discutirá en el análisis del comportamiento vibracional de las mismas.

Como la posición de los átomos de hidrógeno no pudo ser determinada (a excepción de uno de ellos), se puede adquirir una idea del entorno de las moléculas de agua recurriendo a criterios de minimización de la energía del cristal. Así es de esperar que los átomos de hidrógeno se encuentren dirigidos hacia átomos o iones aceptores formando puentes de hidrógeno y los pares libres de electrones de las moléculas hacia átomos o iones que puedan aceptar esa densidad de carga negativa.

De esta manera y previendo por lo tanto distribuciones aproximadamente tetraédricas alrededor de los átomos de oxígeno, se pueden construir los entornos que aparecen en la figura 2.4. Puede verse que ambas moléculas de agua están coordinadas a los mismos iones potasio ($K1^{(ii)}$ y $K3^{(ii)}$) con distancias de 2,72 ($K1^{(ii)}O1$), 2,98 ($K3^{(ii)}O1$), 2,73 ($K1^{(ii)}O2$) y 2,97 Å ($K3^{(ii)}O2$). Para los posibles aceptores de hidrógeno tenemos para $O1^{(iii)}$, $N1^{(iii)}$ a 3,03 y $N4^{(iv)}$ a 3,59 Å y para $O2^{(v)}$, $N1^{(v)}$ a 3,07 y $N4^{(vi)}$ a 3,5 Å

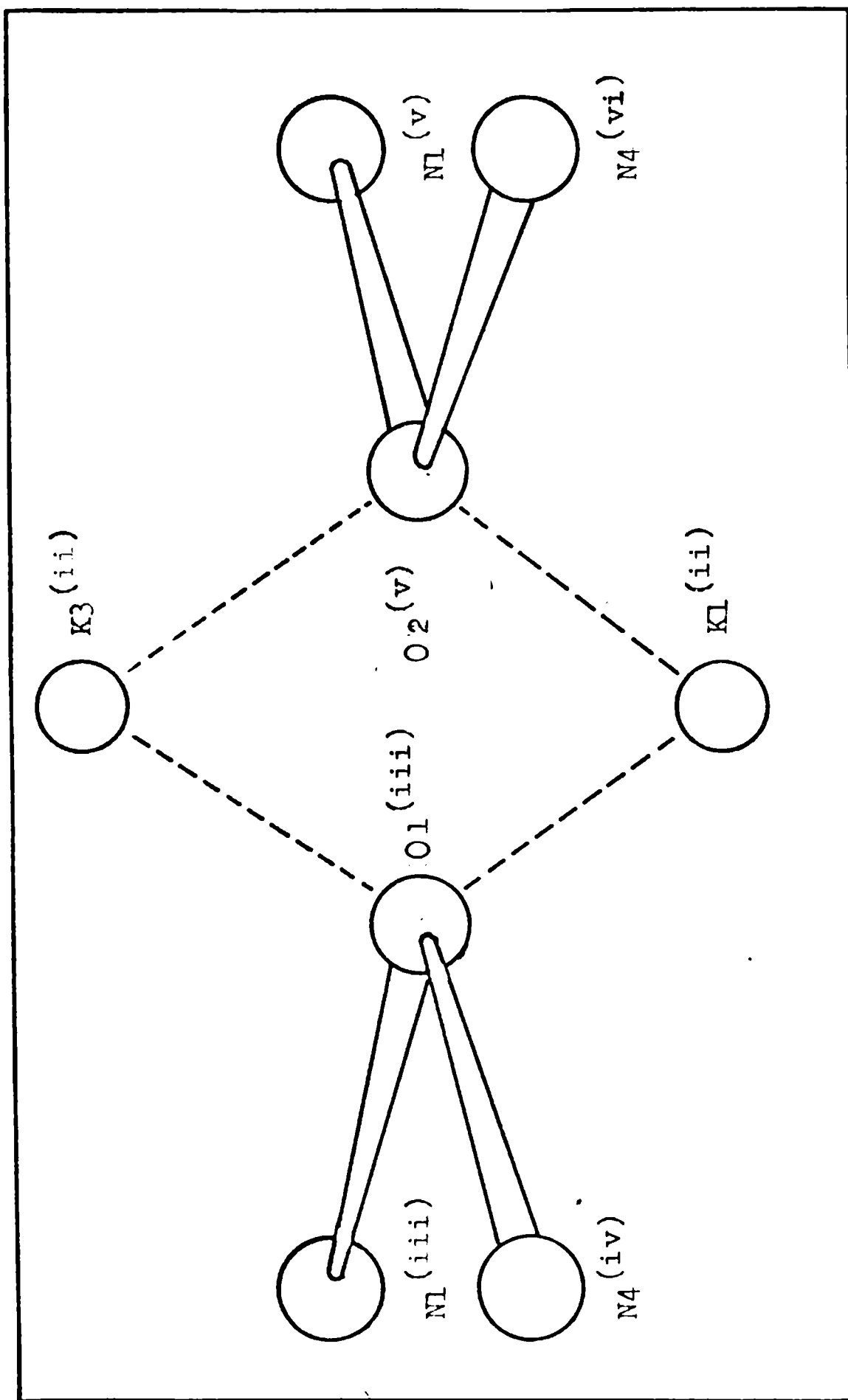


Fig. 2.4: Entornos de las moléculas de agua en $K_3[Co(CN)_5N_3] \cdot 2H_2O$. (El código de simetría se da en la tabla 2.1).

(los supraíndices indican la operación de simetría aplicada a las coordenadas de la tabla 2.1 para obtener las nuevas coordenadas de estos átomos e iones. El código de simetría se da en la tabla 2.1). Los ángulos de coordinación se encuentran agrupados en la tabla 2.4.

Respecto del átomo de hidrógeno localizado, éste pertenece a O1 y la distancia O1-H es 1,03 Å, la distancia H-N1⁽ⁱⁱⁱ⁾, 2,02 Å y el ángulo O1-H-N1, 166,2°.

Friedman y Lewis (19) proponen un parámetro para medir la orientación relativa de una molécula de agua H'OH'', cerca de un ion metálico M, definido como:

$$\theta = 360^\circ - \angle MOH' - \angle MOH'' - \angle H'OH''$$

donde $\theta = 0^\circ$ para una molécula de agua de geometría trigonal y $\theta = 31,5^\circ$ para una tetraédrica ideal. Estos autores destacan que, si bien el ángulo $\theta = 0^\circ$ indica que los átomos M, O, H' y H'' se hallan en un mismo plano, esto no significa necesariamente que el dipolo de la molécula de agua esté dirigido hacia el metal M pero de cualquier manera, en los casos que han analizado con el valor del parámetro igual a cero, el agua es trigonal en el sentido de que el dipolo apunta al metal.

En los casos que trataremos en este trabajo, donde no se han localizado los átomos de hidrógeno, se puede utilizar el ángulo aceptor-oxígeno-aceptor en lugar del ángulo H'OH'' y los ángulos MOH' y MOH'' pueden reemplazarse

Tabla 2.4: Angulos de los entornos de coordinación de las moléculas de agua en el azidopentacianocobaltato (III) de potasio dihidrato.

W1	
K1 (ii) _{-O1} (iii) _{-N1} (iii)	131,67°
K1 (ii) _{-O1} (iii) _{-N4} (iv)	106,95°
N1 (iii) _{-O1} (iii) _{-N4} (iv)	71,59°
K3 (ii) _{-O1} (iii) _{-N1} (v)	103,59°
K3 (ii) _{-O1} (iii) _{-N4} (iv)	133,82°
K1 (ii) _{-O1} (iii) _{-K3} (ii)	109,05°
W2	
K1 (ii) _{-O2} (v) _{-N1} (v)	130,74°
K1 (ii) _{-O2} (v) _{-N4} (v)	109,62°
N1 (v) _{-O2} (v) _{-N4} (vi)	72,20°
K3 (ii) _{-O2} (v) _{-N1} (v)	100,61°
K3 (ii) _{-O2} (v) _{-N4} (vi)	134,09°
K1 (ii) _{-O2} (v) _{-K3} (ii)	108,52°

Nota: El código de simetría se da en la tabla 2.1

por los correspondientes metal-oxígeno-aceptor. Esta aproximación de ángulos da un intervalo de valores del parámetro θ para cada coordinación y los autores proponen que valores menores que 15° corresponden a coordinación trigonal y valores mayores a tetraédrica.

Para el presente caso, tenemos los siguientes valores (ver tabla 2.4);

para O1:

$$\theta (K1) = 49,8^\circ,$$

$$\theta (K3) = 51,0^\circ,$$

y para O2:

$$\theta (K1) = 47,4^\circ,$$

$$\theta (K3) = 53,1^\circ.$$

Si los ángulos $H'OH''$ fueran mayores que los ángulos aceptor-oxígeno-aceptor en por lo menos 30° , los valores de θ se acercaría a 20° , lo cual indicaría que la geometría del entorno de las moléculas de agua sería esencialmente tetraédrica. Además, la similitud de los valores indican que la geometría de coordinación debe ser aproximadamente la misma para ambas moléculas.

Estos parámetros serán de gran utilidad en la discusión de los espectros vibracionales de las moléculas de agua que se desarrollará en la sección 2.4.5.

2.3 Espectros de infrarrojo y Raman.

2.3.1 Infrarrojo de la sustancia normal (sin deuterar) en polvo.

En la figura 2.5 se puede observar el espectro de infrarrojo del compuesto en polvo empastado en Nujol, corrido a temperatura ambiente. Los métodos experimentales se encuentran en la sección 1.1.

Tanto en esta sección como en las siguientes, para indicar intensidades de las bandas de absorción infrarroja o dispersión Raman, se utilizarán las siguientes abreviaturas que irán entre paréntesis después del número de ondas de cada banda: mmf = muy muy fuerte, mf = muy fuerte, f = fuerte, m = mediana, d = débil, md = muy débil y mmd = muy muy débil (h = hombro).

Las bandas observadas pueden ser agrupadas en las correspondientes al anión y las que involucran a las moléculas de agua. Las bandas correspondientes al anión pueden a su vez ser divididas entre las debidas al ligando azida coordinado al cobalto (CoNNN) y las correspondientes al esqueleto cianurado ($\text{Co}(\text{CN})_5$).

De esta manera, las bandas observadas a 2060 (mmf), 1296 (f), 670 (md), 600 (d) y 375 (m) cm^{-1} a temperatura ambiente y a 2063 (mmf), 1300 (f), 678 (md), 602 (m) y 378 (m) cm^{-1} , a baja temperatura, son debidas al ligando azida coordinado al cobalto (20,21).

Los números de ondas de las bandas observadas en infrarrojo y Raman para el anión azidopentacianocobaltato (III) se encuentran en la tabla 2.5, junto con las correlaciones que se discuten más adelante (sección 2.4.4).

Al esqueleto $\text{Co}(\text{CN})_5$ se le pueden atribuir las ban

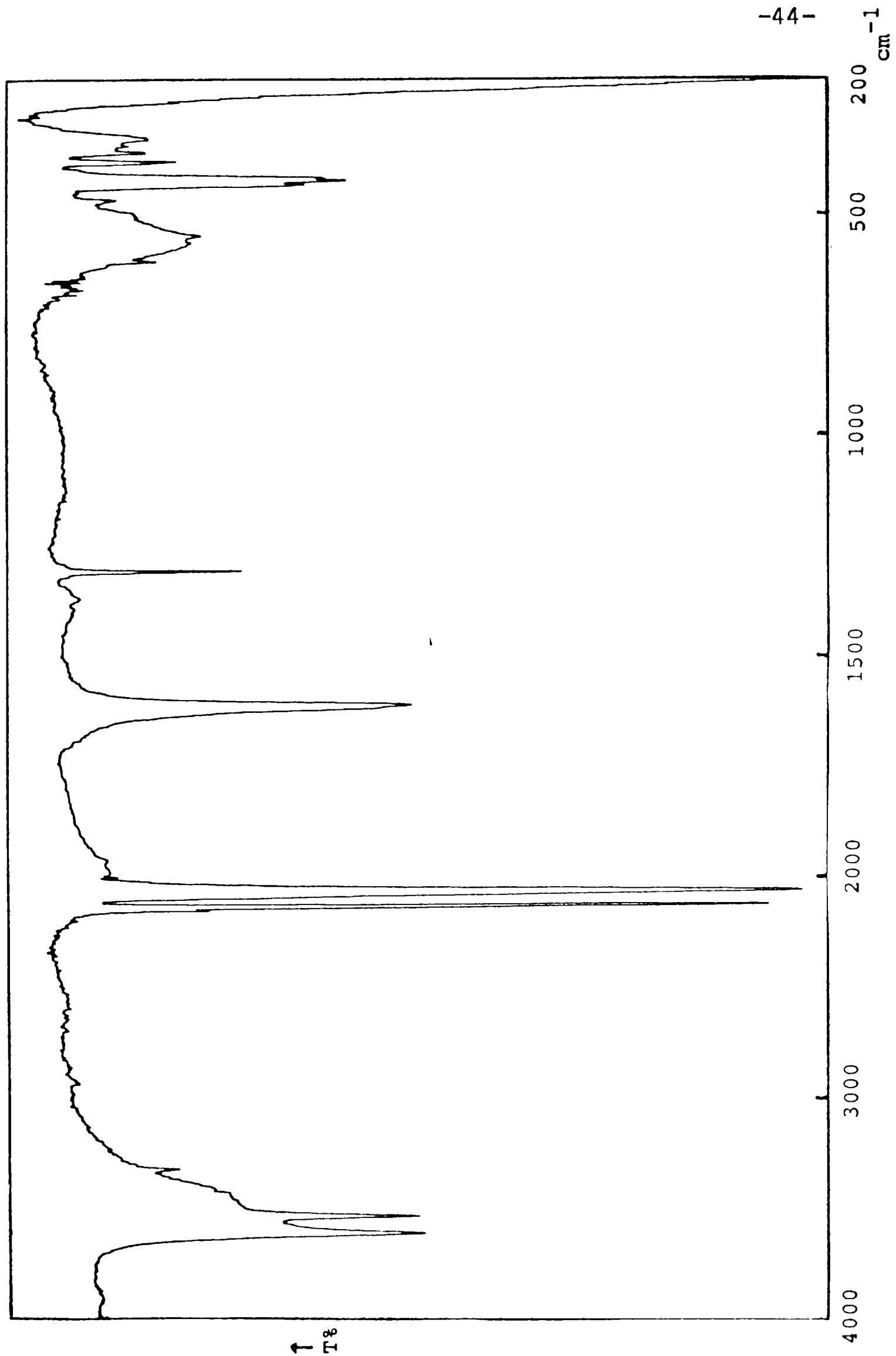
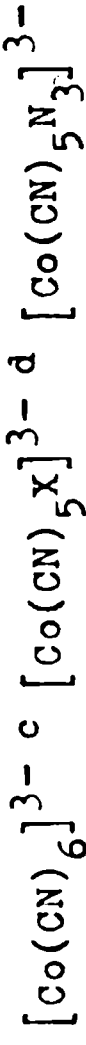


Fig. 2.5: Espectro de IR a temperatura ambiente del $K_3[Co(CN)_5N_3] \cdot 2H_2O$, en disco de KBr.

Tabla 2. 5: Correlaciones espectrales y asignaciones para el ion $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{N}_3]^{3-}$ en



$\nu(\text{CN})$	Raman		IR	
	t.a	t.a	b.t	b.t
$A_{1g}(\text{R})$ 2150	2144(mf)	2147(d)	2148(m)	2147 2150(d)
$E_g(\text{R})$ 2137	2135(m)	2138(h)	2138(f)	
$F_{1u}(\text{IR,R})$ 2129	2125(d)	2125(mmff)	2124(mmff)	2129(mmff)
	2125?e	2125?	2124?	2129?



$\nu(\text{CN})$ (especies isotópicas)

	$^{12}\text{C}^{15}\text{N} + ^{13}\text{C}^{14}\text{N}$
	2109
	2104(h)
	2103
	2095
	2089(h)
	2088
	2081

$\delta(\text{CoCN})^g$

$F_{1u}(\text{IR})$ 564	$E(\text{IR,R})$	A'	555(md)	555 553(md)
		A''	555(md)	555
	$A_1(\text{IR,R})$	A''	549(d)	548(mmd) 549(mmd) 550 545(h)

Tabla 2.5 (continuación)

$\Gamma_{1g}(i)$	358	E(IR, R)		354(f)	357(m)	359(f)	365	362(d)
		A ₂ (i)						
		A'						
		A''						
$\Gamma_{2g}(R)$	482	B ₂ (R)		500(h)			485	
		E(IR, R)				487(md)		
		A'				474(d)	470	472(md)
		A''						
		A'				467(d)	465	458(mmd)
$\Gamma_{2u}(i)$	402	B ₁ (R)		379(d)		383(h)	378	376(md)
$\nu(COC)$		A''						
$\Gamma_{1u}(IR)$	416	A ₁ (ax)		429(m)	428(mf)	432(mf)	430	433(f)
		E(ax)						
		E(eq)				423(mf)	425	422(mf)
		A''(eq)						
		A'(eq)		422(d)	420(mf)	417(mf)	418	415(h)
$A_{1g}(R)$	408	A ₁ (eq)		410(f)	414(f)	414(f)	412	413(f)
$E_g(R)$	391	B ₁ (eq)		398(m)	395(mmd)	397(mmd)	395	395(h)
$\delta(CCOc)^g$		A''(eq)						
		A'						
		A''						
N_3^-		[Co(CN) ₅ N ₃] ³⁻		142(mmd)				

$\delta(CCOc)^g$

N_3^-

[Co(CN)₅N₃]³⁻

Tabla 2.5 (continuación)

$\nu(\text{NNN})^h$					
$\Sigma_u^- (\text{IR})$	2041	A' (asim)	2035 (mmd)	2060 (mmf)	2060 { 2071 (mmf) 2050 (mmf)
		$^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{14}\text{N}$			2003
$\Sigma_g^+ (\text{R})$	1344	A' (sim)	1297 (mmd)	1296 (f)	1300 (f)
		$^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{15}\text{N}$			1302 1318 (mf)
					1278
$\delta(\text{NNN})^h$					
$\Pi_u (\text{IR})$	645	A'	675 (mmd)	670 (md)	678 (md)
		A''		600 (d)	602 (m)
$\nu(\text{CON})$			378 (md)	375 (m)	378 (m)
					370 376 (md)
$\delta(\text{CONN})$		A'			195 (m)

a: Datos en cm^{-1} . Espectros de polvos a menos que se indique otra cosa. IR: Banda activa en infrarrojo; R: Banda activa en Raman; i: Banda inactiva; mmd: muy muy débil; md: muy débil; d: débil; m: media; f: fuerte; mf: muy fuerte; mmf: muy muy fuerte; t.a.: temperatura ambiente; b.t.: baja temperatura (temperatura del nitrógeno líquido).

- b: Las bandas del espectro del compuesto anhídrido se incluyen para comparación.
- c: Ref. 23.
- d: X = ligando monoatómico.
- e: Ver texto.
- f: Absorción muy intensa. Este hecho no permitió estimar la intensidad relativa de las otras bandas.
- g: No se intentó la asignación detallada para los modos de deformación de $\text{Co}(\text{CN})_5$.
- h: Ref. 22.

das a 2147 (d) y 2125 (mmf) cm^{-1} y el hombro a 2138 cm^{-1} características del ligando CN (22,23), y el hombro a aproximadamente 500 cm^{-1} y las bandas a 548 (mmd), 465 (d), 428 (mf), 420 (mf), 410 (f), 395 (mmd) y 357 (m) cm^{-1} , a los estiramientos CoC y deformaciones CoCN (22,23).

Al bajar la temperatura se observa que esas bandas se corren a mayores números de ondas, algunos hombros se resuelven y aparecen otros detalles (tabla 2.5). Así, se puede ver que las bandas características del ligando CN aparecen desplazadas a 2148 (m) y 2124 (mmf), que el hombro visto a temperatura ambiente se resuelve en una banda a 2138 (f) cm^{-1} y que aparece una nueva banda a 2131 (mmf) cm^{-1} (fig. 2.6 y tabla 2.5).

En cuanto a la zona de los estiramientos CoC y deformaciones angulares CoCN aparece una nueva banda en 555 (md) cm^{-1} , el hombro en 500 cm^{-1} se desplaza y resuelve en dos picos a 487 (md) y 474 (d) cm^{-1} , sucediendo algo parecido con la banda en 420 cm^{-1} que se define como un doblete con componentes a 423 y 417 cm^{-1} , ambos de intensidades muy fuertes.

Las restantes bandas se corren a 549 (mmd), 467 (d), 432 (mf), 414 (f), 397 (mmd), 359 (f) cm^{-1} y se nota la presencia de un hombro a 383 cm^{-1} .

Con respecto a las deformaciones CoNN, CCoC y CCoN, estos modos deben absorber en el orden $\delta_{\text{CoNN}} > \delta_{\text{CCoC}} > \delta_{\text{CCoN}}$ debajo del límite impuesto por las condiciones experimentales (24).

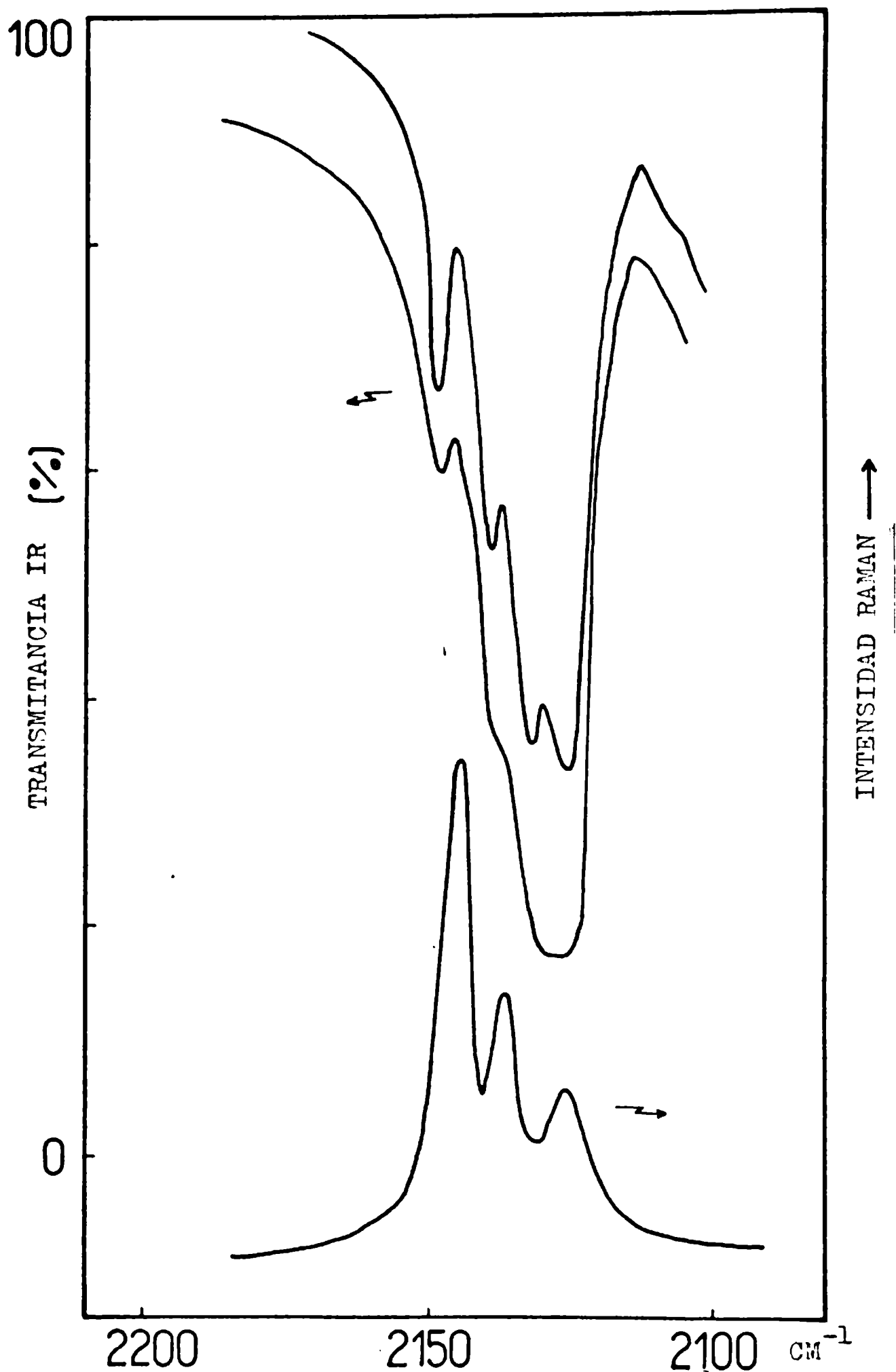


Fig. 2.6: Espectros de IR y Raman del $K_3[Co(CN)_5N_3] \cdot 2H_2O$ en la región de estiramiento CN. El espectro superior fue obtenido a la temperatura del nitrógeno líquido.

El resto de las bandas son debidas a las moléculas de agua, diferenciándose tres zonas características (25), a saber: entre 3700 y 3500 cm^{-1} para los estiramientos, de 1650 a 1550 cm^{-1} para la deformación angular y de 800 a 200 cm^{-1} para las libraciones (rotaciones restringidas).

En la tabla 2.6 se encuentran los números de ondas de las bandas debidas a las moléculas de agua del hidrato normal y deuterado.

En la primera zona, y a temperatura ambiente, se encuentra una banda ancha con dos picos bien definidos a 3616 (f) y 3536 (f) cm^{-1} , en la segunda se observa una banda en 1605 (f) cm^{-1} y en la tercera se ve una banda a 563, un hombro en 530 y dos bandas a 340 y 327 cm^{-1} . Con el enfriamiento, estas últimas bandas cambian sus posiciones y aumentan sus intensidades grandemente como es común en hidratos (25).

2.3.2 Infrarrojo de muestras en polvo, deuteradas.

Para obtener mayor información acerca del comportamiento vibracional del agua se realizaron espectros de la sustancia deuterada en distintos grados, según las técnicas descritas en la sección 1.1.2.4.

Los cambios espectroscópicos producidos por deuteración se pueden apreciar más fácilmente en los espectros realizados a baja temperatura, gracias a la mayor intensidad y definición de las bandas. Esto puede observarse en

Tabla 2.6: Bandas fundamentales debidas al agua de hidratación en $K_3 [Co(CN)_5 N_3] \cdot 2(H_2O + D_2O)^a$.

Vibración	temp. amb.	baja temp. ^b	Asignación ^c		
estiramientos	3616	3618	H ₂ O (W1)		
		3602	HOD (W1)		
		3590 (h)	H ₂ O (W2)		
		3588	HOD (W2)		
		3551	HOD (W2)		
			HOD (W1) ^d		
		3536	3534	H ₂ O (W2)	
			3520 (h)	H ₂ O (W1)	
		2681	2689	D ₂ O (W1)	
			2670 (h)	D ₂ O (W2)	
			2655	HOD (W1)	
		2646	2639	HOD (W2)	
		2624	2616	HOD (W2)	
			ca. 2606 (h)	HOD (W1)	
		2591	2592	D ₂ O (W2)	
		2587 (h)	D ₂ O (W1)		
deformaciones angulares.	1605	{	1614	HOH (W1)	
			1593	HOH (W2)	
	1415 ^d	{	1423	}	HOD (W1)
			1412		
			1400 (h)		
			1397		
	1186	{	1187	DOD (W1)	
			1170	DOD (W2)	

Tabla 2.6 (continuación).

Libraciones

563	588	H ₂ O (b.e.p) (W1)
530 (h)	537	H ₂ O (b.e.p) (W2)
	ca.470	HOD (b.e.p) (W1)
	ca.445	HOD (b.e.p) (W2)
420	ca.425	D ₂ O (b.e.p) (W1)
	ca.380	D ₂ O (b.e.p) (W2)
340	343	H ₂ O (b.f.p) (W1)
327	328	H ₂ O (b.f.p) (W2)
	320	HOD (b.f.p) (W1)
	297	HOD (b.f.p) (W2)
	285	D ₂ O (b.f.p) (W1)
	276	D ₂ O (b.f.p) (W2)

a: En cm⁻¹.

b: temperatura del aire líquido.

c: HOD en los estiramientos, representa estiramiento OH u OD aislado según el caso (ver texto).

d: ver texto

h: hombro.

b.e.p.: balanceo en el plano (rocking).

b.f.p.: balanceo fuera del plano (wagging).

la figura 2.7.

A pequeño grado de deuteración se pueden ver en la zona de los estiramientos OD tres bandas a 2655, 2639 y 2616 cm^{-1} , además de las bandas débiles en 2687 y 2587 cm^{-1} que se ven también en los espectros de la muestra normal y anhidra y cuyo origen será tratado más adelante. Al aumentar el contenido de deuterio aparecen dos bandas en 2689 y 2592 cm^{-1} . Además se observa un hombro, cuyo número de ondas está alrededor de los 2606 cm^{-1} .

En la zona de estiramientos OH se pueden ver bandas a 3618, 3602, 3588, 3551 y 3534 cm^{-1} y hombros a 3590 y 3520 cm^{-1} . Por su parte, las bandas de deformación angular de las especies H_2O , HOD y D_2O aparecen como simples a temperatura ambiente pero a baja temperatura se desdoblan respectivamente en dos, cuatro y dos componentes, como se puede ver en la figura 2.7. La magnitud del desdoblamiento no depende del grado de deuteración, siendo de 21 cm^{-1} para H_2O y 17 cm^{-1} para D_2O . Los números de ondas observados fueron 1614 y 1593 cm^{-1} para H_2O y 1187 y 1170 cm^{-1} para la especie D_2O , mientras que para la especie mixta se observaron bandas en 1423, 1412 y 1397 y un hombro, a 1400 cm^{-1} (tabla 2.6).

Por último, la zona de libraciones del agua (la más compleja de todas) muestra los corrimientos esperados del cambio progresivo del contenido de deuterio y su discusión se facilita al comparar con el espectro de la muestra anhidra.

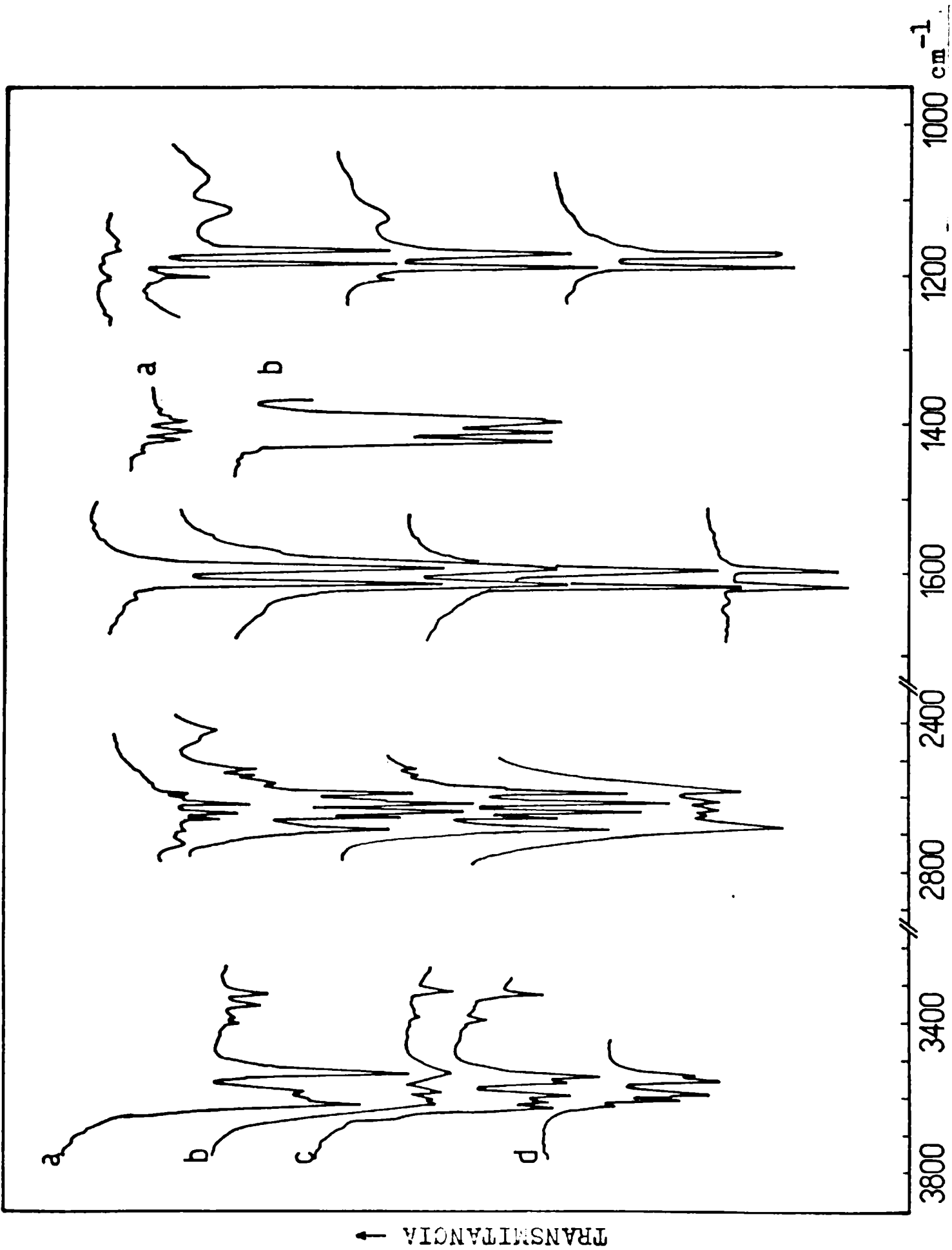


Fig. 2.7: Espectros de IR en las zonas de las bandas de agua (vibraciones internas) en muestras parcialmente deuteradas de $K_3[Co(CN)_5N_3]$. $2H_2O$, a la temperatura del nitrógeno líquido. a) 5% D b) 45% D c) 54% 2D y d) 75% D.

Así, las bandas observadas a 588, 537, 343 y 328 cm^{-1} en el espectro de infrarrojo a baja temperatura de la muestra normal se pueden asignar a estos movimientos.

En la figura 2.8 se ve como las bandas mencionadas disminuyen sus intensidades a medida que se adiciona deuterio a la muestra y cómo desaparecen en el espectro de la sustancia anhidra.

En ella se puede apreciar también que la compleja banda centrada en 420 cm^{-1} se ensancha del lado de mayores números de ondas (ca. 445 cm^{-1}) y que a aproximadamente a 425 cm^{-1} una nueva banda se hace presente, y en forma más evidente, al aumentar la concentración de deuterio.

Además, se puede ver que también hay un ensanchamiento alrededor de los 470 cm^{-1} y que aparece una banda compleja entre 310 y 250 cm^{-1} (con componentes a 297, 285 y 276 cm^{-1}) y una simple a 320 cm^{-1} .

Por último, el aumento de la intensidad de la banda a 375 cm^{-1} sugiere la aparición de otra alrededor de los 380 cm^{-1} .

Como las concentraciones de HOD y D_2O en el espectro b de la figura 2.8 son, respectivamente, 37,5 y 56,2 % y en el c, 49,6 y 29,1 %, los detalles observados a 470, 445, 320 y 297 cm^{-1} deben corresponder a especies HOD, mientras que los observados a ca. 425, ca. 380, 285 y 276 cm^{-1} , a las especies D_2O .

Además de las bandas fundamentales, las moléculas de agua presentan bandas de combinación (ver sección 2.4.6).

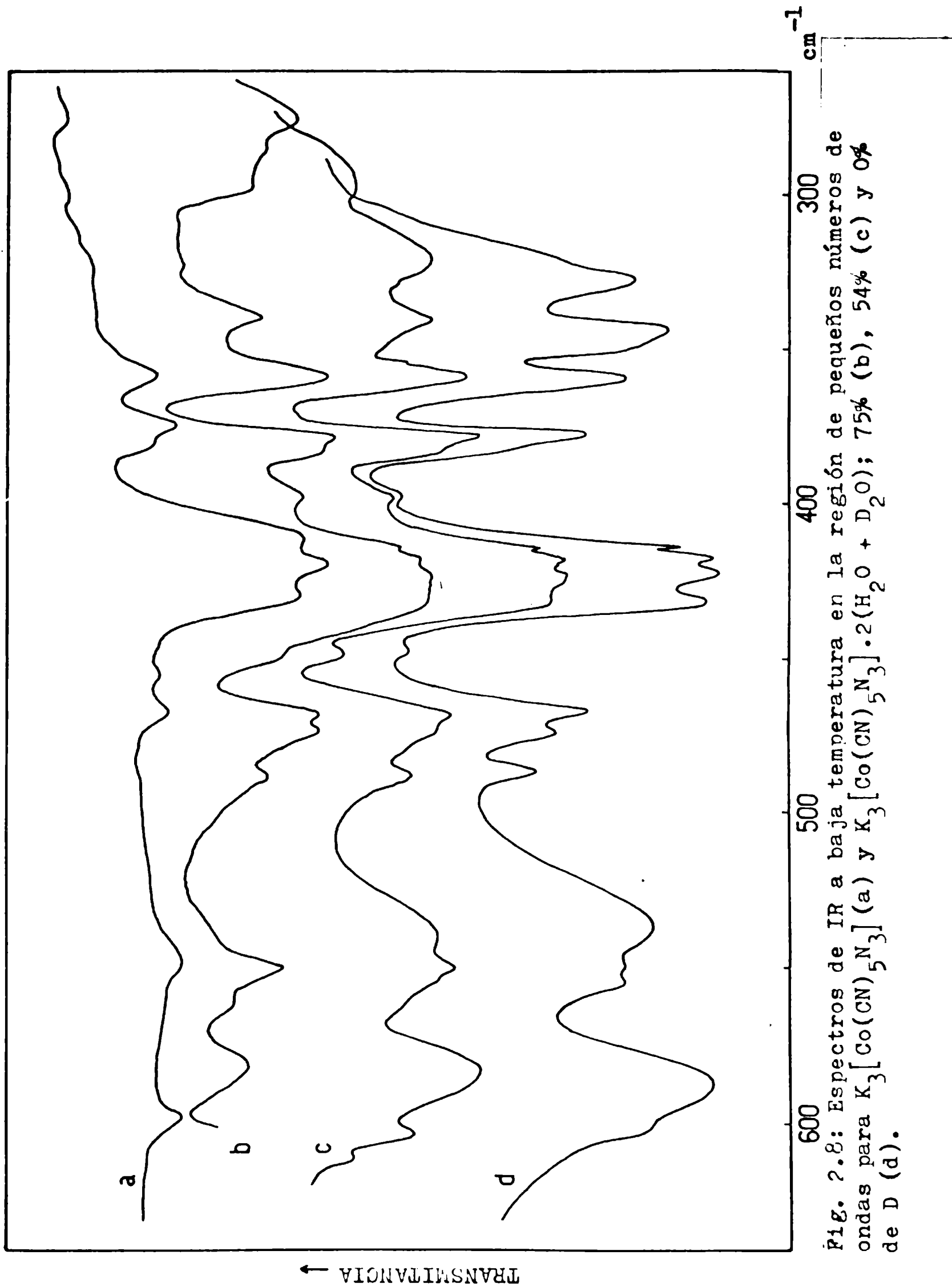


Fig. 2.8: Espectros de IR a baja temperatura en la región de pequeños números de ondas para $K_3[Co(CN)_5N_3]$ (a) y $K_3[Co(CN)_5N_3] \cdot 2(H_2O + D_2O)$; 75% (b), 54% (c) y 0% de D (d).

2.3.3 Infrarrojo de la sustancia anhidra.

La sustancia fue deshidratada por calentamiento a 100 °C en una estufa a presión atmosférica y luego manipulada en bolsa seca bajo nitrógeno secado con P_4O_{10} .

Los espectros de infrarrojo fueron realizados con la muestra empastada en Nujol y Halocarbon entre ventanas de CsI. La figura 2.9 muestra el espectro de infrarrojo del anhidrato en polvo empastado en Nujol, corrido a temperatura ambiente. Este último no difiere del obtenido a baja temperatura.

En estas condiciones, (sustancia anhidra), sólo se observan bandas debidas al anión complejo. En la tabla 2.5 se encuentran los números de ondas observados en el espectro de baja temperatura. Las bandas debidas al ligando azida aparecen en 2071 (mmf), 2050 (mmf), 1318 (mf), 675 (d), 599 (md) y 376 (md) cm^{-1} . De los estiramientos CN se observan bandas a 2150 (d), 2134 (mmf) y 2129 (mmf) cm^{-1} . Las bandas asignables a los estiramientos CoC y deformaciones CoCN están a 553 (md), 545 (h), 472 (md), 458 (mmd), 433 (f), 422 (mf), 415(h), 413(f), 395 (h), 376 (md) y 362 (d) cm^{-1} .

2.3.4 Infrarrojo de monocristales.

Los espectros fueron obtenidos con una lámina cristalina cuyas caras principales coincidían con planos (a,b) del cristal. La lámina fue orientada según el eje a, el

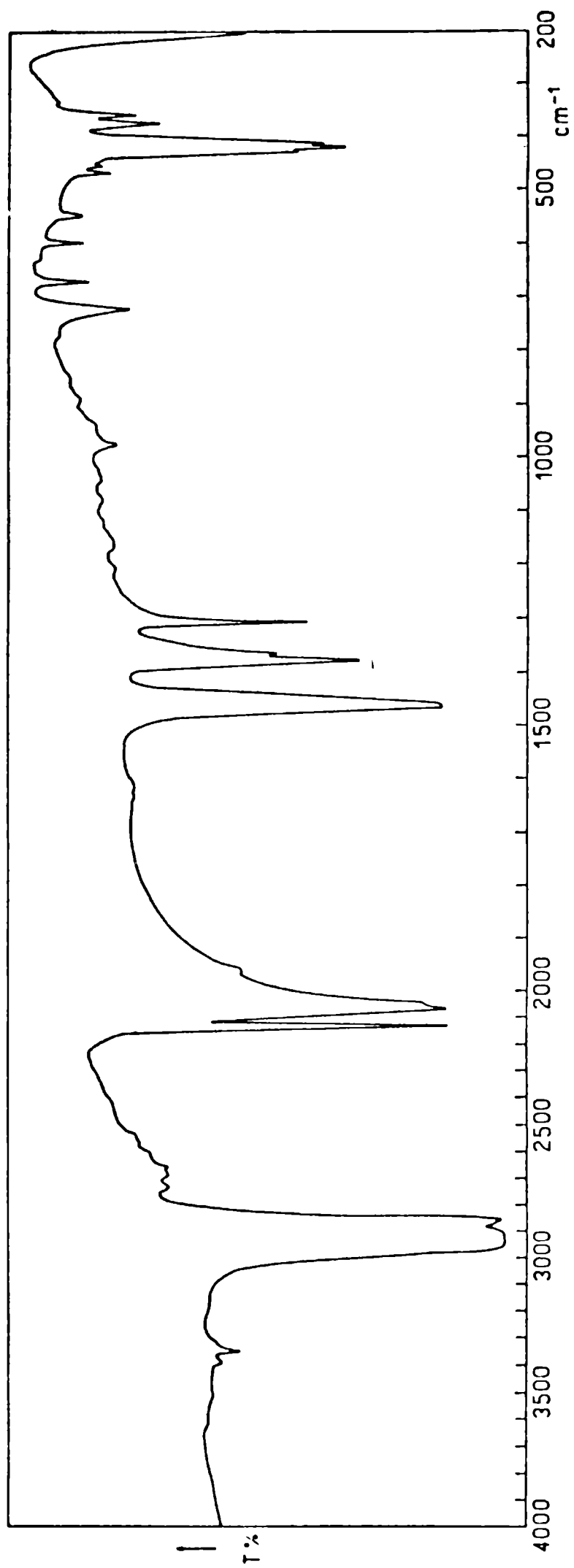


Fig. 2.9: Espectro de IR de azidopentacianocobaltato(III) de potasio anhidro empastado en Nujol.

cual fue localizado mediante métodos estándar en el Laboratorio de Cristalografía de Rayos X de la Facultad de Cs. Exactas.

Cuando se corre el espectro de la lámina a baja temperatura sin analizador se observan bandas coincidentes en general con las obtenidas en los espectros de polvos. También se advierten otras bandas que, como se verá en la sección 2.4.6, se deben a sobretonos y combinaciones.

La información más importante se extrae de los espectros corridos con el analizador paralelo y perpendicular al eje a. Así, en el primer caso se observa que las bandas debidas al grupo azido, a 2060, 1302 y 675 cm^{-1} , disminuyen sus intensidades grandemente y sólo persiste la banda a 605 cm^{-1} , mientras que la rotación del analizador en 90° invierte la situación (fig. 2.10 y tabla 2.5).

Además aparece en la zona de los 2100 cm^{-1} un conjunto de bandas que se deben en su mayor parte a la presencia natural de grupos cianuro que contienen isótopos pesados de carbono (^{13}C) y/o nitrógeno (^{15}N). Esto puede verse en la figura 2.10 (tabla 2.5).

En las otras regiones del espectro se observan también variaciones de intensidad al cambiar la dirección del analizador las que serán tratadas más adelante, en la sección 2.4. Los números de ondas de las bandas observadas en el espectro del monocristal se encuentran en la tabla 2.5.

2.3.5 Raman del polvo normal.

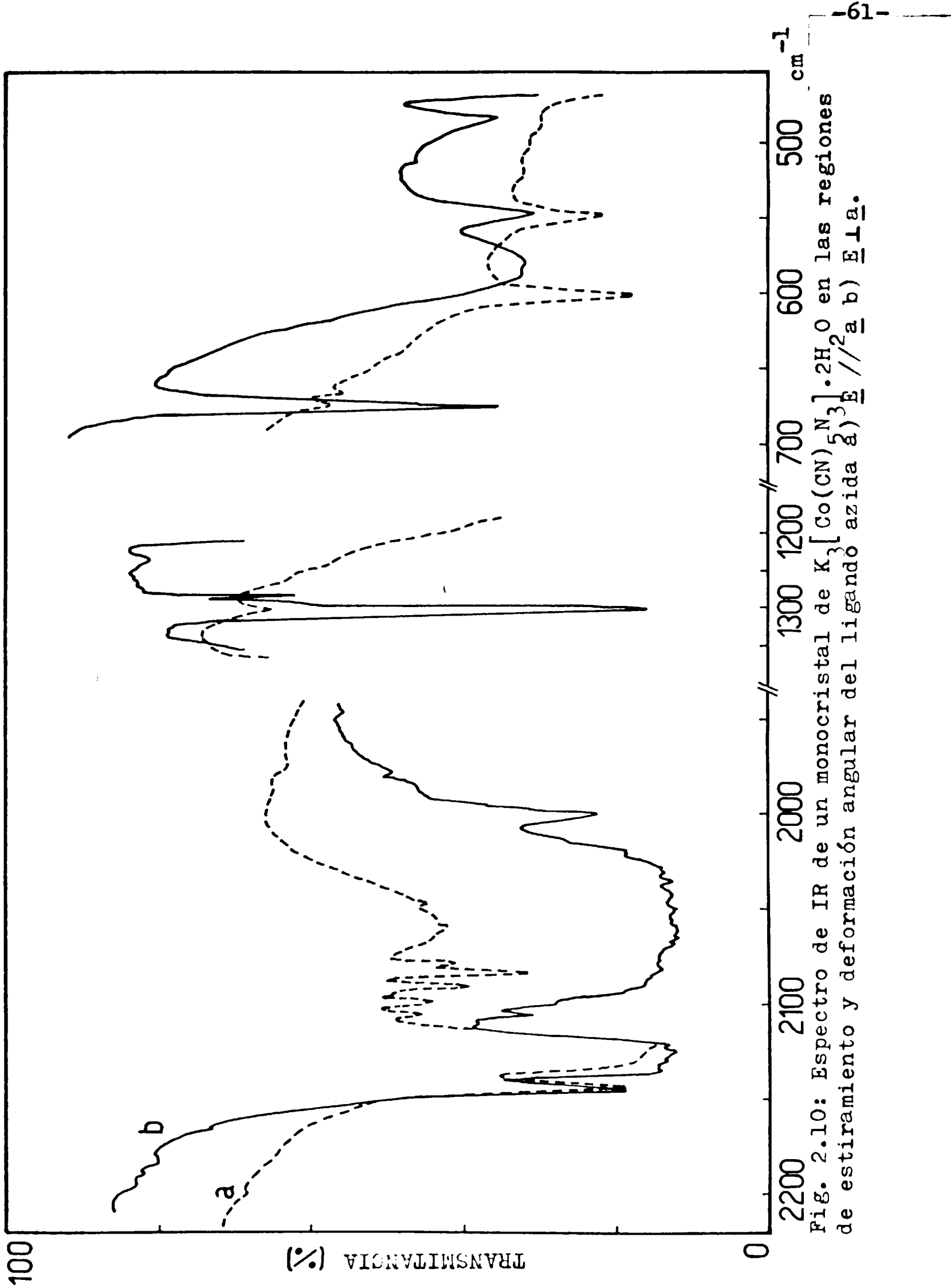


Fig. 2.10: Espectro de IR de un monocristal de $K_3[Co(CN)_5] \cdot 2H_2O$ en las regiones de estiramiento y deformación angular del ligando azida $\bar{E} //^2 a b) \bar{E} \perp a.$

El espectro de la sustancia en polvo fue obtenido por el procedimiento del capilar (veáse sección 1.2.2). Mediante esta técnica sólo se obtuvo el espectro a temperatura ambiente observándose las siguientes bandas, clasificadas de igual manera que en el caso de infrarrojo: para el grupo azido coordinado al cobalto aparecen bandas a 2035 (mmd), 1297 (mmd), 675 (mmd), 378 (md) y 195 (m) cm^{-1} , para los estiramientos CN, en 2144 (mf), 2135 (m) y 2125 (d) cm^{-1} y en cuanto a los estiramientos CoC y deformaciones CoCN, se observan bandas a 549 (d), 462 (d), 429 (m), 422 (d), 398 (m), 379 (d) y 354 (f) cm^{-1} . Además y debido al alcance mayor del espectro Raman en la zona de bajos números de ondas, comparado con el infrarrojo, se detectó una banda a 142 (mmd) cm^{-1} , que debe estar relacionada con las deformaciones CCoC (ver sección 2.4.4.1 d).

En la figura 2.6 se puede ver el espectro Raman en la zona de estiramientos CN, comparado con los espectros de infrarrojo a temperatura ambiente y baja temperatura.

Las bandas observadas en el espectro Raman se encuentran agrupadas en la tabla 2.5.

2.4 Análisis vibracional y asignaciones.

Introducción.

Una especie molecular formada por N átomos posee $3N$ grados de libertad. De ellos, tres corresponden al movimiento translacional del centro de masa, otros tres (o dos

en el caso de moléculas lineales), a los movimientos rotacionales según los ejes principales de inercia y los restantes $3N-6$ (o $3N-5$ para moléculas lineales) a vibraciones internas. El problema vibracional puede tratarse clásica o cuánticamente. En el primer caso debemos plantear $3N-6$ ecuaciones de Lagrange de la forma:

$$\partial V / \partial q_i + d(\partial T / \partial \dot{q}_i) / dt = 0 \quad (\text{I})$$

donde q_i es algún tipo de coordenada, V es la energía potencial dada por la expresión:

$$2V = \sum_{i,j} f_{ij} q_i q_j \quad (\text{II})$$

en la que los factores $f_{ij} = \partial^2 V / \partial q_i \partial q_j$ constituyen las denominadas constantes de fuerza, y T , la energía cinética dada por:

$$2T = \sum_{i,j} k_{ij} \dot{q}_i \dot{q}_j \quad (\text{III})$$

donde los coeficientes k_{ij} son los factores de masa dados por las derivadas parciales segundas $(\partial^2 T / \partial \dot{q}_i \partial \dot{q}_j)_{\dot{q}_i = \dot{q}_j = 0}$.

Las soluciones de las ecuaciones (I) darán lugar a las relaciones entre las frecuencias de vibración y las constantes de fuerza y los factores de masa.

Cuánticamente, el procedimiento se reduce a resolver la ecuación de Schrödinger, la que para un oscilador

unidimensional armónico se escribe en la siguiente forma:

$$d^2\Psi/dq^2 + (8\pi^2M/h^2)(E - \frac{1}{2}fq^2)\Psi = 0 \quad (IV)$$

donde M es la masa del oscilador.

Es posible escribir ecuaciones similares para cualquier especie molecular en términos de coordenadas llamadas normales que son las que permiten expresar a las energías potencial y cinética en forma cuadrática:

$$2V = \sum_k F_k Q_k^2 \quad \text{y} \quad 2T = \sum_k \dot{Q}_k^2 \quad \text{con } k=1, 2, \dots, 3N-6 \quad (V)$$

De esta manera, el hamiltoniano total resulta ser de la forma:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \sum_k \hat{H}_k \quad (VI)$$

con \hat{H}_k dado por:

$$\hat{H}_k = (-h^2/8\pi^2)(\partial^2 / \partial Q_k^2) + \frac{1}{2} F_k Q_k^2 \quad (VII)$$

Las soluciones de la ecuación de Schrödinger $\hat{H}\Psi = E\Psi$ cumplen entonces con las condiciones:

$$\Psi(Q_1, Q_2, \dots, Q_k) = \Psi(Q_1)\Psi(Q_2)\dots\Psi(Q_k) \quad (VIII)$$

y

$$E = E_1 + E_2 + \dots + E_k \quad (\text{IX})$$

con $k = 1, 2, \dots, 3N-6$.

Cada una de las funciones de ondas individuales satisface una ecuación de la forma:

$$d^2\Psi/dQ^2 + (E' - aQ^2)\Psi = 0 \quad (\text{X})$$

con $E' = 8\pi^2 E/h^2$ y $a = 4\pi^2 F_k/h^2$.

Las autofunciones de esas ecuaciones dependen del número cuántico vibracional v y son del tipo:

$$\Psi_v(Q) = N_v \exp(-1/2 aQ^2) H_v(\sqrt{a} Q) \quad (\text{XI})$$

donde N_v es una constante de normalización y H_v son los polinomios de Hermite. Con esas funciones las soluciones a la ecuación quedan dadas por (26):

$$E_v = (v + 1/2)h\nu \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{XII})$$

La elección de las coordenadas normales Q permite entonces describir a las vibraciones de una especie molecular (que en general son muy complejas) como superposición de un número reducido de vibraciones independientes. Estos modos normales tienen la característica de que en cada uno de ellos todos los átomos oscilan con una misma frecuencia y con igual fase aunque puedan tener amplitudes diferentes.

Se puede demostrar que la frecuencia que resulta de la ecuación XII coincide con la obtenida clásicamente, por lo cual es permisible utilizar la mecánica clásica para tratar el problema vibracional. Los cálculos se pueden llevar a cabo mediante el método de las matrices \underline{F} y \underline{G} (8), que brevemente se expondrá a continuación pues será utilizado en la sección 2.5.

Durante este trabajo se utilizará la siguiente notación matricial: si \underline{A} es una matriz, entonces \underline{A}' es su transpuesta, \underline{A}^{-1} la inversa y \underline{A}^{-1} la inversa de la transpuesta. La misma notación se utilizará para las magnitudes vectoriales.

Si las coordenadas cartesianas de los átomos que componen al sistema molecular se representan mediante un vector \underline{x} , la energía cinética se puede expresar como:

$$2T = \dot{\underline{x}}' \underline{M} \dot{\underline{x}} \quad (\text{XIII})$$

donde \underline{M} es la matriz diagonal de orden $3N$ cuyos elementos son las masas de los átomos, que aparecen tres veces cada una.

Conviene definir ahora otras coordenadas, las llamadas internas, como coordenadas que dan los desplazamientos relativos de unos átomos respecto a otros. Si se representa por \underline{r} el conjunto de esas coordenadas (de las cuales habrá $3N-6$) se puede escribir entonces:

$$\underline{r} = \underline{B} \underline{x} \quad (\text{XIV})$$

siendo \underline{B} una matriz rectangular de dimensiones $(3N-6) \times 3N$. Si se incluyen las seis coordenadas de translación y rotación de conjunto, la expresión anterior se puede combinar con la XIII para dar (8):

$$2T = \underline{\dot{r}}' \underline{K} \underline{\dot{r}} \quad (\text{XV})$$

con $\underline{K} = \underline{G}^{-1} = (\underline{B} \underline{M}^{-1} \underline{B}')^{-1}$, siendo \underline{K} y \underline{G} ambas de orden $3N-6$.

La energía potencial se puede expresar, en la aproximación armónica, como:

$$2V = \underline{r}' \underline{F} \underline{r} \quad (\text{XVI})$$

siendo los elementos de la matriz \underline{F} los F_{ij} dados por las derivadas $\partial^2 V / \partial r_i \partial r_j$.

Nuevamente, la aplicación de la ecuación de Lagrange:

$$\partial V / \partial r_i + d(\partial T / \partial \dot{r}_i) / dt = 0$$

conduce a:

$$\underline{F} \underline{r} + \underline{K} \underline{\ddot{r}} = 0 \quad (\text{XVII})$$

Ensayando soluciones de la forma:

$$r_i = l_{ik} \cos(2\pi\nu_k t + \varphi)$$

y teniendo en cuenta que $\tilde{K} = \tilde{G}^{-1}$, se obtiene:

$$\tilde{G} \tilde{F} \tilde{L} = \tilde{L} \tilde{\Lambda} \quad (\text{XVIII})$$

donde \tilde{L} es una matriz cuadrada de orden $3N-6$ cuyos elementos son los l_{ik} y $\tilde{\Lambda}$ es una matriz diagonal de orden $3N-6$ formada por elementos que tienen los valores $\lambda_k = 4\pi^2\nu_k^2$.

Si se define un vector \underline{Q} de coordenadas $Q_1, Q_2 \dots Q_k$ de la siguiente manera:

$$\underline{Q} = \tilde{L}^{-1} \underline{r} \quad (\underline{r} = \tilde{L} \underline{Q}) \quad (\text{XIX})$$

y se reemplazan estas expresiones en (XVI), teniendo en cuenta que $\tilde{G} = \tilde{L}\tilde{L}'$ (27), se llega a:

$$2V = \underline{Q}' \tilde{L}' \tilde{F} \tilde{L} \underline{Q} = \underline{Q}' \tilde{\Lambda} \underline{Q} = \sum_i Q_i^2 \lambda_i$$

Comparando esta expresión con (V) se ve que las coordenadas Q_i son las coordenadas normales.

La ecuación de Lagrange aplicada a cada una de las Q_i dará $3N-6$ ecuaciones independientes de la forma:

$$\ddot{Q}_i + \lambda_i Q_i = 0$$

Las relaciones entre \underline{Q} , \underline{r} y \underline{x} están dadas por las ecuaciones: $\underline{Q} = \underline{\tilde{L}}^{-1} \underline{r} = \underline{\tilde{L}}^{-1} \underline{B} \underline{x}$.

Se puede facilitar el trabajo matemático si se introducen coordenadas de simetría definidas como:

$$\underline{s} = \underline{\tilde{U}} \underline{r} \quad (\underline{r} = \underline{\tilde{U}}' \underline{s}) \quad (\text{XX})$$

siendo $\underline{\tilde{U}}$ una matriz ortonormal.

Estas coordenadas de simetría tienen la propiedad de reducir a bloques a la ecuación (XVIII), en la que cada uno de los bloques corresponde a una especie de simetría y su orden está dado por el número de coordenadas de simetría que integran una especie dada.

En base a estas coordenadas, las matrices \underline{F} , \underline{G} y $\underline{\tilde{L}}$ se transforman respectivamente en:

$$\underline{\tilde{F}}_s = \underline{\tilde{U}} \underline{F} \underline{\tilde{U}}' \quad (\text{XXI})$$

$$\underline{\tilde{G}}_s = \underline{\tilde{U}} \underline{G} \underline{\tilde{U}}' \quad (\text{XXII})$$

$$\underline{\tilde{L}}_s = \underline{\tilde{U}} \underline{L} \quad (\text{XXIII})$$

En la práctica, lo que se conoce es el conjunto de autovalores de la ecuación (XVIII) y lo que se trata es entonces determinar los elementos de la matriz \underline{F} (o $\underline{\tilde{F}}_s$). Esto es realizado por métodos de refinamientos sucesivos disponiéndose al efecto de programas de cálculo, uno de los cuales será utilizado en la sección 2.5.

En general, la asignación de las bandas observa-

das a los modos normales de vibración esperables es ambigua siendo pocos los casos en que puede hacerse la asignación inequívocamente.

En los casos que se tratan en este trabajo las asignaciones realizadas están basadas en comparaciones con especies relacionadas (que pueden ser de mayor simetría) en espectros polarizados y en intensidades de las bandas.

Las asignaciones se ven facilitadas utilizando el concepto de frecuencia de grupo, que permite considerar a las vibraciones de ciertas agrupaciones de átomos que componen a la especie molecular independientemente del resto. Hechas las asignaciones es a veces posible confirmarlas mediante el cálculo de constantes de fuerza.

Una herramienta poderosa para la resolución del problema vibracional es la teoría de grupos, que permite clasificar a las especies moleculares en grupos de simetría, caracterizándolas completamente (28). Esta teoría sirve de base a las coordenadas de simetría introducidas anteriormente.

Mediante esa teoría es posible clasificar también a los modos normales de vibración en especies de simetría y predecir sus actividades en infrarrojo y Raman (reglas de selección). Las especies de simetría se corresponden con representaciones irreducibles del grupo (conjunto de números o funciones simples que cumplen las reglas de multiplicación del grupo y cuyo número es igual al de clases de elementos de simetría contenidos en el grupo). La tabla de

caracteres de un grupo es la formada por los números o fun
ciones que caracterizan a las operaciones de simetría del
grupo y que son los caracteres de las matrices de transformación
correspondientes. Los movimientos de los átomos ge-
neran representaciones complicadas que pueden reducirse a
sumas de representaciones irreducibles.

El procedimiento general para encontrar la repre-
sentación generada por los movimientos nucleares de una es-
pecie molecular y su reducción a representaciones irreduci-
bles se encuentra descrito en muchos textos accesibles por
lo cual sólo se hará uso de los resultados que se obtienen
de la aplicación de la teoría (p.ej. : 27,28).

Hay que distinguir entre el grupo puntual o sime-
tría de una especie molecular aislada y la que tiene efec-
tivamente en el estado de agregación en que se encuentra.
Esa diferencia, de existir, puede afectar en principio al
comportamiento vibracional de la especie conduciendo a des-
doblamientos y activaciones.

En general, las moléculas presentan la máxima de-
generación y mínima actividad vibracional en fase gaseosa
o cuando están incluidas en matrices de sólidos inertes.
En los líquidos y en los sólidos puros o concentrados, si
bien las interacciones intermoleculares son de mucho menor
magnitud que las intramoleculares, bastan muchas veces para
afectar al comportamiento vibracional de las especies. Ade-
más, en los sólidos cristalinos aparecen oscilaciones colec-
tivas que pueden clasificarse en modos acústicos y ópticos

(30). Un modo acústico se caracteriza porque su relación de dispersión (relación entre la frecuencia w y el vector de ondas $\underline{k} = 1/\lambda$ del modo de vibración, siendo λ la longitud de onda), $w(\underline{k})$, cumple con la condición (31):

$$\lim_{\underline{k} \rightarrow 0} w(\underline{k}) = 0$$

La relación de dispersión de la rama acústica, en el caso de grandes longitudes de onda, coincide con la relación de dispersión de las ondas sonoras obtenida suponiendo un medio continuo. En estos modos todos los componentes del cristal se mueven en el mismo sentido y por ende las vibraciones acústicas de red no generan momento dipolar oscilante de la misma; por lo tanto, no puede haber interacción con la radiación electromagnética, lo que da origen a la falta de actividad infrarroja.

Por el contrario, en los modos ópticos la relación de dispersión cumple con la condición (31):

$$\lim_{\underline{k} \rightarrow 0} w(\underline{k}) \neq 0$$

Además, en el límite de grandes longitudes de onda las partículas que componen la red se mueven de manera tal que su centro de masa se mantiene fijo.

Si los n átomos de la celda cristalina están distribuidos en m moléculas cada una con a átomos habrá $3n-3$ modos ópticos, de los cuales $m(3a-6)$

corresponden a vibraciones internas moleculares y el resto, $6m-3$, a movimientos relativos de translación y rotación de las especies que forman el cristal, sin cambios en su estado interno. Estos últimos modos son generalmente de baja frecuencia y originan absorción en la región infrarroja lejana; son los denominados modos ópticos externos o vibraciones de red (30) y en el presente trabajo son de importancia los que presentan las moléculas de agua de cristalización (libraciones o rotaciones impedidas y translaciones impedidas).

Debido a la relativa debilidad de las fuerzas intermoleculares es posible reconocer en los espectros de absorción infrarroja y de dispersión Raman del cristal las bandas debidas específicamente a los modos internos de las especies moleculares presentes sin perjuicio de que las interacciones intermoleculares puedan hacerse también evidentes (ver abajo).

Desde el punto de vista práctico existen dos métodos utilizados en el análisis vibracional de sólidos cristalinos.

El primero de ellos, denominado de análisis de simetría de sitios (32,33,34,35,36), se basa en el hecho de que la simetría del sitio que una especie molecular ocupa en el cristal raramente coincide con el grupo puntual de la especie aislada (conocido como grupo puntual molecular) en virtud de la simetría propia del campo electrostático que opera sobre el sitio. Se admite entonces que la inte-

racción entre una especie molecular y su entorno cristali-
no es simplemente electrostática o, en otros términos, es-
tática. Como el grupo de simetría del sitio debe ser un
subgrupo del grupo puntual molecular, basta la tabla de co-
rrelación correspondiente (30) para determinar los desdobra-
mientos y activaciones que los distintos modos vibraciona-
les pueden sufrir al disminuir la simetría.

El otro método tiene en cuenta el acoplamiento
entre los vibradores de cada tipo presentes en todo
el cristal y por ende las interacciones intermolecula-
res mencionadas más arriba. Se habla así de acoplamiento
dinámico o de correlación o desdoblamiento de Davydov. Ese
acoplamiento intermolecular puede deberse a interacciones de
diversos tipos siendo la del tipo dipolo-dipolo (37) y la
originada en puentes de hidrógeno las más usuales.
En este trabajo, sólo el primer tipo de interacción se ha
individualizado en forma efectiva.

Este enfoque exige tener en cuenta no sólo la simetría lo-
cal sino también la del cristal como un todo o sea el gru-
po espacial. Si sólo se consideran vibraciones con $\underline{k} = 0$
(caso del infrarrojo y Raman) es necesario considerar so-
lamente la celda unidad ya que en este caso ($\underline{k} = 0$) los
movimientos de distintas celdas están en fase. La clasifi-
cación de tales movimientos y la determinación de las re-
glas de selección que operan en tales casos puede ser rea-
lizada mediante el denominado análisis por grupo factor o
de la celda unidad (38). El grupo factor difiere del grupo

espacial en que la parte translacional de las operaciones de simetría que relacionan puntos equivalentes en una celda unidad (por ejemplo las que aparecen por la aplicación de un eje helicoidal o un plano con deslizamiento) es considerada como operación identidad. El grupo factor resulta ser así isomorfo con el grupo puntual de las operaciones que definen la clase cristalina (30).

Frecuentemente, basta el análisis de simetría de sitios para interpretar el espectro de infrarrojo o Raman de un sólido ya que los desdoblamientos de correlación que predice el análisis por grupo factor en general no se alcanzan a poner en evidencia en virtud de las diferencias existentes entre las fuerzas intra e intermoleculares, como ya se señaló. Más todavía, existen casos en que la desviación de la simetría molecular en el cristal es tan pequeña respecto de la ideal que para todos los propósitos la molécula puede ser considerada con su simetría natural.

Una manera conveniente de encarar el problema es utilizar primero el análisis de simetría de sitio y posteriormente el análisis por grupo factor, siendo este procedimiento el que se usará en este trabajo (34).

2.4.1 Modos normales del anión azidopentacianocobaltato(III)

Como se discutió en la sección 2.2, la simetría del sitio que ocupa el anión es, en principio, C_1 (ver 2.2.1), aunque en realidad no se aleja demasiado de la simetría ideal C_g , pudiéndose por lo tanto clasificar los modos

normales del anión bajo este grupo puntual. La representación reducible que generan las vibraciones del anión se puede calcular haciendo uso, como ya se dijo, de la teoría de grupos (28). La figura 2.11 muestra esquemáticamente la estructura del anión $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{N}_3]^{3-}$ y su único elemento de simetría, es decir el plano especular que contiene al grupo azido y al CN axial. También se han indicado las coordenadas internas del ion utilizadas por Paliani y colaboradores (39) para el ion nitroprusiato, modificadas y ampliadas para el presente caso. El número de modos normales de vibración del anión resulta ser $3 \times 14 - 6 = 36$. En la tabla 2.7 se repite la de caracteres del grupo C_s (28).

Las dos últimas columnas de la tabla indican cómo se transforman las componentes de un vector y de un tensor, respectivamente, ante las operaciones de simetría del grupo C_s y son de utilidad para obtener las reglas de selección que determinan la actividad infrarroja o Raman de los distintos modos vibracionales de la molécula. La última fila de la tabla 2.7 corresponde a los caracteres de la representación reducible que generan los desplazamientos cartesianos de los átomos. Para reducir una representación a sus componentes irreducibles se utiliza la expresión:

$$n_j = \frac{1}{h} \sum_k C(k) \chi^*(k) \chi_j(k),$$

donde:

n_j = número de veces que aparece la representación irreducible Γ_j (en este caso A' y A'') en la reducible,
 h = orden del grupo (dado por el número de especies de sime-

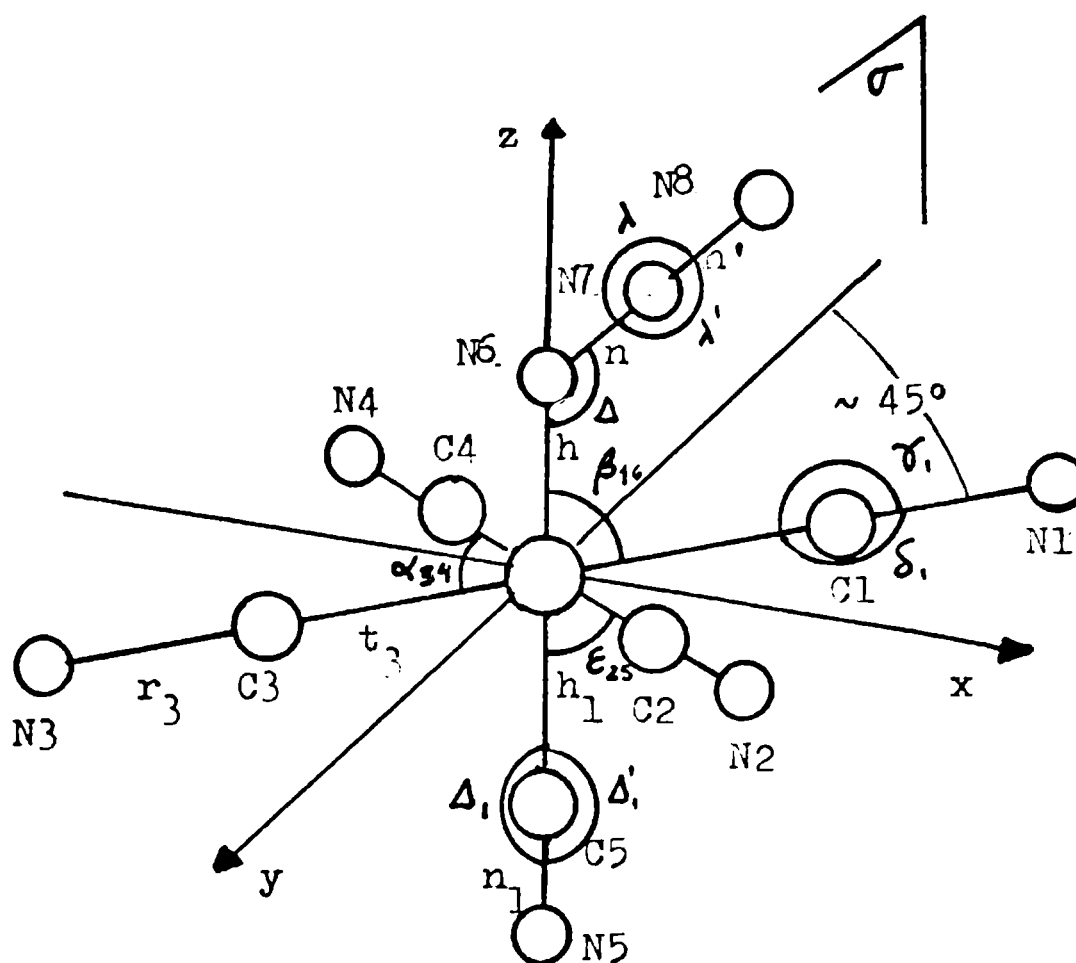


Fig.2.11: Esquema del anión $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{N}_3]^{3-}$, junto con su único elemento de simetría y coordenadas internas.

Tabla 2.7: Tabla de caracteres para el grupo puntual C_s ; ampliada con la representación reducible cartesiana correspondiente al anión $[Co(CN)_5N_3]^{3-}$.

C_s	E	σ		
A'	1	1	T_x, T_y, R_z	$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}, \alpha_{xy}$
A''	1	-1	T_z, R_x, R_y	α_{yz}, α_{zz}
X	42	6		

tría o su equivalente, el de clases de elementos de simetría, que es igual a 2 en este caso),

$C(k)$ = número de elementos en la clase k (uno tanto para E como para σ),

$\chi^{\chi}(k)$ = carácter de la representación reducible correspondiente a la clase k . (donde debe tomarse el complejo conjugado),

$\chi_j(k)$ = carácter de la representación irreducible Γ_j , también correspondiente a la clase k .

Por ende, se cumple:

$$\Gamma_{\text{reducible}} = \sum_j (\text{especies}) n_j \Gamma_j$$

En el presente caso se tienen los siguientes resultados:

$$n_{A'} = \frac{1}{2} (1 \times 4 \times 2 \times 1 + 1 \times 6 \times 1) = 24$$

$$n_{A''} = \frac{1}{2} (1 \times 4 \times 2 \times 1 - 1 \times 6 \times 1) = 18$$

$$y \Gamma = 24 A' + 18 A''$$

Como esa representación incluye a los movimientos translacionales y rotacionales del anión, para obtener la que corresponde estrictamente a los modos normales de las vibraciones se deben restar las contribuciones de aquéllos, que suman $3A' + 3A''$ como se deduce por simple inspección de la tabla 2.7; por lo tanto, los 36 modos normales de vibración pueden ser clasificados en 21 A' y 15 A'' y deben ser todos activos en IR y Raman.

Siguiendo a Khanna, Brown y Jones(40), es conveniente separar a las vibraciones moleculares en sendos grupos que incluyan, respectivamente, a los estiramientos de enlace

y a las deformaciones angulares. En la tabla 2.8 puede verse un listado de ambos tipos de vibraciones, referidas a las coordenadas internas indicadas en la figura 2.11. En la misma tabla se muestran las especies correspondientes a cada una de las vibraciones de estiramiento y de deformación angular. Estas últimas se obtienen mediante la representación reducible que generan las coordenadas en forma individual, posteriormente reducidas. El número total para los estiramientos será $9 A' + 4 A''$ y para las deformaciones angulares $12 A' + 13 A''$ y el número total para todas las vibraciones será, en principio:

$$\Gamma_{\text{vib}} = 21 A' + 17 A''$$

Debemos tener en cuenta empero que las deformaciones de los ángulos no son independientes y que hay dos condiciones de redundancia expresadas por:

$$\sum \alpha_{ij} = 0 \quad \text{y} \quad \sum (\beta_{ij} + \epsilon_{ij}) = 0$$

que están asociadas a la especie A'' ; por lo tanto se tiene

$$\Gamma_{\text{vib}} = 21 A' + 17 A'' - 2A'' = 21 A' + 15 A''$$

que coincide con la expresión ya obtenida.

Las cinco vibraciones de estiramiento CN (o CoC) pueden esquematizarse de la manera que se ilustra en la figura 2.12 y las correspondientes al grupo Co-azida, en la 2.13.

2.4.2 Diagramas de correlación para el azidopentaciano-cobaltato (III).

Podemos ahora aplicar al anión en estudio los métodos descritos en la sección 2.4.1. En la sección 2.2.2 vimos que la simetría del anión en el cristal no se aleja

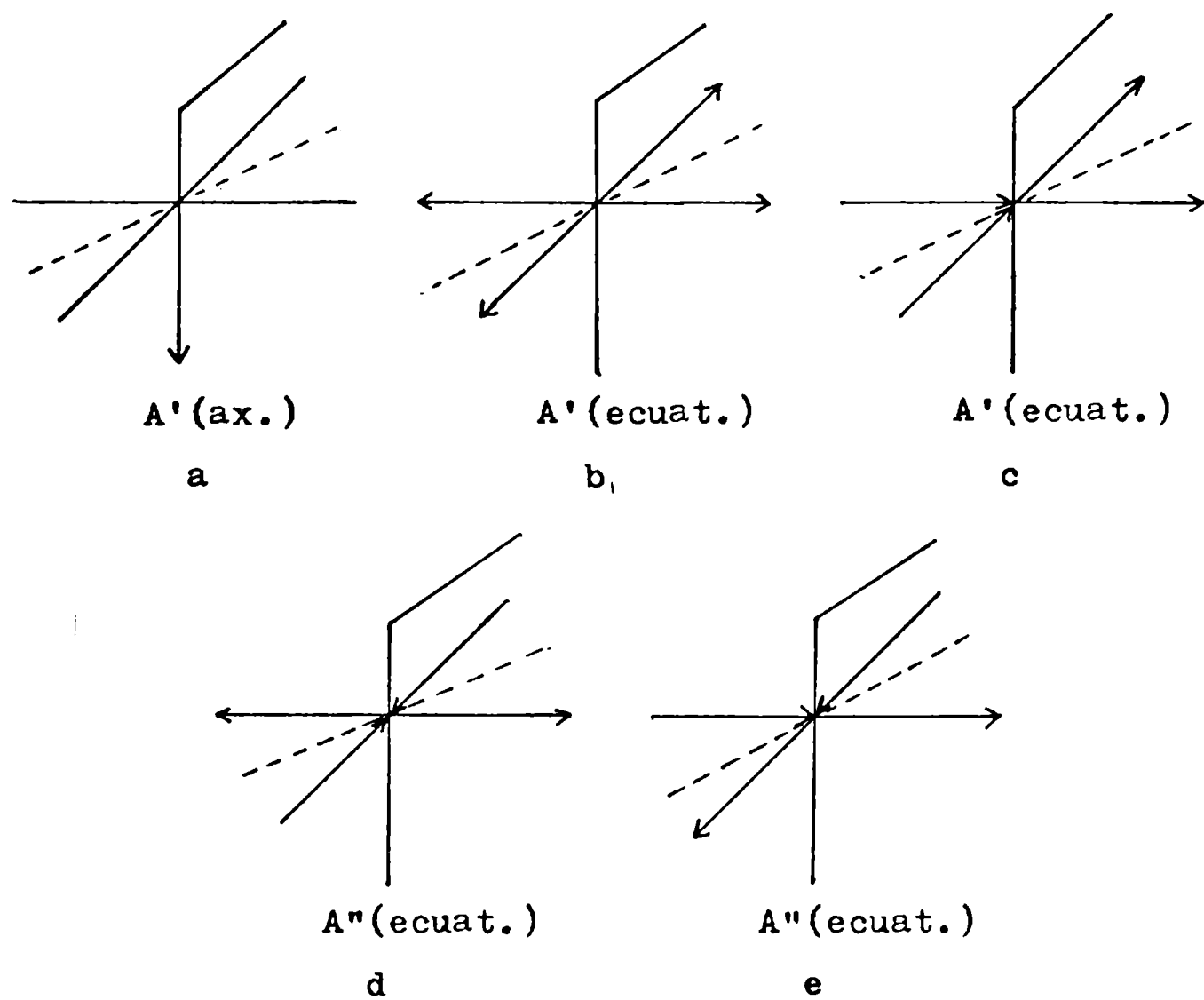
Tabla 2.8: Vibraciones de estiramiento y de deformación angular en el $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{N}_3]^{3-}$, con referencia a las coordenadas internas definidas en la figura 2.11.

Vibraciones de estiramiento				Vibraciones de def. angular			
n°	tipo	c.i.	especie	n°	tipo	c.i.	especie
4	CoC _{ec.}	t	2A' + 2A''	4	ClCoC2	α_{12}	A' + 3A''
1	CoC _{ax.}	h_1	A'	4	N6CoCl	β_{16}	2A' + 2A''
4	(CN) _{ec.}	r	2A' + 2A''	4	ClCoC5	ϵ_{15}	2A' + 2A''
1	(CN) _{ax.}	n_1	A'	4	CoClN1	//z	γ 2A' + 2A''
1	CoN6	h	A'	4	CoClN1	⊥z	δ 2A' + 2A''
1	N6N7	n	A'	1	CoC5N5	Δ_1	A'
1	N7N8	n'	A'	1	CoC5N5	Δ'_1	A''
				1	CoN6N7	Δ	A'
				1	N6N7N8	λ	A'
				1	N6N7N8	λ'	A''

c.i. = coordenada interna.

ec. = ecuatorial.

ax. = axial.



----- bisector del plano ecuatorial definido por el plano que contiene al grupo azido.

ax.: axial

ecuat.: ecuatorial

Fig.2.12: Vibraciones fundamentales para el estiramiento del grupo CN (ó CoC).

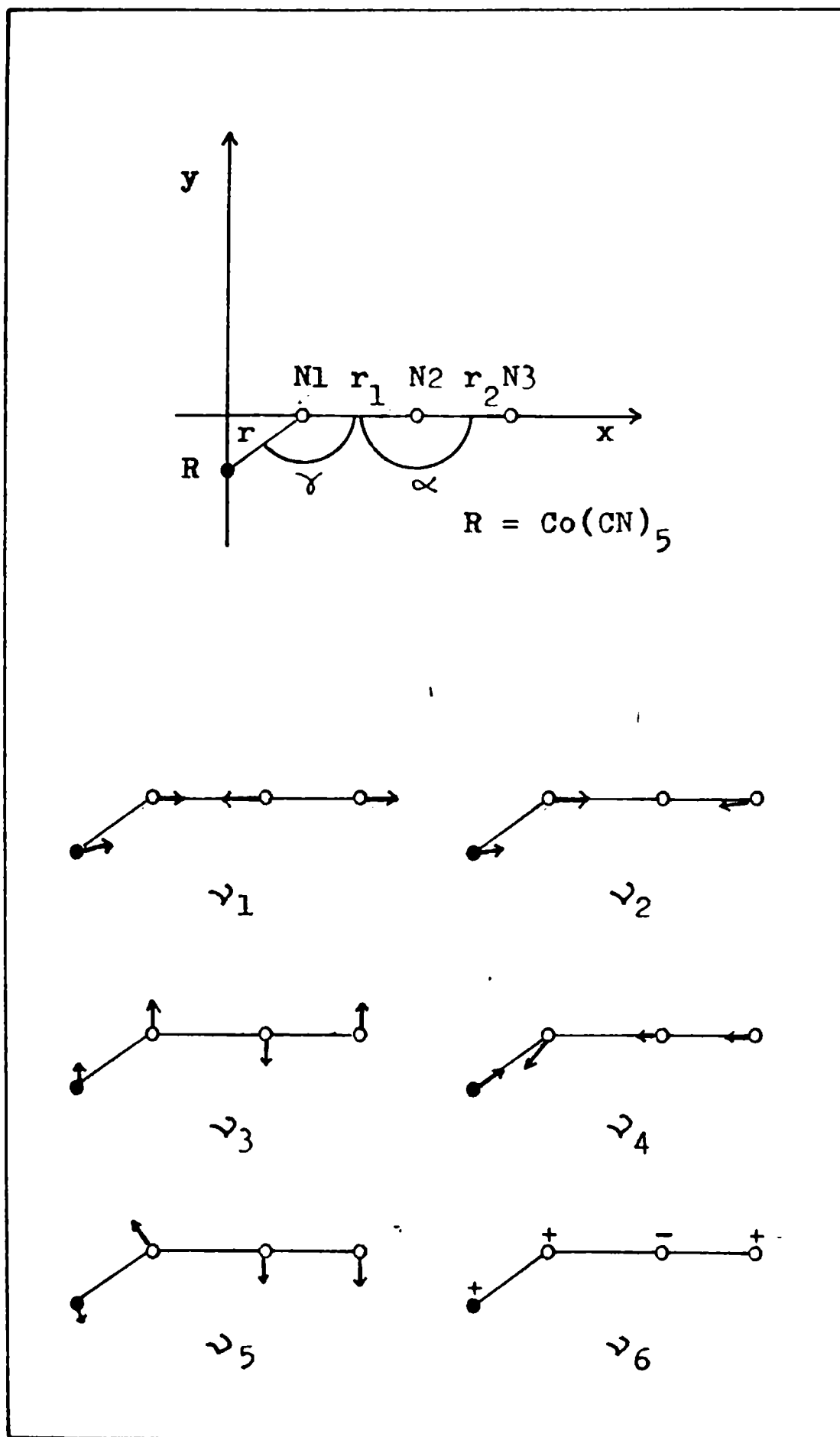


Fig.2.13: Modelo de cuatro masas RN_3 y sus modos normales (esquemático). (ver sección 2.5.1).

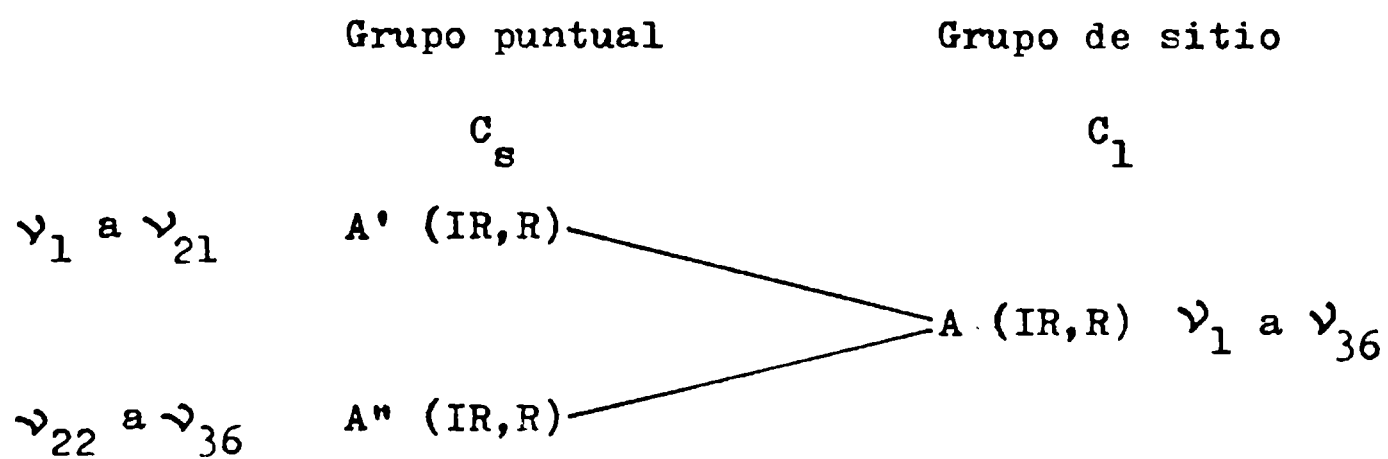
mucho de la del ión aislado y esto condujo a la clasificación de los modos normales según el grupo puntual C_s , pero como la simetría del sitio que ocupa el anión en la red es C_1 (como se aclaró en la sección 2.2.2.), esa clasificación debe ser adaptada al grupo del sitio. Para ello, se deben correlacionar ambos grupos, lo que resulta fácil de realizar en forma directa en el presente caso.

Así, de la simple inspección de las tablas de caracteres para los grupos C_s y C_1 resulta el diagrama de correlación de la tabla 2.9. Ese diagrama nos dice que los modos normales cambian de $21 A' + 15 A''$ a $36 A$ al pasar de C_s a C_1 pero como las reglas de selección no se modifican pues todos los modos deben seguir siendo activos tanto en IR como en Raman es de esperar el mismo número de bandas para el anión en el cristal comparado con el ion aislado; de cualquier manera, las frecuencias de vibración podrán diferir por razones obvias.

Dado que el número de fórmulas (Z) por celda unidad es 2, el número de vibraciones se debe duplicar, siendo posible que se produzcan desdoblamientos de correlación. Como se vio en la sección 2.2.1, el grupo espacial del cristal es $P\bar{1}$ (C_i^1) por lo que el grupo factor correspondiente será C_i . Corresponde entonces ampliar la correlación anterior incluyendo al grupo factor. De esta manera se obtiene la tabla 2.10

Esta tabla nos indica que, en virtud de la presencia de un centro de inversión, los modos vibracionales se deben repartir entre modos simétricos (g) y antisimétricos

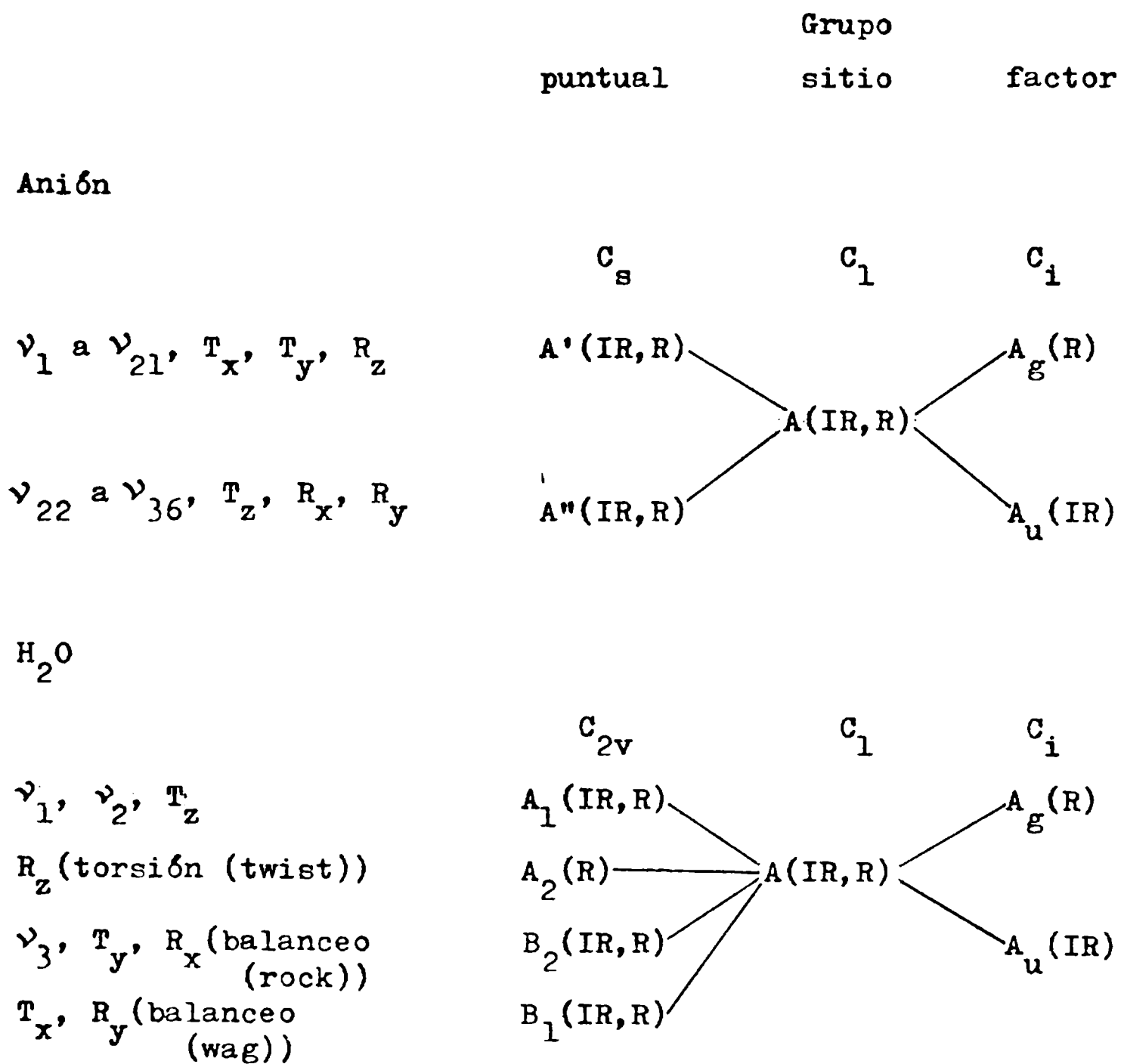
Tabla 2.9. Diagrama de correlación entre los grupos puntuales C_s y C_1 para el $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{N}_3]^{3-}$.



IR: activa en infrarrojo.

R: activa en Raman.

Tabla 2.10: Diagramas de correlación para $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{N}_3]^{3-}$ y H_2O en $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_5\text{N}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.



IR: activa en infrarrojo

R: activa en Raman

(u) respecto de ese elemento de simetría. La regla de exclusión mútua que vale en los casos en que hay centro de simetría (27) determina que los modos activos en infrarrojo no lo son en Raman y viceversa. Por lo tanto, el número de bandas a observar realmente en IR y Raman debe ser el mismo, en cada caso, que el esperado del anión libre.

De cualquier manera, el acoplamiento interaniónico se debe manifestar en diferencias de las frecuencias con que cada modo aparece en ambos espectros.

Los resultados en la sección 2.3 muestran que este desdoblamiento de correlación (o desdoblamiento de Davydov) se hace evidente en forma marcada sólo para los modos internos del ligando azida; como se discutirá en la sección 2.5, ese desdoblamiento está íntimamente relacionado con la disposición especial que los aniones presentan en la red.

2.4.3 Modos normales de las moléculas de agua.

En esta sección se describirán los modos normales de vibración de las moléculas H_2O , HOD y D_2O y las modificaciones que pueden sufrir las mismas al formar parte de un hidrato cristalino.

La molécula de agua normal, H_2O , libre, pertenece al grupo C_{2v} y las coordenadas cartesianas de sus átomos generan la siguiente representación total:

$$\Gamma_{total} = 3 A_1 + A_2 + 2 B_1 + B_2$$

en correspondencia con los $3 \times 3 = 9$ movimientos esperables para una especie triatómica.

De esos movimientos seis corresponden a translaciones y

rotaciones, repartidas por mitades y los tres restantes, a vibraciones internas que se pueden representar de la manera indicada en la figura 2.14 (22).

Para el agua en estado de vapor se encuentran los siguientes números de ondas (22):

	especie
$\nu_3 = 3756 \text{ cm}^{-1}$	B_2
$\nu_1 = 3657 \text{ cm}^{-1}$	A_1
$\nu_2 = 1595 \text{ cm}^{-1}$	A_1

Los movimientos de translación y rotación, que no se consideran en el análisis vibracional de la especie aislada o libre, deben ser tenidos en cuenta cuando la especie forma parte de una red cristalina, donde ya no tendrá libertad de movimientos; en consecuencia, las rotaciones y translaciones se transforman en el cristal en movimientos restringidos, denominados libracionales y translacionales, respectivamente.

Para una molécula de agua de simetría C_{2v} , los modos libracionales pueden ser clasificados del siguiente modo:

rotación	especie de simetría
R_x : balanceo en el plano (rock)	B_2
R_y : balanceo fuera del plano (wag)	B_1
R_z : torsión (twist)	A_2

que se pueden esquematizar de la manera ilustrada en la figura 2.15 a.

Para las translaciones tenemos:

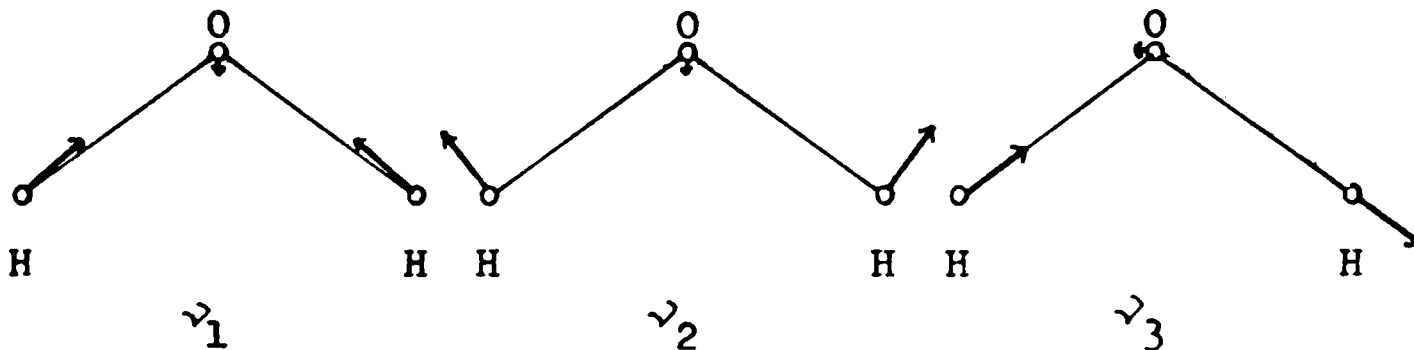


Fig. 2.14: Modos normales de vibración de la molécula de agua.

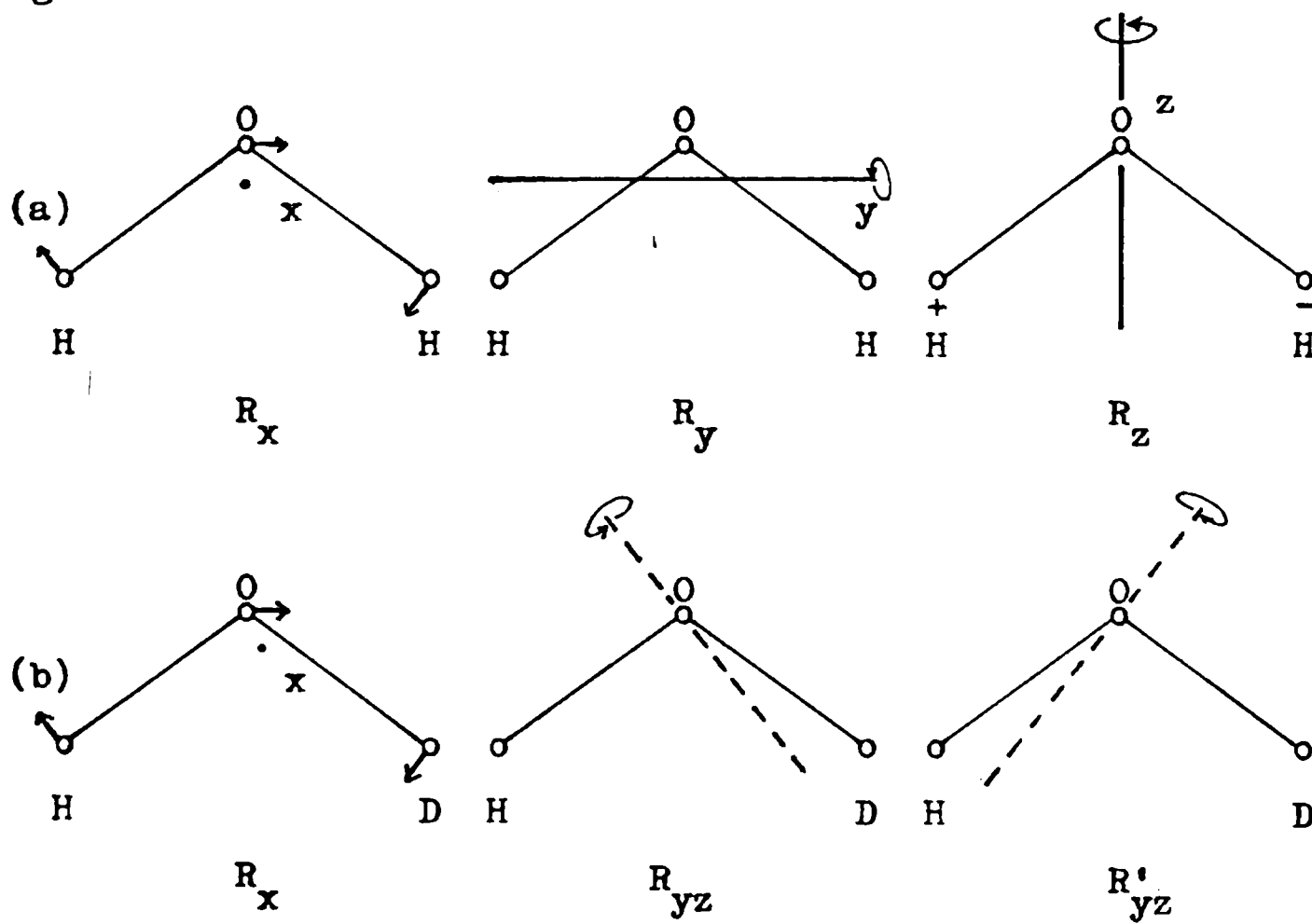


Fig. 2.15: Libraciones de las moléculas de H_2O (a) y de HOD (b).

translación	especie de simetría
T_x : movimiento según x	B_1
T_y : movimiento según y	B_2
T_z : movimiento según z	A_1

Todos esos modos son activos en IR y Raman, excepto R_z que es solamente activo en Raman.

Si la simetría del sitio que ocupa la molécula es menor que C_{2v} , los 9 movimientos descritos sufrirán modificaciones y las nuevas especies se podrán obtener realizando la correspondiente correlación entre grupos.

Los modos para la especie D_2O son comparables a los de H_2O , con diferencias que surgen de la mayor participación del átomo de oxígeno en las vibraciones y de las distintas amplitudes de desplazamiento de los isótopos del hidrógeno, en virtud de la diferencia de masa entre H y D.

Los números de ondas reportados para las bandas de la especie D_2O en estado vapor son (22):

$$\nu_3 = 2788 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_1 = 2671 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_2 = 1178 \text{ cm}^{-1}$$

Para la especie mixta HOD, de simetría C_s , la representación total es $6 A' + 3 A''$. En primera aproximación puede considerarse que los movimientos del H y del D respecto al O, son independientes, lo que facilita su visualización. Así, las dos vibraciones de estiramiento involucrarán en gran medida, respectivamente al estiramiento del enlace OH, una, y al estiramiento del enlace OD, la otra. Los

números de ondas de las bandas observadas en estado vapor son (22):

vibración	especie de simetría
$\nu_3 \delta\nu_{OH} = 3707,5 \text{ cm}^{-1}$	A'
$\nu_1 \delta\nu_{OD} = 2726,7 \text{ cm}^{-1}$	A'
$\nu_2 = 1402,2 \text{ cm}^{-1}$	A'

En cuanto a los movimientos libracionales tendremos:

rotaciones	especie de simetría
R_x : movimiento de H y D en el plano (rock)	A'
R_{yz} : movimiento de D fuera del plano	A''
R'_{yz} : movimiento de H fuera del plano	A''

que se esquematizan en la figura 2.15b.

Para las translaciones tenemos:

translación	especie de simetría
T_x : movimiento según x	A''
T_{yz} : movimiento en el plano yz	A'
T'_{yz} : movimiento en el plano yz (normal a T_{yz}).	A'

Para HOD todos los modos son activos en infrarrojo y Raman.

El comportamiento vibracional de la especie HOD, en cuanto se refiere a los estiramientos, es de gran utilidad ya que los vibradores OH y OD están poco acoplados

entre sí (debido a la gran diferencia de masas entre H y D) y por ello sus frecuencias de estiramiento están directamente relacionadas con las fuerzas de las respectivas uniones OH y OD. Por otra parte, también lo están con las fuerzas de los puentes de hidrógeno que pueden formar esas moléculas como dadoras. Además, si se trabaja a baja concentración de HOD (respecto a H_2O o D_2O), se evita la interacción intermolecular y con ello los desdoblamientos de correlación, tal como se mencionó en la sección 2.4.1.*

Las dos consideraciones anteriores sirven de base para la técnica de dilución (41,42), que facilita grandemente la interpretación de los espectros vibracionales del agua en los hidratos.

Si las moléculas de agua en una celda unidad están distribuidas en n conjuntos cristalográficamente no equivalentes, en cada conjunto las moléculas están relacionadas por simetría y son equivalentes. Los n conjuntos darán entonces n deformaciones angulares y 2n estiramientos.

La deuteración parcial trae aparejado el reemplazo de moléculas H_2O por HOD y D_2O . Suponiendo que los átomos de deuterio se distribuyen en el cristal al azar, las moléculas de D_2O producirán 3n vibraciones adicionales, pero el número de ellas para HOD dependerá de la simetría de los sitios que ocupen estas moléculas.

Así, una molécula HOD en sitios C_{2v} , con posiciones equivalentes para los dos enlaces, dará 3 bandas fundamentales, mientras que en sitios de simetría menor (C_1), en

* Esto también vale para H_2O (D_2O) diluida en D_2O (H_2O).

el que los enlaces dejan de ser equivalentes, originará tres vibraciones por cada una de las orientaciones posibles, o sea, 3 pares de vibraciones fundamentales. El grado de simetría de las moléculas H_2O (D_2O) queda expresado, en principio, por el número de bandas fundamentales asignables a la especie HOD.

El número total de vibraciones fundamentales correspondientes al agua en un hidrato parcialmente deuterado será entonces igual a: $9n + 3m$ (sin considerar eventuales desdoblamientos por correlación), siendo n el número total de conjuntos de moléculas H_2O y m , el de conjuntos asimétricos presentes en el hidrato normal.

Por ejemplo, para un solo conjunto de moléculas equivalentes entre sí, pero asimétricas, es de esperar la aparición de 12 bandas en el espectro de infrarrojo o Raman.

En principio, los números n y m pueden ser obtenidos del estudio de las vibraciones fundamentales de HOD a dilución suficientemente alta en H_2O y D_2O pero en la práctica, y como se verá más adelante, hay que considerar también las vibraciones de las moléculas isotópicamente puras H_2O y D_2O pues la separación entre las dos vibraciones de deformación angular esperables para la molécula HOD orientada de las dos maneras posibles puede no llegar a observarse. Esa situación se complica cuando hay varios conjuntos de moléculas inequivalentes ya que las vibraciones de deformación de todas ellas darán lugar seguramente a una única y ancha banda de absorción.

La razón de este comportamiento se debe a la menor sensibilidad al entorno por parte de las deformaciones en comparación con los estiramientos (43). En estos casos, el número de bandas de deformación angular de cualquiera de las especies H_2O y D_2O , suficientemente diluidas, dará el número de conjuntos de agua equivalentes o sea, el número n .

Hasta ahora sólo se discutieron los desdoblamientos que pueden experimentar los modos vibracionales de las especies H_2O , HOD y D_2O en los cristales pero no se dijo nada acerca de las magnitudes de los cambios de frecuencia y las variaciones de intensidad que también pueden producirse en las bandas de absorción infrarroja y Raman.

La disminución de la frecuencia de estiramiento debida a la formación de un enlace de hidrógeno es un hecho bien conocido (25), que es atribuido a la reducción de la constante de fuerza del enlace OH causada por una redistribución de su densidad electrónica (44). Otro efecto, aunque de menor importancia comparado con el anterior, que tiende a disminuir esa frecuencia, es la interacción con cationes (45) y sobre este tema en particular, se hará más adelante una discusión detallada.

Conviene ahora discutir los tipos de enlace de hidrógeno que se presentan en los hidratos cristalinos.

En general, las moléculas de agua actúan como donantes de dos enlaces de hidrógeno, excepto en los casos de enlaces polifurcados donde los aceptores del átomo

de hidrógeno son dos (en los bifurcados) o tres (trifurcados) (25).

Según Falk y colaboradores (46), los enlaces polifurcados presentan el siguiente conjunto de características que deben darse simultáneamente:

- i) La frecuencia del estiramiento del grupo OH (OD) que forma el enlace es relativamente alta,
- ii) presentan coeficientes de temperaturas negativos ($d\nu/dT < 0$),
- iii) las intensidades de las tres bandas libracionales son comparables y, por último,
- iv) un gran efecto de la temperatura sobre las intensidades relativas de las bandas libracionales.

Las características i y ii están asociadas también con enlaces débiles o altamente no lineales o arqueados, mientras que iii y iv parecen ser indicativas de la existencia de fuerzas altamente asimétricas actuando sobre las moléculas de agua.

En cuanto a la coordinación de aceptores de electrones con el agua, los tipos más usuales son el tetraédrico por parte de cationes monovalentes y el trigonal por parte de los polivalentes (25).

La disminución de la frecuencia de estiramiento OH por formación de puentes de hidrógeno puede correlacionarse con la distancia oxígeno-aceptor protónico y así Berglund y colaboradores (47) han obtenido la siguiente relación

entre el número de ondas del estiramiento OD en cm^{-1} y la distancia O...O en Å para hidratos donde el aceptor es oxígeno:

$$\Delta \bar{\nu}(\text{OD}) = 2727 - \bar{\nu}_{\text{OD}} = 8,97 \times 10^6 e^{-3,73 D(\text{O-O})} \quad (\text{I})$$

Para aplicarla a casos en los que el aceptor es nitrógeno, se debe utilizar la corrección:

$$D(\text{O-N}) = D(\text{O-O}) + 0,1 \quad (\text{II})$$

en virtud de la diferencia de los radios de van der Waals existente entre N (1,5 Å) y O (1,4 Å) (25).

Otro efecto conocido es la disminución de la separación entre los modos de estiramiento antisimétrico y simétrico de la molécula de agua, con el aumento de la fuerza del enlace de hidrógeno (48,49). Schiffer y colaboradores (49) han racionalizado esta relación y obtienen para moléculas enlazadas simétricamente:

$$\Delta \bar{\nu}_{3,1}(\text{H}_2\text{O}) = 0,2075 \bar{\nu}_{\text{OH}} - 669,2 \quad (\text{III})$$

$$\Delta \bar{\nu}_{3,1}(\text{D}_2\text{O}) = 0,1694 \bar{\nu}_{\text{OD}} - 349,3 \quad (\text{IV})$$

(en las que $\bar{\nu}_{\text{OH}}$ y $\bar{\nu}_{\text{OD}}$ son los números de ondas de los correspondientes estiramientos de los respectivos grupos para la especie HOD aislada) y para moléculas enlazadas asimétricamente (para las cuales se usa el subíndice d):

$$\bar{\nu}_{3d} = (\bar{\nu}_{a1} + \bar{\nu}_{a2} + A)/2 \quad (\text{V})$$

$$\bar{\nu}_{1d} = (\bar{\nu}_{a1} + \bar{\nu}_{a2} - A)/2 \quad (\text{VI})$$

donde

$$A^2 = \Delta \bar{\nu}_{3,1}^2 + \Delta \bar{\nu}_{a1,a2}^2 \quad (\text{VII})$$

$\Delta \bar{\nu}_{3,1}$ se calcula con las ecuaciones (III) o (IV) suponiendo que $\bar{\nu}_{\text{OX}} = (\bar{\nu}_{a1} + \bar{\nu}_{a2})/2$ (X = H ó D) ($\bar{\nu}_{a1}$ y $\bar{\nu}_{a2}$ son los

números de ondas de los estiramientos aislados OH (OD) de la molécula en cuestión y $\Delta\bar{\nu}_{a1,a2} = \bar{\nu}_{a1} - \bar{\nu}_{a2}$).

La correlación que estos autores han encontrado puede ser usada para estimar la forma de las coordenadas normales que describen los movimientos de estiramiento de moléculas de agua desacopladas intermolecularmente, en sistemas condensados.

Los autores no consideran la deformación angular y expresan las coordenadas normales para los estiramientos de las moléculas de H₂O y D₂O de la siguiente manera:

$$Q_{1d} = C_{11}r_1 + C_{12}r_2$$

y

$$Q_{3d} = C_{12}r_1 - C_{11}r_2$$

donde Q_{1d} y Q_{3d} describen las coordenadas normales de moléculas de agua enlazadas asimétricamente, que pueden ser correlacionadas con los estiramientos simétricos y antisimétricos de moléculas de agua simétricas o enlazadas simétricamente.

Para los coeficientes de las coordenadas normales los autores derivan las siguientes ecuaciones:

$$C_{11} = \left[\frac{\Delta\bar{\nu}_{3,1d} - \Delta\bar{\nu}_{a1,a2}}{2\Delta\bar{\nu}_{3,1d}} \right]^{1/2} \quad \text{(VIII)}$$

y

$$C_{12} = \left[\frac{\Delta\bar{\nu}_{3,1d} + \Delta\bar{\nu}_{a1,a2}}{2\Delta\bar{\nu}_{3,1d}} \right]^{1/2} \quad \text{(IX)}$$

donde $\Delta\bar{\nu}_{3,1d}$ es igual a A y viene dado por la ecuación VII.

Estas correlaciones serán de utilidad para distinguir bandas debidas a distintas moléculas de agua.

Otros efectos causados por la formación de un enlace de hidrógeno son la disminución del valor de la relación $\bar{\nu}(\text{OH})/\bar{\nu}(\text{OD})$ y el aumento de la anarmonicidad del enlace con la disminución de $\bar{\nu}(\text{OH})$ (50).

Berglund y colaboradores (50) seleccionaron valores de $\bar{\nu}(\text{OH})$ y $\bar{\nu}(\text{OD})$ y reportaron las representaciones gráficas de tales dependencias. En este trabajo se ha realizado el ajuste de tales puntos mediante regresión polinomial obteniéndose las siguientes relaciones:

$$\begin{aligned} \bar{\nu}(\text{OH})/\bar{\nu}(\text{OD}) = & 0,26512 (\bar{\nu}(\text{OH})/1000)^3 - \\ & - 2,7647 (\bar{\nu}(\text{OH})/1000)^2 + 9,6313 (\bar{\nu}(\text{OH})/1000) - \\ & - 9,8536 \end{aligned} \quad (\text{X})$$

con un coeficiente de correlación de 0,998 y

$$\begin{aligned} \bar{\nu}(\text{OH})/\bar{\nu}(\text{OD}) = & 1,5184 (\bar{\nu}(\text{OD})/1000)^3 - \\ & - 11,6919 (\bar{\nu}(\text{OD})/1000)^2 + 30,0251 (\bar{\nu}(\text{OD})/1000) - \\ & - 24,3603 \end{aligned} \quad (\text{XI})$$

con R= 0,997.

Para la corrección por anarmonicidad del estiramiento OH se encontró:

$$\begin{aligned} 2\omega_e x_e (\text{cm}^{-1}) = & -4,2543 \times 10^{-6} (\bar{\nu}(\text{OH}))^3 + 0,0429 (\bar{\nu}(\text{OH}))^2 - \\ & - 144,30 (\bar{\nu}(\text{OH})) + 162119,74 \end{aligned}$$

con un coeficiente de correlación de 0,999.

También es sabido que la intensidad de la banda de estiramiento del enlace OH (OD) en el espectro de infra-

rrojo crece al aumentar la fuerza del enlace de hidrógeno (25).

Glew y Rath (48) encontraron la siguiente correlación entre el área de la banda y el número de ondas $\bar{\nu}(\text{OH})$ de HOD en solventes de distinta basicidad:

$$\mathcal{E}.w = 66,3 (3707 - \bar{\nu}(\text{OH})) \quad (\text{XIII})$$

donde \mathcal{E} es la absortividad molar aparente en el máximo de la banda de absorción y w su ancho a media altura.

Esos autores también encuentran la siguiente correlación para H_2O en distintos solventes:

$$\mathcal{E}_3 w_3 + \mathcal{E}_1 w_1 = \mathcal{E}_{13} w_{13} = 131,3 (3756 - \bar{\nu}_3) \quad (\text{XIV})$$

donde \mathcal{E}_3 y \mathcal{E}_1 son las absortividades molares aparentes en los máximos de absorción para $\bar{\nu}_3$ y $\bar{\nu}_1$, respectivamente, y w_3 y w_1 sus anchos a media altura.

Iogansen y Rozenberg (51) han encontrado para la intensidad integrada I de la banda $\nu(\text{OH})$ de moléculas HOD en hielo y agua la siguiente relación:

$$\Delta I^{1/2} = I^{1/2} - I_{\text{gas}}^{1/2} = 0,155 (\Delta \bar{\nu})^{1/2} - 1,1 \quad (\text{XV})$$

con $\Delta \bar{\nu} = \bar{\nu}_{\text{gas}} - \bar{\nu}$, donde I y $\bar{\nu}$ se refieren a un estado físico determinado.

Los autores comparan esa relación con la reportada previamente para la intensificación y el desplazamiento de la banda $\nu(\text{OH})$ de fenoles (y otros ácidos con grupos OH) frente a bases:

$$\Delta I^{1/2} = 0,145 (\Delta \bar{\nu})^{1/2} - 0,46 \quad (\text{XVI})$$

siendo significativo que los coeficientes de XV y XVI sean casi iguales, lo que indicaría que ecuaciones simi-

lares podrían utilizarse en otros sistemas que contienen enlaces de hidrógeno.

Por otra parte, Sakun y Sokolov (52) derivaron la siguiente ecuación:

$$w_{1/2}^2 = c (\Delta w - \Delta w_0); w = 2\pi\nu \quad (\text{XVII})$$

donde $w_{1/2}$ es el ancho a media altura de la banda de absorción debida al estiramiento del enlace A-H (A= O,N), Δw_0 es el corrimiento de frecuencia debido a la deformación del potencial protónico por formación del enlace de hidrógeno, es decir por el cambio de la constante de fuerza y la anarmonicidad (para OH...O, $\Delta w_0 \sim 100-150 \text{ cm}^{-1}$), $\Delta w = w_0 - w_H$ con w_0 la frecuencia del enlace libre y w_H la frecuencia del mismo enlace con puente de hidrógeno y c una constante igual a $16(\ln 2)(kT/h)$ siendo T la temperatura absoluta.

Otra característica del enlace de hidrógeno por parte del agua es que, cuando ésta se deutera parcialmente, las intensidades de las dos bandas de estiramiento OH (y OD) de las moléculas HOD en sus posibles orientaciones son tanto más diferentes cuanto más asimétrica es la molécula de agua (53), siendo la banda de menor número de ondas la más intensa.

En cuanto a la intensidad de las bandas de estiramiento OH en el espectro de dispersión Raman, se ha encontrado recientemente que ésta disminuye con el aumento de la fuerza del enlace de hidrógeno (53). Cuando se deutera parcialmente, la situación que se daba en infrarrojo se invierte, en el sentido que la banda de menor número de ondas es la menos intensa de las dos (53).

Para explicar esas circunstancias se había propuesto un efecto isotópico consistente en la preferencia del deuterio por el enlace de hidrógeno más fuerte (53).

Aparentemente, el efecto existe pero no es suficientemente predominante como para explicar las diferencias de intensidades y por ello se ha propuesto que la distorsión de las moléculas de agua enlazadas asimétricamente conduce a coordenadas normales diferentes para las dos conformaciones $X..H-O-D....Y$ y $X..D-O-H....Y$ y que los correspondientes cambios de polarizabilidad y momento dipolar deben ser mayores cuando las vibraciones involucran el enlace OH más largo (53).

La banda de la deformación angular del agua en sistemas condensados se corre usualmente, aunque no siempre hacia números de ondas más altos (25). Así, se han reportado aumentos en el número de ondas por formación de puentes de hidrógeno (44) y estudios teóricos han mostrado que la coordinación a cationes produce también un aumento en el número de ondas de la deformación angular (45).

Sin embargo, la existencia de valores menores que los de fase vapor (25), indujeron a pensar en la existencia de otros efectos y por ende, a dudar de la posibilidad de establecer una correlación definitiva entre la fuerza del enlace de hidrógeno y la frecuencia de la deformación angular (25).

Recientemente, Falk (54) ha realizado un análisis de los datos reportados en la literatura y ha encontrado que, para moléculas de agua dispersadas en solventes o matrices inertes, la deformación angular obedece a la siguiente relación:

$$\nu_2 = 1590,6 + 0,2583 (3706 - \nu(\text{OH})) \quad (\text{XVIII})$$

con coeficiente de correlación igual a 0,932, donde $\nu(\text{OH})$ es la media aritmética entre ν_1 y ν_3 . De esta manera se demuestra la existencia de una relación entre la fuerza del enlace de hidrógeno dada por el valor de $\nu(\text{OH})$ y el número de ondas de la deformación angular.

En los hidratos cristalinos la situación no es tan favorable ya que un intento de correlacionar las cantidades anteriores conduce a un valor de R igual a 0,316. Sin embargo, un análisis detallado de los datos y su separación en clases de acuerdo a la carga del catión, conduce a mejores correlaciones.

Así, Falk (54) encuentra para cationes monovalentes:

$$\nu_2 = 1614,1 + 0,1010 (3706 - \nu(\text{OH})), \quad (\text{XIX})$$

con $R = 0,439$, siendo el desplazamiento promedio de $24,6 \text{ cm}^{-1}$. Para cationes polivalentes los desplazamientos son aún mayores. Además, hay indicaciones de que para cationes de la misma carga la disminución de ν_2 es mayor para los más pequeños. Por ejemplo, la disminución promedio para sales de potasio es de -12 cm^{-1} mientras que para sales de litio, de -26 cm^{-1} .

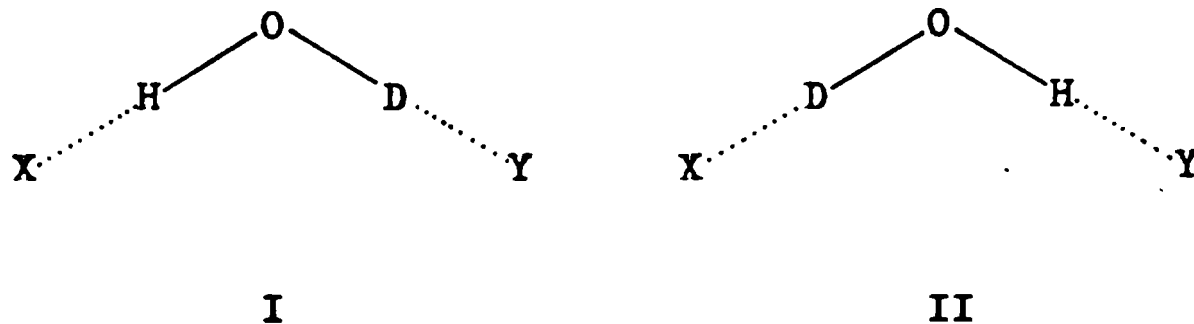
Este análisis demuestra que la interacción cation-agua conduce efectivamente a una disminución de la frecuencia de deformación angular del agua; sin embargo, para Falk (54) el mecanismo responsable de la misma no es claro, aunque el poder polarizante debe jugar algún papel.

Otro efecto que produce una disminución de la frecuencia de la deformación angular, aunque no se sabe la causa, es el acoplamiento dinámico entre moléculas vecinas y/o unidas por puentes de H (54).

En base a esta discusión podemos suponer que el mayor número de ondas observado* se tiene que corresponder con la molécula de agua más ligada por puentes de hidrógeno y menos afectada por cationes. Estos argumentos serán utilizados en este trabajo para realizar las asignaciones correspondientes.

En cuanto a la deformación angular de la especie HOD, si la anisotropía del campo electrostático de los sitios que ocupa esta especie es considerable es de esperar la separación de los niveles de energía vibracional de las moléculas HOD en las dos orientaciones posibles:

* para la deformación angular.



Por lo tanto, es factible la aparición de dos bandas de deformación angular, una para cada una de esas conformaciones. La separación de esas bandas resulta ser menor que la observada para los estiramientos OD (OH) respectivos.

Comparando hidratos cristalinos en los que los puentes de hidrógeno son débiles, se puede deducir que la razón entre esas separaciones está entre 2,5 y 3 (4,43).

Si, además, existen puentes de hidrógeno relativamente fuertes y la molécula de agua es muy asimétrica esa razón sube aún más y toma valores del orden de 5. Esta conclusión fue obtenida comparando los valores reportados en (25).

Por lo tanto, si las bandas de deformación angular HOD, presentan anchos a media altura relativamente grandes, sería posible suponer la superposición de bandas no resueltas.

Con respecto a las libraciones, las bandas correspondientes se reconocen en principio fácilmente por el aumento de intensidad y los corrimientos que sufren al bajar la temperatura de la muestra y también por deuteración, aunque las asignaciones de las bandas se vean complicadas por la presencia simultánea de las especies H_2O , D_2O y HOD.

No hay reglas generales para las asignaciones ya que las características de estos modos dependen mucho del entorno en que se encuentran las moléculas de agua (55) aunque se puede decir, aproximadamente y en lo que a las rotaciones restringidas de las moléculas H_2O y D_2O se refiere, que el balanceo en el plano o rocking* tiene mayor número de ondas que el correspondiente fuera del plano o wagging (R_y), (siendo la intensidad de este último mayor que la del otro) y que el modo de torsión o twisting (R_z), no se observa, aún cuando la simetría de la molécula de agua sea menor que C_{2v} . El balanceo fuera del plano aparece en los espectros no sólo como banda fundamental, sino también como (primer) sobretono y en combinación con la deformación angular (25).

Para las moléculas mixtas HOD se observan en general dos rotaciones restringidas, las cuales se manifiestan también como fundamentales, primeros sobretonos y combinadas con la deformación angular (25). Sus números de ondas son muy cercanos a los de las correspondientes bandas de las moléculas H_2O y D_2O . El movimiento en el plano (rocking) en general no es observado. Por lo tanto, es de esperar la aparición de dos bandas debidas a rotaciones restringidas para cada molécula de agua diferente, tanto para el hidrato normal como para el totalmente deuterado, complicándose la situación en los espectros de muestras parcialmente deuteradas, donde existen las tres especies.

* (R_x en la figura 2.15a)

Los corrimientos de las bandas para HOD y D_2O respecto a los de H_2O son, teóricamente (56), los dados en la tabla 2.11, en la que también se incluyen los límites observados.

Cuando hay más de un tipo de molécula de agua, la situación se complica pero la asignación de bandas se puede realizar aprovechando el hecho de que un aumento en la fuerza de la unión por hidrógeno conduce a un incremento de los números de ondas de las libraciones (25).

Las rotaciones y translaciones restringidas pueden distinguirse entre sí por los distintos corrimientos que sufren las respectivas bandas por deuteración, pues las debidas a translaciones se corren en aproximadamente $(20/18)^{1/2} = 1,05$ (para H_2O respecto de D_2O) y $(20/19)^{1/2} = 1,03$ (para HOD) valores que deben compararse con los de la tabla 2.11.

En general, para agua ligada a cationes polivalentes sólo uno de los modos translacionales aparece en el espectro de infrarrojo. Este modo corresponde probablemente al T_z , que para agua coordinada trigonalmente puede ser descrito como de estiramiento catión-agua (25). Para cationes trivalentes, esa banda se espera entre 490 y 440 cm^{-1} , para divalentes, entre 440 y 310 cm^{-1} y para monovalentes, y valores aún más bajos, aunque muy pocos hayan sido identificados claramente (25).

Pasemos ahora a analizar el comportamiento vibra-

Tabla 2.11: Cocientes entre los números de ondas de los modos libracionales de las especies H_2O , HOD y D_2O .

Modos	$\nu(H_2O)/\nu(HOD)$		$\nu(H_2O)/\nu(D_2O)$	
	teórico	observado ^a	teórico	observado ^a
R_x (balanceo en el plano)	1,205	1,15-1,22	1,390	1,34-1,39
R_y (balanceo fuera del plano)	1,089	1,04-1,09	1,339	1,26-1,34
R_z (torsión)	1,263	-	1,415	-

a: Referencia 56.

cional de las moléculas de agua en el compuesto en estudio. Para ello podemos hacer uso de los argumentos discutidos en la sección 2.4.1.

Teniendo en cuenta la simetría de los sitios que ocupan las moléculas de agua en el cristal y el grupo factor podemos establecer la correlación que se muestra en la tabla 2.10.

Esa tabla nos indica que todos los modos (internos y externos) de las moléculas de agua deben ser activos en infrarrojo y Raman y que el acoplamiento intermolecular no aumenta el número de bandas respecto al que se espera de la simetría de los sitios ocupados por las mismas. Como se verá en la sección 2.4.5 ese acoplamiento es despreciable.

2.4.4 Asignaciones.

2.4.4.1 Bandas debidas al azidopentacianocobaltato(III).

Introducción.

La asignación de las bandas correspondientes al anión en los espectros vibracionales del azidopentacianocobaltato(III) de potasio dihidrato se ve facilitada si se considera primero al anión $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ como de simetría O_h y luego se lo deforma como para que adquiriera seudosimetría C_{4v} , como un paso intermedio hacia la simetría C_s , que es la propia del $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{N}_3]^{3-}$.

También facilitará esta tarea el dicroísmo obser-

vado en los espectros de infrarrojo de las láminas monocristalinas (sección 2.3.4).

Por lo tanto, pasaremos a analizar el comportamiento óptico del compuesto en los párrafos siguientes.

De acuerdo a lo expuesto en el apéndice A y a las características cristalográficas del $K_3 [Co(CN)_5 N_3] \cdot 2H_2O$ (sección 2.2), resulta que este sólido es ópticamente biaxial.

Las componentes $\underline{\epsilon}'$ y $\underline{\epsilon}''$ del correspondiente tensor dieléctrico $\underline{\epsilon}$, en el intervalo espectral infrarrojo (ver apéndice A), toman las formas:

$$\underline{\epsilon}' = \overset{\text{(nucl. + electr.)}}{\underline{\epsilon}'}(\omega) \quad \text{y} \quad \overset{\text{(nucl.)}}{\underline{\epsilon}''} = \underline{\epsilon}''(\omega)$$

Estos tensores ($\underline{\epsilon}'$ y $\underline{\epsilon}''$) poseen una dirección principal común, coincidente con la del seudoeje único cristalográfico \underline{a} , en tanto que los otros dos pares respectivos de direcciones principales no guardan relación entre sí para una frecuencia dada, aunque ambos pares estén contenidos en el plano (100), perpendicular al eje \underline{a} .

En la figura 2.16 se muestra esquemáticamente, con línea de punto y raya, el elipsoide dieléctrico que responde a la ecuación:

$$\sum_{\alpha\beta=1}^3 x_{\alpha} \epsilon'_{\alpha\beta}{}^{-1} x_{\beta} = 1, \quad (I)$$

con referencia a un sistema de ejes principales (x,y,z). La ubicación de los ejes y y z es arbitraria y no modifica las

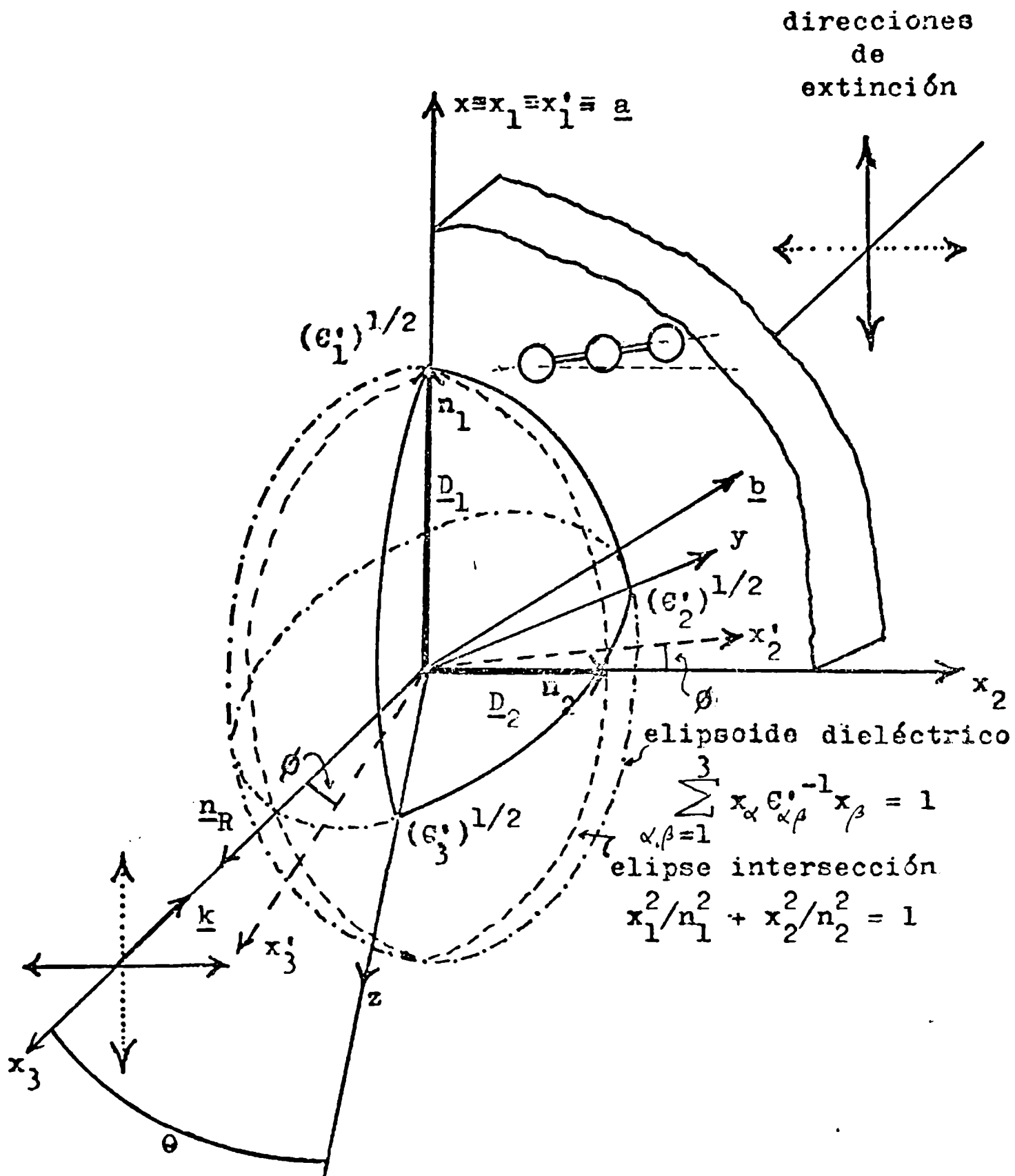


Fig. 2.16: Orientación relativa del grupo azido, del tensor dieléctrico real ϵ' y ubicación de los ejes del tensor ϵ'' (x'_1, x'_2, x'_3), en una lámina monocristalina de $K_3[Co(CN)_5N_3] \cdot 2H_2O$. Se indican también las direcciones de extinción. \underline{n}_R es un vector paralelo a \underline{k} , cuyo plano normal determina con el elipsoide dieléctrico la elipse intersección (ver apéndice A).

consideraciones cualitativas que se harán en este trabajo.

La terna de ejes principales x'_1 , x'_2 y x'_3 correspondiente a la parte imaginaria $\tilde{\epsilon}''(\omega)$ del tensor dieléctrico, que da cuenta de los fenómenos de absorción IR, se encuentra indicada en la misma figura, en la que se presenta también una lámina monocristalina de $K_3[Co(CN)_5N_3] \cdot 2H_2O$ convenientemente dispuesta mostrando la orientación relativa del grupo azido, cuyo eje forma un ángulo de $7,3^\circ$ con el plano (a,b).

Las componentes del tensor $\tilde{\epsilon}''(\omega)$ vienen dadas cuantitativamente por la expresión (Ref. 57):

$$\epsilon''_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{2\pi^2}{v} \sum_j \frac{M_{\alpha j} M_{\beta j}}{\omega_j} \left\{ \delta(\omega + \omega_j) - \delta(\omega - \omega_j) \right\} \quad (II)$$

la que para frecuencias próximas a la de las transiciones vibracionales fundamentales del grupo azido puede escribirse:

$$\epsilon''_{\alpha\beta} = C_i M_\alpha M_\beta \quad (III)$$

donde $M_\alpha(\beta)$ son los componentes del vector M, que representa al momento dipolar por unidad de volumen asociado con los modos vibracionales del grupo azido y C_i es una constante para cada modo vibracional.

Dada la orientación relativa del grupo azido (prácticamente perpendicular al eje a), la terna de ejes (x'_1 , x'_2 y x'_3) de la parte imaginaria $\tilde{\epsilon}''(\omega)$ del tensor dieléctrico

está orientada de manera que la dirección x'_1 es paralela al eje cristalográfico \underline{a} (modos A') y la de x'_2 perpendicular al mismo (modos A''), formando un ángulo ϕ con el plano de la lámina.

De la expresión (III) para los componentes del tensor $\underline{\epsilon}''$ pueden obtenerse las siguientes representaciones matriciales en el sistema de ejes (x'_1 , x'_2 y x'_3) :

$$\underline{\epsilon}''_{A'} = C_{A'} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & M_{A'}^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon''_{A'} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\underline{\epsilon}''_{A''} = C_{A''} \begin{bmatrix} M_{A''}^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \epsilon''_{A''} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

El estado de polarización de cada uno de los modos de propagación de la radiación electromagnética en el cristal se puede encontrar de la forma que se indica en el apéndice A, con el resultado que se muestra en la figura 2.16 en la que también se indica el elipsoide de índices de refracción.

Los factores exponenciales de atenuación de esos modos son, según las ecuaciones XXXIVa y XXXIVb del apéndice A, respectivamente, para \underline{D}_1 :

$$\exp((w/2c)n_1^3 \gamma''_{11} \underline{u} \cdot \underline{r})$$

y para \underline{D}_2 :

$$\exp((w/2c)n_2^3 \gamma_{22}'' \underline{u} \cdot \underline{r}),$$

donde γ_{11}'' y γ_{22}'' son elementos del tensor γ'' definido por la ecuación XXX del apéndice A.

Como las experiencias de transmisión de radiación IR polarizada se realizaron con el vector \underline{k} ($// \underline{n}_R$) perpendicular al plano (001), $\underline{\epsilon}'^{-1}$ y $\underline{\epsilon}''$ se deben expresar en el sistema de coordenadas (x_1, x_2 y x_3).

Para $\underline{\epsilon}''$, tenemos:

$$\underline{\epsilon}''_{A''} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon''_{A''} \cos^2 \theta & \epsilon''_{A''} \sin \theta \cos \theta \\ 0 & \epsilon''_{A''} \sin \theta \cos \theta & \epsilon''_{A''} \sin^2 \theta \end{bmatrix}$$

y para $\underline{\epsilon}''_{A''}$:

$$\underline{\epsilon}''_{A''} = \begin{bmatrix} \epsilon''_{A''} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Para $\underline{\epsilon}'^{-1}$, en el mismo sistema de coordenadas:

$$\begin{bmatrix} 1/\epsilon'_1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\cos^2 \theta}{\epsilon'_2} + \frac{\sin^2 \theta}{\epsilon'_3} & (1/\epsilon'_2 - 1/\epsilon'_3) \cos \theta \sin \theta \\ 0 & (1/\epsilon'_2 - 1/\epsilon'_3) \cos \theta \sin \theta & \frac{\sin^2 \theta}{\epsilon'_2} + \frac{\cos^2 \theta}{\epsilon'_3} \end{bmatrix}$$

De la definición de $\underline{\underline{\gamma}}'$, $\underline{\underline{\gamma}}''$ (ecuación XXX apéndice A) resulta:

$$\underline{\underline{\gamma}}' = (\underline{\underline{\epsilon}}' + \underline{\underline{\epsilon}}'' \cdot \underline{\underline{\epsilon}}'^{-1} \cdot \underline{\underline{\epsilon}}'')^{-1}$$

$$\underline{\underline{\gamma}}'' = -(\underline{\underline{\epsilon}}' + \underline{\underline{\epsilon}}'' \cdot \underline{\underline{\epsilon}}'^{-1} \cdot \underline{\underline{\epsilon}}'')^{-1} \cdot \underline{\underline{\epsilon}}'' \underline{\underline{\epsilon}}'$$

las que en aproximación de primer orden en $\underline{\underline{\epsilon}}''$ quedan reducidas, respectivamente, a:

$$\underline{\underline{\gamma}}' = (\underline{\underline{\epsilon}}')^{-1}$$

$$\underline{\underline{\gamma}}'' = -(\underline{\underline{\epsilon}}')^{-1} \underline{\underline{\epsilon}}'' (\underline{\underline{\epsilon}}')^{-1}$$

Formando mediante la última ecuación los tensores $\underline{\underline{\gamma}}''_{\underline{\underline{A}}}$ y $\underline{\underline{\gamma}}''_{\underline{\underline{A}}''}$ en términos de $\underline{\underline{\epsilon}}'$ (ecuación III apéndice A), $\underline{\underline{\epsilon}}''_{\underline{\underline{A}}}$ y $\underline{\underline{\epsilon}}''_{\underline{\underline{A}}''}$ y haciendo $\epsilon'_2 = \epsilon'_3 = 1$ para simplificar las expresiones de las componentes, obtenemos:

$$\tilde{Y}_{A'}'' = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{A'}'' \cos^2 \theta & \epsilon_{A'}'' \cos \theta \sin \theta \\ 0 & \epsilon_{A'}'' \cos \theta \sin \theta & \epsilon_{A'}'' \sin^2 \theta \end{bmatrix}$$

$$\tilde{Y}_{A''}'' = \begin{bmatrix} \epsilon_{A''}'' / (\epsilon_1')^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

de donde los valores de Y_{11}'' y Y_{22}'' para cada modo (A' o A'') resultan ser:

$$(Y_{11}'')_{A'} = 0 \text{ y}$$

$$(Y_{22}'')_{A'} = \epsilon_{A'}'' \cos^2 \theta$$

por lo tanto, sólo D_2 es atenuado, mientras que para A'' tenemos:

$$(Y_{11}'')_{A''} = \epsilon_{A''}'' / (\epsilon_1')^2$$

$$(Y_{22}'')_{A''} = 0$$

lo que conduce a un comportamiento inverso para los modos

A" respecto de los A'.

En base a estos argumentos se puede predecir el siguiente dicroísmo para las bandas infrarrojas del monocristal, a saber: cuando se analiza el estado de polarización de la luz transmitida en una dirección paralela a \underline{D}_2 sólo los modos A' con momentos de transición en el plano que contiene al grupo azido deben aparecer en el espectro y cuando se hace lo propio con la dirección fijada por \underline{D}_1 , sólo los modos con momentos de transición perpendiculares a dicho plano (A") deben, por su parte, ser activos.

Así, es de esperar que los estiramientos antisimétrico y simétrico del grupo azido, junto con el estiramiento CoN y una de las deformaciones angulares de ese mismo grupo aparezcan simultáneamente en el espectro de infrarrojo del monocristal en la primera orientación, debiendo aparecer la vibración restante (la deformación fuera del plano) en la segunda situación, al tiempo que las anteriores deben desaparecer.

Para los modos restantes del anión se espera un comportamiento similar aunque ya no sea tan fácil la identificación en particular. De todas maneras, es posible clasificar a las bandas observadas según las especies del grupo C_s .

2.4.4.1a Bandas de estiramiento CN.

En el $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ las bandas de estiramiento CN pertenecen a las especies $A_{1g}(R)$, $E_g(R)$ y $F_{1u}(IR)$. Al bajar

la simetría del ion a C_{4v} y C_s , cambiando el sexto ligando adecuadamente, se pueden establecer las correlaciones de la tabla 2.5, donde también se encuentran resumidas las asignaciones realizadas.

Con referencia a la figura 2.6, las bandas más intensas en el espectro de IR a baja temperatura (2131 y 2124 cm^{-1}) son asignadas, respectivamente, a los modos $A'(ec)$ y $A''(ec)$ que provienen del desdoblamiento del modo degenerado $E(C_{4v})$ y éste, a su vez del $F_{lu}(O_h)$. Estos modos son los representados en la figura 2.12 e y c respectivamente. La pequeña diferencia de las intensidades de esas dos bandas que puede observarse en la figura podría deberse a la existencia de otra banda no resuelta, debida al modo de estiramiento axial de simetría A' (fig. 2.12 a).

La banda que en el espectro de infrarrojo aparece a 2138 cm^{-1} y en el espectro Raman en 2135 cm^{-1} es asignada al modo $A''(ec)$ (fig. 2.12 d) por comparación con el anión $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ que presenta una banda en 2137 cm^{-1} . La banda IR de intensidad débil a 2147 cm^{-1} y que en el espectro Raman aparece a 2144 cm^{-1} como una banda muy fuerte, es asignada al modo ecuatorial A' que proviene del modo simétrico $A_{1g}(R)$ del anión $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ y que en el presente caso estaría representado por la figura 2.12 b.

Cuando se analiza el espectro del monocristal paralelamente al eje a , y la intensidad de la banda a 2060 cm^{-1} se reduce grandemente, aparece un conjunto de bandas débiles pero muy agudas (fig. 2.10). Esas débiles bandas pueden

ser asignadas a los estiramientos de grupos $^{13}\text{C}^{14}\text{N}$ y $^{12}\text{C}^{15}\text{N}$ que ocurren naturalmente. En virtud de la mayor abundancia de la combinación $^{13}\text{C}^{14}\text{N}$ (1,10%) respecto de $^{12}\text{C}^{15}\text{N}$ (0,38%) y $^{13}\text{C}^{15}\text{N}$ (0,004%) (4), la primera de esas especies dominará el espectro en la región localizada inmediatamente después de las bandas de estiramiento $^{12}\text{C}^{14}\text{N}$. La intensidad de las bandas correspondiente a $^{12}\text{C}^{15}\text{N}$ será sólo una tercera parte de la anterior y las de $^{13}\text{C}^{15}\text{N}$ serán demasiado débiles como para aparecer en el espectro.

Las relaciones entre los números de ondas para los grupos normales e isotópicos, en la aproximación diatómica, deben ser, teóricamente (4):

$$\nu(^{12}\text{C}^{15}\text{N})/\nu(^{12}\text{C}^{14}\text{N}) = 0,984,$$

$$\nu(^{13}\text{C}^{14}\text{N})/\nu(^{12}\text{C}^{14}\text{N}) = 0.979,$$

$$\nu(^{13}\text{C}^{15}\text{N})/\nu(^{12}\text{C}^{14}\text{N}) = 0,963,$$

lo que significa que para un grupo CN aislado se deben cumplir las relaciones $\nu(^{12}\text{C}^{14}\text{N}) > \nu(^{12}\text{C}^{15}\text{N}) > \nu(^{13}\text{C}^{14}\text{N}) > \nu(^{13}\text{C}^{15}\text{N})$. De las cinco bandas observadas cuatro pueden ser asignadas a grupos ecuatoriales $^{13}\text{C}^{14}\text{N}$ ya que el grupo axial debe ser inactivo en estas condiciones. Además de las bandas mencionadas aparecen dos hombros en 2104 y 2089 cm^{-1} que pueden ser asignadas a grupos ecuatoriales de la especie menos abundante $^{12}\text{C}^{15}\text{N}$. Las otras dos bandas esperadas

de estos últimos grupos deben estar ocultas por las bandas más intensas. La quinta banda arriba mencionada debe tener un origen diferente a los discutidos pero la información disponible no permite asignarla, así como esa información tampoco da lugar a la asignación de las otras bandas observadas, tarea que se facilitaría mediante un enriquecimiento isotópico.

2.4.4.1b Bandas del grupo CoNNN.

La fuerte banda que aparece a 2060 cm^{-1} en el espectro de IR a temperatura ambiente de muestras policristalinas se debe al estiramiento antisimétrico del grupo azida. Este modo se observa en el espectro de dispersión Raman a 2035 cm^{-1} y la diferencia entre esos números de ondas puede ser explicada por acoplamiento dipolo-dipolo de los grupos azido que se disponen en el cristal en forma antiparalela y muy próximos entre sí (ver sección 2.5.2).

El modo simétrico que es inactivo en infrarrojo para el ion libre (22) se activa en el complejo por la desaparición del centro de inversión cuando la azida se liga al cobalto.

De todas maneras, la perturbación que produce la coordinación sobre el ion azida es pequeña, como lo demuestran la leve asimetría detectada en él y la baja intensidad de la banda en cuestión. Esta banda aparece en los espectros IR y Raman a temperatura ambiente, respectivamente, en 1296 y 1297 cm^{-1} .

Las bandas de estiramiento antisimétrico y simétrico presentan en el espectro del monocristal el dicroísmo esperado para modos A'.

Las bandas débiles a 2003 y 1278 cm^{-1} pueden estar relacionadas con grupos azido en los que un átomo de ^{14}N está reemplazado por un átomo de ^{15}N .

Utilizando el modelo de las tres masas para el ion azida libre y tomando para el estiramiento antisimétrico el valor promedio entre IR y Raman (2047 cm^{-1}), se puede asignar la banda de 2003 cm^{-1} al estiramiento antisimétrico de la especie $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{14}\text{N}$ y la banda de 1278 cm^{-1} , al correspondiente modo simétrico de la especie $^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{15}\text{N}$. Las relaciones de números de ondas obtenidas con ese modelo, a saber:

$$\nu_3(^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{14}\text{N})/\nu_3(^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{14}\text{N}) = 0,977$$

$$\nu_1(^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{15}\text{N})/\nu_1(^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{14}\text{N}) = 0,983$$

coinciden de manera aceptable con los valores observados.

Las deformaciones del grupo azido, que en el ion libre son degeneradas, dejan de serlo en el complejo y aparecen a 675 y 599 cm^{-1} en el espectro IR del compuesto anhidro y a 678 y 602 cm^{-1} en la muestra hidratada. Debido al comportamiento dicroico que esas bandas manifiestan en el espectro de infrarrojo del monocristal, la de 678 cm^{-1} (675 cm^{-1} en el monocristal) es asignada a la deformación

angular que ocurre en el plano (A') y la banda de 602 cm^{-1} (605 cm^{-1} en el monocristal), a la que se produce fuera del plano (A'') (fig. 2.10).

El estiramiento CoN aparece a 378 cm^{-1} en el polvo y fue asignado por comparación con espectros de otras sustancias conteniendo el grupo azido; por ejemplo, en el compuesto $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{N}_3](\text{N}_3)_2$, ese modo aparece a 380 cm^{-1} .

2.4.4.1c Estiramientos CoC y deformaciones CoCN.

Las bandas originadas por estas vibraciones aparecen entre 560 y 350 cm^{-1} , en una región de complejidad considerable debido a las bandas libracionales de las moléculas de agua.

Nuevamente, las asignaciones se vieron facilitadas al tomar el anión $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ como referencia. En éste, los estiramientos CoC y las deformaciones CoCN pertenecen a las especies $A_{1g}(\text{R})$, $E_g(\text{R})$ y $F_{1u}(\text{IR})$ y a $F_{1g}(\text{i})$, $F_{1u}(\text{IR})$, $F_{2g}(\text{R})$ y $F_{2u}(\text{i})$, respectivamente.

La correlación entre los grupos O_h , C_{4v} y C_s para los modos de estiramiento CoC es la misma que la discutida para los estiramientos CN, mientras que para las deformaciones CoCN es la que aparece en la tabla 2.5.

Las asignaciones de estos modos se realizan en base al criterio de Jones (23), quien propuso que $\delta\text{MCN} > \nu\text{MC}$.

También, las intensidades y el dicroísmo de las bandas son usados como criterios de asignación. Estos modos pueden ser diferenciados de las libraciones del agua porque

en los espectros de las muestras deuteradas las bandas no se corren en números de ondas y persisten en la muestra de hidratada.

Así, el hombro a 500 cm^{-1} y las bandas a 548 (mmd) , 428 (mf) , 420 (mf) , 410 (f) , 395 (mmd) y 357 (m) cm^{-1} observadas en el espectro de infrarrojo a temperatura ambiente y a 555 (mmd) , 549 (mmd) , 487 (md) , 474 (d) , 467 (d) , 432 (mf) , 423 (mf) , 417 (mf) , 414 (f) , 397 (mmd) , 383 (h) y 359 (f) cm^{-1} , en el espectro de baja temperatura, son asignadas a estos modos internos del anión. En el espectro a baja temperatura de la muestra anhidra se observan todas esas bandas excepto en la región comprendida entre 500 y 450 cm^{-1} en la cual aparecen dos bandas a 472 y 458 cm^{-1} , en lugar de las tres observadas en la muestra normal.

Esa diferencia podría atribuirse a la distinta estructura de la fase anhidra respecto de la hidratada, lo que cambiaría eventualmente las reglas de selección. En este sentido, es de importancia hacer notar que el espectro de difracción de rayos X del polvo anhidro difiere del correspondiente al hidrato normal (60).

2.4.4.1d Deformaciones CoNN, CCoC y CCoN.

Como se adelantó en la sección 2.3.1, estos modos deben aparecer en el orden $\delta_{\text{CoNN}} > \delta_{\text{CCoC}} > \delta_{\text{CCoN}}$ (24) y fuera del alcance del espectrofotómetro de infrarrojo utilizado (ver sección 1.1).

En el espectro Raman, que llega más lejos, se ob-

servan dos bandas a 195 y 142 cm^{-1} asignables a estos modos, siendo la de mayor número de ondas atribuible a la deformación CoNN por comparación con las asignaciones reportadas para el anión $[\text{Zn}(\text{N}_3)_4]^{2-}$ (24) y la de menor número de ondas, a deformaciones CCoC.

Las restantes bandas deben estar ocultas por la fuerte intensidad de la dispersión Rayleigh, que impone al espectro un límite útil a 130 cm^{-1} .

2.4.5 Bandas debidas al agua de hidratación.

Los resultados descritos en la sección 2.3.1 para las vibraciones de las moléculas de agua en muestras normales y deuteradas, todos obtenidos a baja temperatura, se pueden explicar en base a la presencia de dos tipos de moléculas de agua inequivalentes y asimétricas.

Así, las bandas a 2655, 2639 y 2616 cm^{-1} y el hombro a 2606 cm^{-1} , pueden ser asignadas a los cuatro estiramientos OD de esas moléculas.

Las bandas en 2689 y 2592 cm^{-1} con hombros a 2670 y 2587 cm^{-1} pueden ser asignadas a los modos de estiramiento (ν_3 y ν_1) de las moléculas de agua totalmente deuteradas.

Las bandas correspondientes en la zona de los estiramientos OH serían las observadas a 3602, 3588 y 3551 cm^{-1} para los OH desacoplados, y en 3618 y 3534 cm^{-1} , para los modos de estiramiento de H_2O . La banda relacionada con la débil banda encontrada en 2606 cm^{-1} debería aparecer a 3540 cm^{-1} , pero no se la ve porque debe estar tapada por la banda

da más intensa a 3534 cm^{-1} .

De los hombros en 2670 y 2587 cm^{-1} se ven los correspondientes en la región OH a 3590 y 3520 cm^{-1} .

Las relaciones entre los números de ondas de los grupos OH y OD resultan ser así:

$$3602/2655 = 1,357; 3588/2639 = 1,360 \text{ y } 3551/2616 = 1,357.$$

Estos cocientes son muy cercanos a los esperados de la ecuación XI de la sección 2.4.3 y resultan ser similares a valores reportados previamente (1,4).

Utilizando la información cristalográfica de la sección 2.2.1 es posible asignar las bandas correspondientes a las especies HOD con las dos moléculas de agua W1 y W2.

Como el único átomo de hidrógeno localizado por rayos X pertenece a W1 y sus parámetros geométricos de enlace son favorables para la formación de un puente de hidrógeno relativamente fuerte, es razonable asignar a este enlace, deuterado, la banda de 2606 cm^{-1} , de acuerdo a la correlación que establece la ecuación I de la sección 2.4.3.

La aplicación de la misma, junto con la corrección suministrada por la ecuación II, conduce a los siguientes valores de distancias oxígeno-nitrógeno, que se comparan con los valores observados:

$\nu(\text{OD})(\text{cm}^{-1})$	D(O-N) calculado	D(O-N) observado (Å)	
2655	3,25	3,59	W1
2639	3,19	3,50	W2
2616	3,13	3,07	W2
2606	3,11	3,03	W1

Las diferencias reflejan el hecho de que los enlaces responsables de las dos primeras bandas no forman puentes de hidrógeno, como lo sugieren los valores de la distancia O-N ya que superan a la distancia de $3,47 \text{ Å}$, considerada como límite para la formación de un puente de hidrógeno cuando el átomo aceptor es nitrógeno (25).

Las asignaciones de los estiramientos antisimétricos y simétricos correspondientes a las especies D_2O puede realizarse, por su parte, con ayuda de las ecuaciones III a VII de la sección 2.4.3, las que predicen los siguientes valores para W1 y W2:

$$W1 : \nu_3 = 2684 \text{ cm}^{-1}, \nu_1 = 2576 \text{ cm}^{-1};$$

$$W2 : \nu_3 = 2677 \text{ cm}^{-1}, \nu_1 = 2578 \text{ cm}^{-1}.$$

Los valores observados asignables a estos modos son 2689, 2670 (h), 2592 y 2587 (h) cm^{-1} . Es posible asignar entonces la banda de 2689 cm^{-1} y el hombro en 2587 cm^{-1} a la molécula de agua W1 y el hombro en 2670 cm^{-1} y la banda en 2592 cm^{-1} a W2.

La correlación utilizada siempre da mejores valores para ν_3 ya que ν_1 puede estar afectada por resonancia de Fermi con $2\nu_2$ (49). El acuerdo entre los valores observados y calculados es en este caso muy bueno para ν_3 teniendo en cuenta que una de las bandas es un hombro y su ubicación puede estar afectada por errores de medida. Además, la incerteza en el número de ondas del hombro observado a ca. 2606 cm^{-1} debe también introducir errores. Para ν_1 la situación es peor, como se anticipaba, lo que no es obstáculo para que los valores calculados permitan realizar, de cualquier manera, asignaciones que tienen visos de ser correctas.

Con estos resultados y las ecuaciones VIII y IX de la sección 2.4.3 podemos calcular los coeficientes de las coordenadas normales de estiramiento para las moléculas D_2O .

De esta manera obtenemos para W1 los siguientes valores:

$$C_{11} = 0,52 \text{ y } C_{12} = 0,85$$

y para W2:

$$C_{11} = 0,62 \text{ y } C_{12} = 0,78$$

Las asignaciones para los estiramientos OH de las especies HOD se pueden realizar en forma inmediata en base a las relaciones isotópicas ya mencionadas.

Así, la banda a 3602 cm^{-1} y la que debería aparecer a ca. 3540 cm^{-1} pueden ser asignadas a los estiramien-

tos OH de moléculas HOD del tipo W1 y las bandas en 3588 y 3551 cm^{-1} , a los correspondientes a las moléculas W2.

Las bandas correspondientes a los estiramientos simétricos y antisimétricos de las moléculas normales H_2O se pueden asignar de manera análoga a la utilizada para las especies D_2O .

De esa manera se obtienen los siguientes valores:

$$\text{W1: } \nu_3 = 3618 \text{ cm}^{-1} \text{ y } \nu_1 = 3524 \text{ cm}^{-1},$$

$$\text{W2: } \nu_3 = 3610 \text{ cm}^{-1} \text{ y } \nu_1 = 3529 \text{ cm}^{-1}.$$

Los valores observados asignables a estos modos son 3618, 3590 (h), 3534 y 3520 (h) cm^{-1} . Como se puede apreciar, la concordancia es mejor que en el caso de las especies D_2O y en especial, en lo que concierne a ν_1 , ya que en este caso la máxima diferencia es de 5 cm^{-1} para H_2O (3534 cm^{-1} - 3529 cm^{-1}) frente a 14 cm^{-1} para D_2O (2592 cm^{-1} - 2578 cm^{-1}).

Para el modo ν_3 de W1 la concordancia es perfecta y para W2 no es mala (a pesar de la diferencia en 20 cm^{-1}) pues no se debe perder de vista el hecho de que la banda de 3590 cm^{-1} aparece como un hombro cuya ubicación adolece de errores de medida aún mayores que en el caso de los modos de las especies D_2O en virtud de los mayores anchos de banda.

Este comportamiento era esperable ya que el apartamiento de los valores teóricos y experimentales de γ_1 da una medida del efecto de la interacción del estiramiento con la deformación angular, la cual tiene que ser mayor para D_2O que para H_2O (49).

Los coeficientes de las coordenadas normales toman en este caso los siguientes valores:

$$C_{11} = 0,26 \text{ y } C_{12} = 0,97, \text{ para } W1$$

y

$$C_{11} = 0,49 \text{ y } C_{12} = 0,87, \text{ para } W2.$$

Los valores de estos coeficientes y los obtenidos para las especies D_2O indican que $W1$ es una molécula más distorsionada que $W2$, aunque las diferencias no son muy marcadas, como se había anticipado en la sección 2.2.1 en base a la similitud de sus parámetros θ .

Las diferencias entre esos valores está de acuerdo con el hecho de que el acoplamiento intramolecular es mayor para D_2O que para H_2O ya que el movimiento del O es mayor en el primer caso. Más conveniente para medir el grado de acoplamiento intramolecular es el valor de C_{12}^2 (61). Este parámetro toma el valor 0,5 para moléculas no distorsionadas y la unidad, para moléculas altamente distorsionadas. El valor correspondiente para $W1$ es 0,94 en el caso de H_2O y 0,72 para D_2O , mientras que para $W2$ los valores respectivos son 0,76 y 0,61, confirmando la discusión precedente.

En cuanto a las deformaciones angulares, las cua-

tro bandas debidas a las especies H_2O y D_2O y las tres bandas y un hombro de la especie HOD confirman el carácter inequivalente y asimétrico de las dos moléculas de agua, siendo la más asimétrica la responsable de las bandas que aparecen a mayor número de ondas en cada grupo.

Como la separación entre aquellas bandas no depende del grado de deuteración, se confirma que en este caso el acoplamiento dinámico entre moléculas de agua es despreciable.

Como las distancias O-K son muy similares para ambas moléculas, podemos establecer, en base a la discusión de la sección 2.4.3, que el número de ondas mayor debe corresponder a la molécula de agua más ligada por puentes de hidrógeno.

De esta manera, la banda a mayor número de ondas (1614 cm^{-1} para H_2O y 1187 cm^{-1} D_2O) es asignada a la molécula de agua W1 y la de menor número de ondas (1593 cm^{-1} y 1170 cm^{-1} , respectivamente) a las de tipo W2.

La aplicación de la ecuación XVIII de la sección 2.4.3 conduce a los siguientes valores:

$$W1: \bar{\nu}_2 = 1626 \text{ cm}^{-1} \text{ para } \bar{\nu}(\text{OH}) = 3569 \text{ cm}^{-1} \text{ y}$$

$$W2: \bar{\nu}_2 = 1628 \text{ cm}^{-1} \text{ para } \bar{\nu}(\text{OH}) = 3562 \text{ cm}^{-1},$$

donde $\bar{\nu}(\text{OH})$ es la media aritmética entre $\bar{\nu}_3$ y $\bar{\nu}_1$, según las asignaciones realizadas más arriba.

Si estos valores se corrigen en -12 cm^{-1} por el efecto de los cationes potasio (ver sección 2.4.3) tenemos para W1 1614 y para W2 1616 cm^{-1} . Sin embargo, como la dispersión de los valores experimentales usados para obtener la ecuación XVIII es, en la región de los 3550 cm^{-1} , de 15 cm^{-1} , y los valores obtenidos más arriba son similares, no se los puede tener en cuenta para la asignación de dichas bandas.

Peor aún, la ecuación XIX da para W1 el valor 1628 cm^{-1} y para W2 1629 cm^{-1} , valores más altos y por lo tanto menos favorables. Este hecho se puede explicar ya que para valores de $\bar{\nu}(\text{OH})$ mayores que 3556 cm^{-1} la ecuación XIX da siempre valores superiores a los de la XVIII, lo que podría implicar que por encima de ese número de ondas la aplicación de la ecuación XIX no sería correcta, debiéndose usar entonces exclusivamente la ecuación XVIII y corregir por efecto de los cationes.

De todas maneras, las relaciones discutidas sirven de guía para las asignaciones, como se hizo en el caso tratado en esta sección y como se hará también, en la medida de lo posible, en los restantes incluidos en este trabajo.

Los modos libracionales son más difíciles de tratar, particularmente porque en el presente caso la situación se complica por la presencia de bandas debidas al anión.

Según la discusión de la sección 2.4.3, las bandas observadas a 588 y 537 cm^{-1} en los espectros de infra-

rrajo a baja temperatura se pueden asignar a los modos de balanceo en el plano y las observadas a 343 y 328 cm^{-1} al balanceo fuera del plano de los dos tipos de moléculas de agua inequivalentes y en base a esa discusión se pueden relacionar las bandas de 588 y 343 cm^{-1} con las moléculas de agua más fuertemente ligadas (W1) y las de 537 y 328 cm^{-1} , con la menos ligada (W2).

La relación entre las bandas de 588 y 343 cm^{-1} y W1 se ve confirmada por la existencia de la correspondiente banda de combinación (a 928 cm^{-1}) (tabla 2.12 y sección 2.4.6), además de la banda a 1955 cm^{-1} que resultaría de la combinación entre la banda a 343 cm^{-1} y la banda a 1614 cm^{-1} , la cual es asignada a esta molécula de agua.

Podemos relacionar la banda a 588 cm^{-1} de la especie H_2O con las de 470 y 425 cm^{-1} de la muestra deuterada. Los cocientes entre los correspondientes números de ondas son, para este caso:

$$588/470 = 1,25 \text{ y } 588/425 = 1,38 \text{ y}$$

para el triplete formado por las bandas de 537, 445 y 380 cm^{-1} :

$$537/445 = 1,21 \text{ y } 537/380 = 1,41;$$

estos valores están de acuerdo con lo esperado para el ba-

lanceo en el plano (ver sección 2.4.3 y tabla 2.11).

Para los dos modos restantes podemos formar los siguientes tripletes de bandas, 343, 320 y 285 cm^{-1} y 328, 297 y 276 cm^{-1} . Los respectivos cocientes de los números de ondas son para estos casos:

$$343/320 = 1,07 \text{ y } 343/285 = 1,20,$$

y

$$328/297 = 1,10 \text{ y } 328/276 = 1,19,$$

los cuales están razonablemente de acuerdo con lo esperado para el balanceo fuera del plano (sección 2.4.3 y tabla 2.11).

Las asignaciones realizadas para las moléculas de agua se encuentran en las tablas 2.11 y 2.12, esta última referida a los sobretonos y combinaciones, que se discuten más detalladamente en la sección siguiente.

2.4.6 Bandas de combinación y sobretonos.

Además de las bandas asignadas a las vibraciones fundamentales del anión y de las moléculas de agua, aparecen en los espectros de infrarrojo de la sustancia y en especial en el del monocristal, bandas de intensidad relativamente débil, que pueden ser asignadas a sobretonos y combinaciones.

Las especies de simetría y actividad de las combinaciones y sobretonos de los modos fundamentales pueden ser obtenidas fácilmente aplicando la teoría de grupos (28).

De esta manera, las combinaciones (productos) de

modos de especie A' y/o A'' conducen a los resultados siguientes:

$$A' \times A' = A'$$

$$A' \times A'' = A''$$

$$A'' \times A'' = A',$$

de lo que se deduce que todos los modos debidos a sobretonos y combinaciones serán activos en infrarrojo.

En la región de altos números de ondas, uno de los causantes de las bandas de combinación debe ser un modo de estiramiento CN o el estiramiento antisimétrico del ligando azida y el otro, un modo de bajo número de ondas tal como un estiramiento CoX (X = C,N) o una deformación CoCN o CoN₃.

El primer sobretono del estiramiento simétrico del grupo azida debe aparecer también en esta región, lo que ocurre comúnmente en compuestos que contienen ese grupo (62).

En la región de bajos números de ondas las bandas de sobretonos y combinaciones deben involucrar a estiramientos CoX y deformaciones Co-ligando o libraciones de las moléculas de agua.

Las asignaciones pueden facilitarse recurriendo a las especies de simetría determinadas mediante el espectro de infrarrojo polarizado del monocristal.

Las asignaciones correspondientes se encuentran en la tabla 2.12 y se hicieron con la ayuda del programa de cálculo COMBI, que compara valores experimentales y calcu-

Tabla 2.12: Bandas de combinación y sobretono en el espectro de infrarrojo de $K_3[Co(CN)_5N_3].nH_2O$ ($n = 0,2$) (baja temperatura).

Hidrato normal	Anhidro	Polarizado		Asignaciones
		A'	A''	
3910 mmd		3910 ^a	3910	3602+328
	3501 md			?
	3419 md			?
3400 mmd	3403 md			2047 ^b +2x678
3388 mmd		3390		?
3348 mmd				2047 ^b +1300
3321 mmd		3325		?
3224 mmd		3224		2x1614
3195 md			3197	2x1300+602
3155 mmd		3155	3155	?
		2710		?
			2700	2148+555
		2697		2148+549
	2688 mmd		2689	2138+555
2642 mmd	2657 md	2643		1300+2x678
			2635	?
2616 mmd		2617	2618	2148+474, 2148+468
2587 md	2600 md	2587		2x1300
2570 mmd			2572	2148+423
2561 mmd	2565 md	2562		2138+423, 2148+417, 2148+414

Tabla 2.12 (continuación)

2555 mmd		2554	2138+417
2540 mmd	2541	2542	2124+423, 2124+417, 2148+397
2521 mmd	2521	2522	?
2509 mmd	2511	2510 ^a	?
	2420	2420 ^a	?
	2400		?
		2240	?
	2230		?
	2210		?
		2180	?
1961 d	1963 d	1962	1300+678
		1955	1614+343
		1942 ^a	1940
		1922 ^a	1922
			1909
		1900	?
		1894	1300+602
		1882	?
	1358 md	1365	?
		1285	?
1205 mmd		1205	?
		943	2x474
		936	939
		928	588+350, 2x468
		920	588+343
			549+378
		909	487+423
		900	487+418
		872	?

a: banda débil, b: valor medio de IR y Raman (sección 2.5.2).

lados en base a los números de ondas de bandas fundamentales que se le suministran (63).

2.5 Cálculos y discusión de los resultados.

2.5.1 Determinación del campo de fuerzas moleculares por el método de las matrices F y G.

La realización de un cálculo de coordenadas normales para un anión tal como el estudiado en este capítulo es muy dificultosa ya que involucra la resolución de dos determinantes seculares de ordenes 21 y 15 (ver sección 2.4.1) y además exige conocer frecuencias de vibración que no aparecen dentro de los ámbitos espectrales abarcados en el presente trabajo.

De todas maneras, se puede obtener información parcial, por ejemplo sobre el enlace CoN en el compuesto aquí estudiado, utilizando un modelo simplificado de cuatro masas, como se esquematiza en la figura 2.13.

Las coordenadas cartesianas utilizadas son las siguientes:

$$\begin{array}{lll} x_1 = 0,888 & y_1 = 0 & z_1 = 0 \\ x_2 = 2,092 & y_2 = 0 & z_2 = 0 \\ x_3 = 3,248 & y_3 = 0 & z_3 = 0 \\ x_R = 0 & y_R = -1,797 & z_R = 0 \end{array}$$

que fueron obtenidas a partir de los siguientes parámetros geométricos (ver sección 2.2):

$$d(N1N2) = 1,204 \overset{\circ}{\text{Å}}$$

$$\begin{aligned} d(N_2N_3) &= 1,156 \text{ \AA} \\ d(RN_1) &= 2,005 \text{ \AA} \\ \angle RN_1N_2 &= 116,3^\circ \end{aligned}$$

Las coordenadas internas elegidas están indicadas (salvo una, la de deformación fuera del plano) en la figura 2.13 y se definen de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} r &= \text{estiramiento } RN_1 \\ r_1 &= \text{estiramiento } N_1N_2 \\ r_2 &= \text{estiramiento } N_2N_3 \\ \alpha &= \text{deformación angular } N_1N_2N_3 \text{ en el plano} \\ \beta &= \text{deformación angular } N_1N_2N_3 \text{ fuera del plano} \\ \gamma &= \text{deformación angular } RN_1N_2 \end{aligned}$$

Este modelo reducido, al igual que el anión completo, pertenece al grupo puntual C_s y sus seis modos vibracionales generan la representación $5 A' + A''$.

Pasando a coordenadas de simetría, su definición adecuada permitirá la reducción de las matrices \underline{G} y \underline{F} a dos bloques de órdenes 5×5 (A') y 1×1 (A'').

Las coordenadas de simetría apropiadas son las siguientes:

$$\begin{aligned} A' \quad S_1 &= (1/\sqrt{2})(r_1 - r_2) \\ S_2 &= (1/\sqrt{2})(r_1 + r_2) \\ S_3 &= \alpha \\ S_4 &= r \\ S_5 &= \gamma \\ A'' \quad S_6 &= \beta \end{aligned}$$

El orden en que aparecen esas coordenadas obedecen a conveniencias de cálculo.

S_1 y S_2 han sido elegidas de tal manera que la primera represente al estiramiento antisimétrico y la segunda al simétrico.

De acuerdo con esa definición de las coordenadas de simetría, la matriz \underline{U} correspondiente (ecuación XX, sección 2.4.1) es:

$$\underline{U} = \begin{bmatrix} 1/2 & -1/2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1/2 & 1/2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

La aplicación de esa matriz a G conduce, como se dijo arriba, al factoro de la misma (ecuación XXII sección 2.4.1).

Así, por un lado, como S_6 es única en su especie, el elemento correspondiente de la matriz \underline{G} resulta ser (8):

$$G_{66} = (2/m_N)(1/(d(N1N2)))^2 + 1/d(N1N2)d(N2N3) + 1/(d(N2N3))^2$$

donde m_N es la masa atómica del nitrógeno. Como G_{66} es independiente de la masa del resto R, ν_6 (el número de ondas de la banda asociada con ese elemento) debe ser muy parecido a los correspondientes valores reportados para otros azidocomplejos y azidas covalentes.

El cálculo numérico de las matrices \underline{G} y \underline{G}_s (esta última en coordenadas de simetría) fue realizado utilizando el programa GEMAT (65).

Los elementos de la matriz \underline{G}_s obtenidos mediante este programa son:

$$\begin{aligned} G_{11} &= 0,2143 \\ G_{14} &= -0,0224 \\ G_{15} &= -0,0226 \\ G_{22} &= 0,0714 \\ G_{24} &= -0,0224 \\ G_{25} &= -0,0226 \\ G_{33} &= 0,3081 \\ G_{34} &= -0,0532 \\ G_{35} &= 0,1630 \\ G_{44} &= 0,0767 \\ G_{45} &= -0,0532 \\ G_{55} &= 0,1439 \\ G_{66} &= 0,3081 \end{aligned}$$

La matriz \underline{F}_s , por su parte, se calcula mediante la ecuación XXI de la sección 2.4.1.

Las expresiones para los elementos de la matriz \underline{F}_s son:

$$F_{11} = (f_{r_1} + f_{r_2} - 2f_{r_1 r_2})/2$$

$$F_{12} = (f_{r_1} - f_{r_2})/\sqrt{2}$$

$$F_{13} = (f_{r_1 \alpha} - f_{r_2 \alpha})/\sqrt{2}$$

$$F_{14} = (f_{r_1 r} - f_{r_2 r})/\sqrt{2}$$

$$F_{15} = (f_{r_1 \gamma} - f_{r_2 \gamma})/\sqrt{2}$$

$$F_{22} = (f_{r_1} + f_{r_2} + 2f_{r_1 r_2})/2$$

$$F_{23} = (f_{r_1 \alpha} + f_{r_2 \alpha})/\sqrt{2}$$

$$F_{24} = (f_{r_1 r} + f_{r_2 r})/\sqrt{2}$$

$$F_{25} = (f_{r_1 \gamma} + f_{r_2 \gamma})/\sqrt{2}$$

$$F_{33} = f_{\alpha}$$

$$F_{34} = f_{r\alpha}$$

$$F_{35} = f_{\alpha\gamma}$$

$$F_{44} = f_r$$

$$F_{45} = f_{r\gamma}$$

$$F_{55} = f_{\gamma}$$

para A' y

$$F_{66} = f_{\beta}$$

para A".

En las expresiones anteriores las f son las cons-

tantes de fuerza internas o constantes de fuerza de valencia.

La determinación de las constantes de fuerza a par tir de la ecuación secular:

$$|\underline{F} \underline{G} - \underline{E} \underline{\Lambda}| = 0,$$

no se puede realizar en forma exacta ya que el número de constantes de fuerza supera al número de frecuencias experi mentales. De todas maneras, se puede calcular un campo de fuerzas moleculares aproximado, recurriendo a métodos, como son, entre otros, los denominados de acoplamiento pro gresivo originados en el método de Fadini (66).

Ese método parte de una matriz G diagonal con la que se resuelve en primera instancia la ecuación secular para obtener un conjunto de constantes de fuerza que cumpl en la relación $\underline{F}^0 = \underline{G}^0^{-1} \cdot \underline{\Lambda}$; paso a paso se van introduciendo entonces los elementos no diagonales de la matriz G con valores progresivamente mayores hasta alcanzar los de finitivos, calculándose cada vez la matriz F correspondiente por solución de la ecuación secular. Se llega así a una matriz F final \underline{F}^n (siendo n el número de ciclos) que constituye una buena aproximación a la matriz real.

El método de Fadini ha sido desarrollado por Becher y Mattes (67) y es el que se utilizó en este traba jo.

Las constantes de fuerza obtenidas por este méto do luego de 50 pasos están dadas en la tabla 2.13.

Los números de ondas utilizados para el cálculo fueron los siguientes:

Tabla 2.13: Constantes de fuerza simetrizadas para el sistema simplificado RN_3 ($R = Co(CN)_5$).

$$\begin{aligned} F_{11} &= 11,516 \\ F_{12} &= 0,050 \\ F_{13} &= -0,031 \\ F_{14} &= 0,081 \\ F_{15} &= 0,095 \\ F_{22} &= 13,859 \\ F_{23} &= -0,093 \\ F_{24} &= 0,249 \\ F_{25} &= 0,286 \\ F_{33} &= 0,889 \\ F_{34} &= -0,058 \\ F_{35} &= -0,269 \\ F_{44} &= 1,646 \\ F_{45} &= 0,363 \\ F_{55} &= 0,835 \\ F_{66} &= 0,689 \end{aligned}$$

Nota: Las constantes de estiramiento e interacciones estiramiento-estiramiento están en mdin.Å^{-1} , las de deformación angular en $\text{mdin.Å}^{\circ}\text{rad}^{-2}$ y las de interacción estiramiento-deformación en mdin.rad^{-1} .

$\nu_1 = 2047$, $\nu_2 = 1296$, $\nu_3 = 670$, $\nu_4 = 375$, $\nu_5 = 195$ y $\nu_6 = 600$, todos en cm^{-1} .

Esos valores fueron tomados directamente de los espectros de infrarrojo o Raman, excepto el de ν_1 , que es el promedio de los correspondientes números de ondas observados en infrarrojo y Raman dado que esa vibración está muy afectada por el acoplamiento dipolar que se produce entre los grupos.

En rigor, se debería utilizar el valor $((\bar{\nu}_{\text{IR}}^2 + \bar{\nu}_{\text{R}}^2)/2)^{1/2}$ (ver más adelante) pero dada la similitud de los números los dos promedios dan prácticamente el mismo valor.

Los resultados anteriores permiten calcular la distribución de energía potencial en las vibraciones normales.

Esta cantidad está dada, según Morino y Kuchitsu (68), por:

$$V(Q_N) = 1/2 Q_N^2 \sum_{i,j} F_{ij} l_{iN} l_{jN}$$

El valor de los productos $F_{ij} l_{iN} l_{jN}$ es mayor para $i = j$ que para $i \neq j$, por ello los términos $F_{ii} l_{iN}^2$ son los más importantes en la distribución de energía potencial. Estos términos proveen una medida de la contribución relativa de cada coordenada de simetría S_i a la coordenada normal Q_N . Si un término $F_{ii} l_{iN}^2$ es mucho más grande comparado con los demás, la vibración es asignada al modo asociado con S_i . Si, además de $F_{ii} l_{iN}^2$, el término $F_{ij} l_{jN}^2$ tiene un valor mayor que los demás, la vibración es asignada a

un modo asociado con S_i y S_j , es decir que ambas coordenadas están acopladas.

El programa Becher-Mattes suministra la distribución de energía potencial sólo en base a los elementos diagonales de la matriz \tilde{F} y los valores obtenidos, que representan contribuciones mayores que el 2%, son los que figuran en la tabla 2.14.

Se hace así evidente la razón de haber usado en las coordenadas de simetría combinaciones lineales entre r_1 y r_2 pues se ve que los modos más puros son, como era de esperar, los que involucran los estiramientos del grupo azido.

El modo de deformación en el plano, tiene una pequeña contribución del modo de estiramiento CoN y viceversa.

Utilizando un programa que permite resolver la ecuación secular en forma directa (cálculo de frecuencias a partir de constantes de fuerza), denominado ECSEC, se calcularon los números de onda para las distintas especies que resultan al reemplazar un ^{14}N por ^{15}N utilizando las matrices G siguientes (modificadas por la variación de masa isotópica):

	$R^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{14}\text{N}$	$R^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{14}\text{N}$	$R^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{15}\text{N}$
G_{11}	0,2119	0,2048	0,2119
G_{12}	0,0024	0	0,0024
G_{14}	-0,0209	-0,0224	-0,0224
G_{15}	-0,0211	-0,0226	-0,0226

Tabla 2.14: Asignaciones y principales contribuciones de la distribución de la energía potencial para los modos normales de vibración del sistema simplificado RN_3

($R = Co(CN)_5$).

<u>Especies</u>	<u>Modos</u>	<u>Números de onda (a)</u>	<u>Descripción aproximada</u>	<u>Dist. de e.potencial</u>
A'	1	2047 (b)	Estiramiento asim. N_3	99,8 F ₁₁
	2	1296	Estiramiento sim. N_3	98,2 F ₂₂
	3	670	Deformación NNN en el plano	69,8 F ₃₃ , 7,6 F ₄₄ 22,6 F ₅₅
	4	375	Estiramiento CoN_3	82,3 F ₄₄ , 7,7 F ₃₃ 9,5 F ₅₅
	5	195	Deformación $CoNNN$	94,8 F ₅₅ 3,2 F ₄₄
A''	6	600	Deformación NNN fuera del plano	100 F ₆₆

(a) Valores del espectro infrarrojo; (b) Valor medio entre los números de ondas infrarrojo y Raman.

G_{22}	0,0690	0,0714	0,0690
G_{24}	-0,0209	-0,0224	-0,0224
G_{25}	-0,0211	-0,0226	-0,0226
G_{33}	0,3048	0,2944	0,3045
G_{34}	-0,0496	-0,0532	-0,0532
G_{35}	0,1588	0,1563	0,1630
G_{44}	0,0720	0,0767	0,0767
G_{45}	-0,0496	-0,0532	-0,0532
G_{55}	0,1376	0,1406	0,1437
G_{66}	0,3048	0,2944	0,3045

Los resultados son los que figuran en la tabla 2.

15.

Como se puede apreciar, el cambio de ^{14}N por ^{15}N debe producir corrimientos semejantes cuando el átomo reemplazado es el terminal o el ligado a R, siendo ν_2 la banda que debe sufrir mayor corrimiento. La situación es muy distinta cuando el átomo reemplazado es el central pues el mayor corrimiento corresponde a ν_1 en tanto que ν_2 no se altera. Esto era de esperar ya que durante el estiramiento simétrico el átomo central casi no se mueve pero durante el antisimétrico el desplazamiento relativo del átomo central es el doble comparado con los de los átomos terminales.

Por otra parte, la similitud de estos valores con los calculados con el modelo de las tres masas indica que la perturbación de los enlaces NN, por ligadura al Co, es pequeña.

Tabla 2.15: Números de ondas (cm^{-1}) calculados para las especies isotópicas derivadas de RN_3 ($\text{R} = \text{Co}(\text{CN})_5$).

Modo	$\text{R}^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{14}\text{N}$	$\text{R}^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{14}\text{N}$	$\text{R}^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{14}\text{N}$	$\text{R}^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{15}\text{N}$
1	2047	2035	2001	2036
2	1296	1274	1296	1274
3	670	663	657	667
4	375	367	372	374
5	195	194	194	192
6	600	597	587	596

En cuanto a la deformación angular en el plano, el efecto es máximo cuando el átomo reemplazado es el central y la razón de este comportamiento es similar a la argumentada en relación con los estiramientos ya que aquel átomo debe desplazarse aproximadamente el doble y en sentido contrario a lo que lo hacen los otros dos. Algo similar ocurre con ν_6 .

Para el estiramiento RN el efecto es cada vez menor a medida que el átomo pesado se aleja del enlace con R.

Con respecto a la deformación angular CoNN, la situación es inversa a la anterior y se debe a que cuando el átomo pesado se encuentra en el extremo libre, la cupla es mayor.

Por último, la comparación con los resultados experimentales confirma las asignaciones de bandas debidas a las especies isotópicas realizadas en la sección 2.4.4.1b.

Estos resultados serán de utilidad en la discusión de la sección 2.5.3.

2.5.2 Interacción vibracional dipolo-dipolo.

La diferencia observada entre los números de ondas en infrarrojo y Raman para el estiramiento antisimétrico del grupo azido puede explicarse suponiendo que entre esos grupos opera un acoplamiento de tipo dipolo-dipolo de transición (37).

Como se dijo en la sección 2.2.1, los grupos azido se encuentran en el cristal en una disposición antiparalela y formando una cadena de periodicidad aproximadamente igual a $4,26 \text{ \AA}$ (figura 2.3). La cercanía de los grupos podría provocar acoplamiento intermolecular entre las vibraciones fuertemente polares del estiramiento antisimétrico.

Hay que recordar, que los grupos azido están relacionados en la celda unidad mediante un centro de inversión, de modo que los modos colectivos de vibración resultan ser simétricos o antisimétricos respecto del mismo. Según la discusión de la sección 2.4.2, los primeros son del tipo g, según la denominación del grupo factor, y los nombrados en segundo término, del tipo u.

En la figura 2.17.a se esquematiza la situación creada por la vibración colectiva simétrica respecto del centro de inversión (en la que los desplazamientos de los átomos están relacionados por ese elemento de simetría).

Como el momento dipolar total de la red no varía a raíz de esa vibración, este modo colectivo es inactivo en infrarrojo y en base a la discusión de la sección 2.4.2, debe ser activo en Raman.

En la parte b de la figura se puede ver el modo que es antisimétrico respecto del centro de inversión. Como el momento dipolar total de la red varía durante la vibración, ésta será activa en infrarrojo (sección 2.4.2).

Piro (69), ha realizado un análisis detallado de la interacción dipolo-dipolo de transición en una cadena

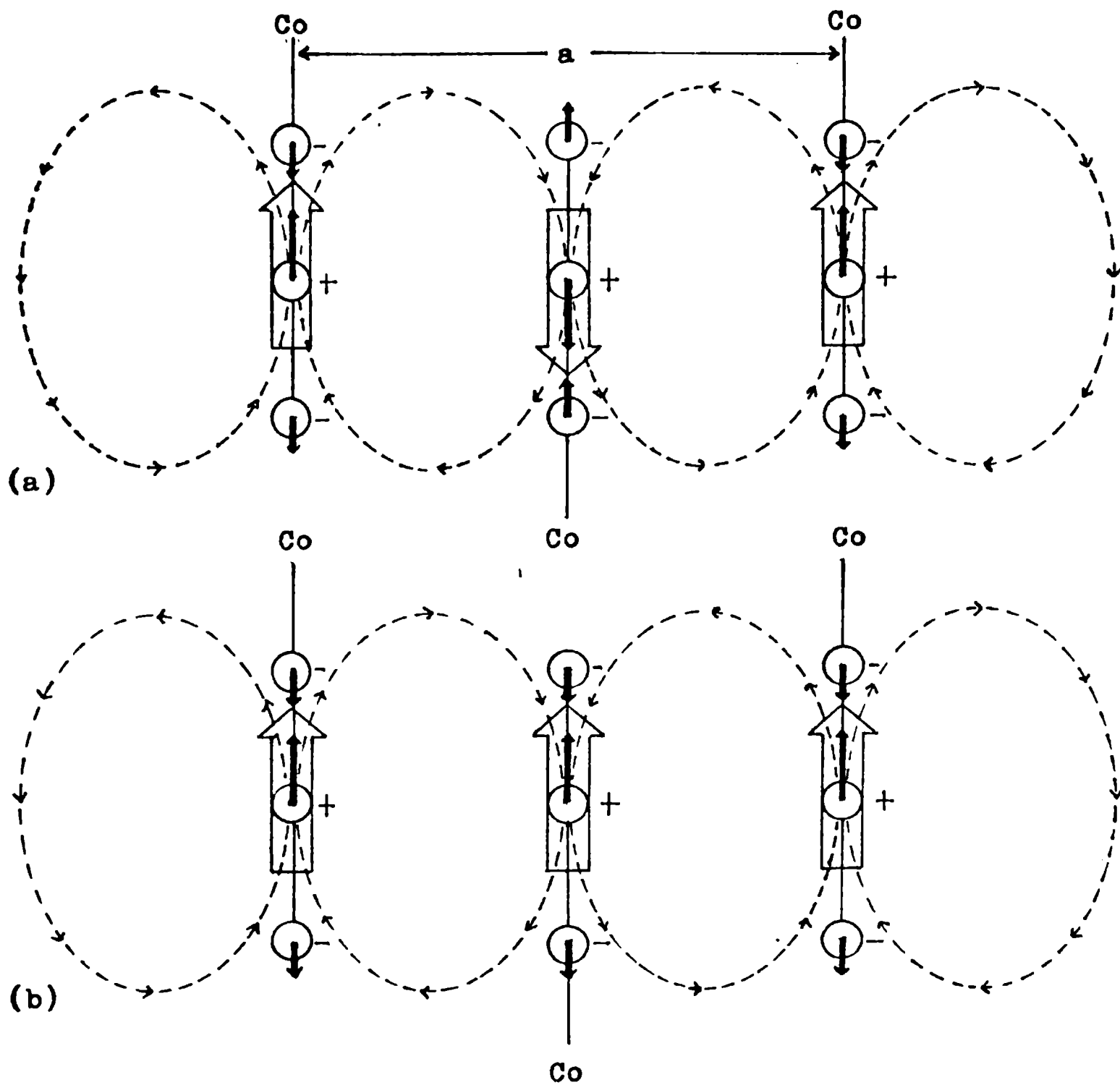


Fig. 2.17: Esquema de la vibración antisimétrica del grupo azido mostrando el efecto del campo dipolar de los vecinos más próximos, en el modo activo en Raman (a) y en infrarrojo (b). La polaridad de los átomos de N en los grupos N_3^- se indica mediante signos + y -. Las pequeñas flechas indican

(continuación de la leyenda de la figura 2.17)

el desplazamiento de los átomos y las grandes el momento dipolar generado durante la vibración. Las líneas de fuerza del campo eléctrico originado por los grupos azido laterales, se indican por líneas cortadas.

lineal de grupos azido, mediante el formalismo de Lagrange. Los desarrollos aquí presentados son formas alternativas del mismo problema.

A pesar de que la interacción dipolo-dipolo no es la única responsable de los desdoblamientos de las bandas vibracionales en cristales (37), la gran intensidad de la banda de absorción de infrarrojo asociada al modo antisimétrico (sección 2.3.1 y 2.3.4) sugiere que este fenómeno debe ser el predominante.

Por otra parte, el valor de la variación del momento dipolar durante el estiramiento antisimétrico del grupo azido obtenido en este trabajo, es comparable al reportado para el ion azida diluido en KI (ver más adelante) calculado en base a la absorbencia integrada de la correspondiente banda de absorción infrarroja, lo que indicaría, también, que en el presente caso este tipo de interacción contribuye en gran medida.

La teoría necesaria para el análisis completo del problema y la contribución del acoplamiento dipolar al potencial intermolecular total, han sido discutidas por Dawson (37).

De todas maneras, se estimó conveniente introducir la interacción dipolo-dipolo de una forma sencilla pero ilustrativa.

Para ello, comenzaremos la discusión considerando a un grupo azido aislado y buscando la expresión que nos da la variación del momento dipolar durante el estiramiento

antisimétrico. El modo simétrico no produce cambio alguno en el momento dipolar por lo que en el desarrollo siguiente no se lo considerará.

Se puede ver fácilmente que la variación del momento dipolar con el estiramiento antisimétrico viene expresada por:

$$\Delta p = q(r_1 - r_2)$$

siendo q la carga neta sobre los átomos de nitrógeno terminales y r_1 y r_2 las coordenadas internas correspondientes.

Utilizando la definición de las coordenadas de simetría dada en la sección 2.5.1, la expresión anterior se puede poner como:

$$\Delta p = \sqrt{2} q S_1$$

Consideremos ahora la acción de un campo electromagnético externo sobre el grupo azido.

En este caso, el sistema, además de la energía potencial propia asociada al modo S_1 :

$$V = \frac{1}{2} f S_1^2$$

donde f es la constante de fuerza asociada al modo S_1 , tiene la energía potencial $V_e(S_1, t)$ debida a la acción del campo exterior.

Desarrollando el término adicional $V_e(S_1, t)$ en series de potencias de la amplitud, pequeña, S_1 , obtenemos:

$$V_e(S_1, t) = V_e(0, t) + S_1 \left(\frac{\partial V_e}{\partial S_1} \right)_{S_1=0}$$

El primer término es función del tiempo solamente y, por lo tanto, puede ser omitido en la ecuación de Lagrange. El segundo término es la fuerza exterior que actúa sobre el sistema en la posición de equilibrio.

La energía potencial V_e viene dada para el presente caso por (70):

$$V_e = -(p_0 + \Delta p) E(w, t)$$

donde p_0 es el momento dipolar en el equilibrio,* $E(w, t)$ representa al campo eléctrico externo de frecuencia w y que puede expresarse como:

$$E(w, t) = E^0 \exp(-iwt)$$

donde se ha utilizado la notación compleja exponencial por comodidad.

La fuerza exterior viene dada entonces por:

$$F = (\partial(\Delta p) / \partial S_1) \cdot E(w, t) = p \cdot E(w, t)$$

La energía potencial total vendrá dada ahora por:

$$V = fS_1^2/2 - S_1 F$$

mientras que la energía cinética por:

$$T = u\dot{S}_1^2/2$$

donde u es el factor de masa para el estiramiento antisimétrico dado por $u = m_N/3$. (30), donde m_N es la masa del átomo

* cero en éste caso.

de nitrógeno.

La ecuación de movimiento correspondiente viene dada por (ecuación I, sección 2.4.1):

$$u \ddot{S}_1 + f S_1 = p' E^0 \exp(-i\omega t)$$

o

$$\ddot{S}_1 + \omega_1^2 S_1 = (p'/u) E^0 \exp(-i\omega t)$$

donde se ha introducido la frecuencia ω_1 del estiramiento antisimétrico libre de fuerzas externas dada por:

$$\omega_1^2 = f/u$$

La solución general de la ecuación de movimiento es de la forma (70):

$$S_1(t) = S_0 \exp(-i\omega_1 t) + \frac{(p'/u) E^0 \exp(-i\omega t)}{\omega_1^2 - \omega^2}$$

donde S_0 es una constante arbitraria determinada por las condiciones iniciales.

La polarización* del grupo azido será (30):

$$P(t) = \frac{(p')^2/u E^0 \exp(-i\omega t)}{\omega_1^2 - \omega^2}$$

Si ahora consideramos al grupo azido formando parte de una cadena,& como el campo que actúa efectivamente es diferente al impuesto por la radiación debido a la acción de los dipolos oscilantes vecinos, el campo local verdadero deberá ser:

$$E_{loc}^0 = E^0 \pm 2 E_d^0$$

* La polarización es la respuesta al campo externo.

& ver figura 2.17.

donde E_d^0 es el campo eléctrico producido por el dipolo oscilante, calculado a la distancia que separa a los grupos azido. El campo dipolar es proporcional a $P(t)$, por lo cual podemos escribir (70):

$$E_{loc}^0 = E^0 \pm 2\alpha P^0$$

donde la constante α depende de la distancia de observación.

Reemplazando E^0 por E_{loc}^0 en la ecuación para $P(t)$ y reordenando se obtiene:

$$P(t) = \frac{(p')^2/u}{w_{ef}^2 - w^2} E^0 \exp(-iwt)$$

donde w_{ef} viene dada por:

$$w_{ef}^2 = w_1^2 \mp 2\alpha(p')^2/u \quad (I)$$

siendo w_{ef} una frecuencia efectiva que surge a raíz de la perturbación producida por los dipolos vecinos.

El tratamiento sería más riguroso si a la ecuación de movimiento se le agregara un término de amortiguación, que tuviera en cuenta las pérdidas dieléctricas y efectos asociados con la vida media finita de los estados excitados (30); sin embargo, su introducción no agrega nada a este simple tratamiento que pretende mostrar sencillamente cómo la interacción entre vecinos puede modificar la frecuencia propia de una vibración, como sucede en este caso, y que se puede ilustrar de la manera que se muestra en la figura 2.17 a y b.

La parte a de esa figura muestra la situación en

la cual la energía de interacción dipolo-dipolo entre grupos azido vecinos varía en forma opuesta a la energía potencial molecular durante la vibración, produciendo una reducción aparente de la constante de fuerza y por ende dando lugar a la disminución de la frecuencia respecto de la que la vibración tendría en ausencia del fenómeno de interacción.

Por el contrario, en el movimiento activo en infrarrojo (parte b de la figura 2.17), la energía de interacción varía ahora en el mismo sentido que la energía potencial molecular, produciendo ahora un aumento aparente de la constante de fuerza y por ende una frecuencia efectiva mayor.

Podemos escribir, por lo tanto, las siguientes relaciones:

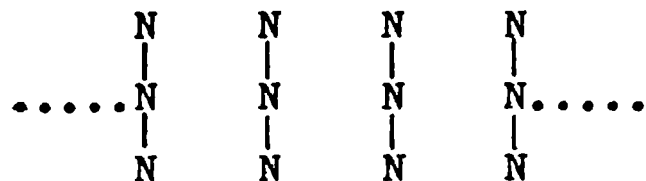
$$w_{IR}^2 = w_1^2 + 2\alpha(p')^2/u \quad (\text{infrarrojo}) \quad (\text{II})$$

$$w_R^2 = w_1^2 - 2\alpha(p')^2/u \quad (\text{Raman}) \quad (\text{III})$$

de donde la frecuencia w_1 se puede obtener por simple adición de esas ecuaciones, dando: $w_1^2 = (w_{IR}^2 + w_R^2)/2$, (IV) lo que justifica la aclaración hecha en la sección 2.5.1, en el sentido de que, como promedio de las frecuencias, se debe tomar el que establece la ecuación IV en lugar del aritmético, aunque en este caso las diferencias son mínimas.

Veremos en los próximos párrafos que la cantidad $\alpha(p')^2$ actúa como una constante de fuerza de acoplamiento y que los dos movimientos esquematizados en la figura 2.17 son los que corresponden respectivamente al centro y al

borde de la primera zona de Brillouin de una cadena lineal, en principio infinita, de osciladores arreglados en una di mensión y separados a la distancia $a/2$ donde a es uno de los parámetros de red. Así, la disposición de los grupos azido sería:



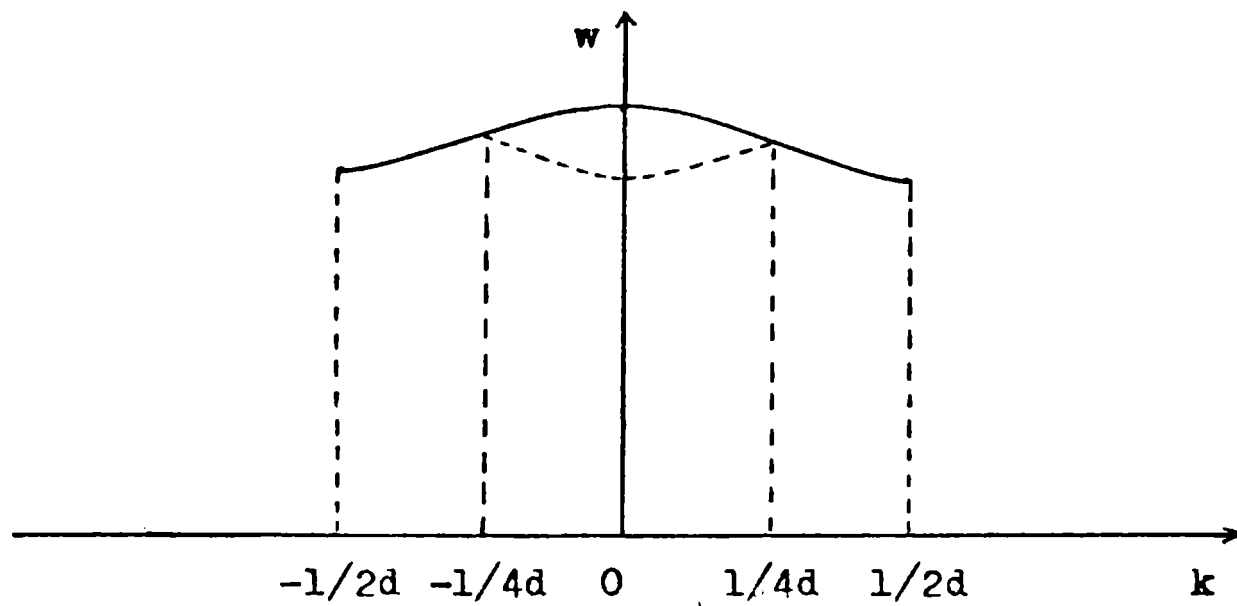
$$d = a/2$$

Una cadena lineal de este tipo posee una relación de dispersión (sección 2.4.1) de la forma que se esquematiza en la figura 2.18 por medio de una línea continua (30) y cuya expresión matemática es:

$$w^2(k) = g(f + 2f_1 \cos 2\pi kd) \quad (V)$$

donde g es el elemento de la matriz G , f la constante de fuerza interna del oscilador y f_1 la constante de acoplamiento entre osciladores vecinos, de los cuales se han tomado los dos más próximos.

La introducción del resto $Co(CN)_5$ modifica la periodicidad de la cadena por lo que el verdadero período de la red está dado por el parámetro a ($2d$). Por lo tanto, la cadena pasa a tener dos osciladores por celda y la relación de dispersión debe contener dos ramas ópticas (ver sección 2.4.1). Las correspondientes relaciones se pueden obtener a partir de la ecuación V trasladando en $\pm 1/2d$ las porciones de la curva con valores de k fuera del intervalo $(-1/4d, +1/4d)$, de tal manera de obtener el esquema reducido, como



esquema de
zona reducida $-1/4d \leq k' \leq 1/4d$

esquema de zona extendida $-1/2d \leq k \leq 1/2d$

$$k' = k - 1/2d$$

Fig. 2.18: Relación de dispersión para el único modo óptico de una cadena lineal de período d con un grupo por celda (—) y esquema reducido para periodicidad $2d$ (---) (dos grupos por celda y por ende, dos modos ópticos).

se ilustra por medio de trazos cortados en la figura 2.18.

Como se puede ver, para $k' = 0$ aparecen dos modos ópticos en el nuevo esquema reducido ($k = 0$ y $1/2d$ en el esquema extendido). De esos modos, el de mayor frecuencia corresponde al activo en infrarrojo y el otro, al activo en Raman, como ya se vio anteriormente (ecuaciones II y III).

La ecuación V toma las siguientes formas para los valores de k arriba mencionados:

$$w_a^2 = g(f + 2f_1), \quad (k = 0) \quad \text{(VI)}$$

$$w_b^2 = g(f - 2f_1), \quad (k = 1/2d) \quad \text{(VII)}$$

las cuales deben compararse con las ecuaciones II y III.

De las mismas surge que:

$$g = 1/u$$

$$w_1^2 = gf$$

$$f_1 = \alpha(p')^2$$

Para establecer cuál de las frecuencias de las ecuaciones VI y VII corresponde al modo IR y cuál al Raman debemos determinar el signo de la constante f_1 . Eso se puede llevar a cabo si se supone que esta constante de fuerza proviene de la interacción dipolo-dipolo eléctrico, en base a la discusión hecha al comienzo.

La energía potencial de interacción de dos dipolos de momentos M_i y M_j separados entre sí a una distancia d_{ij} y cuya orientación relativa es la que se esquematiza

en la figura 2.19, viene dada por (30):

$$V_{ij} = -(M_i M_j / d_{ij}^3) (2 \cos \theta_i \cos \theta_j - \sin \theta_i \sin \theta_j \cos X_{ij}) \quad (\text{VIII})$$

Si expandimos el momento dipolar en coordenadas de simetría y retenemos la primera potencia obtenemos:

$$M_i = M_o + (\partial M_i / \partial S_{1i})_o S_{1i} + (\partial M_i / \partial S_{2i})_o S_{2i}$$

con una ecuación similar para j. Haciendo el producto $M_i \cdot M_j$ y teniendo en cuenta que:

$$(\partial M_i / \partial S_{pi})_o = (\partial M_j / \partial S_{pj})_o = (\partial M / \partial S_p)_o; \quad p = 1, 2$$

y reteniendo sólo términos cuadráticos obtenemos:

$$V_{ij} = (-F/d_{ij}^3) ((\partial M / \partial S_1)_o^2 S_{1i} S_{1j} + 2 (\partial M / \partial S_1)_o (\partial M / \partial S_2)_o (S_{1i} S_{2j} + S_{2i} S_{1j}) + (\partial M / \partial S_2)_o^2 S_{2i} S_{2j}) \quad (\text{IX})$$

donde F es el factor geométrico de la ecuación VIII y que en este caso vale -1 (ver figuras 2.17 y 2.19).

La contribución relativa de cada término en la ecuación IX se puede evaluar teniendo en cuenta las intensidades integradas de los estiramientos (antisimétrico y simétrico) obtenidas a partir de los espectros de infrarrojo.

Mediante el programa AREA, que se utilizó también para calcular las concentraciones relativas de deuterio (sección 1.1.2), se calculó la siguiente relación de absorciones integradas:

$$(I_1 / I_2) = 30$$

La absorbencia integrada de una banda de absorción

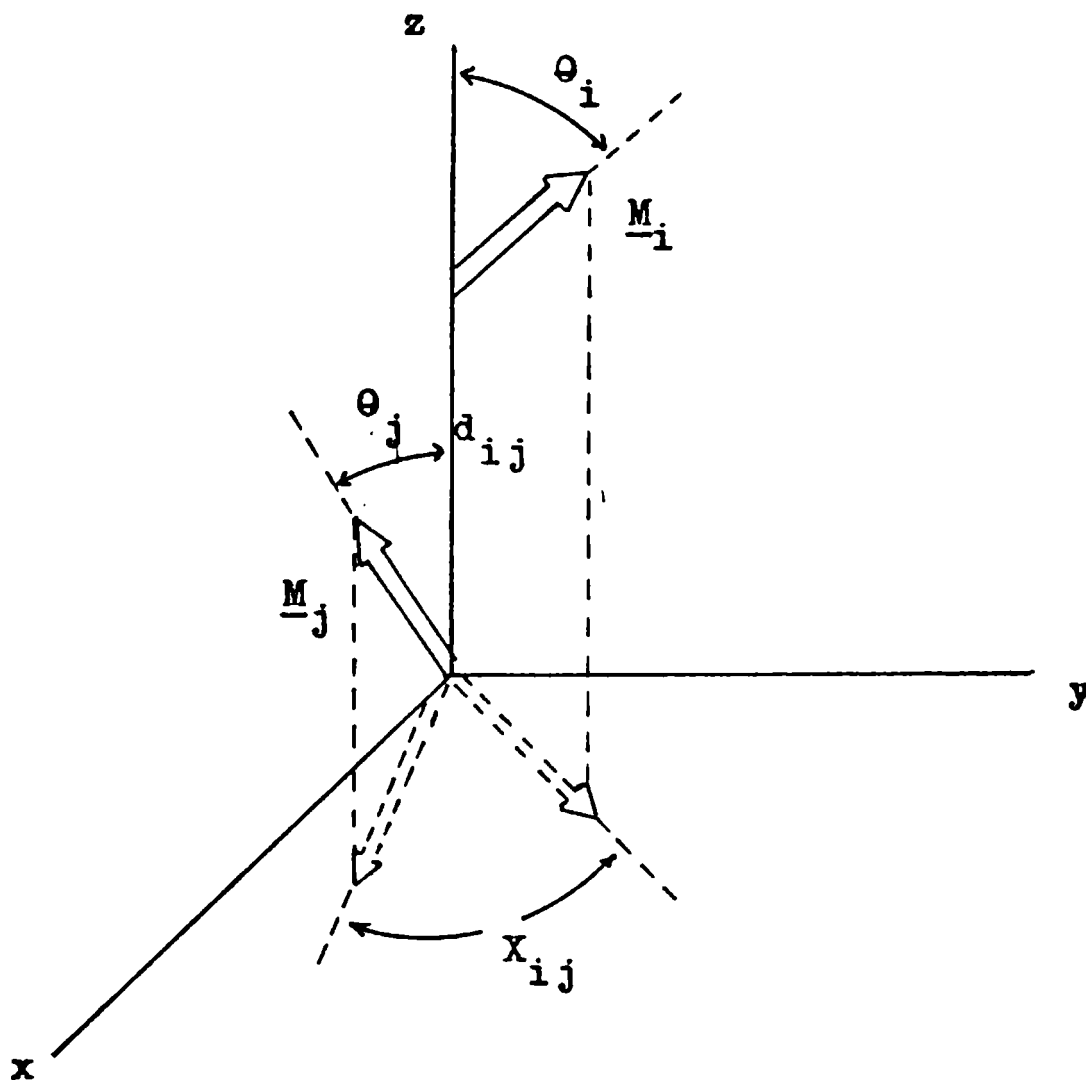


Fig. 2.19: Esquema de dos dipolos interactuantes, junto con la nomenclatura utilizada en el texto.

IR está relacionada con la variación del momento dipolar respecto de la correspondiente coordenada normal según las siguientes relaciones (30):

$$I_k = \int \epsilon \, d\nu \propto (\partial M / \partial Q_k)_0^2$$

por lo que para el presente caso tenemos:

$$(\partial M / \partial Q_1)_0 / (\partial M / \partial Q_2)_0 = 5,48$$

Las coordenadas normales están relacionadas con las de simetría (sección 2.4.1) mediante factores de masa que en este caso se pueden aproximar a los correspondientes elementos de la matriz G para una especie XY_2 lineal, con $X = Y = N$. Esos elementos son $3/m_N$ para el estiramiento antisimétrico y $1/m_N$ para el simétrico, donde m_N es la masa del átomo de nitrógeno (30).

Por lo tanto, las coordenadas normales y de simetría están relacionadas entre sí por las siguientes ecuaciones (30):

$$Q_1 = (m_N/3)^{1/2} S_1 \quad \text{y} \quad Q_2 = (m_N)^{1/2} S_2$$

Podemos, por lo tanto, en primera aproximación, despreciar los dos últimos términos del desarrollo IX quedando entonces:

$$V_{ij} = (m_N/3d_{ij}^3) (\partial M / \partial Q_1)_0^2 Q_{1i} Q_{1j} \quad (X)$$

de donde resulta que la constante de acoplamiento toma la forma:

$$f_1 = (m_N/3d_{ij}^3) (\partial M / \partial Q_1)_0^2, \quad (XI)$$

y cumple con la condición: $f_1 > 0$.

Es de esperar por lo tanto, en virtud de las ecuaciones VI y VII, que la frecuencia de vibración sea mayor en infrarrojo que en Raman.

Restando las ecuaciones VI y VII obtenemos para f_1 la siguiente relación:

$$f_1 = ((w_{IR}^2 - w_R^2)/m_N)/12 \quad \text{XII}$$

donde el factor de masa g fue reemplazado por $3/m_N$.

Introduciendo los valores adecuados en la ecuación XII obtenemos para la constante de acoplamiento el valor:

$$f_1 = + 0,070 \text{ milidina/\AA}^\circ$$

Sustituyendo este valor en la ecuación XI, con $d_{ij} = 4,26 \text{ \AA}^\circ$ se obtiene:

$$(\partial M/\partial Q_1)_0 \cong 2,6 \text{ Debye/\AA}^\circ.$$

Utilizando la relación de intensidades integradas resulta:

$$(\partial M/\partial Q_2)_0 \cong 0,5 \text{ Debye/\AA}^\circ.$$

El valor de la variación del momento dipolar con la coordenada normal Q_1 se puede comparar con los obtenidos a partir de intensidades integradas de este modo para el ion azida diluido en redes de haluros alcalinos, sistemas para los cuales se han reportado los siguientes valores (30):

<u>red</u>	<u>$(\partial M / \partial Q_1)_0$ Debye/Å</u>
KCl	1,73
KBr	1,84
KI	2,23

Se puede apreciar la perturbación provocada por la red del haluro alcalino, la que se ha atribuido a la acción combinada de fuerzas de corto alcance, coulombicas y de carga-dipolo inducido (30).

La relación entre los corrimientos en números de ondas que se manifiestan en estas redes y la variación del momento dipolar viene dada por (30):

$$\bar{\nu}_k^0 \Delta \bar{\nu}_k \propto (\partial M / \partial Q_k)_0^2$$

Si suponemos que esa relación es válida para nuestro caso tenemos:

$$(\bar{\nu}_1^0 \Delta \bar{\nu}_1) / (\bar{\nu}_2^0 \Delta \bar{\nu}_2) = I_1 / I_2 = 30$$

y si se toma como valor para el número de ondas del estiramiento simétrico el valor $1296,5 \text{ cm}^{-1}$ (promedio IR y R) tenemos una diferencia entre los valores de IR y Raman de sólo $1,3 \text{ cm}^{-1}$, que está dentro del error experimental.

Por último, podemos comparar el valor obtenido para la constante f_1 en el presente caso con el encontrado para el estiramiento de los grupos nitrosilo en $\text{Ba}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ y $\text{Sr}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y para la deformación angular fuera del plano de los iones nitrato en KNO_3 y de los iones carbonato en las sales de bario, calcio, estroncio y plata.

Así, en los nitroprusiatos mencionados, los grupos nitrosilo se encuentran alineados en forma similar a la presente y los valores calculados de las constantes de acomodamiento son, respectivamente, +0,172 y +0,189 mdina/Å, los mayores reportados en sólidos iónicos (71).

Para los iones nitrato en KNO_3 se ha obtenido un valor de -0,015 mdina/Å (72) y para los iones carbonato, el máximo valor absoluto corresponde a la sal de bario, donde el valor calculado es de -0,02261 mdina/Å (72,73, 74).

2.5.3 Discusión de los resultados y comparaciones con especies relacionadas.

El estudio del azidopentacianocobaltato(III) de potasio dihidrato permite realizar dos tipos de comparaciones, la primera referente al comportamiento vibracional del agua de hidratación y la segunda, al enlace del cobalto con el ligando azida. Comenzaremos con la segunda de ellas.

2.5.3.1 Comportamiento vibracional del grupo CoN_3 .

La discusión de la sección 2.5.1 confirma, como se había anticipado, que el enlace CoN afecta poco a los enlaces NN .

Otra evidencia en favor de este argumento la da la comparación de las intensidades y posiciones de las bandas correspondientes a los estiramientos antisimétricos y

simétrico del grupo azido.

Como ya se ha indicado, los números de ondas de las bandas de infrarrojo y Raman correspondientes al estiramiento antisimétrico difieren entre sí 25 cm^{-1} , mientras que para el simétrico esa diferencia es de solo 1 cm^{-1} (sección 2.3).

Por otra parte, la débil intensidad del modo simétrico indica que la variación del momento dipolar con la vibración es pequeña y por ende, que los enlaces NN no deben ser muy diferentes entre sí o sea que la asimetría que introduce en el grupo azido la unión con el Co debe ser pequeña. Una variación pequeña del momento dipolar sólo conducirá, obviamente, a un acoplamiento intermolecular de igual magnitud y por ende, a una diferencia muy chica como la observada, entre los números de ondas de las bandas asignadas a esa vibración en los espectros de infrarrojo y Raman (ver sección 2.5.2).

El modo antisimétrico, por el contrario, dará lugar a un acoplamiento muy fuerte, independiente de la fortaleza del enlace CoN.

Por otra parte, resulta interesante comparar el estiramiento antisimétrico del grupo azido en la sal de potasio aquí estudiada con el de la sal del catión n-tetrametilamonio $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3[\text{Co}(\text{CN})_5\text{N}_3]$; en ésta, la banda correspondiente aparece a 2035 cm^{-1} (13), lo que se explica por el gran tamaño del catión, que de alguna manera debe impedir el acercamiento de los grupos azido e inhibir la

interacción dipolo-dipolo (sección 2.5.2).

Para verificar la influencia del catión, se preparó la sal $(\phi_4\text{As})_3[\text{Co}(\text{CN})_5\text{N}_3]$ (ϕ = radical fenilo), mediante reacción directa entre la sal de potasio y el cloruro de tetrafenilarsonio.

El espectro de infrarrojo de esta sal presenta la banda en cuestión a 2040 cm^{-1} , confirmando que el catión la afecta de manera importante.

Además, los valores del estiramiento antisimétrico del grupo azida en sales de complejos catiónicos aminados son comparables a los anteriores. Así, por ejemplo para las sales $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{N}_3]\text{X}_2$, con $\text{X} = \text{Cl}^-$, es 2048 cm^{-1} y con $\text{X} = \text{N}_3^-$, 2040 cm^{-1} (59). Esto indicaría que el número de ondas del estiramiento antisimétrico del grupo azido ligado al cobalto (III) posee un valor característico, siendo el valor encontrado en este trabajo diferente por la interacción dipolo-dipolo (sección 2.5.2).

Podemos ahora comparar las constantes de fuerza internas obtenidas en este trabajo con las correspondientes a especies relacionadas. Esas constantes de fuerza se pueden calcular a partir de las simetrizadas dadas en la tabla 2.13, mediante la transformación inversa de la ecuación XXI de la sección 2.4.1 :

$$\tilde{F} = \tilde{U}' \tilde{F}_s \tilde{U}$$

con la que se obtienen los valores tabulados en la tabla 2.16. En esa tabla también se incluyen los valores para el HN_3 y CH_3N_3 (64) y para el ion azida libre (75).

Tabla 2.16: Constantes de fuerza de valencia para RN_3 y especies relacionadas ($\text{R} = \text{Co}(\text{CN})_5$).

	RN_3^{3-}	HN_3	CH_3N_3	N_3^-
f_{r_1}	12,74	8,67	8,19	13,15
f_{r_2}	12,64	17,18	16,61	13,15
$f_{r_1 r_2}$	1,17	1 ^a	1 ^a	1,75
f_r	1,65	6,23	4,89	-
$f_{r_1 r}$	0,23	0	-	-
$f_{r_2 r}$	0,12	0	-	-
f_α	0,64	0,44	0,54	0,44
f_ρ	0,50	0,56	0,43	0,44
f_γ	0,35	0,63	0,35	-
$f_{r_1 \gamma}$	0,22	0,38	0,35 ^a	-
$f_{r_2 \gamma}$	0,12	0	-	-
$f_{r \gamma}$	0,18	0	0,35 ^a	-

a: valor prefijado (Ref. 64).

Los valores de las constantes de deformación angular fueron normalizados por los factores $(r r_i)^{-1}$, $(r_i r_j)^{-1}$ ($i, j = 1, 2$) y los de las de interacción estiramiento deformación angular, por r_i^{-1} ($i = 1, 2$) o r^{-1} según el caso.

Se puede apreciar que las constantes de fuerza de los enlaces NN son más parecidas a la de la especie libre que a las del HN_3 o CH_3N_3 , lo que indica que la ligadura con el cobalto no modifica sustancialmente las propiedades de enlace (internas) del ligando azida, como se había adelantado.

El valor relativamente pequeño de la constante de fuerza del estiramiento RN, f_r , indica que la interacción entre los componentes del enlace es débil.

De las constantes de interacción, la más importante es sin duda $f_{r_1 r_2}$ ya que relaciona enlaces similares. A pesar de la ligadura² de la azida al resto R el valor que toma esta constante es relativamente grande lo cual se debe nuevamente a la similitud de los enlaces NN.

2.5.3.2 Comportamiento vibracional del agua de hidratación.

En cuanto al comportamiento vibracional del agua de hidratación, de las asignaciones realizadas en la sección 2.4.5 para las bandas correspondientes se pueden extraer las siguientes conclusiones: en primer lugar, los números de ondas encontrados para los estiramientos OD aislados (comprendidos entre 2655 y 2606 cm^{-1}) indican la existencia de puentes de hidrógeno débiles (25) y no muy diferentes entre sí; segundo, si se compara el valor más alto obtenido en este caso, 2655 cm^{-1} , con el máximo de 2686 cm^{-1} reportado para el $\text{Ca}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (3) y asignado a los grupos OD libres de las moléculas de agua que no for-

man puentes de hidrógeno (que a su vez debería compararse con el mínimo de 2378 cm^{-1} correspondiente al $\text{Mg}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ver apéndice B), donde deben existir fuertes puentes de hidrógeno), la diferencia relativamente pequeña hace su poner que en el presente caso el grupo OH (OD) de la molécula W1 que da lugar a esa banda también debe estar libre y no formar puentes de hidrógeno. Además, la distancia O1-N4^(iv), de $3,59 \text{ \AA}$, es superior a la máxima entre donante y aceptor establecida en base a los correspondientes radios de van der Waals, que es $3,47 \text{ \AA}$. Esta última distancia pone un límite para la formación de puentes de hidrógeno y el no superarla se constituye en una condición necesaria para la existencia de un enlace de hidrógeno entre O y N (25).

Sin embargo, el valor de número de ondas tan alto reportado para la sal de calcio mencionada debe responder también a otros efectos estructurales ya que en la correspondiente sal monohidratada el valor encontrado para el es tiramiento OD, que aparentemente tampoco forma enlace de hidrógeno, es de 2641 cm^{-1} (3).

Un valor similar al hallado en el presente caso, de 2654 cm^{-1} , se da en el $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, donde las moléculas de agua son iguales entre sí pero asimétricas y tienen uno de sus grupos OH (OD) afectado a un puente de hidrógeno débil en tanto que el otro está libre, siendo es te último el responsable de la citada banda de absorción (4).

Valor también comparable se ha reportado para hidratos de nitroprusiatos de metales alcalino-térreos: 2650

cm^{-1} en $\text{Ba}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1) y en $\text{Sr}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2).

Veremos en la cuarta parte del trabajo que los valores de números de ondas encontrados para estas sales hidratadas, en las que el grupo OH (OD) responsable de la banda de absorción está libre (es decir, que no forma enlace de hidrógeno) responden al efecto del catión, al cual la molécula de agua está coordinada.

Respecto del otro enlace OH (OD) de la molécula de agua W1, la distancia entre O1 y N1⁽ⁱⁱⁱ⁾ y la favorable orientación de uno de sus átomos de hidrógeno (el único localizado por rayos X) sugieren la existencia de un puente de hidrógeno débil, lo cual hace que la molécula W1 esté algo distorsionada comparada con W2. Sin embargo, las pequeñas diferencias encontradas entre los números de ondas de los grupos OH (OD) aislados indican que las moléculas de agua son muy similares y están poco distorsionadas. Esto se había concluido comparando los valores de C_{12}^2 (sección 2.4.5) y de θ (sección 2.2.2). Este comportamiento debe atribuirse a la orientación particular que adoptan esas moléculas en el cristal y a la interacción intrínsecamente débil entre sus átomos de hidrógeno y los grupos CN del anión, como es común en este tipo de compuestos (4).

TERCERA PARTE

Tercera Parte.

Estudio de algunos hidratos del nitroprusiato de potasio,
 $(K_2[Fe(CN)_5NO].nH_2O, n = 1,25; 2).$

Introducción.

El presente estudio forma parte del programa de investigación de propiedades químicas, físicas y espectroscópicas vibracionales de nitroprusiados de metales alcalinos y alcalino-térreos hidratados.

Al comenzar este trabajo, el único nitroprusiato de metales alcalinos que había sido estudiado con detalle desde el punto de vista espectroscópico vibracional era el nitroprusiato de sodio dihidrato (4,76,77,83,84,85). En esta sal se había estudiado en forma detallada el comportamiento vibracional del agua de hidratación mediante la técnica de dilución isotópica utilizada en la segunda parte de este trabajo (4).

Sobre los demás nitroprusiados de metales alcalinos sólo se habían reportado estudios vibracionales parciales realizados en muestras normales (sin deuterar) y en forma de polvos (76,77). También se habían reportado estudios de espectroscopía Mössbauer en sales del ion nitroprusiato, incluyendo las de los metales alcalinos, litio, sodio y potasio, hidratadas (78) y anhidras (79). Es de señalar que el grado de hidratación reportado en esos estudios no es siempre coincidente, como se puede apreciar en la tabla 3.1.

Las discrepancias notadas en el caso de la sal de

Tabla 3.1: Grados de hidratación (reportados en la literatura) de sales de metales alcalinos del ion nitroprusiato.

Metal	Ref. 76	Ref. 77	Ref. 78	Ref. 79
Li	2,5	-	3	3 ?
Na	2	2	2	2
K	2	1	2	3
Rb	2	1	0	-
Cs	0	0	0	-

litio pueden ser atribuidas a la naturaleza higroscópica de la misma y en el caso de la sal de potasio, a la existencia de varios hidratos.

La sal de litio se deshidrata ya a 80 °C para dar la sal anhidra, mientras que las de potasio y rubidio dan a esa temperatura los respectivos monohidratos (76).

Por lo tanto es necesario trabajar con muestras monocristalinas en condiciones controladas para evitar el riesgo de manejar mezclas de hidratos.

En el caso de la sal de potasio, la obtención de cristales demostró ser muy difícil debido posiblemente a su elevada solubilidad en agua (1 gr/ml a temperatura ambiente (80)); así, inicialmente la evaporación de soluciones de nitroprusiato de potasio dio siempre sólidos en forma de mamelones, cuyos espectros de infrarrojo no eran reproducibles. Finalmente, después de muchos intentos, fueron obtenidos cristales de al menos tres hidratos, a saber: un posible monohidrato (por comparación con referencia 77), un sesquicuartohidrato y un dihidrato.

El estudio cristalográfico por difracción de rayos X de esos cristales sólo pudo ser completado para el sesquicuartohidrato (81), en tanto que en el primer caso sólo se pudo determinar su sistema cristalino, que resultó ser ortorrómbico, y también, sus parámetros de red; en el último caso, ni siquiera el sistema cristalino al cual pertenece ha quedado bien definido.

Con el sesquicuartohidrato se encaró el estudio

motivo de la sección 3.1 (ver página siguiente).

Con respecto al posible monohidrato no se pudo avanzar en el estudio espectroscópico ya que no fue posible encontrar las condiciones de estabilización del compuesto pues la obtención de los cristales se logró, en forma accidental, al intentar recristalizar una muestra de la sal que presentaba marcados signos de descomposición; todo lo que se ha logrado a posteriori evaporando la solución saturada de nitroprusiato de potasio en presencia de $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ fue un polvo cuyo espectro de IR es similar pero no idéntico al de los monocristales, siendo más parecido al de la referencia 77.

Por último, con el dihidrato se encaró el estudio que será motivo de la sección 3.2.

Con respecto a las sales de metales alcalino-térreos han sido estudiadas las de bario (como dihidrato) (1), la de estroncio (como mono, di y tetrahidrato) (2) y la de calcio (como mono y tetrahidrato) (3).

Para ampliar esta serie se intentó la preparación de la sal de magnesio, lográndose obtener dos hidratos hasta el momento, a saber: un tetrahidrato y un posible heptahidrato.

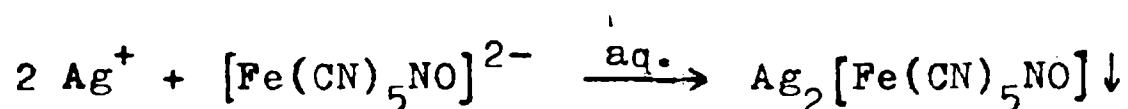
Los estudios cristalográficos sobre el primero no han arrojado resultados satisfactorios y el estudio espectroscópico está aún incompleto como para formar parte del presente trabajo. De todas maneras, se estimó conveniente incluir los resultados preliminares de este estudio en un

apéndice al final del trabajo a fin de utilizarlos durante la discusión que se hará en la cuarta parte del trabajo.

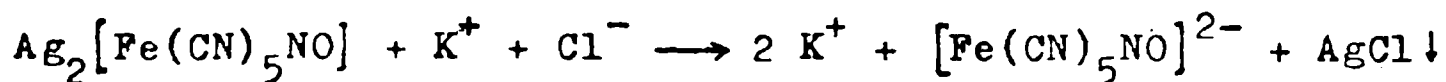
3.1 Nitroprusiato de potasio sesquicuartohidrato: $K_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 1,25H_2O$.

3.1.1 Preparación de la sustancia y propiedades.

La sal fue preparada por reacción entre nitroprusiato de plata y cloruro de potasio (78). El primero de esos reactivos fue preparado a su vez partiendo de soluciones acuosas de nitrato de plata y nitroprusiato de sodio según la reacción:



La sal precipitada, de color rosado, fue lavada con abundante agua y puesta en desecador con $CaCl_2$ para su secado. Se preparó luego una suspensión de esa sal en agua y se le agregó gota a gota y con agitación, en la oscuridad, una solución acuosa de KCl 1M, conteniendo algo menos que la cantidad estequiométrica para asegurar la presencia, en la solución, solamente de nitroprusiato de potasio. La reacción que ocurre es la siguiente:



El AgCl formado fue removido por filtración y se ensayó la presencia de Cl^- en la solución mediante reacción con Tl_2SO_4 ya que el nitroprusiato correspondiente es soluble mientras que el cloruro es insoluble en agua.

La solución así obtenida fue concentrada en evaporador rotatorio a 40°C en vacío.

Con soluciones de la sal se hicieron ensayos de estabilidad en diferentes atmósferas de tensión de vapor controlada, lograda mediante soluciones saturadas de sales puras o mezclas.

Inicialmente se hicieron pruebas simultáneas, termostaticando a 20 °C, por un lado, y trabajando a temperatura ambiente, por el otro. En virtud de que los resultados obtenidos fueron similares se siguió trabajando a temperatura ambiente (la misma osciló entre 15 y 25 °C).

En la tabla 3.2 se mencionan las sales utilizadas junto con la presión de vapor que les corresponde a las respectivas soluciones acuosas saturadas a 20°C.

En la figura 3.1 se puede apreciar el notable efecto de la presión de vapor de agua sobre las bandas de estiramiento OH en el espectro de infrarrojo del nitroprusiato de potasio. Otras zonas que también se afectan notablemente, además de las correspondientes a la deformación angular, son las correspondientes a la banda fundamental del estiramiento NO y a su primer sobretono y en menor grado, las correspondientes a las libraciones del agua y al estiramiento CN.

Al cabo de varios meses de intentos se logró obtener buenos monocristales del sesquicuartohidrato por evaporación espontánea de soluciones acuosas saturadas de nitroprusiato de potasio en presencia de mezcla de NH_4Cl y KNO_3 .

Tabla 3.2: Sales utilizadas en la estabilización de los hidratos del nitroprusiato de potasio, junto con la presión de vapor (en torr) y el porcentaje de humedad relativa a 20°C.

Fase sólida	presión de vapor	% de humedad
$\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	2,60	15
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	5,61	32
KNO_2	7,81	45
$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	9,03	52
$\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	10,1	58
NaNO_2	11,5	66
$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{KNO}_3$	12,6	73
KBr	14,6	84

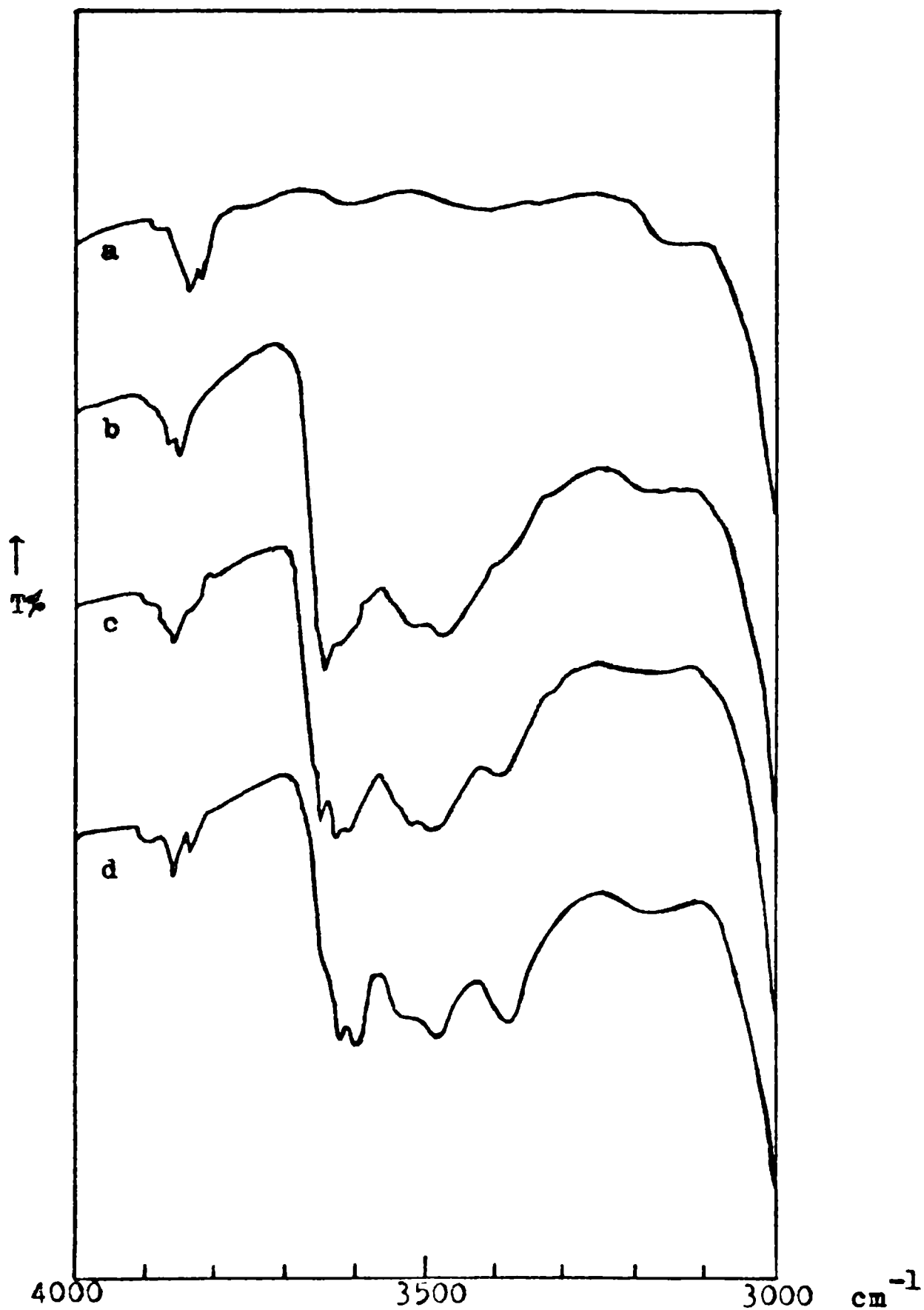


Fig. 3.1: Efecto de la presión de vapor de agua (controlada mediante soluciones saturadas de sales) sobre el espectro de IR del nitroprusiato de potasio, en la zona de los estiramientos OH. a) sustancia anhidra (como línea base), b) $p=5,61$ torr ($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), c) $p=9,03$ torr ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y d) $p=12,6$ torr ($\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{KNO}_3$).

Cabe comentar que cuando la sal que se utilizaba para controlar la presión de vapor de agua era $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, lo que se obtenía era un polvo que contenía mezcla del sesquicuartohidrato y del monohidrato (el cual se estabiliza en $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Al usar NaNO_2 se formaban cristales pequeños del sesquicuartohidrato y por fin, con la mezcla de NH_4Cl y KNO_3 , se pudieron obtener cristales de mayor tamaño.

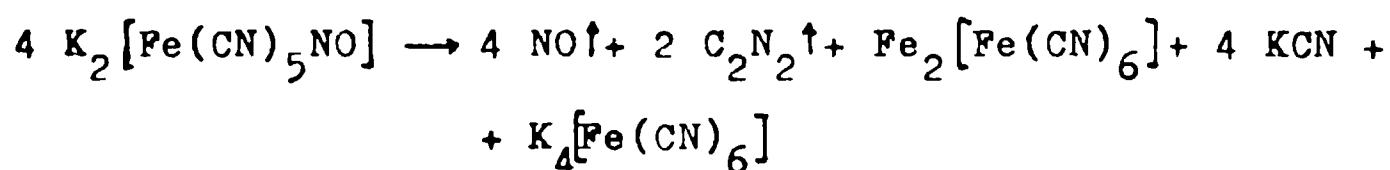
La densidad de los cristales fue medida picnométricamente con benceno a 20°C . El valor encontrado resultó ser de 1,80 gr/cc (calculado con datos de rayos X, 1,82).

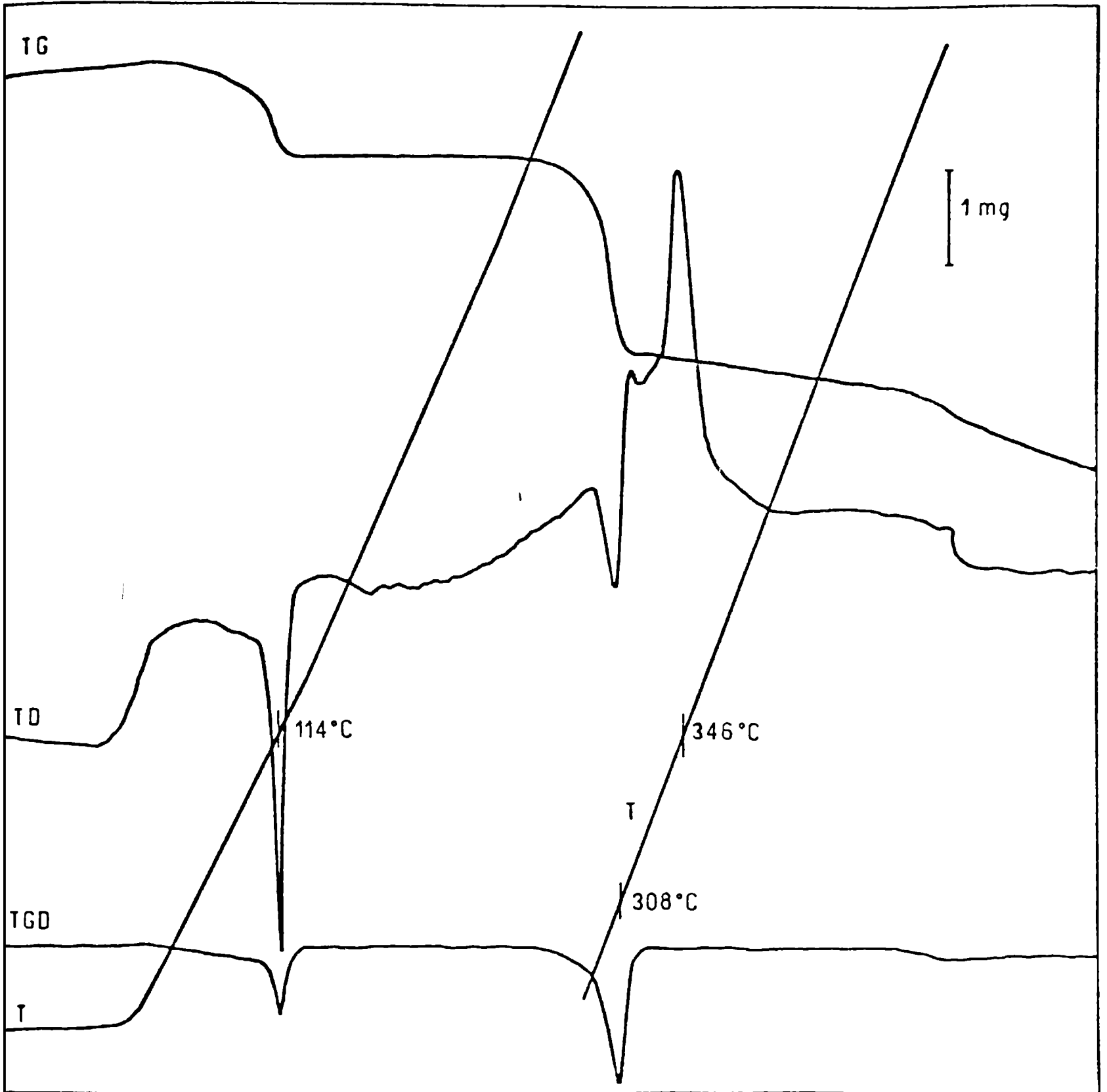
3.1.2 Termoanálisis

Los termogramas fueron realizados en la Comisión de Energía Atómica (CNEA) y en el Laboratorio de Investigación y Desarrollo de YPF, siendo los mismos similares. En la figura 3.2 puede verse un termograma de la sustancia.

En el termograma se diferencian tres etapas. La primera de ellas, que se produce a 114°C , corresponde a la deshidratación y es, como en otros casos, un proceso endotérmico (10).

La segunda etapa ocurre entre 308 y 317°C e involucra un doble proceso, primero endotérmico, que corresponde seguramente a la pérdida del grupo NO seguida inmediamente de la de un CN en forma de C_2N_2 , de acuerdo a la ecuación (10):





ig. 3.2: Termograma correspondiente al nitroprusiato de potasio esquicuartohidrato.

El tercer paso, exotérmico y sin pérdida de peso, se produce a 346 °C y debe corresponder a un cambio de fase.

La pérdida de peso esperada para la deshidratación es de 7,11 % mientras que el valor que se deduce del termograma es de 7,40 %, en coincidencia con el obtenido por calentamiento de la muestra durante seis horas a 100 °C bajo alto vacío (7,42 %). Para la segunda etapa, los valores calculados y encontrados son 17,69 y 17,94 %, respectivamente.

3.1.3 Estructura cristalina y molecular.

3.1.3.1 Descripción de la estructura cristalina.

El nitroprusiato de potasio sesquicuatohidrato pertenece al sistema ortorrómbico, grupo espacial $P2_1^2_12_1$ (D_2^4 , N° 19) (16). La celda unidad está formada por cuatro unidades asimétricas que contienen, cada una, cuatro fórmulas $K_2 [Fe(CN)_5NO] \cdot 1,25H_2O$ y sus parámetros son $a = 9,706(7)$, $b = 18,826(6)$ y $c = 25,258(6)$ Å ($V = 4615$ Å³).

La estructura del compuesto fue resuelta en el Instituto de Física y Química de San Carlos, Universidad de San Pablo, San Carlos, Brasil, en colaboración con el Laboratorio de Rayos X del Departamento de Física de esta Facultad (81).

Se utilizó un cristal de 0,2x0,5x0,6 mm y radiación K_{α} de Mo para la recolección de datos. Para evitar cambios en el estado de hidratación de la muestra, el cristal fue colocado en un capilar de Lindeman lleno de aceite

de parafina (Nujol) y sellado.

La resolución de la estructura fue llevada a cabo por métodos directos, cuya aplicación permitió, en una primera etapa, localizar tres hierros y dos potasio. Los restantes componentes, excepto los átomos de hidrógeno, fueron encontrados mediante sucesivos mapas de diferencias de Fourier.

El modelo fue refinado con parámetros térmicos isotrópicos por el método de cuadrados mínimos con matriz en bloques y así se llegó a un valor del factor R_w de 6,8 % (con $w = 1/\sigma^2(F_o)$). A esta altura del proceso de refinamiento y cuando se había localizado cuatro átomos de oxígeno, un mapa diferencia mostró, entre otros picos, uno de ca. 3 electrones/ Å^3 el que fue tratado posteriormente como debido al átomo de oxígeno de una molécula de agua adicional. Así se pudo llegar a los valores finales de acuerdo: $R = 5,8 \%$ y $R_w = 5,6 \%$.

En la tabla 3.3 se dan los parámetros posicionales y factores de temperatura finales para los átomos (excluidos los de hidrógeno) del compuesto y en la figura 3.3 se puede ver una proyección de la estructura del mismo.

3.1.3.2 Simetría de los integrantes de la red.

Todos los componentes de la red cristalina ocupan sitios no equivalentes de simetría C_1 . Los cuatro iones nitroprusiatos de la unidad asimétrica presentan la configuración usual de octaedro distorsionado (fig. 3.3) con án

Tabla 3.3: Parámetros posicionales y factores de temperatura para el $K_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 1,25H_2O$.

Atomo	x/a	y/b	z/c	$B_{iso} (\text{Å}^2)$
Fe1	0,2885(3)	0,3905(1)	0,2641(1)	1,82(6)
N1	0,288(3)	0,4303(9)	0,3209(7)	3,7(4)
O1	0,294(2)	0,4631(8)	0,3598(6)	4,2(4)
C11	0,193(2)	0,463(1)	0,2256(8)	2,2(4)
N11	0,134(2)	0,506(1)	0,2011(7)	3,6(4)
C12	0,119(2)	0,345(1)	0,2757(8)	2,4(5)
N12	0,012(2)	0,3202(9)	0,2848(7)	3,2(4)
C13	0,297(2)	0,3444(9)	0,1958(7)	1,2(3)
N13	0,301(2)	0,3180(9)	0,1546(7)	3,6(4)
C14	0,384(2)	0,306(1)	0,2847(8)	2,7(5)
N14	0,443(2)	0,2540(9)	0,2970(6)	2,8(4)
C15	0,463(2)	0,435(1)	0,2467(8)	2,4(5)
N15	0,564(2)	0,461(1)	0,2369(8)	4,3(5)
Fe2	0,2149(3)	0,0886(1)	0,9353(1)	1,72(6)
N2	0,208(2)	0,0490(9)	0,9926(7)	2,8(4)
O2	0,199(2)	0,0178(7)	1,0307(6)	3,6(3)
C21	0,142(2)	0,180(1)	0,9565(7)	1,5(4)
N21	0,097(2)	0,2347(9)	0,9676(7)	2,9(4)
C22	0,294(2)	0,018(1)	0,8988(7)	2,0(4)
N22	0,344(2)	-0,0360(9)	0,8775(7)	2,9(4)
C23	0,215(3)	0,135(1)	0,8687(9)	3,3(5)
N23	0,223(2)	0,1608(8)	0,8267(7)	2,9(4)
C24	0,400(2)	0,122(1)	0,9444(8)	2,1(4)

Tabla 3.3 (continuación).

N24	0,515(2)	0,1332(9)	0,9485(7)	2,8(4)
C25	0,028(2)	0,059(1)	0,9179(8)	2,2(4)
N25	-0,084(2)	0,0406(9)	0,9137(7)	2,9(4)
Fe3	0,0098(3)	0,1513(1)	0,1530(1)	1,76(6)
N3	0,004(2)	0,2355(8)	0,1561(6)	1,5(3)
O3	0,005(1)	0,2967(7)	0,1597(5)	2,1(3)
C31	0,121(2)	0,142(1)	0,2173(7)	1,2(4)
N31	0,178(2)	0,1337(8)	0,2545(7)	2,7(4)
C32	-0,095(2)	0,138(1)	0,0895(8)	1,7(4)
N32	-0,158(2)	0,1271(9)	0,0520(7)	3,0(4)
C33	0,024(2)	0,049(1)	0,1513(7)	1,8(4)
N33	0,037(2)	-0,0106(9)	0,1525(6)	2,7(4)
C34	0,171(2)	0,151(1)	0,1113(7)	1,7(4)
N34	0,272(2)	0,1537(8)	0,0845(6)	2,1(3)
C35	-0,155(2)	0,137(1)	0,1925(8)	2,2(4)
N35	-0,257(2)	0,1324(9)	0,2172(7)	3,1(4)
Fe4	0,4450(3)	-0,1778(2)	1,0332(1)	1,82(6)
N4	0,405(2)	-0,2604(9)	1,0411(6)	2,3(4)
O4	0,374(2)	-0,3187(8)	1,0480(6)	1,0(4)
C41	0,518(2)	-0,192(1)	0,9632(8)	2,3(4)
N41	0,555(2)	-0,1985(9)	0,9207(7)	3,2(4)
C42	0,371(2)	-0,150(1)	1,0994(8)	2,1(4)
N42	0,321(2)	-0,1301(9)	1,1385(7)	3,0(4)
C43	0,492(2)	-0,078(1)	1,0226(8)	3,1(5)
N43	0,529(2)	-0,023(1)	1,0203(7)	4,2(5)
C44	0,276(2)	-0,152(1)	1,0027(8)	2,3(4)

Tabla 3.3 (continuación).

N44	0,166(2)	-0,1377(9)	0,9850(7)	3,0(4)
C45	0,628(2)	-0,185(1)	1,0620(8)	2,2(4)
N45	0,737(2)	-0,1905(8)	1,0804(6)	2,5(4)
K1	0,7949(5)	0,2001(2)	0,9566(2)	2,6(1)
K2	0,2262(5)	0,2267(3)	0,7247(2)	3,2(1)
K3	0,4674(5)	0,1134(2)	0,2384(2)	2,9(1)
K4	-0,0166(6)	0,3630(3)	0,4060(2)	3,4(1)
K5	0,0510(5)	0,3817(3)	0,9310(2)	2,9(1)
K6	0,2519(5)	-0,1753(3)	0,8641(2)	3,0(1)
K7	0,3526(5)	0,0265(3)	0,7652(2)	3,5(1)
K8	0,3607(6)	0,4940(3)	0,5883(2)	4,4(1)
OW1	0,273(2)	0,3516(8)	0,6595(6)	5,4(4)
OW2	0,495(2)	0,1016(7)	0,3481(6)	4,1(4)
OW3	0,016(2)	0,2881(7)	0,8448(6)	4,0(4)
OW4	0,398(2)	0,0307(8)	0,1475(6)	3,5(3)
OW5	0,116(2)	0,459(1)	0,4759(8)	8,0(6)

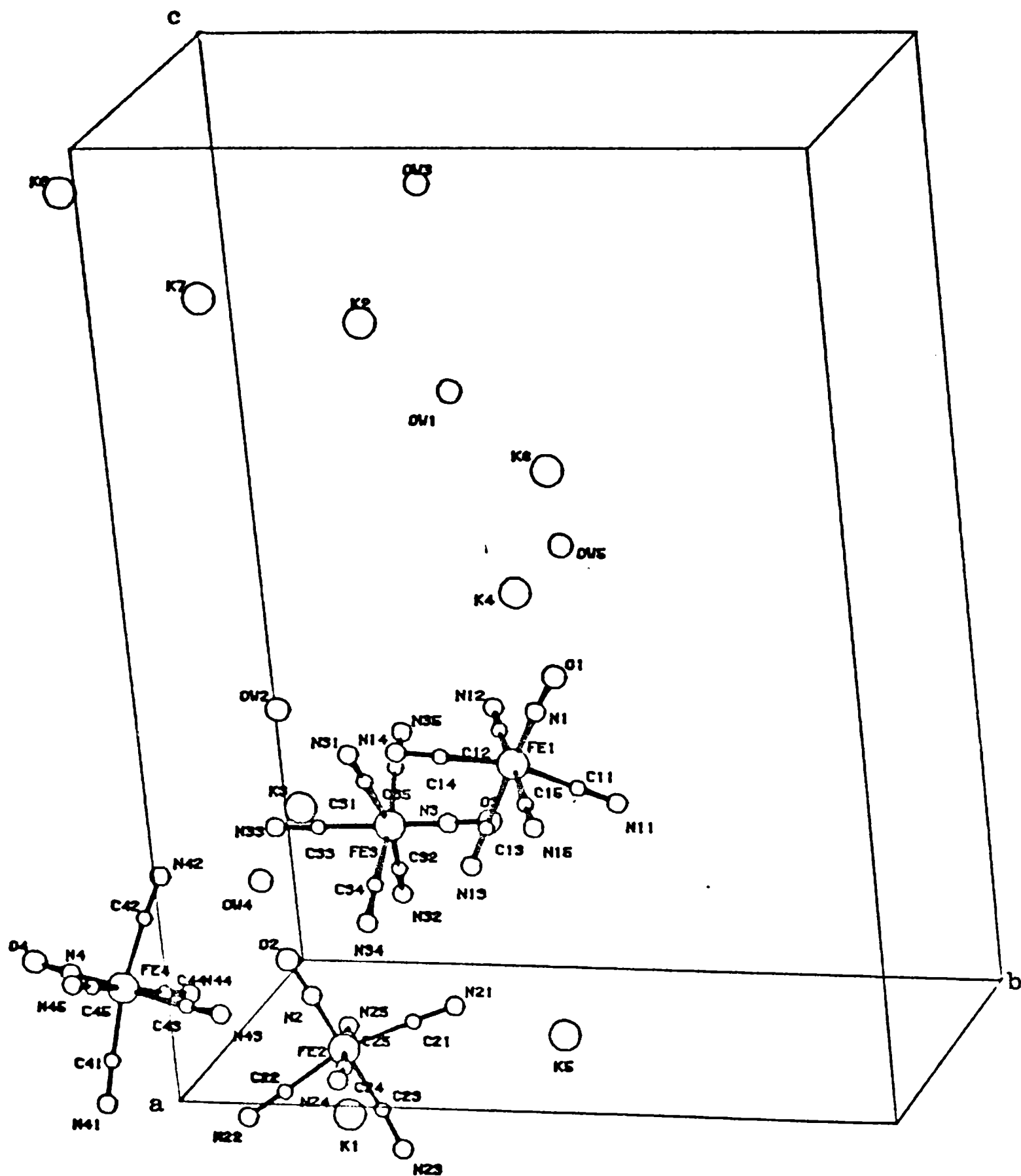


Fig. 3.3: Proyección de la estructura cristalina de $K_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 1,25H_2O$ en la dirección de a.

gulos entre el grupo nitrosilo y los cianuros ecuatoriales comprendidos entre $90,2$ y $98,8^\circ$. Las distancias FeN ($1,59 - 1,63 \text{ \AA}$) y las correspondientes FeC ($1,88 - 1,96 \text{ \AA}$) están en buen acuerdo con determinaciones previas en otros nitroprusiados (82).

Los iones potasio presentan números de coordinación variables entre 4 y 10, con distancias respecto a los vecinos inmediatos comprendidas entre $2,75$ y $3,5 \text{ \AA}$.

Las cinco moléculas de agua son también crystalográfica y estereoquímicamente no equivalentes. La quinta molécula de agua debe estar afectada por desorden posicional a juzgar por el valor alto de su parámetro térmico (tabla 3.3).

Aunque las posiciones de los átomos de hidrógeno no pudieron ser determinadas se puede construir el entorno de las moléculas de agua, como en el caso del $K_3 [Co(CN)_5 N_3] \cdot 2H_2O$ (sección 2.2.2), considerando los átomos aceptores de electrones y los que pueden formar puentes de hidrógeno.

En base al parámetro θ de Friedman y Lewis (sección 2.2.2 y referencia 19) se pueden clasificar a las moléculas de agua que llevan los números de 1 a 4 como tetraédricas y a la número cinco, como trigonal.

Con los datos de las tablas 3.4 y 3.5 es posible construir los siguientes entornos:

1) para $OW1^{(i)}$; dos aceptores de hidrógeno, $N11^{(i)}$, situado a $3,018$ y $N41^{(v)}$ a $2,791 \text{ \AA}$, con ángulo $N11^{(i)} - OW1^{(i)} - N41^{(v)}$ de $111,94^\circ$, y otros tantos aceptores de los pares de elec

Tabla 3.4: Angulos (en grados) de interés para la determinación de la geometría de coordinación de las moléculas de agua del $K_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 1,25H_2O$.

W1

N11 (i) -OW1 (i) -N41 (v)	111,94
N11 (i) -OW1 (i) -K2	124,63
N11 (i) -OW1 (i) -OW2 (vii)	91,95
N41 (v) -OW1 (i) -K2 (vi)	103,39
N41 (v) -OW1 (i) -OW2 (vii)	128,52
K2 (vi) -OW1 (i) -OW2 (vii)	98,05

W2

N25 (iii) -OW2 (i) -K3 (vii)	126,40
N25 (iii) -OW2 (i) -K6 (viii)	124,17
N25 (iii) -OW2 (i) -OW1 (i)	91,99
K3 (vii) -OW2 (i) -K6 (viii)	91,32
K3 (vii) -OW2 (i) -OW1 (i)	89,90
K6 (viii) -OW2 (i) -OW1 (i)	131,96

W3

N13 (vii) -OW3 (i) -N23 (ix)	86,38
N13 (vii) -OW3 (i) -K3 (i)	109,50
N13 (vii) -OW3 (i) -K5 (ix)	120,91

Tabla 3.4 (continuación).

$N_{23}^{(ix)} - OW_3^{(i)} - K_3^{(i)}$	119,60
$N_{23}^{(ix)} - OW_3^{(i)} - K_5^{(ix)}$	120,65
$K_3^{(i)} - OW_3^{(i)} - K_5^{(ix)}$	100,50

W4

$N_{34}^{(i)} - OW_4^{(i)} - N_{42}^{(vii)}$	126,86
$N_{34}^{(i)} - OW_4^{(i)} - K_3^{(i)}$	95,71
$N_{34}^{(i)} - OW_4^{(i)} - K_5^{(i)}$	55,52
$N_{42}^{(vii)} - OW_4^{(i)} - K_3^{(i)}$	130,00
$N_{42}^{(vii)} - OW_4^{(i)} - K_5^{(i)}$	127,41
$K_3^{(i)} - OW_4^{(i)} - K_5^{(i)}$	96,62

W5

$N_{25}^{(i)} - OW_5^{(i)} - N_{32}^{(iii)}$	74,51
$N_{25}^{(i)} - OW_5^{(i)} - O_4^{(i)}$	84,52
$N_{25}^{(i)} - OW_5^{(i)} - K_4^{(vi)}$	143,70
$N_{32}^{(iii)} - OW_5^{(i)} - O_4^{(i)}$	156,26
$N_{32}^{(iii)} - OW_5^{(i)} - K_4^{(vi)}$	122,55
$O_4^{(i)} - OW_5^{(i)} - K_4^{(vi)}$	81,06

Código de simetría

- i) x, y, z ii) 0,5-x, -y, 0,5+z iii) 0,5+x, 0,5-y, -z
 iv) -x, 0,5+y, 0,5-z v) -0,5-x, 0,5-y, -z vi) 0,5-x, 1-y,
 -0,5+z vii) 1-x, 0,5+y, 0,5-z viii) 0,5+x, 0,5-y, 1-z
 ix) 0,5-x, 1-y, 0,5+z

Tabla 3.5: Distancias internas más probables en los poliedros de coordinación de las moléculas de agua del $K_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 1,25H_2O$ (en unidades Å)

W1

OW1 (i) -N11 (i)	3,018
OW1 (i) -N41 (v)	2,791
OW1 (i) -K2 (vi)	2,907
OW1 (i) -OW2 (vii)	2,848

W2

OW2 (i) -N25 (iii)	3,268
OW2 (i) -K3 (vii)	2,793
OW2 (i) -K6 (viii)	2,795
OW2 (i) -OW1 (i)	2,848

W3

OW3 (i) -N13 (vii)	2,890
OW3 (i) -N23 (ix)	3,159
OW3 (i) -K3 (i)	2,843
OW3 (i) -K5 (ix)	2,822

Tabla 3.5 (continuación)

W4

OW4 (i) -N34 (i)	3,063
OW4 (i) -N42 (vii)	3,124
OW4 (i) -K3 (i)	2,855
OW4 (i) -K5 (i)	2,976

W5

OW5 (i) -N25 (i)	3,201
OW5 (i) -N32 (iii)	3,273
OW5 (i) -O4 (i)	3,205
OW5 (i) -K4 (vi)	2,832

Nota: El código de simetría se da en la tabla 3.4

trones libres a saber, un ion potasio, a $2,997 \text{ \AA}$, ($K2^{(vi)}$) y un átomo de hidrógeno de W2, cuyo átomo de oxígeno está a $2,848 \text{ \AA}$ de $OW1^{(i)}$. Como el ángulo $OW2^{(vii)}-OW1^{(i)}-K2^{(vi)}$ es de $98,05^\circ$ y el parámetro θ vale $20,04^\circ$ se puede concluir en base a la discusión de la sección 2.2.2, que W1 se encuentra en un entorno aproximadamente tetraédrico.

2) La molécula de agua W2 tiene como aceptor de uno de sus protones, por lo ya anticipado, a $OW1^{(i)}$. El otro aceptor puede ser $N25^{(iii)}$, situado a $3,268 \text{ \AA}$ de $OW2^{(i)}$ y que forma el ángulo $N25^{(iii)}-OW2^{(i)}-OW1^{(i)}$ de $91,99^\circ$. Los aceptores de pares de electrones deben ser $K3^{(vii)}$ y $K6^{(viii)}$, a $2,793$ y $2,795 \text{ \AA}$, respectivamente (ángulo $K6^{(viii)}-OW2^{(i)}-K3^{(vii)} = 91,32^\circ$). Los valores del parámetro θ obtenidos considerando $K3^{(vii)}$ y $K6^{(viii)}$ son $51,71$ y $11,88^\circ$ respectivamente. Si el ángulo HOH, medido por el ángulo $OW1^{(i)}-OW2^{(i)}-N25^{(i)}$, está mas cercano a 109° que a $91,99^\circ$, los valores de θ deben ser definitivamente menores que los calculados en aproximadamente 17° , con lo que resulta que el poliedro de coordinación de $OW2$ es un tetraedro bastante distorsionado.

3) Para las moléculas W3, los dos aceptores protónicos son aparentemente los átomos de nitrógeno $N13^{(vii)}$ que está a $2,89 \text{ \AA}$ de distancia, y $N23^{(ix)}$, a $3,159 \text{ \AA}$, formando un ángulo común $N13^{(vii)}-OW3^{(i)}-N23^{(ix)}$ de $86,38^\circ$; los aceptores de los pares libres son dos iones potasio, $K3^{(i)}$, a $2,843$ y $K5^{(i)}$, a $2,822 \text{ \AA}$, con ángulo $K3^{(i)}-OW3^{(i)}-K5^{(i)}$ de $100,50^\circ$. Los valores de θ son, en este caso, $44,52^\circ$ y $32,06^\circ$ usando

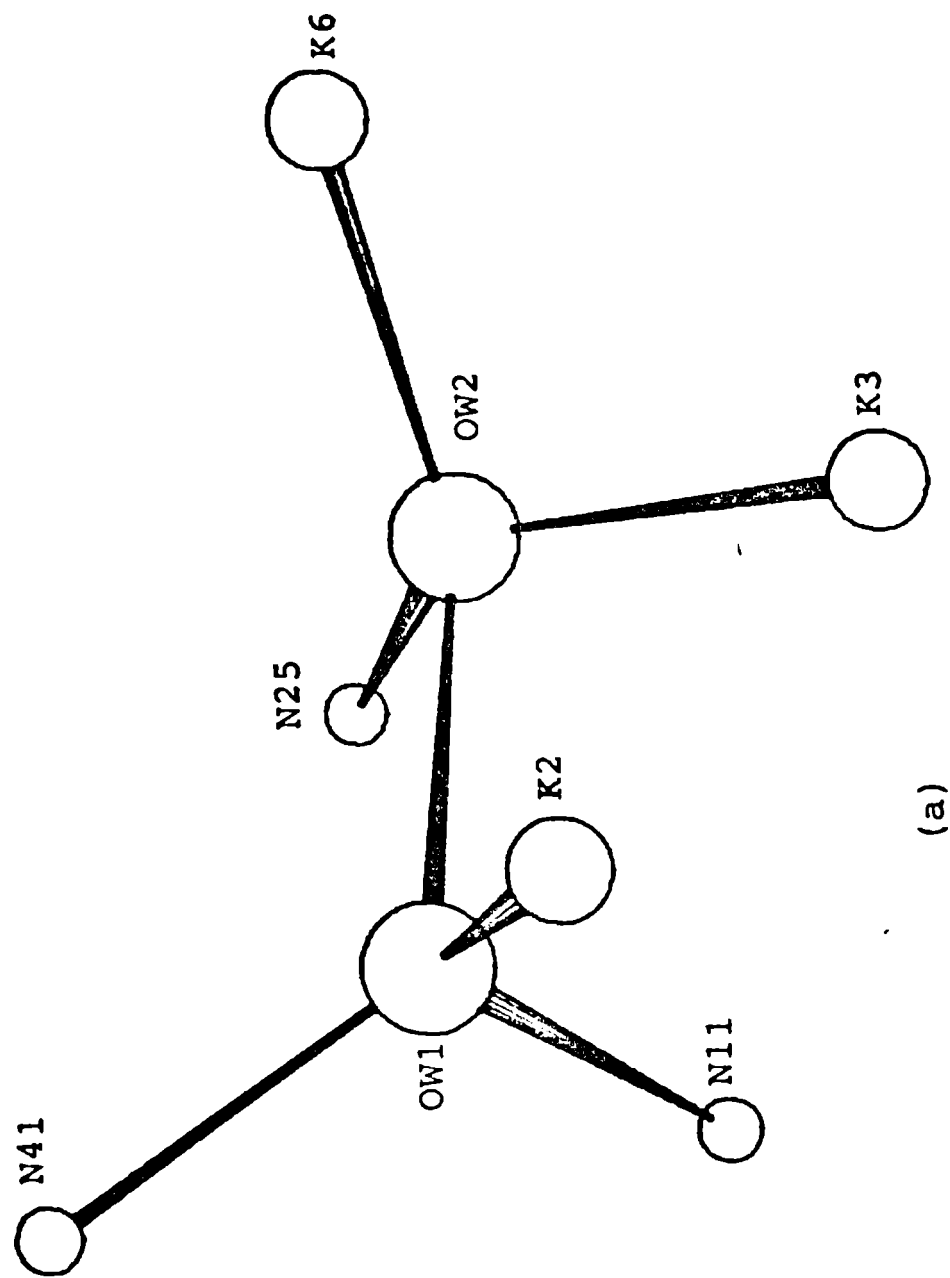
K3 y K5, respectivamente, para el cálculo, lo que indica que el poliedro de coordinación es aproximadamente un tetraedro.

4) El oxígeno OW4 se encuentra, por el contrario, en un entorno muy distorsionado. Los aceptores protónicos pueden ser: N34⁽ⁱ⁾ y N42^(vii), a 3,063 y 3,124 Å, respectivamente (ángulo N34⁽ⁱ⁾-OW4⁽ⁱ⁾-N42^(vii) = 126,86°), en tanto que los iones potasio K3⁽ⁱ⁾, a 2,855, y K5⁽ⁱ⁾, a 2,976 Å parecen ser los aceptores de electrones. El ángulo K3⁽ⁱ⁾-OW4⁽ⁱ⁾-K5⁽ⁱ⁾ es de 96,62° y los valores de θ son en este caso 7,43° (con referencia a K3) y 50,21° (K5).

5) Por último, la molécula de agua W5 parece tener un entorno completamente diferente a los de las otras ya que sólo es posible considerar un único aceptor de pares de electrones (K4^(vi) a 2,832 Å de OW5⁽ⁱ⁾), no habiendo dos aceptores de protones orientados adecuadamente. El átomo N32⁽ⁱⁱⁱ⁾ que está a 3,273 Å de OW5⁽ⁱ⁾, podría ser el aceptor para un átomo de H de W5. El otro átomo de hidrógeno podría estar formando un enlace bifurcado con N25⁽ⁱ⁾, a 3,201 Å y O4⁽ⁱ⁾, a 3,205 Å, completando en esta forma una coordinación trigonal. Esta coordinación diferente de las demás es tal vez la razón del comportamiento particular de W5 en el estudio de difracción de rayos X (ver sección 3.1.3).

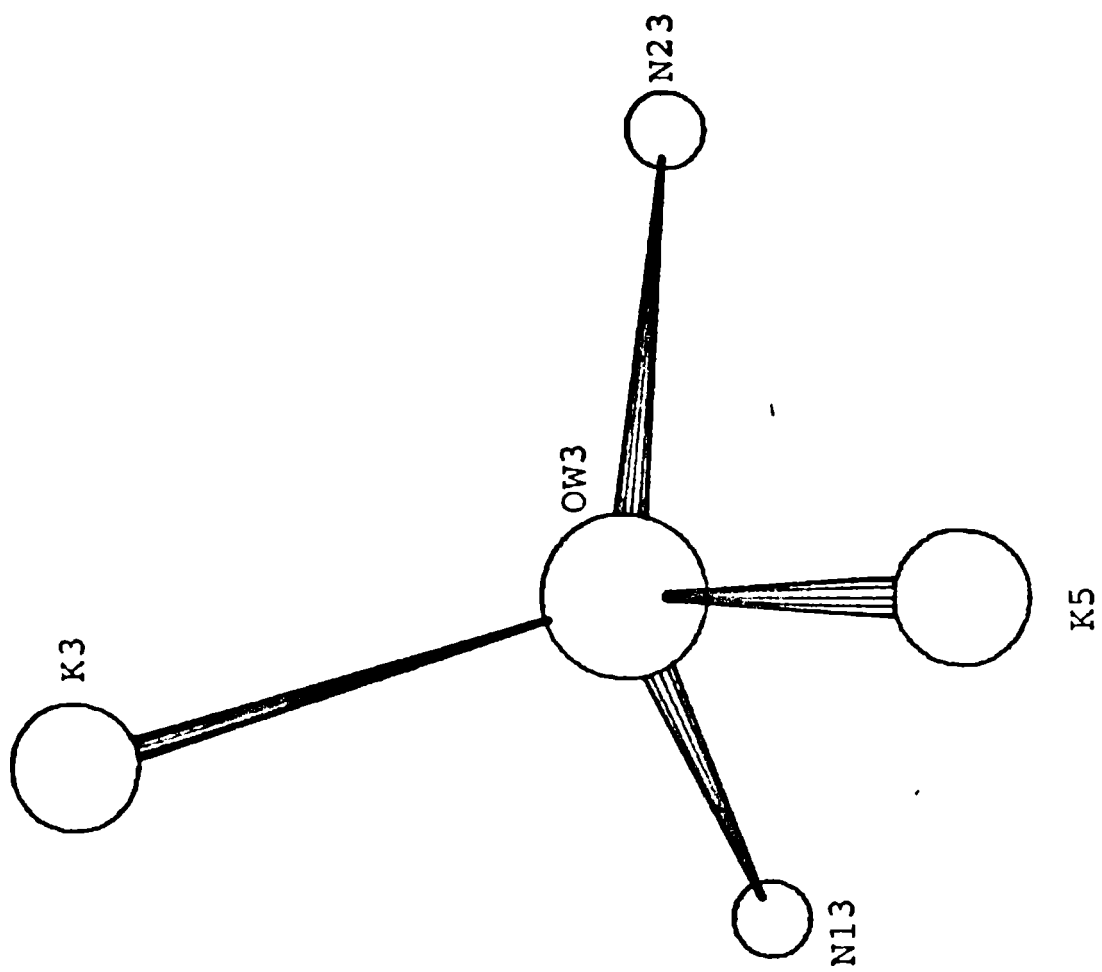
En la figura 3.4 se pueden apreciar los entornos de las moléculas de agua de acuerdo con lo descrito.

En cuanto a los iones nitroprusiato se puede ver en la figura 3.3 la diversidad estructural de estos grupos,

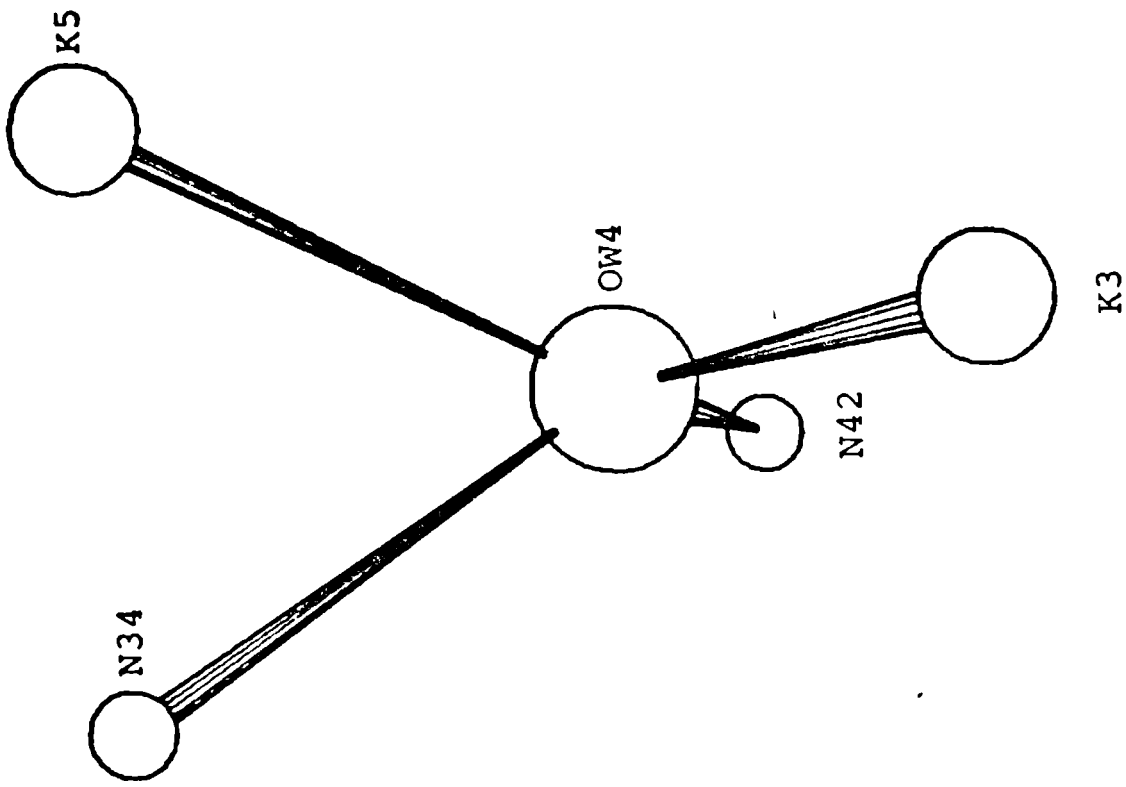


(a)

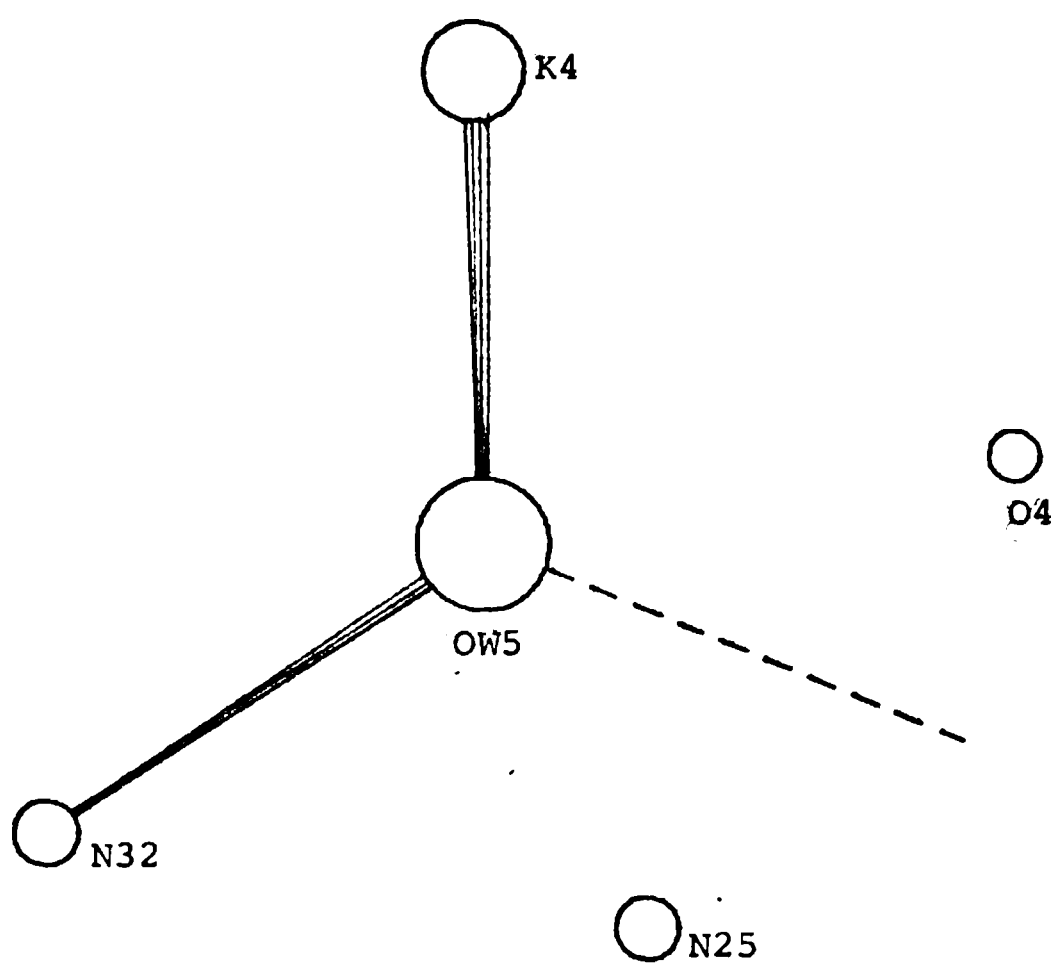
Fig. 3.4: Entornos de las moléculas de agua en $K_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 1,25H_2O$
 a) W1 y W2, b) W3, c) W4 y d) W5.



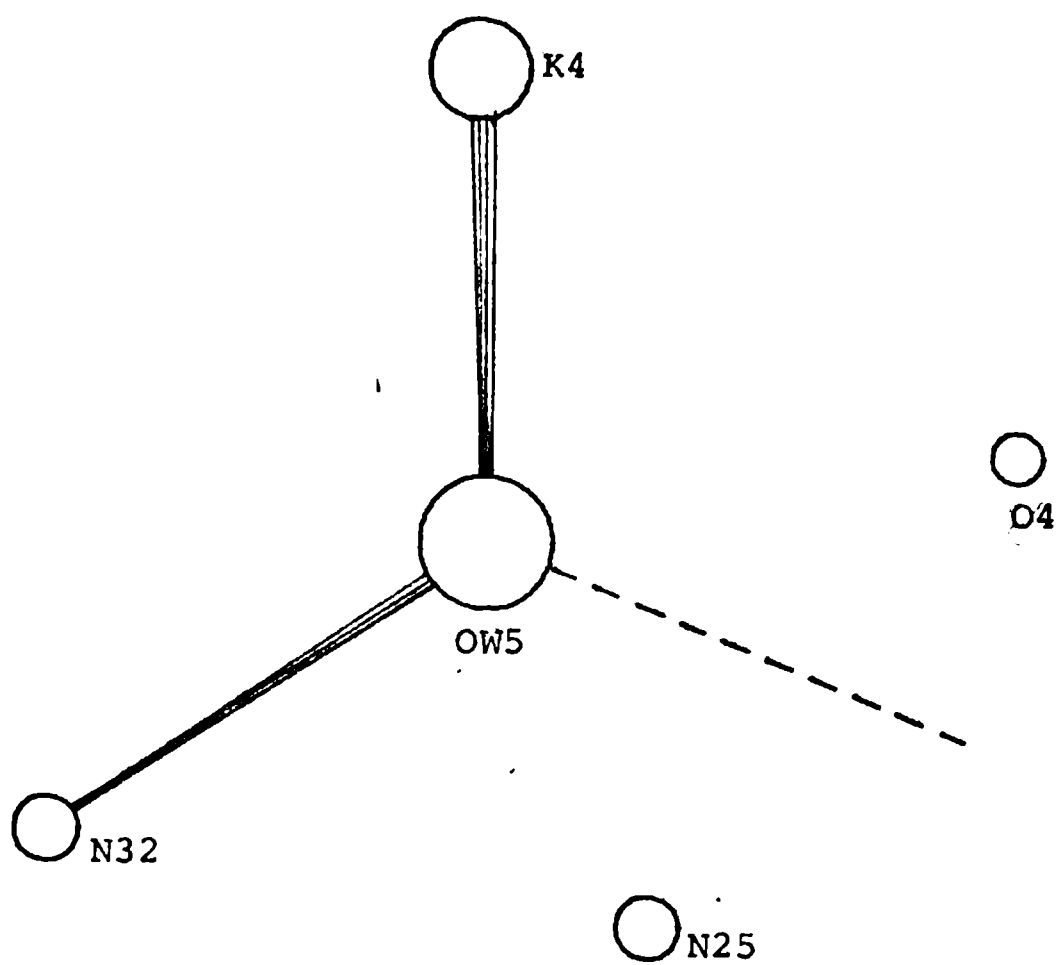
(b)



(c)



(d)



(d)

lo que se manifiesta claramente en el espectro de infrarrojo de la sustancia (sección 3.1.4). Es interesante notar que los ejes polares de estos iones están prácticamente en el plano b,c a excepción del anión numerado cuatro.

3.1.4 Espectros de infrarrojo y Raman.

3.1.4.1 Espectros de infrarrojo de la sustancia normal.

Los espectros de infrarrojo fueron realizados con pastas de Nujol colocadas entre ventanas de CsI o con pastillas de KBr (ver sección 1.1.2).

En la figura 3.5 se puede observar el espectro de infrarrojo a temperatura ambiente de la sustancia empastada en Nujol. Su descripción puede realizarse en términos parecidos a los ya utilizados en la sección 2.3.1 para el espectro de infrarrojo del $K_3[Co(CN)_5N_3] \cdot 2H_2O$ y haciendo comparaciones con otros nitroprusiatos (1,2,3,4).

Así, las bandas ubicadas en las zonas comprendidas entre 3900 y 3820 cm^{-1} , 1970 y 1920 cm^{-1} y 664 y 650 cm^{-1} deben corresponder a los grupos FeNO (tabla 3.11).

A los estiramientos CN se les puede atribuir la complicada banda que aparece entre 2163 y 2137 cm^{-1} (22,23).

Al esqueleto $Fe(CN)_5$ le corresponden las bandas debajo de los 510 cm^{-1} que están entremezcladas con las debidas a libraciones de las moléculas de agua.

Por último, la ancha banda que se extiende entre 3650 y 3300 cm^{-1} y la banda centrada en 1620 cm^{-1} corres-

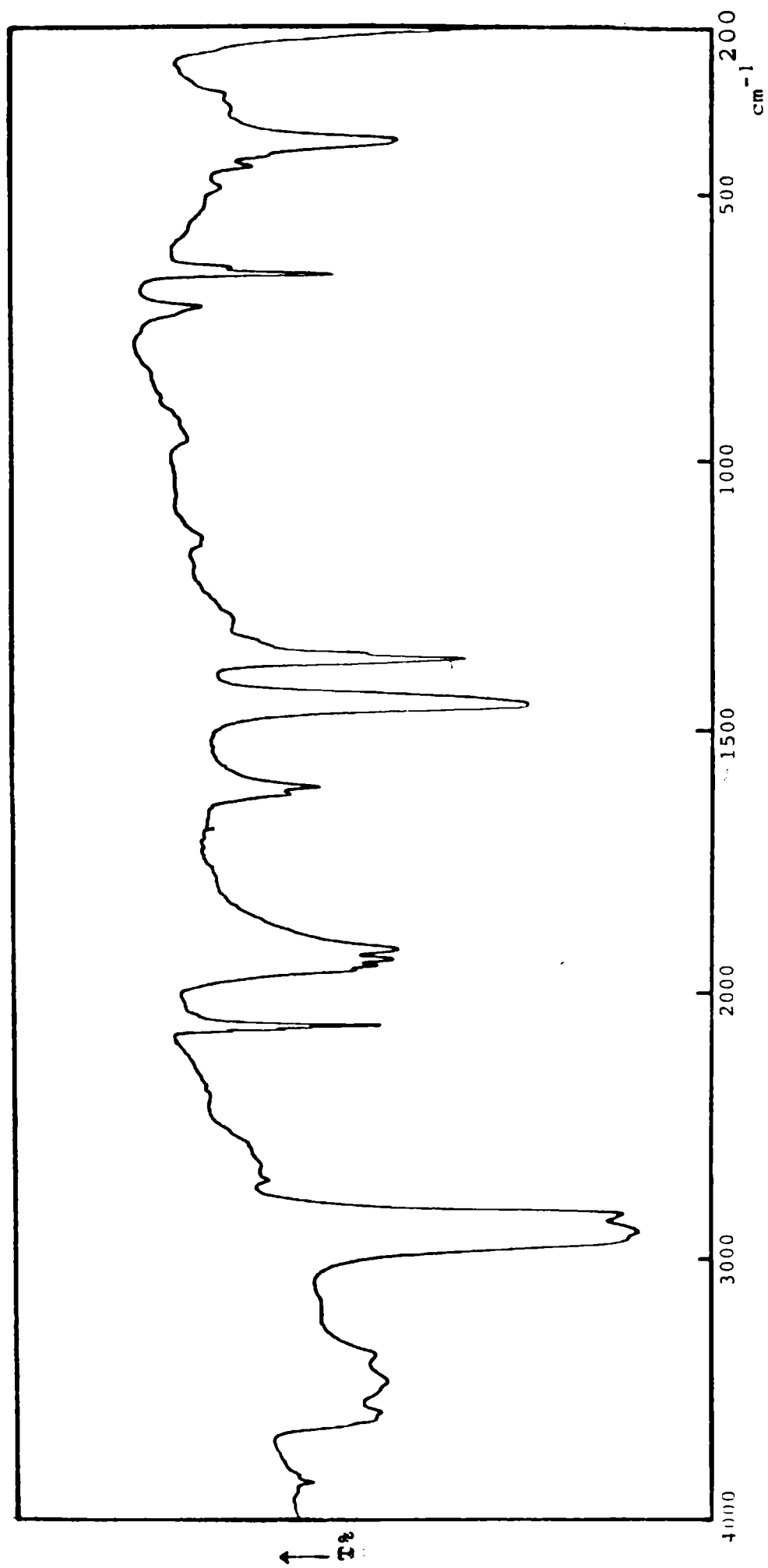


Fig. 3.5: Espectro de IR a temperatura ambiente del $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 1,25\text{H}_2\text{O}$ empacado en Nujol.

ponden respectivamente a los estiramientos y a las deformaciones angulares de las moléculas de agua.

Al bajar la temperatura, algunas bandas sufren corrimientos hacia mayores números de ondas y otras se resuelven pero las correspondientes al grupo FeNO en la zona de 1970 a 1920 cm^{-1} no se modifican notablemente en cuanto a estructura se refiere. Sí se notan diferencias en la zona baja donde con el enfriamiento aparecen sendos hombros además de las dos bandas observadas a temperatura ambiente y asociadas a este mismo grupo. El número de bandas correspondientes al estiramiento CN no se modifica.

Como es común en hidratos cristalinos, los cambios espectaculares con el enfriamiento ocurren con las bandas debidas a las moléculas de agua y en particular, con aquellas que corresponden a libraciones (25). Esto permite la identificación de esas bandas y son las que aparecen a 699, 599, 558, ca. 490, 432, 390, 362, 331, 318 y 299 cm^{-1} en la figura 3.6 (tabla 3.12).

3.1.4.2 Espectros de infrarrojo de muestras en polvo deuteradas.

En la figura 3.7 puede verse el efecto de la introducción gradual y progresiva de deuterio en el $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 1,25\text{H}_2\text{O}$ en los espectros a baja temperatura.

En la zona de los estiramientos OD, en el espectro con el menor grado de deuteración se observan nueve bandas y un hombro en 2658, 2638, 2619, 2615, 2591, 2576, 2557,

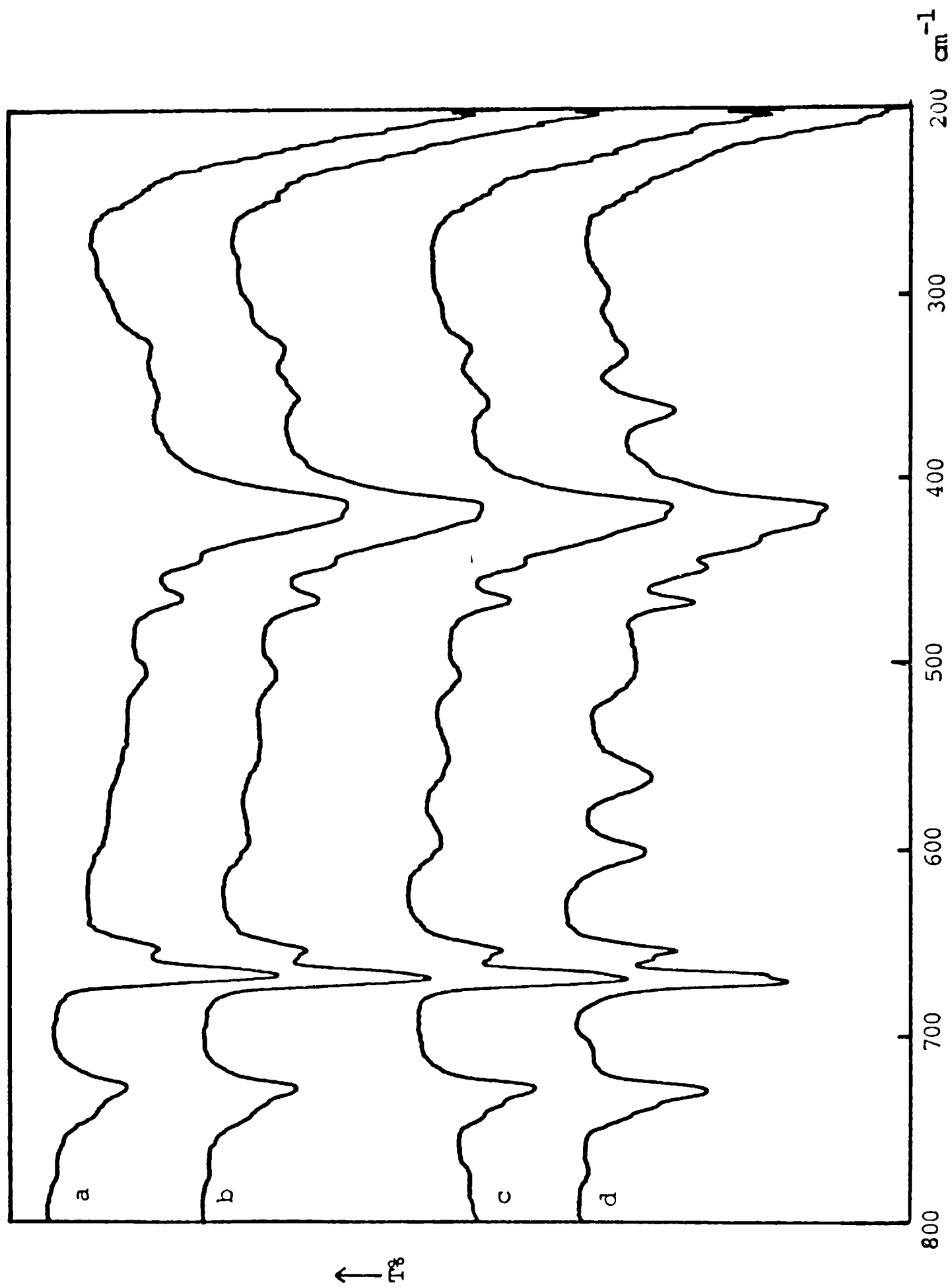


Fig. 3.6: Espectros de IR en el intervalo $800-200\text{ cm}^{-1}$ a distintas temperaturas del $K_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 1,25H_2O$ empastado en Nujol, a) temp. amb. b) -30 , c) -70 y d) $-160\text{ }^\circ\text{C}$.

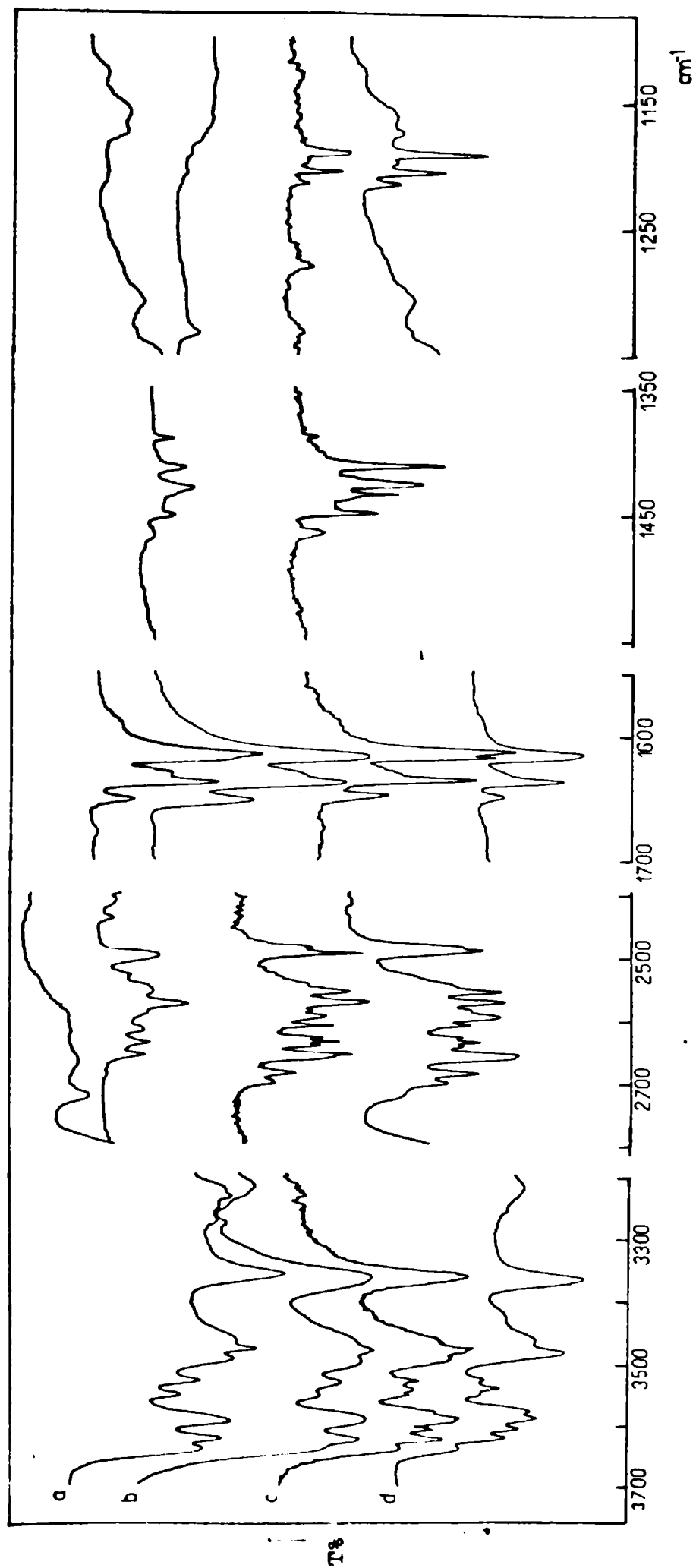


Fig. 3.7: Espectros de IR, obtenidos a baja temperatura en la zona de las vibraciones internas de las moléculas de agua de muestras de nitroprusiato de potasio sesquicuartohidrato deuteradas, a) 0; b) 5,4; c) 24,3 y d) 50% de D.

2547 (h), 2530 y 2499 cm^{-1} .

Al aumentar la cantidad de deuterio aparecen nuevas bandas a 2702, 2688, 2657, 2644, 2630, 2596, 2556, 2544 (h) 2529 (h) y 2486 cm^{-1} . En la región OH, al aumentar la concentración de D aparecen bandas a 3608, 3580, 3552, 3544, 3490 (h), 3485 (h), 3431 (h) y 3375 (h) cm^{-1} .

Las bandas de deformación angular de las especies H_2O y D_2O que aparecen como dobletes a temperatura ambiente se manifiestan como quintupletes al bajar la temperatura. Para H_2O se tienen bandas a 1647, 1632, 1625, 1613 (h) y 1610 cm^{-1} en la muestra sin deuterar. En la región correspondiente a las especies D_2O se observan bandas a 1213 1203, 1195, 1190 (h) y 1188 cm^{-1} .

Para HOD, en el espectro a temperatura ambiente aparece una banda a 1426 cm^{-1} , la que se resuelve al bajar la temperatura en bandas a 1467, 1450, 1442 (h), 1433 (h), 1429 y 1412 cm^{-1} .

En cuanto a las libraciones, un incremento en la concentración de deuterio (figura 3.8) produce la aparición de bandas en 595, 530, 514, 495, 437 (h), 401 (h), 330, 311, 279 y 263 cm^{-1} .

3.1.4.3 Espectro de infrarrojo de la muestra anhidra.

Para facilitar las asignaciones de las bandas debidas a las moléculas de agua se registró el espectro de la muestra deshidratada por calentamiento a 100°C en vacío.

En la figura 3.9 se puede ver la región de bajos

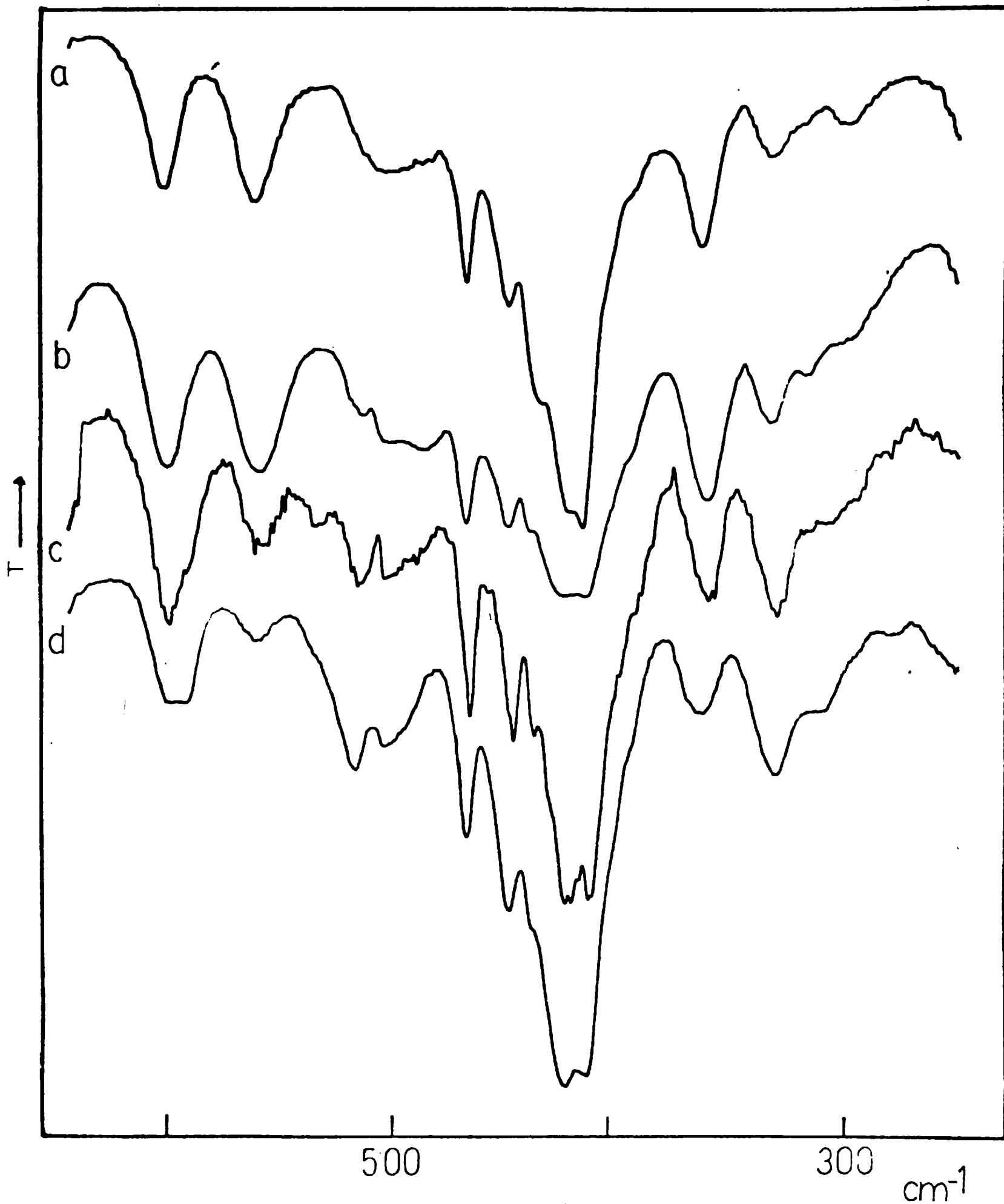


Fig. 3.8: Espectros de infrarrojo (baja temperatura) en la región de pequeños números de ondas para $K_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 1,25(H_2O + D_2O)$; 0% (a), 5,4% (b), 24% (c) y 50% de D (d).

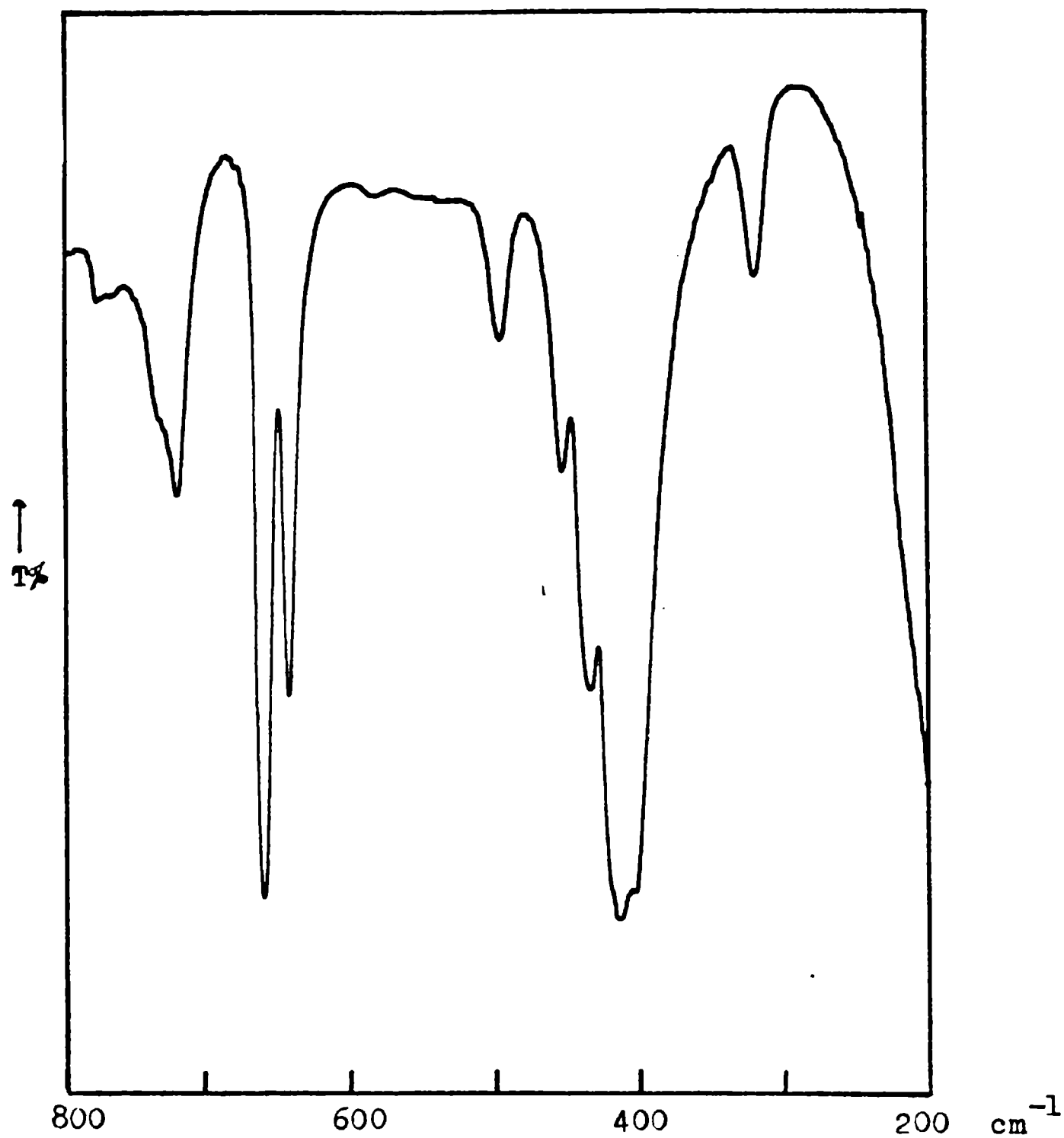


Fig. 3.9: Espectro de IR a temperatura ambiente del nitroprusiato de potasio anhidro en la región comprendida entre 800 y 200 cm⁻¹.

números de ondas y la presencia de bandas a 498, 456, 436, 419 (h), 415, 404 y 322 cm^{-1} que deben corresponder al esqueleto $\text{Fe}(\text{CN})_5$ y que por ello deben ser distinguidas de las bandas observadas en el espectro a de la figura 3.16. El resto del espectro de IR de la muestra anhidra es de fácil interpretación y no ofrece información adicional.

3.1.4.4 Espectro de dispersión Raman.

Debido a que las sales del anión nitroprusiato absorben radiación en la zona de los 500 nm y a que no se disponía circunstancialmente de la fuente láser de Kr^+ , sino de la de Ar^+ , que emite fundamentalmente luz verde de 514,5 y azul de 488 nm, el espectro Raman resultó de muy poco valor, ya que la débil intensidad de la radiación dispersada era atenuada aún más por la absorción propia de la muestra.

De todas maneras, el espectro Raman obtenido trabajando con luz verde y a temperatura ambiente con la muestra pulverizada contenida en un capilar de vidrio Pyrex (ver sección 1.2.2), se muestra en la figura 3.10. En él se pueden ver cuatro bandas a 2157, ca. 800, 650 y 463 cm^{-1} . La primera debe corresponder a los estiramientos CN y las dos últimas a las deformaciones angulares FeNO y estiramientos FeN y a las deformaciones angulares FeCN y estiramientos FeC, respectivamente. La segunda de ellas es de origen desconocido para nosotros.

Las bandas de agua y del grupo NO son generalmente débiles en el espectro Raman y no fueron observadas en este caso.

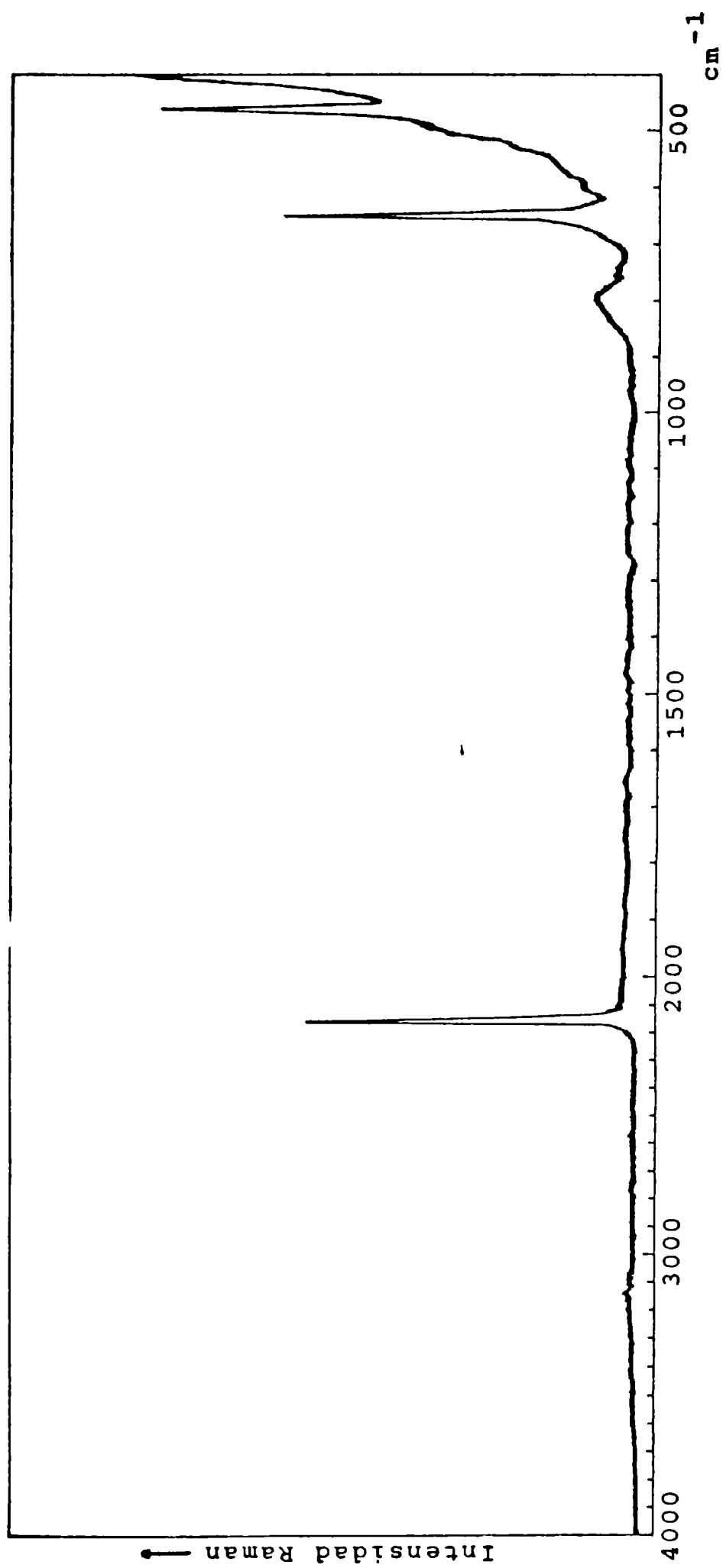


Fig. 3.10: Espectro de dispersión Raman a temperatura ambiente del $K_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 1,25H_2O$.

3.1.5 Análisis vibracional y asignaciones.

3.1.5.1 Modos normales del anión nitroprusiato.

Utilizando los métodos descritos en la sección 2.4 se pueden determinar los modos normales de vibración y sus actividades en el anión $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$.

El anión nitroprusiato aislado pertenece al grupo puntual C_{4v} (tabla 3.6).

En la figura 3.11 se esquematiza el anión y se indican sus elementos de simetría y las coordenadas internas utilizadas por Paliani y colaboradores (39). El ion posee $13 \times 3 - 6 = 33$ modos normales de vibración que pueden clasificarse, según lo discutido en la sección 2.4 y teniendo en cuenta la tabla 3.6, de la siguiente manera:

$$\Gamma = 8 A_1 + A_2 + 4 B_1 + 2 B_2 + 9 E$$

Las reglas de selección indican que los modos A_1 y E son activos tanto en infrarrojo como en Raman, B_1 y B_2 , solamente en Raman y el modo A_2 , inactivo.

Para describir los modos de vibración conviene separarlos en dos categorías, tal como se hizo en la discusión del anión $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{N}_3]^{3-}$ (sección 2.4.1 y referencia 40), separación que puede realizarse en base a las coordenadas internas indicadas en la figura 3.11, como aparece en la tabla 3.7.

Hay, evidentemente, tres condiciones de redundancia pues la suma de los modos de estiramiento, 12, y de de

Tabla 3.6: Tabla de caracteres para el grupo puntual C_{4v} , ampliada con la representación reducible cartesiana correspondiente al anión nitroprusiato.

C_{4v}	E	C_2	$2C_4$	$2\sigma_v$	$2\sigma_{v'}$		
A_1	1	1	1	1	1	T_z	$\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	1	-1	1	-1		$\alpha_{xx} - \alpha_{yy}$
B_2	1	1	-1	-1	1		α_{xy}
E	2	-2	0	0	0	$(T_x, T_y), (R_x, R_y)$	α_{yz}, α_{zx}
X(R)	33	-3	3	9	5		

Tabla 3.7: Vibraciones de estiramiento y de deformación angular en $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$, con referencia a las coordenadas internas definidas en la figura 3.11.

Vibraciones de estiramiento			Vibraciones de def. angular		
n°	tipo	coord. int.	n°	tipo	coord. int.
4	$FeC_{ec.}$	t	4	$(CFeC)_{ec.}$	α
1	$FeC_{ax.}$	h_1	4	$NFeC_{ec.}$	β
4	$(CN)_{ec.}$	r	4	$C_{ax.}FeC_{ec.}$	ϵ
1	$(CN)_{ax.}$	n_1	4	$(FeCN)_{ec.}$	γ
1	FeN	h	4	$(FeCN)_{ec.}$	δ
1	NO	n	2	FeNO	Δ, Δ'
			2	$(FeCN)_{ax.}$	Δ_1, Δ'_1

ec.= ecuatorial.
ax.= axial.

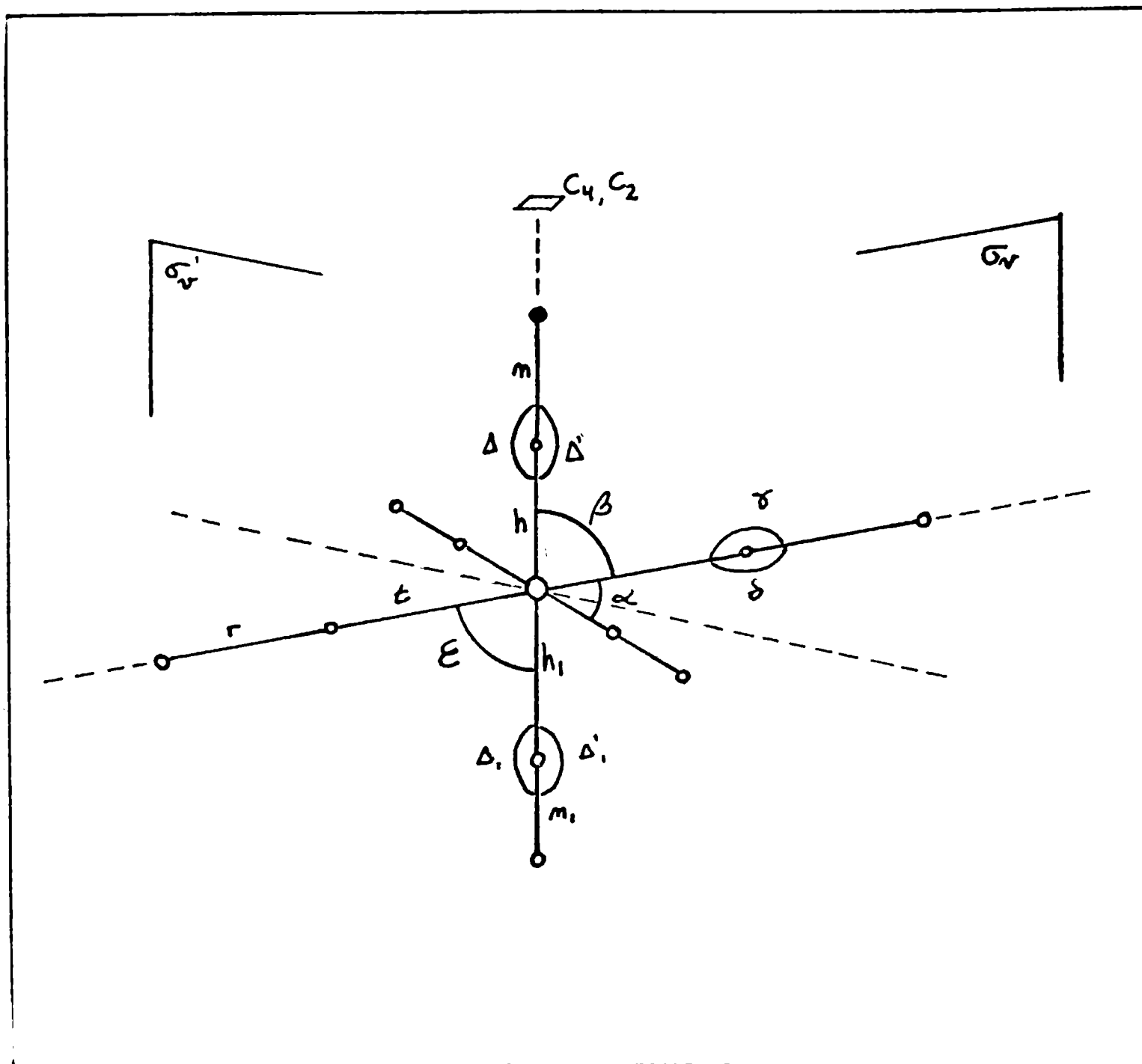


Fig. 3.11: Esquema del ion nitroprusiato, junto con sus elementos de simetría y coordenadas internas.

formación angular, 24, excede en tres al número total de vibraciones esperado. Esas redundancias involucran obviamente a las deformaciones α , β y ξ . Para poder visualizarlas se indican en la tabla 3.8 los modos de estiramiento y deformación angular. Los incluidos entre paréntesis en la última columna de la tabla son los que deben eliminarse por redundancia ya que el modo A_1 , de deformación $CFeC_{rad.}$, implicaría la variación simultánea de los cuatro ángulos α de la figura 3.11, lo que es imposible.

Por otra parte, los modos $A_1(\beta)$ y $A_1(\xi)$ son equivalentes entre sí, lo mismo que los modos $B_1(\beta)$ y $B_1(\xi)$, debiéndose por ello eliminar uno de cada uno de los integrantes de esos pares, siendo indistinta la eliminación de un modo A_1 o B_1 de cada una de las deformaciones β y ξ . Queda así como saldo la representación reducible correcta.

Para los estiramientos CN se pueden visualizar las cinco vibraciones fundamentales (83) como se representan en la figura 3.12. Las cinco vibraciones son activas en Raman pero en IR son activas únicamente las especies $A_1(ec.)$, $A_1(ax.)$ y E. Con respecto a las intensidades de las bandas IR, la correspondiente al modo E debe ser mayor que la originada por el modo $A_1(ax.)$ ya que este modo involucra únicamente al estiramiento del grupo CN polar, mientras que el modo E es doblemente degenerado y comprende a los cuatro grupos CN ecuatoriales.

La misma figura y discusión son válidas para los estiramientos FeC.

Tabla 3.8: Especies de simetría que contribuyen a las vibraciones de estiramiento y de deformación angular en el anión nitroprusiato.

Vibración	C_{4v}					especie
	E	C_2	$2C_4$	$2\sigma_v$	$2\sigma_v'$	
NO	1	1	1	1	1	A_1
(CN) _{ax.}	1	1	1	1	1	A_1
(CN) _{ec.}	4	0	0	2	0	$A_1 + B_1 + E$
FeC _{ax.}	1	1	1	1	1	A_1
FeC _{ec.}	4	0	0	2	0	$A_1 + B_1 + E$
FeN	1	1	1	1	1	A_1
(CFeC) _{ec.}	4	0	0	0	2	$B_2 + E + (A_1)$
NFeC _{ec.}	4	0	0	2	0	$B_1 + E + (A_1)$
C _{ax.} FeC _{ec.}	4	0	0	2	0	$A_1 + E + (B_1)$
(FeCN) _{ec.}	4	0	0	2	0	$A_1 + B_1 + E$
(FeCN) _{ec.}	4	0	0	-2	0	$A_2 + B_2 + E$
FeNO	2	-2	0	0	0	E
(FeCN) _{ax.}	2	-2	0	0	0	E

$$\Gamma_{\text{estir.}} = 6 A_1 + 2 B_1 + 2 E$$

$$\Gamma_{\text{def.}} = 4 A_1 + A_2 + 3 B_1 + 2 B_2 + 7 E$$

ax.= axial.

ec.= ecuatorial.

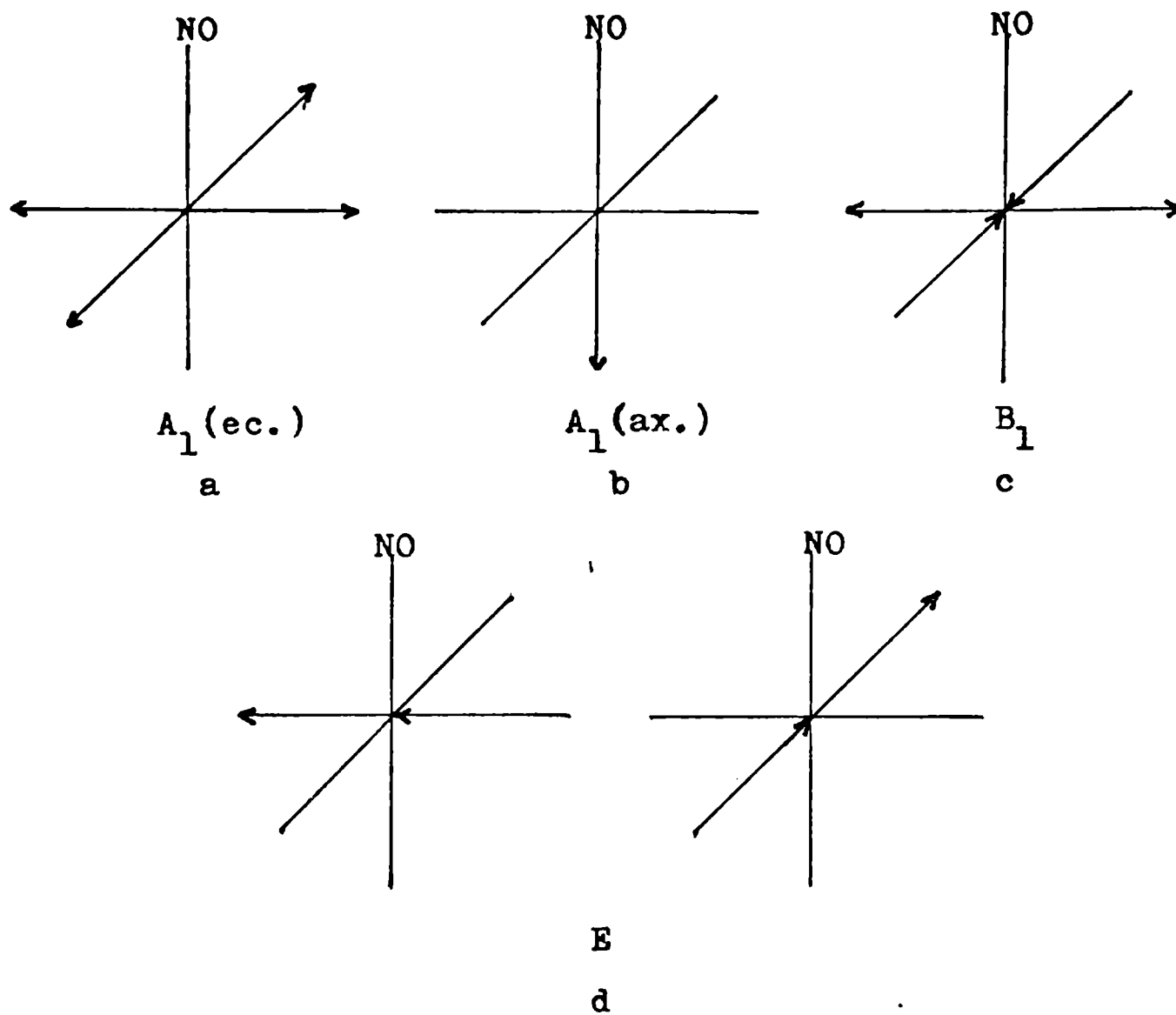


Fig. 3.12: Modos fundamentales de estiramiento CN y FeC en el anión nitroprusiato.

A continuación de las bandas originadas por las vibraciones de los grupos CN, comprendidas entre 2200 y 2100 cm^{-1} (39), aparece una banda relativamente ancha originada por el estiramiento NO (alrededor de los 1960 cm^{-1}).

En la zona comprendida entre 700 y 600 cm^{-1} se ven dos bandas relativamente débiles, respecto de las cuales se ha determinado mediante polarización IR y Raman (39, 84,85) y por sustitución isotópica con ^{15}N (86) que la banda de mayor número de ondas corresponde a la deformación FeNO y la otra, al estiramiento FeN.

Las bandas originadas en los estiramientos FeC y deformaciones FeCN se encuentran entre 500 y 250 cm^{-1} y las asignaciones a cada uno de esos modos se hará, como en la sección 2.4, siguiendo el criterio de Swanson y Jones (23).

Las bandas que corresponden a las deformaciones CFeC y NFeC están fuera del alcance del espectrofotómetro de infrarrojo usado en este trabajo, pues deben aparecer alrededor de los 170 cm^{-1} (23,24).

3.1.5.2 Diagramas de correlación para el ión nitroprusiato.

Veamos ahora cómo se modifican los modos de vibración del nitroprusiato en el cristal en estudio respecto al ion idealmente libre.

Según lo dicho en la sección 3.1.3, los cuatro aniones ocupan sitios de simetría C_1 . Teniendo en cuenta que el grupo factor es isomorfo con el grupo puntual D_2 y según la discusión de la sección 2.4, podemos construir el

diagrama de correlación de simetrías para el anión nitroprusiato en el $K_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 1,25H_2O$ que aparece en la tabla 3.9.

Se espera, por lo tanto, que en la aproximación de la simetría de sitios todos los modos sean activos en infrarrojo y Raman y que, además, no exista degeneración.

En cuanto a los desdoblamientos que predice el análisis por grupo factor, es de esperar que las interacciones sean muy débiles en virtud de las grandes distancias que separan especies equivalentes en el cristal (del orden de 10 \AA). Por lo tanto, es de esperar que el análisis por simetría de sitios sea suficiente para explicar los espectros de infrarrojo y Raman del compuesto.

3.1.5.3 Modos normales de las moléculas de agua.

Con respecto a las moléculas de agua, teniendo en cuenta que también ocupan sitios de simetría C_1 , se puede establecer el diagrama de correlación de la tabla 3.10.

Nuevamente, por la asimetría de los sitios se espera que todos los modos sean activos en infrarrojo y Raman.

Los desdoblamientos predichos por el grupo factor deben estar ausentes también en este caso ya que las distancias entre átomos de oxígeno de las moléculas de agua relacionados por los ejes helicoidales están comprendidas entre 10 y 22 \AA .

3.1.5.4 Asignaciones.

Tabla 3.9: Diagrama de correlación para los aniones nitroprusiato en $K_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 1,25H_2O$.

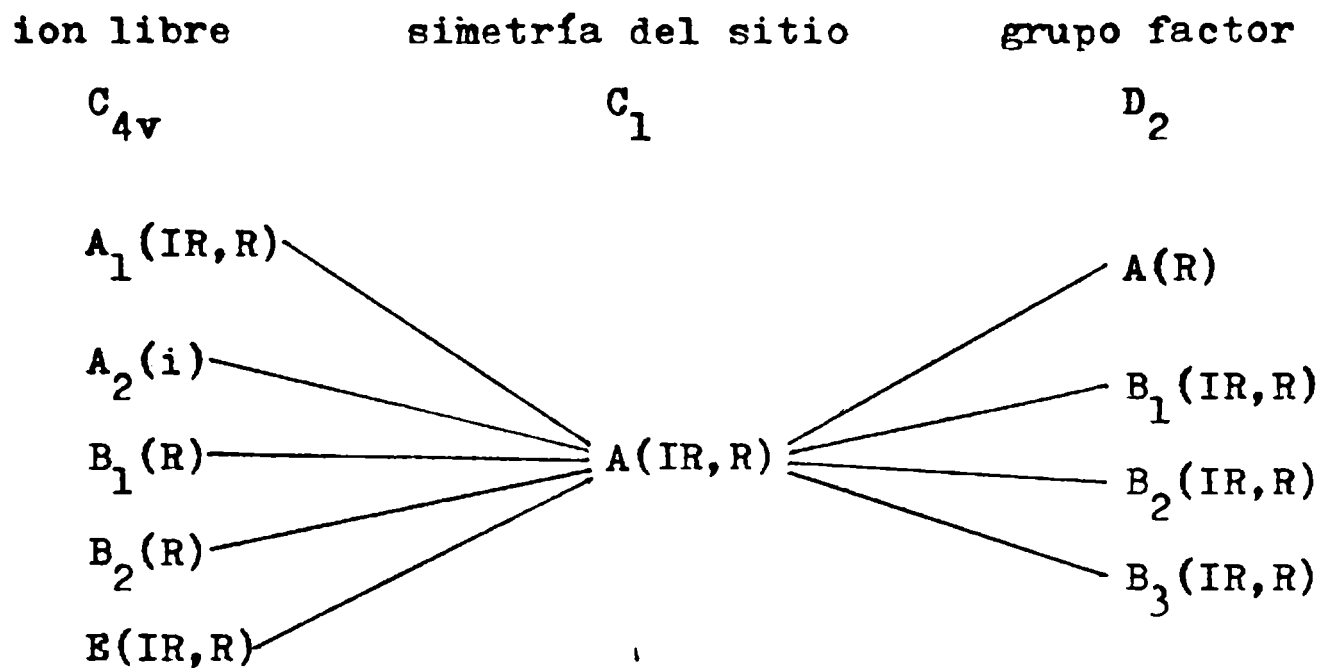
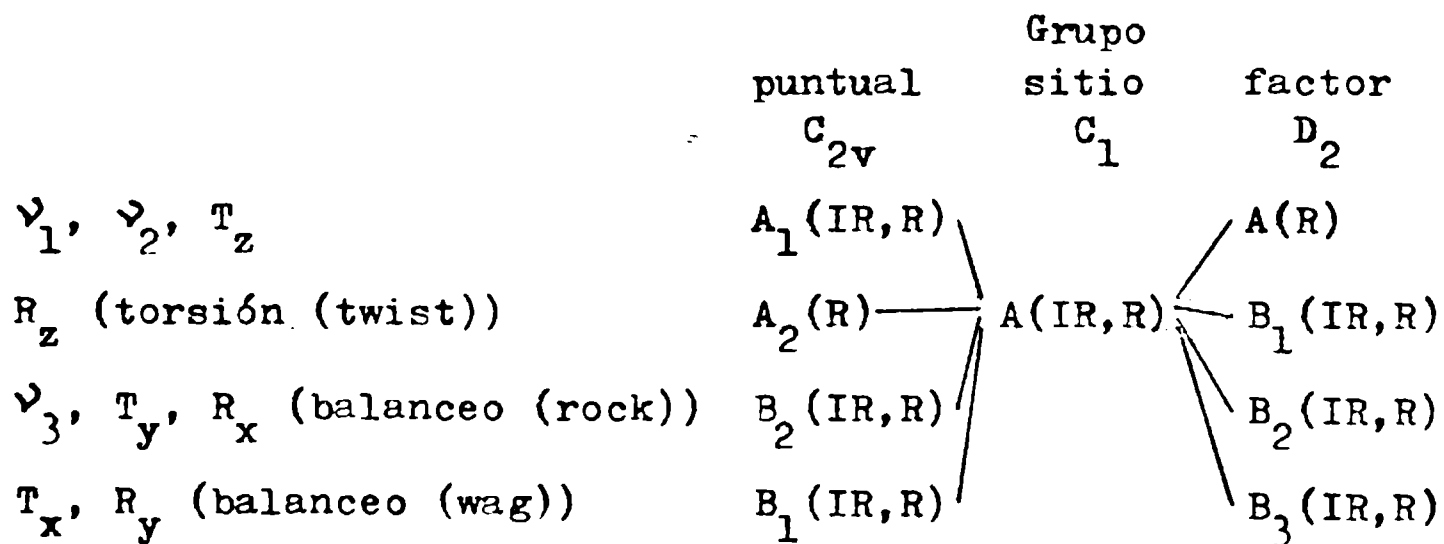


Tabla 3.10: Diagrama de correlación para las moléculas de agua en $K_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 1,25H_2O$.



IR: activa en infrarrojo

R: activa en Raman.

Tabla 3.11: Asignaciones de las bandas debidas a los iones nitroprusiato en $K_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 1,25H_2O$.

Modos ^a	Raman	IR		Descripción
	t.a	t.a	b.t	
A_1	2157 (f)	2163 (d)	2168 (d)	ν CN axial
A_1		2155 (m)	2162 (m)	
B_1		2149 (f)	2154 (f)	
E		2140 (mf)	2142 (mf)	ν CN ecuatorial
		2137 (mf)	2138 (mf)	
		2115 (mmd)	2119 (mmd)	$^{12}C^{15}N + ^{13}C^{14}N$
		2109 (mmd)	2114 (mmd)	
	2098 (mmd)	2102 (mmd)		
	2093 (h)	2098 (mmd)		
A_1	1964 (mf)	1968 (mf)	ν NO	
	1955 (mf)	1956 (mf)		
	1942 (mf)	1947 (mf)		
	1924 (mf)	1928 (mf)		
E	664 (f)	668 (f)	δ FeNO	
		665 (h)		
A_1	650 (mf)	650 (d)	656 (h)	ν FeN
A_1, E		503 (d)	ca.500 (d)	
A_1	463 (f)	463 (d)	465 (d)	ν FeC axial
E		442 (m)	447 (m)	δ FeCN
E		419 (f)	420 (f)	ν FeC ecuatorial
A_1, B_1		412 (f)	414 (f)	
A_2, E		327 (md)	ca.330 (md)	δ FeCN

a: para simetría C_{4v}

t.a: temperatura ambiente, b.t: baja temperatura.

En base a las discusiones precedentes, se puede considerar que las bandas observadas, tanto en infrarrojo como en Raman, tienen origen, exclusivamente, en la unidad asimétrica, compuesta por cuatro aniones nitroprusiato y cinco moléculas de agua.

3.1.5.4.1 Bandas debidas a los iones nitroprusiato.

3.1.5.4.1a Bandas de estiramiento CN.

Las cinco bandas observadas en 2163 (d), 2155 (m), 2149 (f), 2140 (mf) y 2137 (mf) cm^{-1} en el espectro de infrarrojo a temperatura ambiente deben ser asignadas a los estiramientos CN de los iones nitroprusiato. En virtud de la diversidad cristalográfica de los aniones se deberían esperar, en principio, veinte bandas (4(iones)x5(grupos CN)) abarcando un intervalo relativamente grande de números de ondas debido a la diversidad de grupos CN presentes, cuyas distancias interatómicas cubren precisamente un amplio intervalo. Cabe recordar que la fórmula de Clark (87) relaciona entre sí al número de ondas del estiramiento y a la distancia interatómica de un sistema diatómico, la que viene dada por:

$$r^3 = (k_{qr} - k'_{qr})/\nu n^{1/2}$$

donde k_{qr} es una constante que tiene en cuenta el período de los átomos que forman la unión y el tipo de orbitales de valencia (q y r), k'_{qr} es una corrección para iones mole

culares y n es el número de grupo que es igual a la suma de los números de electrones de valencia. Para este caso, CN, los valores son $k_{pp} = 9680$, $k'_{pp} = 0$ y $n = 9$, de donde la ecuación queda de la siguiente forma:

$$\nu_{CN} = 9680/(9)^{1/2} r^{-3} = 3226,7 r^{-3} \text{ (en cm}^{-1}\text{)}$$

La aplicación de esa ecuación al presente caso predice un intervalo de números de ondas comprendido entre 2431 y 1905 cm^{-1} dado que la distancia interatómica r_{CN} va de 1,099 a 1,192 Å. Las discrepancias pueden deberse a que la relación no es estrictamente válida ya que se usaron datos experimentales de fase gaseosa para su ajuste y no tiene en cuenta efectos de estado sólido tales como la polarización de la red. Además, no debe olvidarse que tales ajustes se basan en la aproximación diatómica.

La situación es análoga a la que se da en el nitroprusiato de talio, en el cual las longitudes de enlace CN varían también extensivamente entre 1,08 y 1,20 Å, mientras que los números de ondas están comprendidos entre 2120 y 2145 cm^{-1} , es decir en un intervalo de solo 25 cm^{-1} (88), similar al hallado en este trabajo (26 cm^{-1}).

En el presente caso se da evidentemente una fuerte superposición de bandas de estiramiento CN, lo que hace difícil, sino imposible, hacer asignaciones. De todas maneras es tentador interpretar las bandas observadas como superposición de las correspondientes de todos los aniones y rela

cionarlas así con las esperables del anión libre y con las observadas en la sal de sodio. De esta manera, las dos bandas más intensas podrían corresponder a los modos ecuatoriales E de la simetría ideal C_{4v} (sección 3.1.5.1 y figura 3.12 d), las que al bajar la simetría a C_1 , se desdoblan (tabla 3.9).

La fuerte banda a 2149 cm^{-1} debería corresponder a los grupos axiales por su intensidad (fig. 3.12 b) y las menos intensas a 2155 y 2163 cm^{-1} podrían provenir de los modos ecuatoriales inactivos (B_1 , fig. 3.12 c) o débilmente activos (A_1 , fig. 3.12 a) en la simetría C_{4v} que se activan y aumentan sus intensidades al disminuir la simetría del anión (tabla 3.9). En el espectro de dispersión Raman sólo se ve una banda en 2157 cm^{-1} que tendría que deberse principalmente a los modos ecuatoriales A_1 o A, según sea la simetría que se considere (C_{4v} o C_1), ya que en cualquiera de las dos situaciones este modo produce el mayor cambio en el tensor polarizabilidad, siendo por ende el de mayor intensidad en el espectro de dispersión Raman (27).

3.1.5.4.1b Bandas debidas a los estiramientos NO y FeN y a las deformaciones FeNO.

Las cuatro bandas observadas a 1964, 1955, 1942 y 1924 (fig. 3.5) y a 3905 (h), 3893, 3854 y 3828 cm^{-1} son debidas a las vibraciones fundamentales, el primer grupo y a sus sobretonos, el segundo, de los cuatro iones nitroprusiato inequivalentes presentes en la unidad asimétrica.

A diferencia de los estiramientos de los grupos CN, los estiramientos de los grupos NO muestran claramente la diversidad cristalográfica mencionada en la sección 3.1.3.1. Esto podría deberse a la alta polaridad del grupo NO, cuya estructura electrónica es grandemente influenciada por los campos eléctricos generados por el entorno (89), siendo el número de ondas del estiramiento muy sensible al mismo, como se cumple en este caso.

Podemos recurrir nuevamente a la fórmula de Clark (87), que se utilizó en la sección 3.1.5.4.1.a empleando las constantes adecuadas para el grupo NO. Esas constantes son $k_{pp} = 9680$, $k'_{pp} = 0$ y $n = 11$, de donde la ecuación queda de la siguiente forma:

$$\nu_{NO} = 9680/(11)^{1/2} r^{-3} = 2918,6 r^{-3} \text{ (en cm}^{-1}\text{)}$$

Los valores esperados en base a las distancias observadas son:

$$\begin{aligned} N202(d=1,131(22) \text{ \AA}); \nu &= 2017,4 \text{ cm}^{-1} \\ N404(d=1,151(22) \text{ \AA}); \nu &= 1914,0 \text{ cm}^{-1} \\ N303(d=1,156(19) \text{ \AA}); \nu &= 1889,3 \text{ cm}^{-1} \\ N101(d=1,161(24) \text{ \AA}); \nu &= 1865,0 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Como ya se discutió en la sección anterior, la relación parece no ser válida también en este caso, donde los efectos de estado sólido son aún más importantes.

De todas maneras debe existir una relación entre la distancia del enlace y el número de ondas que permita

asignar la banda de mayor número de ondas al grupo N202 ya que su longitud de enlace es la menor. De la misma manera se debería poder asignar la banda en 1955 cm^{-1} al grupo N404, la de 1942 al grupo N303 y, por último, la de 1924 cm^{-1} al grupo N101.

Por similitud con los espectros de otros nitropru_usiatos, las bandas a 664 y 650 cm^{-1} observadas en el espectro de infrarrojo a temperatura ambiente (fig. 3.5 y tabla 3.11) deben asignarse a las deformaciones FeNO y a los estiramientos FeN, respectivamente, según lo discutido en la sección 3.1.5.1, pero es obvio que deberían esperarse más bandas como en el caso de los estiramientos NO, aunque lo que ocurre posiblemente es la superposición, por un lado, de todas las bandas de deformación angular y, por otro, de las de estiramiento. De todas maneras, en el espectro de infrarrojo a baja temperatura (fig. 3.6) aparecen hombros en 665 y 656 cm^{-1} además de bandas a 668 y 652 cm^{-1} (tabla 3.11). El menor número de bandas observado para estos movimientos comparado con el estiramiento NO debe atribuirse, en el caso de los estiramientos FeN, a la similitud de las distancias correspondientes, excepto para el anión numerado tres cuya distancia es la menor de todas y debe ser el responsable del hombro en 656 cm^{-1} . Para la deformación angular FeNO debe haber una suerte de cancelación de factores, como se puede ver en base a la siguiente relación para una especie triatómica lineal (29):

$$\lambda_{\text{FeNO}} = 4\pi^2 \delta_{\text{FeNO}}^2 = (1/d_1^2 d_2^2) (d_1^2/m_{\text{Fe}} + d_2^2/m_{\text{O}} + (d_1 + d_2)^2/m_{\text{N}}) f_{\delta}$$

donde $d_1 = d_{\text{FeN}}$, $d_2 = d_{\text{NO}}$ y f_{δ} la constante para la deformación angular FeNO.

En base a los resultados cristalográficos se tiene para los cuatro grupos FeNO:

$$\delta_{\text{FeNO}}^{(1)} = 596,24 (f_{\delta})^{1/2}$$

$$\delta_{\text{FeNO}}^{(2)} = 605,62 (f_{\delta})^{1/2}$$

$$\delta_{\text{FeNO}}^{(3)} = 602,07 (f_{\delta})^{1/2}$$

$$\delta_{\text{FeNO}}^{(4)} = 600,02 (f_{\delta})^{1/2}$$

Si los valores de f_{δ} son parecidos, la mayor diferencia se dará entre los grupos 1 y 2.

Adoptando el valor de 666 cm^{-1} para la deformación angular FeNO en el nitroprusiato de sodio dihidrato y teniendo en cuenta los datos cristalográficos (4), obtenemos para f_{δ} el valor de $1,21 \text{ mdina}/\text{Å}$.

Con ese valor, la máxima diferencia entre los números de ondas de la deformación angular FeNO, que se da entre los grupos 1 y 2, resulta ser aproximadamente de 10 cm^{-1} , del orden del ancho a media altura de la compleja banda en 668 cm^{-1} , lo que explicaría la falta de resolución observada.

3.1.5.4.1c Estiramientos FeC y deformaciones FeCN.

Las bandas observadas en el espectro de infrarrojo a temperatura ambiente (fig. 3.6) a 503, 463, 442, 419, 412 y 327 cm^{-1} y a ca. 500, 465, 447, 420, 414 y ca. 330 cm^{-1} en el espectro a baja temperatura (fig. 3.6) son debidas a estos movimientos ya que se conservan en el espectro de la muestra anhidra (fig. 3.9) y en los de las muestras deuteradas (fig. 3.8). En base a las asignaciones hechas por Khanna y Jones (40) y por Bates y Khanna (90) para el nitroprusiato de sodio dihidratado se pueden asignar las bandas a ca. 500, 447 y ca. 330 cm^{-1} a deformaciones FeCN y las restantes, en 465, 420 y 414 cm^{-1} a los estiramientos FeC.

La única banda en 463 cm^{-1} , que se observa en el espectro Raman, se puede asignar a estiramientos FeC axial, representado en la figura 3.12 b, también por comparación con el nitroprusiato de sodio dihidrato (40,90).

3.1.5.4.1d Deformaciones CFeN y CFeC.

Como en el caso del $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{N}_3]^{3-}$, estas bandas, que en el $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, por ejemplo aparecen entre 150 y 100 cm^{-1} , no son accesibles ni al equipo de infrarrojo usado ni al espectrofotómetro Raman por la intensa dispersión Rayleigh.

Las asignaciones realizadas para el anión se encuentran agrupadas en la tabla 3.11, donde se las identifica de la misma forma que la reportada para el nitropru-

siato de sodio dihidratado (90) con las coordenadas internas de la figura 3.11. Al analizar esta tabla se debe recordar que la especie de simetría real para todos los modos es A (sitios C_1) aunque es útil la clasificación en base al grupo puntual C_{4v} para tener una imagen más inmediata de las vibraciones en cuestión.

3.1.5.4.2 Bandas debidas a las moléculas de agua.

Las diez bandas observadas en la zona de los estiramientos OD en el espectro de infrarrojo del nitroprusiato de potasio sesquicuatohidrato con un 5 % de deuterio se corresponden con las cinco moléculas de agua inequivalentes y asimétricas presentes en la unidad asimétrica. Las nuevas bandas que aparecen al aumentar la concentración de deuterio (fig 3.7 y sección 3.1.4) son debidas a los estiramientos antisimétricos y simétricos de las moléculas D_2O .

En la región OH (fig. 3.7) la deuteración trae aparejada la aparición de bandas debidas a las especies HOD que se pueden relacionar con las correspondientes de la zona OD (tabla 3.12) de la manera siguiente:

$$\begin{aligned} 3608/2658 &= 1,357; & 3580/2638 &= 1,357; & 3552/2619 &= 1,356 \\ 3544/2615 &= 1,355; & 3490/2576 &= 1,355; & 3485/2557 &= 1,363 \\ 3431/2530 &= 1,356; & 3375/2499 &= 1,351. \end{aligned}$$

Faltan las bandas OH relacionadas con las OD de 2591 y 2547 cm^{-1} que deberían estar localizadas aproximadamente en 3510 y 3460 cm^{-1} , en una zona bastante complicada, que no permite diferenciarlas.

Tabla 3.12: Bandas fundamentales debidas a las moléculas de agua en $K_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 1,25(H_2O + D_2O)^a$.

Vibración	Temp. ambiente	Baja temp. ^b	Asignación ^c
Estiramientos			
	3640 (h)	3642	H ₂ O (W5)
	3622	3623	H ₂ O
		3608	HOD (W5)
	3595	3596	H ₂ O
		3580	HOD (W5)
		3554	H ₂ O
		3552	HOD (W2)
		3544	HOD (W3)
	ca. 3524	3531	H ₂ O
			HOD (W4) ^d
		3497	H ₂ O
		3490 (h)	HOD (W1)
		3485 (h)	HOD (W4)
	3482	3480	H ₂ O
			HOD (W3) ^d
		3460	H ₂ O
		3431 (h)	HOD (W2)
		3424 (h)	H ₂ O
	3383	3375 (h)	HOD (W1)
		3360	H ₂ O (W1)
	2692	2702	D ₂ O (W5)
		2688	D ₂ O

Tabla 3.12 (continuación).

	2657	2658	HOD (W5)
	2655	2657	D ₂ O
		2644	D ₂ O
	2643	2638	HOD (W5)
		2630	D ₂ O
	2620 (h)	2619	HOD (W2)
	2611	2615	HOD (W3)
		2596	D ₂ O
	2584	2591	HOD (W4)
	2579	2576	HOD (W1)
	2573	2557	HOD (W4)
		2556	D ₂ O
	2542	2547 (h)	HOD (W3)
		2544 (h)	D ₂ O
	2540 (h)	2530	HOD (W2)
		2529 (h)	D ₂ O
	2520	2499	HOD (W1)
	ca. 2500	2486	D ₂ O (W1)
Deformaciones angulares.		1647	H ₂ O (W1)
	1628	1632	H ₂ O (W2)
	1616	1625	H ₂ O (W3)
		1613 (h)	H ₂ O (W4)
		1610	H ₂ O (W5)

Tabla 3.12 (continuación).

	1467	
	1450	
1426	1442 (h)	HOD ^d
	1433 (h)	
	1429	
	1412	
	1213	D ₂ O (W1)
1201	1203	D ₂ O (W2)
1193	1195	D ₂ O (W3)
	1190 (h)	D ₂ O (W4)
	1188	D ₂ O (W5)
Libraciones ^d		
	699	H ₂ O (W1)
590 (h)	599	H ₂ O
	595	(HOD, D ₂ O)
550 (h)	558	H ₂ O
	530	(HOD, D ₂ O)
	514	(HOD, D ₂ O)
504	495	(HOD, D ₂ O)
	ca. 490	H ₂ O
	437 (h)	(HOD, D ₂ O)
	432	H ₂ O (W5)
	401 (h)	(HOD, D ₂ O)
	390	H ₂ O (W1)
355	362	H ₂ O
329	331	H ₂ O

Tabla 3.12 (continuación).

325	330	(HOD, D ₂ O)
	318	H ₂ O
	311	(HOD, D ₂ O)
ca. 305	299	H ₂ O (W5)
278	279	(HOD, D ₂ O)
267	263	(HOD, D ₂ O)

a: $\bar{\nu}$ en cm⁻¹.

b: temperatura del aire líquido.

c: HOD en los estiramientos, representa estiramiento OH u OD aislado según el caso (ver texto).

d: ver texto.

h: hombro.

Los valores de estos cocientes están entre los límites aceptados y son similares a los que predice la ecuación XI de la sección 2.4.3.

En base a los entornos deducidos en la sección 3.1.3.2 se pueden establecer relaciones entre las bandas de las especies HOD y los posibles enlaces de hidrógeno presentes en el cristal.

Las siguientes diferencias que surgen de la sección 3.1.3.2, serán útiles para realizar esas asignaciones:

- 1) W5 es una molécula de agua cuasilibre, con coordinación trigonal;
- 2) W1 y W2 pueden ser considerados como formando un dímero, ya que están conectadas entre sí por un puente de hidrógeno y
- 3) W3 y W4 serían moléculas de agua con entornos cuasitetraédricos.

Las bandas que pertenecen a W5 son tal vez las más fáciles de asignar en virtud del grupo OH (OD) libre y del menor efecto de interacción con cationes ya que esa molécula está coordinada a sólo uno de ellos.

Como la distancia entre OW5 y N32 es la más grande encontrada en el cristal entre un oxígeno donador y un aceptor protónico ($3,273 \text{ \AA}$), el número de ondas del estiramiento del grupo OH (OD) ligado de esta molécula debe ser mayor que el correspondiente a cualquier otro enlace OH. Este comportamiento es esperable también por el menor

efecto de la polarización que sufre W5 al estar ligada a un solo catión en comparación con las otras moléculas de agua que están unidas a dos cationes cada una. Debemos recordar que la polarización de la molécula de agua trae aparejada una disminución en el número de ondas (45), tema que será tratado con detalle al final de este trabajo.

Por lo tanto, las dos bandas de números de ondas más grandes (2658 y 2638 cm^{-1} para OD) pueden ser asignadas a esta molécula de agua, siendo la de mayor número de ondas la relacionada con el grupo OH (OD) que formaría el enlace bifurcado (sección 2.4.3 y 3.1.3.2). Esto estaría confirmado por el signo del coeficiente de temperatura de cada una de esas bandas. Como se discutió en la sección 2.4.3, valores negativos de ese coeficiente son típicos de enlaces polifurcados mientras que los positivos caracterizan a enlaces lineales. La banda de 2658 cm^{-1} posee un coeficiente de temperatura de $-0,005 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ y la correspondiente a 2638 cm^{-1} , de $+0,02 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$, lo cual confirma la asignación de cada una de esas bandas a un tipo de enlace en particular.

Consideremos ahora el dímero formado por W1 y W2 y teniendo en cuenta que la débil interacción entre H y CN hace que la unión entre las moléculas de agua no se vea afectada sustancialmente por ella, se pueden comparar las propiedades vibracionales del dímero en el cristal con las del aislado en matrices de Ar (91). En este último caso, los estiramientos OH (OD) de la molécula de

agua que dona el átomo de hidrógeno (W2 en este caso) se encuentran bien separados entre ellos y el que forma el puente de hidrógeno tiene el menor número de ondas. La otra molécula casi no es alterada por la formación de ese enlace.

Estos hechos, y la relación entre la distancia oxígeno aceptor y el número de ondas del enlace OH (OD) (ecuación I de la sección 2.4.3), permiten asignar las bandas en 2619 y 2530 cm^{-1} a la molécula W2, correspondiendo la primera al enlace OD que apunta al átomo N25 y la segunda al dirigido hacia OW1. A pesar de que la molécula de agua W1 no es afectada por el protón de W2, sí lo está por el enlace que puede establecer con N41 (distante a 2,791 Å) y que conforma el puente de hidrógeno más corto del compuesto, el que, a pesar de ser intrínsecamente débil por la naturaleza del aceptor, debe ser de cualquier manera el más fuerte de todos, por lo que la banda correspondiente a ese enlace debe ser la de menor número de ondas. Por lo tanto, es posible asignar la banda en 2499 cm^{-1} a este enlace; en consecuencia, si se tiene en cuenta la intensidad relativa de la banda en 2576 cm^{-1} respecto a la de la anterior y por otro lado, si se aplica la ecuación I, esta banda puede ser asignada al otro grupo OD. El ángulo N41-OW1-N11, que es de 111,94°, sugiere la existencia de enlaces de hidrógeno lineales ya que el ángulo HOH en general no se aparta mucho de su valor tetraédrico (92). Por lo tanto, es de esperar para las bandas asociadas coeficientes de temperatura positivos de acuerdo con las observaciones realizadas (+ 0,015

cm^{-1}/K para la banda de 2576 cm^{-1} y $+0,105 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ para la de 2499 cm^{-1}).

Asumiendo que la distancia oxígeno-aceptor más corta corresponde al menor número de ondas (ecuación I, sección 2.4.3), podemos asignar las bandas de 2615 y 2547 (h) cm^{-1} a la molécula de agua W3. Las dos bandas restantes en 2591 y 2557 cm^{-1} deben ser asignadas por lo tanto a la molécula de agua W4.

La asignación de las bandas debidas a especies D_2O es muy complicada y la aplicación de las ecuaciones V y VI de la sección 2.4.3 no conducen en este caso a resultados satisfactorios. De todas maneras, es posible relacionar la banda a 2702 cm^{-1} con la molécula de agua W5 y también, la banda a 2486 cm^{-1} con la molécula de agua W1.

Las asignaciones para los estiramientos OH de las especies HOD se pueden realizar en forma inmediata en base a las relaciones isotópicas dadas al comienzo de esta sección. De esta manera, las bandas a 3608 y 3580 cm^{-1} se corresponden con la molécula de agua W5, las que aparecen a 3552 y 3431 (h) cm^{-1} , con W2, la de 3544 cm^{-1} y la que debería aparecer en ca. 3460 cm^{-1} , con W3, las observadas a 3490 (h) y 3375 (h), con W1 y, por fin, la banda esperable a ca. 3510 y el hombro a 3485 cm^{-1} , a W4.

Nuevamente, la asignación de las bandas debidas a las especies H_2O es muy complicada, no obteniéndose resultados satisfactorios con las ecuaciones V y VI de la sección 2.4.3. Sin embargo, como en el caso de las especies

D_2O , la relación entre las bandas a 3642 cm^{-1} y la molécula de agua W5 es indudable, como así también entre la banda en 3360 cm^{-1} y la molécula de agua W1.

En cuanto a los modos de deformación, las cinco bandas observadas tanto en la región de la especie H_2O como en la especie D_2O deben corresponder a las cinco moléculas de agua inequivalentes ya que, como se discutió previamente, el acoplamiento de vibraciones similares, si existe, ha de ser muy débil.

Se puede notar que entre las cinco moléculas de agua hay dos pares cuyos componentes no difieren mucho en el comportamiento vibracional, en cuanto a la deformación angular se refiere.

La aplicación de la ecuación XIX (sección 2.4.3) con los valores de $\bar{\nu}(\text{OH})$ promedios para W2, W3 y W4 predice valores cercanos a 1634 cm^{-1} . Para W5 no podemos aplicar la misma ecuación ya que está coordinada a un solo catión potasio y además el valor promedio de $\bar{\nu}(\text{OH})$ es mayor que 3556 cm^{-1} (3594 cm^{-1}) límite por encima del cual la ecuación parece no ser correcta, como se discutió en la sección 2.4.5, sugiriéndose para casos como éste la aplicación de la ecuación XVIII y la posterior corrección del resultado por el efecto del catión. En el presente caso la ecuación XVIII da como resultado 1618 cm^{-1} . Para la corrección por la coordinación a cationes se debe tener en cuenta que W5 está ligada a uno solo de ellos, por lo que el valor que se debe restar debe ser algo menor de

los 12 cm^{-1} que se admite para cationes potasio. Así, el valor real de δHOH debe estar por los $1610\text{-}1605 \text{ cm}^{-1}$. Para W1 tampoco podemos aplicar la ecuación XIX ya que uno de los aceptores de electrones es un átomo de hidrógeno, pudiéndose entonces proceder como con W5. En este caso, la ecuación XVIII da un valor de 1664 cm^{-1} y si se corrige por el efecto del catión el valor estará alrededor de los 1655 cm^{-1} . Por lo tanto, la banda observada a 1647 cm^{-1} podría ser asignada a W1. Por otra parte, y por lo discutido anteriormente, la banda de 1610 cm^{-1} correspondería a W5. La asignación para las restantes moléculas de agua no es tan inmediata, pero si consideramos que el efecto más importante es la formación de puentes de hidrógeno, la banda a 1632 cm^{-1} debe corresponder a W2, la de 1625 cm^{-1} a W3 y por último, el hombro a 1613 cm^{-1} , a W4. Siguiendo este esquema, se pueden asignar también las bandas observadas en la zona de deformación angular D_2O (tabla 3.12).

En la región de la deformación HOD la situación no es tan clara ya que sólo aparecen seis bandas cuando deberían esperarse diez, es decir dos por cada una de las cinco moléculas de HOD (ver sección 2.4.3). Ya se comentó, empero, que la separación entre las bandas de deformación es menor que la que se da entre las bandas de los estiramientos OH(OD) de las dos configuraciones X..HOD...Y y X..DOH...Y (43). Si a esta circunstancia se suma la anchura a media altura de las bandas de deformación que oscila entre $5 \text{ y } 10 \text{ cm}^{-1}$, resulta explicable la falta de re-

solución. Por otra parte, es posible que los desdoblamientos observados correspondan a las diferencias de configuraciones antes que a las existentes entre las distintas moléculas pues si estas últimas fueran muy marcadas habría su perposición de bandas pertenecientes a moléculas diferentes. De todas maneras, el número de bandas observadas está de acuerdo con la existencia de distintos tipos de moléculas de agua, aunque por este camino no se pueda confirmar el número de ellas.

Por último, la asignación detallada de las bandas libracionales es imposible en este caso debido al elevado número de moléculas de agua. Según la discusión de la sección 2.4.3, se deben esperar dos bandas libracionales por cada molécula de agua o sea, diez bandas en total.

Precisamente, hay diez bandas que sufren cambios espectaculares al bajar la temperatura en la zona comprendida entre 700 y 250 cm^{-1} (ver sección 3.1.4.1) por lo que pueden ser entonces atribuidas a los movimientos libracionales. En base a la discusión de la sección 2.4.3, las bandas a 699 y 390 cm^{-1} pueden ser asignadas a la molécula de agua más fuertemente ligada, en este caso a W_1 , y las bandas en 432 y 299 cm^{-1} a la más débilmente ligada, es decir a W_5 .

Al deuterar, el número de bandas crece grandemente (sección 3.1.4.2) y las asignaciones se ven complicadas por la presencia simultánea de las especies HOD y D_2O , además de la de las bandas debidas al anión.

Con respecto a los parámetros térmicos de los átomos de oxígeno, Chindambaran y colaboradores (93) relacionan la gran amplitud térmica de vibración de ciertos átomos de oxígeno con la falta de coordinación de sus pares libres. Así, han hallado que cuando los pares libres no están específicamente dirigidos, los parámetros térmicos de los átomos de oxígeno a los que pertenecen son mayores que para los que tienen sus pares orientados en direcciones definidas, lo que da a aquéllos, los del primer tipo, mayor libertad para vibrar. En base a los resultados expuestos en la tabla 3.2, se puede concluir que el átomo de oxígeno de la molécula de agua W5 debe ser el más libre, lo cual está de acuerdo con la geometría propuesta (sección 3.1.3.2) y las asignaciones realizadas en esta sección. Estas circunstancias han sido de gran utilidad para la deducción de las conclusiones que se presentan al final.

3.1.5.4.3 Bandas debidas a combinaciones y sobretonos.

Además de las bandas debidas a modos fundamentales de los aniones y de las moléculas de agua se observan también bandas débiles debidas a combinaciones y sobretonos de dichas bandas (tabla 3.13).

Los sobretonos mas importantes corresponden a los cuatro grupos NO y fueron discutidos anteriormente.

Por otra parte, en la región de 3200 cm^{-1} se observan claramente cuatro bandas y un hombro a 3280, 3254, 3237, 3221(h) y 3200 cm^{-1} atribuibles a los sobretonos de las

3.2 Nitroprusiato de potasio dihidrato: $K_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$.

3.2.1 Preparación de la sustancia y propiedades.

En esta etapa del trabajo y debido a la necesidad de disponer de gran cantidad de sustancia en razón de su elevada solubilidad (100 gr/100 ml), se intentó recurrir para la preparación del nitroprusiato de potasio a un método más económico que el que usa el oneroso nitrato de plata utilizado en la primera etapa de este trabajo y descrito en la sección 3.1.1.

Para eso se aprovecharon las diferentes solubilidades de nitroprusiatos y de sales de potasio de otros aniones. Es sabido que los nitroprusiatos de metales de transición y post-transición son muy insolubles (94); por ello, para las pruebas se utilizó el compuesto de zinc y se ensayaron diversas sales potásicas cuyos aniones formaban compuestos de zinc mas solubles que el nitroprusiato. Se llegó así a probar el cromato de potasio, sal que permitió obtener buen rendimiento por este método.

La preparación del nitroprusiato de zinc fue llevada a cabo mezclando cantidades equivalentes de soluciones acuosas de sulfato de zinc y de nitroprusiato de sodio, separando luego por filtración el precipitado formado y lavándolo abundantemente con agua. Con el sólido así obtenido se preparó una suspensión en agua a la que se le fue agregando lentamente una solución de K_2CrO_4 , con agitación constante. El precipitado amarillo de $ZnCrO_4$ fue elimina-

do por filtración y se dejó cristalizar la solución por evaporación espontánea a temperatura ambiente, sin llegar a seco. El sólido obtenido fue disuelto nuevamente en agua y recristalizado en forma fraccionada. Repitiendo varias veces este proceso se obtiene nitroprusiato de potasio puro, libre del K_2CrO_4 que no hubiera reaccionado.

Con el fin de encontrar el ambiente más adecuado para la formación de los cristales se ensayó su estabilidad en atmósfera de tensión de vapor controlada (sección 3.1.1). De todos los sistemas higrostáticos ensayados, el mejor resultó ser la mezcla de NH_4Cl y KNO_3 que fue utilizada a temperatura ambiente. Otras sales, tal como $LiCl$ conducen en menor tiempo a cristales más pequeños, con el riesgo obvio de que éstos se deshidraten ulteriormente con formación del monohidrato. Es curioso el hecho de que el mismo sistema higrostático que estabilizaba al sesquihidrato (sección 3.1.1) también lo hiciera con el dihidrato. Las circunstancias que determinaban que se formara uno u otro hidrato realmente escaparon a nuestra comprensión; de cualquier manera, parecería que los intervalos de existencia de cada uno de los hidratos están muy próximos.

La densidad del dihidrato fue medida a $20^\circ C$ por el método de flotación (95) utilizando tetrabromoetano y tetracloruro de carbono. El valor encontrado fue de $1,75 \text{ gr/cm}^3$.

Lamentablemente, si bien la estructura del sesquihidrato pudo ser aclarada totalmente (sección

3.1.3), la del dihidrato presenta serias dificultades de comprensión debido a ambigüedades en los diagramas de difracción de rayos X, los que continúan siendo estudiados para tratar de interpretarlos en forma definitiva e incuestionable.

De todas maneras, se realizó en forma independiente el análisis vibracional del compuesto y de los resultados obtenidos (96) se ocupan esta sección y las siguientes.

3.2.2 Termoanálisis.

El análisis térmico diferencial del nitroprusiato de potasio dihidrato fue reportado anteriormente por Chamberlain y Greene (97), quienes encontraron para una primera pérdida de agua un hombro a 92 °C y para una segunda, un pico intenso a 120 °C. En cuanto a las pérdidas de NO y C_2N_2 , esos autores hallaron sendos procesos exotérmicos, uno poco marcado, a 286 °C (salida de NO) y otro intenso, a 306 °C (C_2N_2). A mayor temperatura, a 639 °C, encontraron que se produce otro proceso endotérmico que atribuyeron a la fusión del residuo.

En este trabajo se realizó además del análisis térmico diferencial el termogravimétrico según la técnica descrita en la sección 1.3.1.

El termograma de la sustancia puede verse en la figura 3.13.

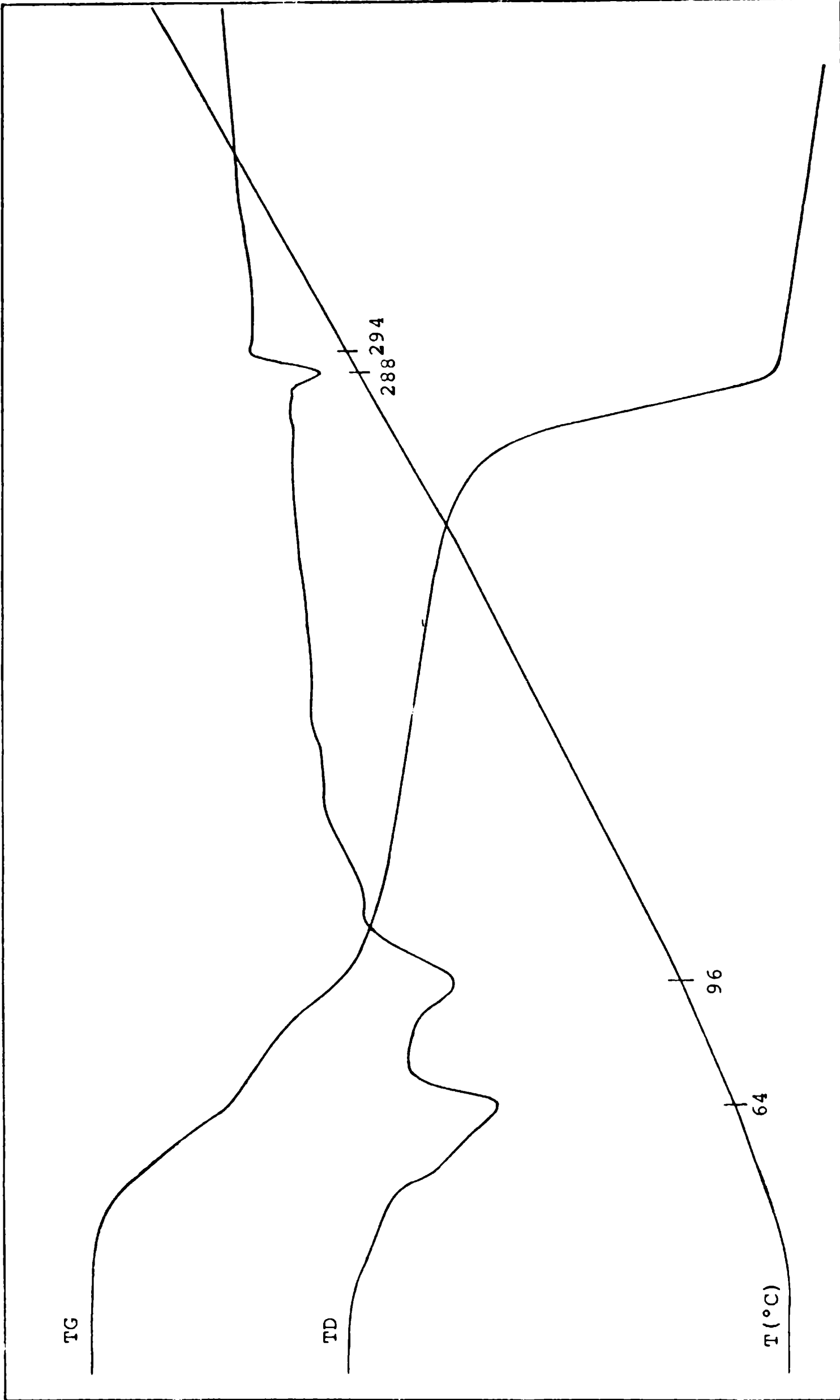


Fig. 3.13: Termograma correspondiente al nitroprusiato de potasio dihidrato.

Las temperaturas que se indican a continuación corresponden a la curva TD y medidas de la forma ya comentada (sección 1.3.1).

El termograma presenta tres etapas de cambio de peso. Las dos primeras, que ocurren a 64 y 96°C, corresponden a la pérdida de las moléculas de agua. La disminución del peso equivale al 6,05% tanto en la primera como en la segunda (valor esperado en cada caso 5,45%).

El valor promedio del porcentaje de agua hallado deshidratando la muestra en polvo, por calentamiento a 150°C en estufa a presión atmosférica durante 15 horas o en vacío a la misma temperatura durante 3 horas, resultó ser del 12,1% en excelente concordancia con el valor que se deduce del termograma (12,1%).

La tercera etapa involucra un proceso endotérmico a 288°C y aparentemente uno levemente exotérmico a 294°C y debe corresponder a la pérdida de NO, seguida inmediatamente de C_2N_2 . Esta última etapa es similar a la discutida en relación al sesquicuartohidrato (sección 3.1.2) y la ecuación que interpreta dichos procesos es la misma que fue discutida en esa oportunidad. La pérdida de peso observada es del 17,18% y el valor esperado para la pérdida de NO y C_2N_2 es del 16,97%.

Parte de las diferencias entre nuestros resultados y los de Chamberlain y Greene (97), es decir, las iniciales, pueden ser explicadas suponiendo que esos autores no partieron en realidad del mismo hidrato que nosotros,

pero la mayor discrepancia está en la segunda parte del proceso, la pérdida de NO, la que para ellos es exotérmica y para nosotros es endotérmica como en otros nitroprusiatos (2,10,77,97).

3.2.3 Espectros de infrarrojo y Raman.

3.2.3.1 Espectros de infrarrojo de la sustancia normal.

En la figura 3.14 (tabla 3.14) puede observarse el espectro de infrarrojo de la sustancia normal obtenido a temperatura ambiente, en el que, al igual que en los casos anteriores, se pueden diferenciar fácilmente las bandas debidas a las moléculas de agua y las que corresponden al anión. A este último, y en particular a los estiramientos CN, les corresponden las bandas en 2158, 2151, 2144 (h), 2142, 2137 (h) y 2127 cm^{-1} . A continuación de esas bandas, a menores números de ondas, se observa otro conjunto de bandas y hombros de muy baja intensidad que aparecen a: 2116 (h), 2110 (h), 2108, 2103 (h), 2100, 2093, 2087 (h), 2082 y 2076 (h) cm^{-1} . Estas bandas deben corresponderse con estiramientos CN de aniones que contienen las especies isotópicas $^{13}\text{C}^{14}\text{N}$ y $^{12}\text{C}^{15}\text{N}$, como se discutirá en la sección 3.2.4.

Para el estiramiento NO se ven dos bandas de igual intensidad en 1954 y 1941 cm^{-1} y una más débil a 1909 cm^{-1} . En la región del primer sobretono de esa vibración se observa una banda a 3866 cm^{-1} y un hombro a ca. 3900 cm^{-1} .

Las deformaciones FeNO se presentan como una ban-

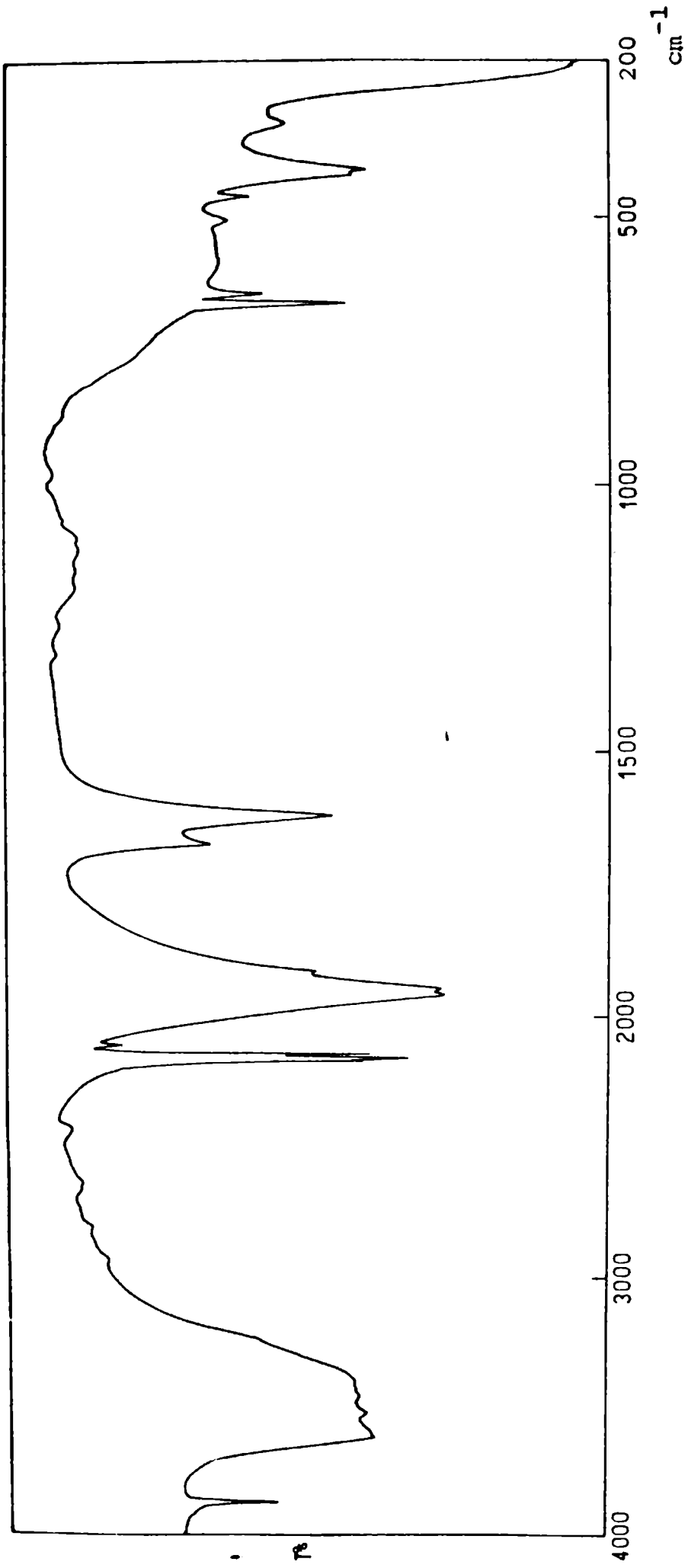


Fig. 3.14: Espectro de IR del $K_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$ a temperatura ambiente, en disco de KBr.

Tabla 3.15: Bandas fundamentales debidas a las moléculas de agua en $K_2[Fe(CN)_5NO].2(H_2O + D_2O)^a$.

<u>Vibración</u>	<u>Hidrato normal</u>		<u>Muestras deuteradas</u>		<u>Asignación^b</u>	
	t.a.	b.t.	t.a.	b.t.		
estira- mientos.	3610	3606			H ₂ O (W1)	
			3601	3602	HOD (W1)	
		3585			H ₂ O (W2)	
				3573	HOD (W2)	
	ca. 3517	3517			H ₂ O (W3)	
				3514	HOD (W3)	
		3505			H ₂ O (W4)	
			ca. 3480		HOD (W2)	
				3463	HOD (W4) ^c	
		3395 {	3460		H ₂ O (W2)	
				3417	HOD (W1)	
			3417		H ₂ O (W1) ^c	
				3381	HOD (W3)	
			3379		H ₂ O (W3)	
				3315	HOD (W4)	
			3329 } 3289 }		H ₂ O (W4) ^c	
				2666	2665	D ₂ O (W1)
				2651	2655 (h)	D ₂ O (W2)
			2650	2653	HOD (W1)	

Tabla 3.15 (continuación).

		2628		2632	HOD (W2)
		2617		2594	D ₂ O (W3)
		2608		2589	HOD (W3)
		2576		2571	HOD (W2)
		2573		2570	D ₂ O (W4)
		2576		2558	HOD (W4)
				2550	D ₂ O (W2)
		2540		2520	HOD (W1)
		2519		2514	D ₂ O (W1)
		2512		2495	HOD (W3)
		2509		2493	D ₂ O (W3)
		2488		2458	HOD (W4)
		2472		2450	D ₂ O (W4)
Deforma-					
ciones					
	1670	1681	1673	1678	H ₂ O (W4)
		1673 (h)	1660 (h)	1664	H ₂ O (W3)
		1634 (h)	1630 (h)	1633	H ₂ O (W1)
	1617	1620	1617	1620	H ₂ O (W2)
			1478	1494	HOD (W4, W3) ^c
			1459	1465	HOD (W4, W3) ^c
			1436 (h) {	1439	HOD (W1)
				1430	HOD (W2)
			1421	1418	HOD (W2)
				1410 (h)	HOD (W1)

Tabla 3.15 (continuación).

	1228	1233	D ₂ O (W4)
		1221 (h)	D ₂ O (W3)
	1200 (h)	1199 (h)	D ₂ O (W1)
	1190	1191	D ₂ O (W2)
Libraciones.			
ca. 740	790		H ₂ O
	702		H ₂ O
	ca. 650		H ₂ O ^c
		590	(HOD, D ₂ O)
580	592		H ₂ O
		555	(HOD, D ₂ O)
			532 (HOD, D ₂ O)
	520		H ₂ O
		485	(HOD, D ₂ O)
		429 (h)	(HOD, D ₂ O)
	366		H ₂ O
	330		H ₂ O
		286	(HOD, D ₂ O)
		258	(HOD, D ₂ O)

a: en cm⁻¹.

b: HOD en los estiramientos, representa estiramiento OH u OD aislado según el caso (ver texto).

c: ver texto.

t.a.: temperatura ambiente.

b.t: baja temperatura.

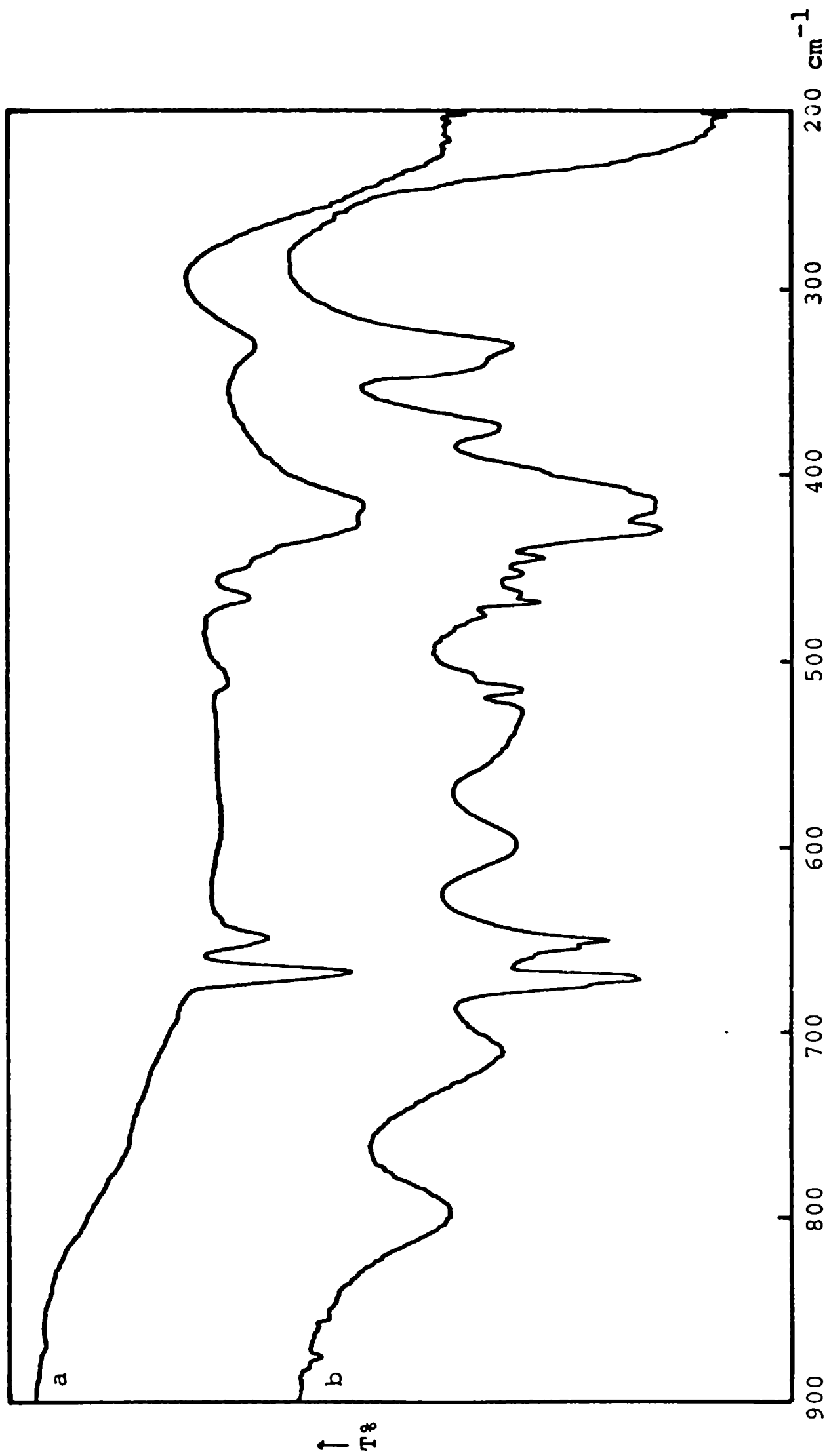


Fig. 3.15: Espectros de IR del $K_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$ en el intervalo $900-200\text{ cm}^{-1}$: a) temperatura ambiente y b) baja temperatura.

importantes, en el sentido de que algunos hombros se definen como bandas. Se observan ahora primeramente dos hombros a 2120 y 2117 cm^{-1} y a continuación nueve bandas bien definidas a 2112 , 2108 , 2104 , 2101 , 2097 , 2093 , 2087 , 2082 y 2077 cm^{-1} .

Las bandas debidas a los estiramientos NO se corren a 1957 (f), 1944 (f) y 1912 (mmd).

Los detalles asociados a la deformación FeNO aparecen como una banda a 663 cm^{-1} y un hombro en 666 cm^{-1} mientras que los correspondientes al estiramiento FeN lo hacen también como una banda a 643 cm^{-1} y un hombro a 646 cm^{-1} .

Para las deformaciones angulares FeCN y estiramientos FeC aparecen bandas a 507 (md), 467 (mmd), 460 (md), 457 (mmd), 445 (mmd), 436 (mmd), 420 (f), 408 (f) y 320 (d) cm^{-1} .

3.2.3.2 Espectros de infrarrojo de muestras en polvo deuteradas.

La figura 3.16 muestra las variaciones registradas en las regiones de las vibraciones internas de las moléculas de agua cuando se introduce deuterio en la sustancia, en espectros realizados a la temperatura de ebullición del aire líquido.

El espectro de la muestra con 10% de deuterio presenta en la zona comprendida entre 2700 y 2300 cm^{-1} ocho bandas atribuibles a estiramientos OD de moléculas

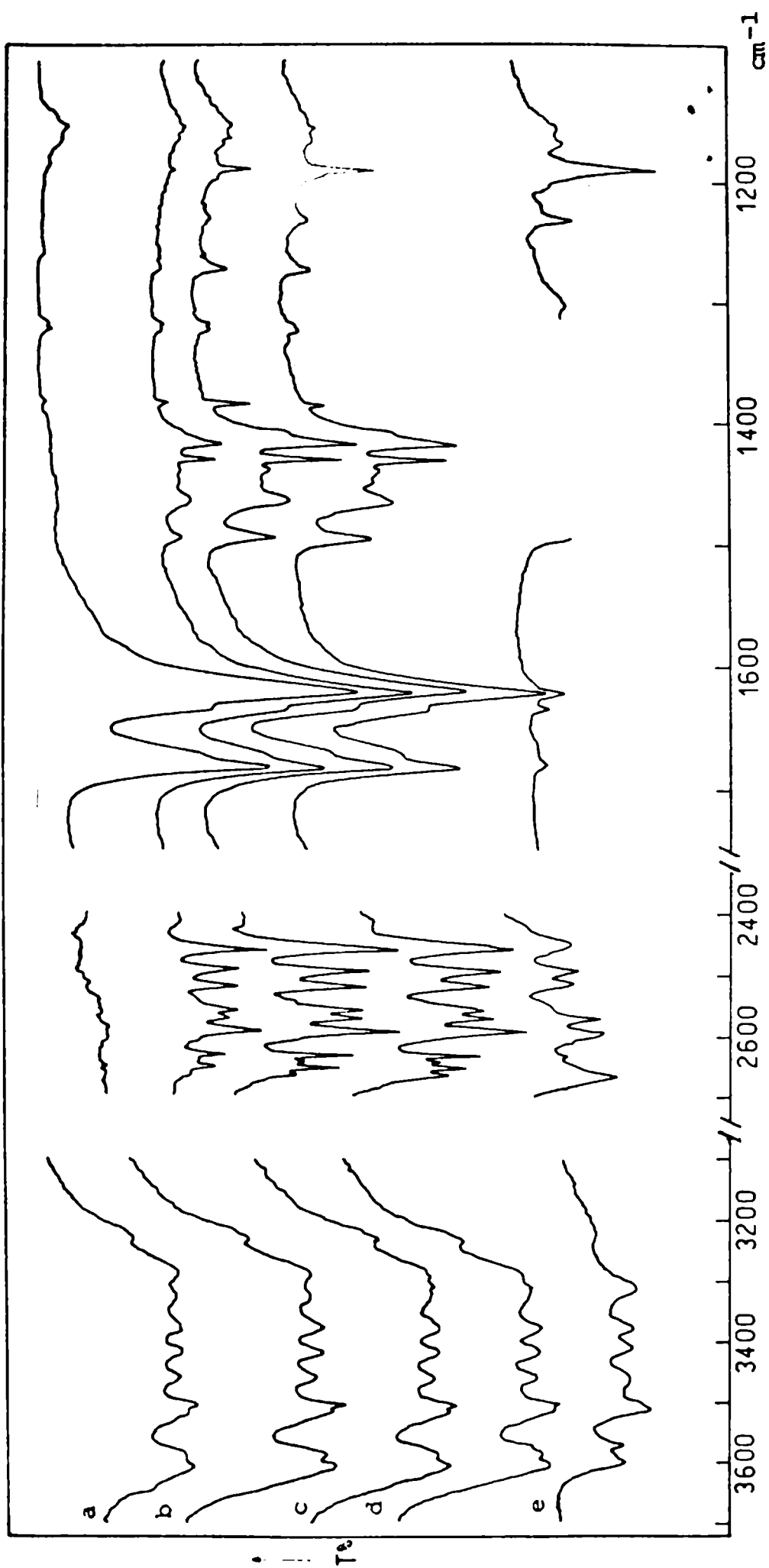


Fig. 3.16: Espectros de IR del nitroprusiato de potasio dihidrato a baja temperatura, en las zonas de los estiramientos y deformaciones del agua a diferentes grados de deuteración, a) 0, b) 10, c) 18, d) 34 y e) 75% de D.

HOD aisladas (diluidas en H_2O), a 2653, 2632, 2589, 2571, 2558, 2520, 2495 y 2458 cm^{-1} (tabla 3.15). El aumento de la concentración de deuterio a 18% trae aparejado, además del crecimiento de las intensidades de las bandas anteriores, la aparición de nuevas bandas atribuibles a las especies D_2O , algunas de las cuales difieren sólo algunas unidades de número de ondas respecto de las correspondientes a los estiramientos OD aislados; este comportamiento se acentúa por supuesto en muestras con 34% y 75% de deuterio. La zona de deformación angular del agua normal que presentaba dos bandas bien definidas con sendos hombros, muestra en los espectros con deuterio hombros más intensos, los que en el espectro con 75% de deuterio se definen claramente como bandas llevando a cuatro el número de éstas.

La región de deformación de la especie mixta HOD presenta en la muestra con 10% de deuterio cinco bandas bien definidas a 1494, 1465, 1439, 1430 y 1418 cm^{-1} y un hombro a 1410 cm^{-1} y el aumento de la cantidad de deuterio produce el incremento de intensidad de estas bandas y del hombro. Esta zona no puede observarse en el espectro e de la figura 3.16 debido a la absorción del Nujol usado para la pasta.

La zona de libraciones del agua (fig. 3.17) muestra que al aumentar la concentración de deuterio al menos siete bandas disminuyen sus intensidades (790, 702, ca. 650, 592, 520, 366, y 330 cm^{-1}) y otras tantas nuevas aparecen (623, 584, 532, 485, 429 (h), 286 y 258 cm^{-1}). Como es usual

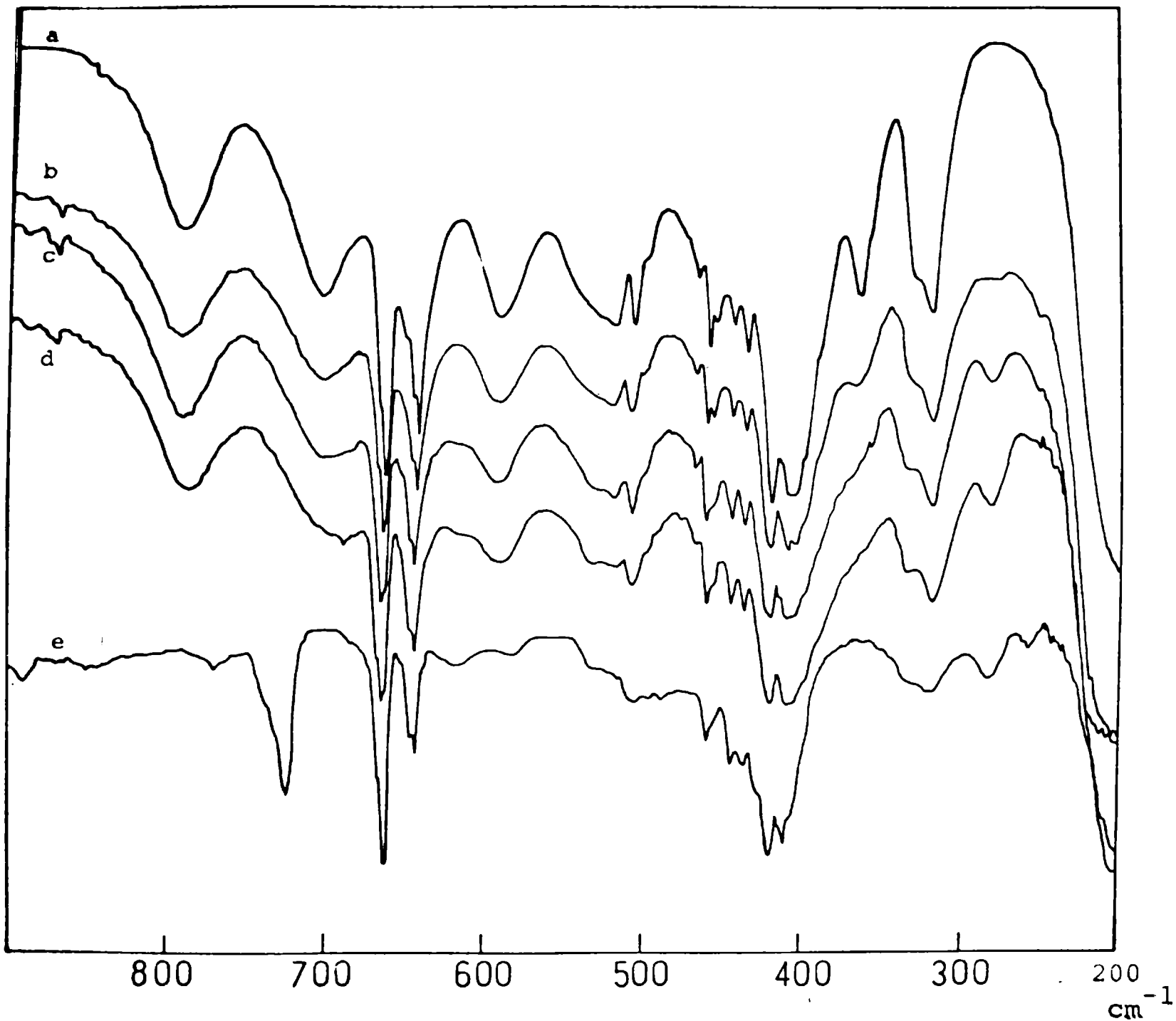


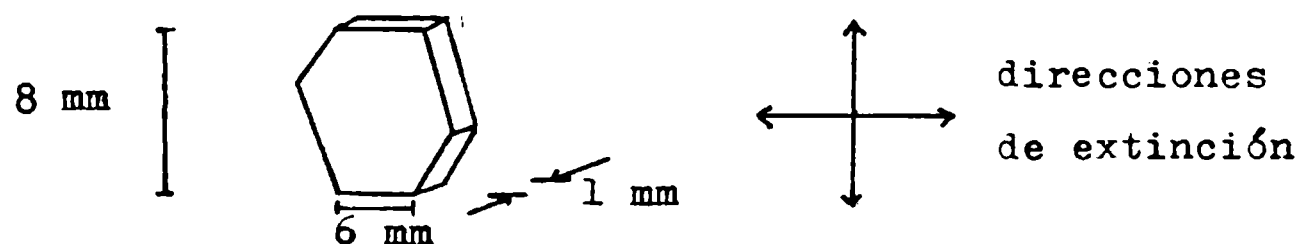
Fig. 3.17: Espectros de IR del nitroprusiato de potasio dihidrato a baja temperatura en la región de pequeños números de ondas a diferentes grados de deuteración, a) 0, b) 10, c) 18, d) 34 y e) 75% de D.

estas bandas sufren además un cambio espectacular de sus intensidades al pasar de la temperatura ambiente a la temperatura de ebullición del aire líquido.

3.2.3.3 Espectro de reflectancia del monocristal.

A pesar de no tener información estructural se intentó la obtención de espectros de infrarrojo por transmisión del monocristal, pero en vista de las dificultades encontradas se intentó la obtención de espectros por la técnica de reflexión (sección 1.1.5).

Para ello se montó un cristal de la sustancia de la siguiente forma y dimensiones:



En la figura 3.18a se puede ver el espectro de reflectancia infrarroja en la zona de los estiramientos NO. Cuando lo que se detecta es la radiación tal como es reflejada se observa que la curva de dispersión muestra dos máximos bien marcados. Cuando se analiza el estado de polarización de la luz reflejada paralela y perpendicularmente al plano de incidencia se obtienen los espectros de las figuras 3.18b y c respectivamente. En el primero de ellos los máximos crecen en intensidad y se diferencian mejor. En el segundo, por el contrario, se observa un sólo máximo

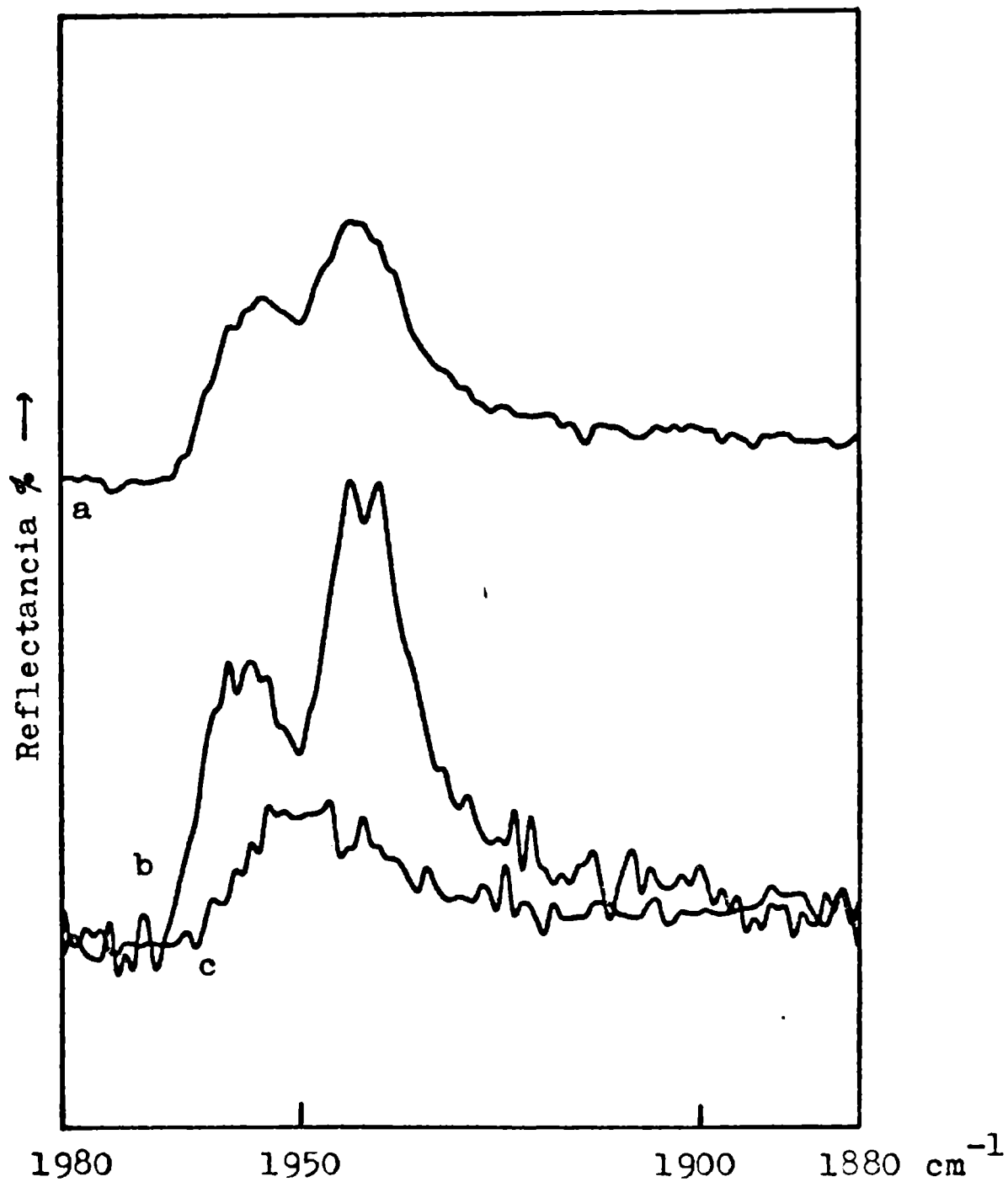


Fig. 3.18: Espectros de reflectancia IR (ángulo de incidencia 15°) de una lámina monocristalina orientada (ver texto) de $K_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$ en la zona de los estiramientos NO, sin analizador (a) y con analizador paralelo (b) y perpendicular al plano de incidencia.

de intensidad reducida. La interpretación de estas curvas se hará en la sección 3.2.4.

3.2.3.4 Espectro de dispersión Raman.

El espectro fue obtenido mediante la técnica de la pastilla rotante (sección 1.2.2) con luz excitadora de 514,5 nm de longitud de onda y 280 mW de potencia.

El espectro es similar al obtenido con el sesquicuartohidrato salvo que en la región de los 650 cm^{-1} se observan dos bandas a 660 y 644 cm^{-1} en lugar de una como en el primer caso. La primera debe corresponder a deformaciones FeNO y la segunda a estiramientos FeN. En la región de los estiramientos CN se observa una línea a 2155 cm^{-1} y por último, en la de las deformaciones FeCN y estiramientos FeN una banda a 458 cm^{-1} .

Como en el caso del sesquicuartohidrato, el espectro de dispersión obtenido con la línea de 514,5 nm no da demasiada información. Por lo tanto, el análisis vibracional que se hará en la sección siguiente se basará exclusiva en los resultados de los espectros de infrarrojo.

3.2.4 Asignaciones.

Introducción.

A pesar de no conocerse la estructura cristalina de la sustancia es posible interpretar los resultados obte

nidos si se supone la presencia de dos fórmulas del tipo $K_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$ por unidad asimétrica, tal como lo sugieren las dos bandas asociadas con el grupo NO observadas en transmisión y las dos curvas detectadas en reflexión (ver sección 3.2.4.1b).

Se descarta la posibilidad de que ese desdoblamiento se deba a acoplamiento dinámico en la celda unidad (sección 2.4.1), lo que se hará evidente a medida que se avance en el análisis ya que, como se verá, todas las observaciones se pueden explicar satisfactoriamente sin tener que apelar a ese fenómeno.

Las asignaciones realizadas se encuentran en las tablas 3.14 para los iones nitroprusiato, 3.15 para las moléculas de agua y 3.18 para los sobretonos y combinaciones.

3.2.4.1 Bandas debidas a los iones nitroprusiato.

3.2.4.1a Bandas de estiramiento CN.

Las seis bandas observadas a temperatura ambiente y las nueve que se registran en el espectro a baja temperatura apoyan la idea de la existencia de más de un ión nitroprusiato en la unidad asimétrica.

Una evidencia en favor de la suposición de la existencia de dos iones nitroprusiato inequivalentes lo da el análisis de las bandas observadas en la región de los estiramientos CN de las formas isotópicas ya que estos movimien-

tos no pueden estar afectados por acoplamiento dinámico debido a la dilución en que se encuentra naturalmente los grupos CN isotópicamente marcados (sección 2.4.5.1a y referencia 4). En la figura 3.19 se pueden ver los espectros de infrarrojo en la zona de los estiramientos CN de las formas isotópicas, a temperatura ambiente (a) y a baja temperatura (b).

De existir sólo un ión nitroprusiato por unidad asimétrica, se deberían esperar a lo sumo diez picos entre bandas y hombros para los grupos $^{13}\text{C}^{14}\text{N}$ y $^{12}\text{C}^{15}\text{N}$.

En la sección 2.4.5.1a se realizó la asignación de las bandas isotópicas observadas en el caso del $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_5\text{N}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y se dieron los porcentajes de abundancia de cada grupo CN, de los que se espera que la intensidad de la banda correspondiente a $^{13}\text{C}^{14}\text{N}$ sea la mayor, la de la debida a $^{12}\text{C}^{15}\text{N}$ la tercera parte de ésa y la correspondiente a $^{13}\text{C}^{15}\text{N}$, la centésima parte de la segunda por lo cual es de esperar que esta última no se observe.

En base a las intensidades relativas se pueden asignar las bandas y hombros observados, de la manera indicada en la tabla 3.14. En ella se contabilizan 8 bandas que se deberían a $^{13}\text{C}^{14}\text{N}$ y 6 a $^{12}\text{C}^{15}\text{N}$. Es importante hacer notar que algunas de las bandas observadas son el resultado de más de una componente. Por otra parte, el hombro a 2133 cm^{-1} podría asignarse en principio a otra banda originada en la especie $^{13}\text{C}^{14}\text{N}$, en cuyo caso debe-

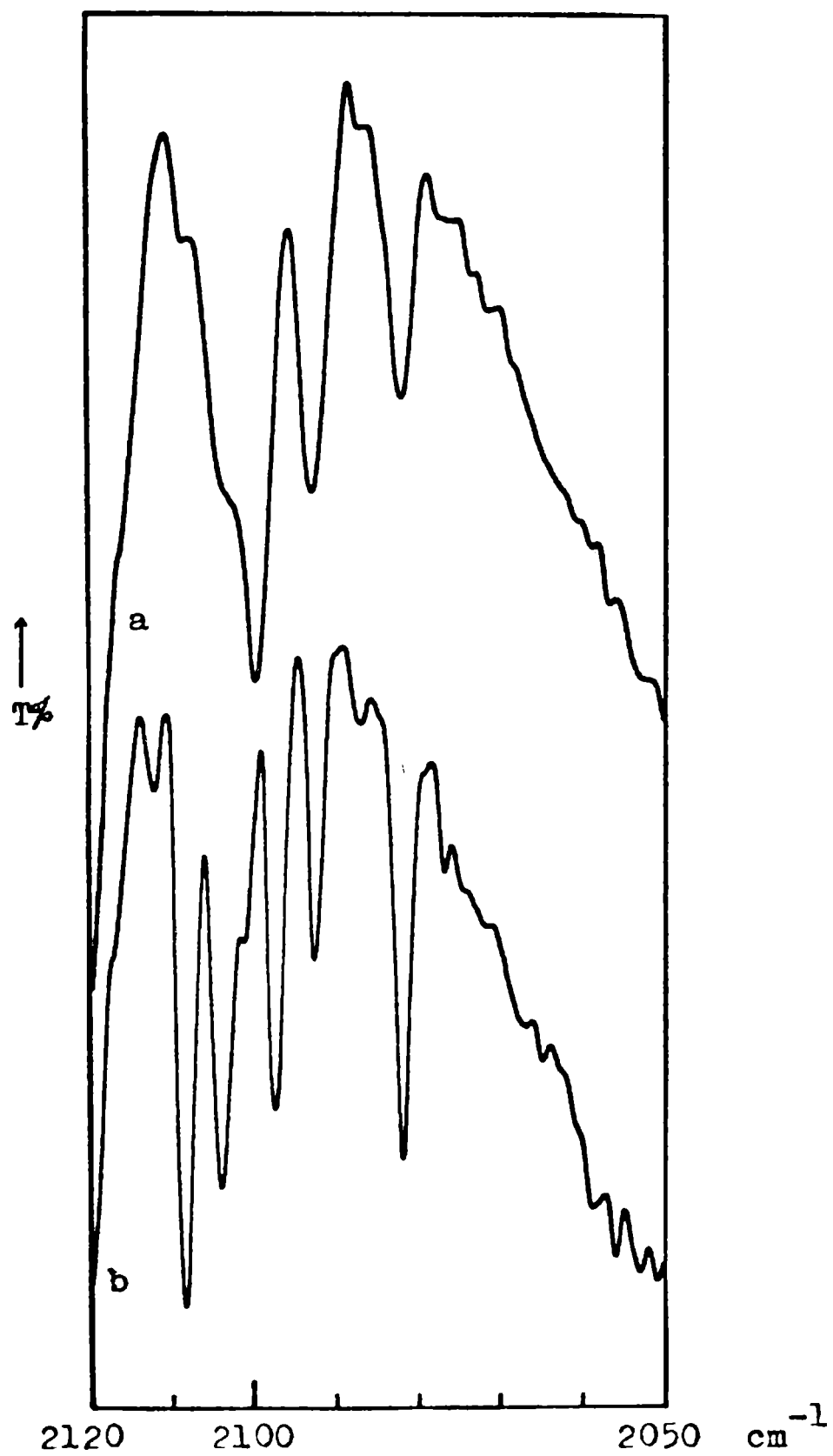


Fig. 3.19: Espectros de IR del nitroprusiato de potasio dihidrato, en la región de los estiramientos CN isotópicos, a) temperatura ambiente y b) baja temperatura.

ría aparecer otra en aproximadamente 2179 cm^{-1} correspondiente a $^{12}\text{C}^{14}\text{N}$ pero como el mayor número de ondas encontrado en esta zona es 2163 cm^{-1} , ese hombro no puede corresponder a la especie isotópica $^{13}\text{C}^{14}\text{N}$ y por ello debería tener un origen distinto.

Una prueba de las asignaciones correctas de estas especies es que cada pico asignado a $^{13}\text{C}^{14}\text{N}$ tiene en la zona $^{12}\text{C}^{14}\text{N}$ una banda correspondiente que dista aproximadamente 46 cm^{-1} , en buen acuerdo con el valor de $45,6 \text{ cm}^{-1}$ calculado de la aproximación diatómica y $48,1 \text{ cm}^{-1}$, del model triatómico (4). Por otra parte, la separación $\nu(^{13}\text{C}^{14}\text{N}) - \nu(^{12}\text{C}^{15}\text{N})$ entre bandas correspondientes está en todos los casos entre 11 y 19 cm^{-1} , valores éstos que resultan razonables si se los compara con los corrimientos calculados mediante la aproximación diatómica ($11,7 \text{ cm}^{-1}$) y la triatómica (17 cm^{-1}) (4).

Esta discusión avala la suposición de la existencia de dos iones nitroprusiato por unidad asimétrica (e inequivalentes) y además aporta otro dato importante y es el que estos iones ocupan en la red o sitios de simetría C_s (σ_v) (con el plano de simetría coincidente con el plano σ_v del ion (ver figura 3.11)) o C_1 con cuatro grupos CN inequivalentes en el primer caso y cinco en el segundo. Como se observan sólo cuatro pares de bandas isotópicas parece posible la primera alternativa pero no se debe descartar la superposición de bandas y con ello, la simetría de sitio C_1 . Concretamente, y como se verá enseguida, la simetría

real debe ser esta última.

Respecto a las bandas debidas a $^{12}\text{C}^{14}\text{N}$ (fig. 3.20) es posible asignarlas en base a las intensidades relativas y a la comparación que puede hacerse con otros nitroprusiatos. Suponiendo que los aniones nitroprusiato presentan en el $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ simetría C_1 , se deberían esperar, como se anticipó, cinco bandas por cada ion nitroprusiato (4). De cualquier manera, para facilitar la discusión se usarán las especies de simetría del grupo puntual C_{4v} (ver sección 3.1.5.1).

Así, la banda a 2163 cm^{-1} (fig. 3.20) podría corresponder al estiramiento CN axial (A_1) (fig. 3.12 b) de uno de los iones nitroprusiato (N° 1). El conjunto formado por la banda a 2155 cm^{-1} y el hombro a 2154 cm^{-1} , debe ser el resultado de la superposición de dos bandas, una de las cuales correspondería al estiramiento CN axial (A_1) del otro ion nitroprusiato (N° 2) y la otra, al modo ecuatorial, A_1 (fig. 3.12 a) del ion N°1. La banda a 2149 cm^{-1} , podría implicar, a juzgar por su gran intensidad, la superposición de por lo menos tres bandas, una atribuible al modo B_1 (fig. 3.12 c) del ion N°1 y dos a los modos A_1 y B_1 ecuatoriales del otro ion. La banda en 2144 cm^{-1} y el hombro a 2145 cm^{-1} podría interpretarse como que son, respectivamente, una de las componentes de cada uno de los modos E (fig. 3.12 d), desdoblados por la falta de simetría, de los dos iones. Por último, las bandas a 2137 y 2127 cm^{-1}

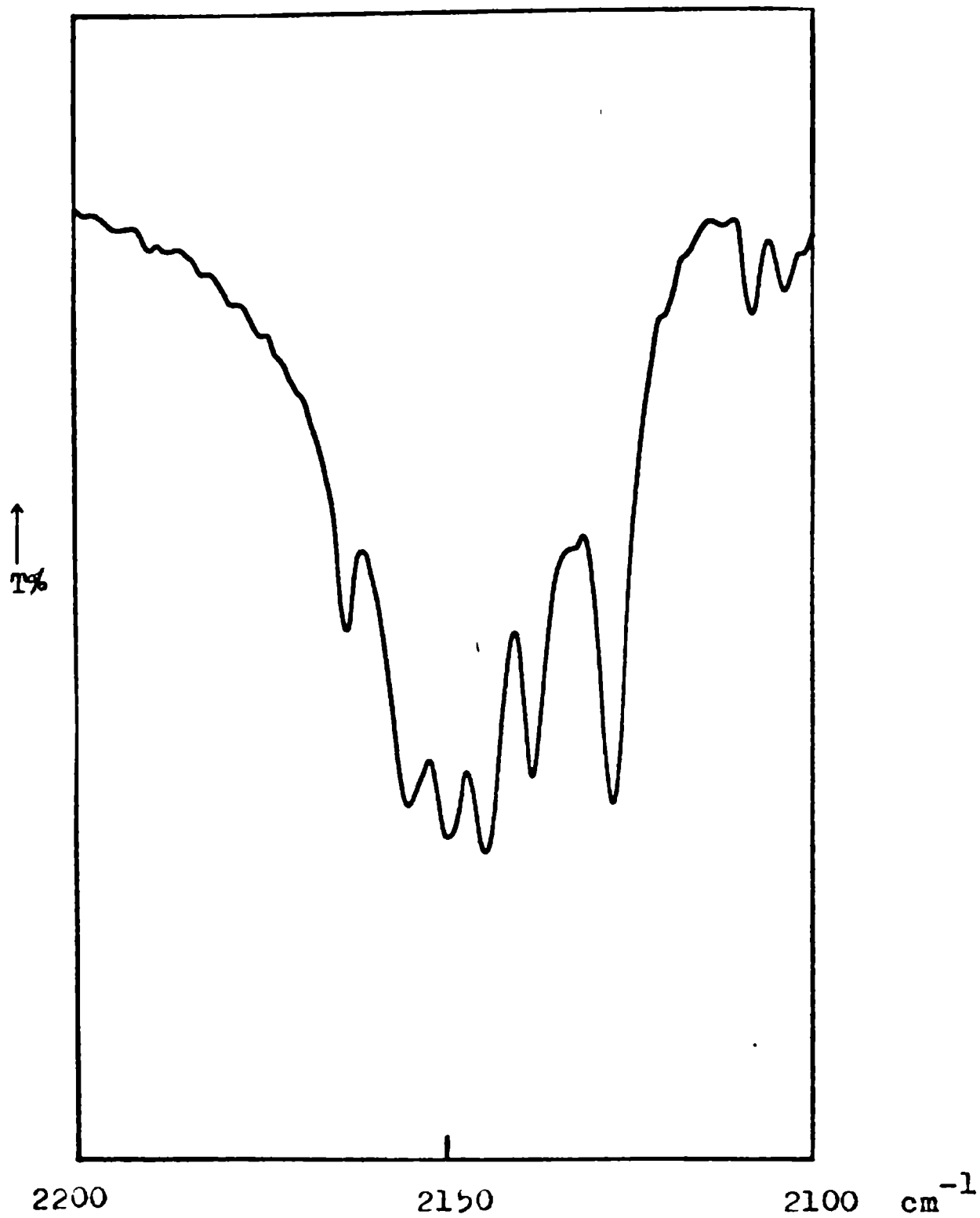


Fig. 3.20: Espectro de IR de $K_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$ en la zona de los estiramientos CN, a baja temperatura.

deben atribuirse a la otra componente de esos modos E.

3.2.4.1b Bandas de estiramiento NO y FeN y deformaciones FeNO.

Las bandas de igual intensidad que aparecen en 1954 y 1941 cm^{-1} , en el espectro de IR a temperatura ambiente, deben corresponder, respectivamente, al grupo NO de cada uno de los iones nitroprusiato diferentes y se corresponden con las dos curvas de reflectancia infrarroja observadas con el monocristal.

Los espectros de reflectancia no revelan de manera inmediata la frecuencia (número de ondas) del oscilador y para obtenerla es necesario realizar cálculos basados en métodos teóricos.

En particular, los métodos usados comunmente son los siguientes (30):

1) Análisis de Kramers-Kronig, que calcula a partir de la reflectancia la constante dieléctrica compleja $\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$, mediante las siguientes relaciones:

$$\epsilon' = n^2 - k^2, \quad \epsilon'' = 2nk$$

donde n y k vienen dados por:

$$n(w) = (1 - R(w)) / (1 + R(w) - 2\sqrt{R(w)} \cos\theta(w))$$

$$k(w) = (-2\sqrt{R(w)} \sin\theta(w)) / (1 + R(w) - 2\sqrt{R(w)} \cos\theta(w))$$

siendo w la frecuencia de la radiación incidente, R(w) la reflectancia y $\theta(w)$ el ángulo de fase que se puede calcular en base a las relaciones de Kramers-Kronig (30).

El máximo de la parte imaginaria de ϵ (ϵ'') da la frecuencia de los fonones transversales y un pico en la función $|\text{Im}(1/\epsilon)|$ (Im representa la parte imaginaria), la de los fonones longitudinales.

2) Ajuste por el oscilador clásico, el cual considera la ecuación XXXVI del apéndice A y ajusta los parámetros que en ella aparecen.

3) Una combinación de los métodos 1) y 2) que da un ajuste más rápido (98).

Lamentablemente, como el uso de esos métodos no está a nuestro alcance, sólo es posible realizar una discusión cualitativa de los espectros de reflectancia.

En la zona de absorción del ligando NO comprendida entre 1960 y 1940 cm^{-1} la ecuación XXXVIII del apéndice A, se transforma en:

$$\epsilon_{ij} = \epsilon_{ij}^{\infty} + (S_1 e_{1i} e_{1j} / (w_1^2 - w^2 - i\gamma_1 w)) + (S_2 e_{2i} e_{2j} / (w_2^2 - w^2 - i\gamma_2 w)) \quad (\text{I})$$

donde w_1 y w_2 son las frecuencias de absorción de los dos grupos NO, $S_1 = S_2$, la fuerza del oscilador NO, γ_1 y γ_2 las constantes de amortiguamiento de los osciladores y $e_{ki(j)}$ ($k = 1, 2$) determinan las proyecciones que los grupos NO forman con respecto al eje i (j).

Para interpretar el espectro debemos analizar la ecuación precedente y estimar la fuerza del oscilador.

La fuerza de un oscilador k -ésimo viene dada por la expresión (ecuación XXXVII del apéndice A):

$$S_k = (4\pi/V_c)(\partial M/\partial Q_k)_0^2$$

Esta cantidad se puede obtener a partir del valor $(\partial M/\partial S)_0$ reportado para el grupo NO del nitroprusiato de bario dihidrato de 13 Debye/Å (71).

Para el grupo diatómico NO:

$$Q = (\mu_{NO})^{1/2} S; \mu_{NO} = 1,2397 \times 10^{-23} \text{ gr}$$

y

$$(\partial M/\partial Q)_0 = (\partial M/\partial S)_0 / (\mu_{NO})^{1/2} = 369,22 \text{ ues/gr}^{1/2}$$

para el valor de V_c podemos tomar valores del orden de los volúmenes de celda de los nitroprusiatos estudiados que es de 10^3 Å^3 y reemplazando valores tenemos:

$$S_{NO} \cong 5 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$$

resultado que da cuenta del por qué la señal debida al grupo NO es muy fuerte tanto que en el espectro de refletancia fue la única que pudo detectarse.

Para números de ondas cercanos a w_1 (w_2) el segundo (o tercer) término de la ecuación I será el dominante, que determinará la variación de R_x con w (ecuación XXXVI, apéndice A).

Para la coincidencia exacta de frecuencias, $w = w_1$ (w_2), el valor de $R_x(w)$ tiende al valor uno a menos que la constante de amortiguamiento lo impida.

La intensidad del máximo dependerá también

del ángulo que forma el vector campo eléctrico de la radiación incidente con la dirección de la variación del momento dipolar durante la vibración. (apéndice A).

Podemos suponer entonces que cuando se registra el espectro b de la figura 3.18, de los dos grupos NO, el de mayor frecuencia (número de ondas), forma un ángulo respecto del vector campo eléctrico mayor que el otro en virtud de la mayor intensidad del máximo de menor frecuencia (número de ondas).

Los cambios observados en el espectro c no son de fácil interpretación sin la ayuda de los métodos de análisis enumerados al comienzo.

De todas maneras, la presencia de dos osciladores (dos grupos NO) queda confirmada cuando se comparan los espectros experimentales (fig. 3.18) con los espectros simulados que se reproducen en el apéndice B.

Continuemos ahora analizando el espectro de infrarrojo por transmisión, primero en la zona de los estiramientos de las formas isotópicas de los grupos NO y luego en la zona de los estiramientos FeN y las deformaciones FeNO.

La débil banda observada en 1909 cm^{-1} (1912 cm^{-1} a baja temperatura) puede deberse a algún grupo nitrosilo isotópico, es decir a $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ (0,38%) ó $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ (0,20%).

Para el $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, los valores de los cocientes entre los números de ondas de los estiramientos NO de cada una de esas especies isotópicas y la especie $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$, son los siguientes (4):

$$\nu(^{15}\text{N}^{16}\text{O})/\nu(^{14}\text{N}^{16}\text{O}) = 0,984 \text{ y } \nu(^{14}\text{N}^{18}\text{O})/\nu(^{14}\text{N}^{16}\text{O}) = 0,981$$

por lo que los valores esperados en el presente caso serían $\nu(^{15}\text{N}^{16}\text{O}) = 1922$ y $\nu(^{14}\text{N}^{18}\text{O}) = 1916 \text{ cm}^{-1}$ para el ion al que le corresponde $\nu(^{14}\text{N}^{16}\text{O}) = 1954 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu(^{15}\text{N}^{16}\text{O}) = 1909$ y $\nu(^{15}\text{N}^{18}\text{O}) = 1904 \text{ cm}^{-1}$ para el de $\nu(^{14}\text{N}^{16}\text{O}) = 1941 \text{ cm}^{-1}$. En vista de todos esos números la banda de 1909 cm^{-1} debería ser asignada al grupo $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ correspondiente al de composición isotópica normal que da origen a la banda en 1941 cm^{-1} . La banda esperada en 1922 cm^{-1} estaría ocultada por la banda principal y la de 1904 posiblemente no se alcance a notar ya que debería ser la mitad de intensa que la de 1909 cm^{-1} . Si se repiten los cálculos para los números de ondas medidos en los espectros de baja temperatura, el del grupo $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ correspondiente al $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ que absorbe a 1944 debería ser 1913 cm^{-1} en acuerdo con el valor observado (1912 cm^{-1}). Esto confirma la asignación de este último pico.

El hombro a 666 y la banda a 663 cm^{-1} en el espectro de infrarrojo a baja temperatura se pueden atri-

buir a las deformaciones angulares FeNO de los dos grupos nitroprusiato y el hombro a 646 y la banda a 643 cm^{-1} , también presentes en el espectro IR de baja temperatura, a los estiramientos FeN de esos grupos (ver sección 3.1.5.1).

3.2.4.1c Estiramientos FeC y deformaciones FeCN.

Por comparación con el espectro de infrarrojo del nitroprusiato de sodio dihidrato (4) y de la misma manera como se describieron estos movimientos en la sección 3.1.5.4.1c, las bandas a 507, 457, 445, 436 y 320 cm^{-1} pueden atribuirse a deformaciones FeCN y las que aparecen a 467, 460, 420 y 408 cm^{-1} , a los estiramientos FeC.

3.2.4.1d Deformaciones CFeC y CFeN.

Por los motivos apuntados en la sección 3.1.5.4.1d, éstas no nos fueron accesibles.

3.2.4.2 Bandas debidas a las moléculas de agua.

Siguiendo con la suposición de los párrafos anteriores, deberían existir en la unidad asimétrica del cristal cuatro moléculas de agua inequivalentes.

De esa manera, las bandas observadas en el espectro b de la figura 3.16 en 2653, 2632, 2589, 2571, 2558, 2520, 2495 y 2458 cm^{-1} podrían correlacionarse con esas cuatro moléculas de agua inequivalentes y además asimétricas. Las bandas que aparecen a mayor grado de deuteración, correspondientes a especies

D_2O , podrían ser correlacionadas con las originadas por las moléculas HOD correspondientes, a través de las ecuaciones IV, V, VI y VII de la sección 2.4.3. las que conducen a los valores incluidos en la tabla 3.16.

Así, las bandas a 2665 cm^{-1} y 2514 cm^{-1} corresponderían a los estiramientos antisimétricos y simétricos, respectivamente, de las moléculas D_2O cuyos estiramientos OD aislados serían los observados a 2653 y 2520 cm^{-1} . A esta molécula de agua se la denominará W1.

La similitud que se observa entre los números de ondas de los estiramientos OD aislados de moléculas HOD con los de las moléculas D_2O indica que las moléculas del tipo W1 están bastante distorsionadas y que los modos formalmente simétricos y antisimétricos corresponden en realidad, respectivamente, al estiramiento de cada uno de los enlaces. Esto puede apreciarse también cuantitativamente en los valores que toman los coeficientes que miden la contribución de una coordenada interna al modo normal en cuestión (sección 2.4.3). En base a las ecuaciones VIII y IX de la sección 2.4.3 obtenemos para W1:

$$C_{11} = 0,290 \quad \text{y} \quad C_{12} = 0,956$$

lo que indica la pequeña magnitud del acoplamiento intramolecular entre los vibradores OD.

De la misma manera sería posible asignar las bandas de $2655(h)$ y 2550 cm^{-1} a los modos normales de una molécula de agua W2 cuyos estiramientos OD aislados serían

Tabla 3.16: Números de ondas para las moléculas D₂O del K₂[Fe(CN)₅NO].2(H₂O + D₂O) y coeficientes de interés.

Agua	$\nu(\text{OD})_1$	$\nu(\text{OD})_2$	ν_3	^a cal ν_3	obs ν_3	ν_1	^a cal ν_1	obs ν_1	^a C ₁₁	^a C ₁₂	C ₁₂ ²
W1	2653	2520	2666	2665		2507	2514		0,290	0,956	0,914
W2	2632	2571	2656	2655(h)		2547	2550		0,471	0,881	0,776
W3	2589	2495	2604	2594		2480	2493		0,349	0,937	0,878
W4	2558	2458	2571	2570		2445	2450		0,317	0,948	0,899

a: calculados con la correlación SF (49).

Tabla 3.17: Números de ondas para las moléculas H₂O del K₂[Fe(CN)₅NO].2(H₂O + D₂O) y coeficientes de interés.

Agua	$\nu(\text{OH})_1$	$\nu(\text{OH})_2$	ν_3	^a cal ν_3	obs ν_3	ν_1	^a cal ν_1	obs ν_1	^a C ₁₁	^a C ₁₂	C ₁₂ ²
W1	3602	3417	3607	3606		3412	3417 ^b		0,147	0,989	0,978
W2	3573	ca.3480	3583	3585		3471	3460		0,291	0,957	0,916
W3	3514	3381	3517	3517		3362	3379		0,147	0,989	0,978
W4	3463	3315	3465	3505 ^b		3313	3329 3289 ^b		0,115	0,993	0,986

a: Calculados con la correlación SF (49).

b: ver texto.

los que aparecen a 2632 y 2571 cm^{-1} (tabla 3.16). Los valores de los coeficientes de interés serían en este caso, 0,471 y 0,881, lo cual indicaría que la distorsión sufrida por esta molécula de agua sería menor y por ende, que el acoplamiento intramolecular sería mayor.

Las bandas en 2594 y 2493 cm^{-1} parecen corresponderse con los estiramientos OD aislados observados a 2589 y 2495 cm^{-1} de moléculas W3. Los coeficientes son 0,349 y 0,937, indicando también que la asimetría de estas moléculas sería considerable.

Por último, las bandas restantes, de números de ondas 2570 y 2450 cm^{-1} , que pueden ser asociadas con las bandas a 2558 y 2458 cm^{-1} , estarían relacionadas con las moléculas de agua W4. Los coeficientes en consideración son, para estas moléculas, 0,317 y 0,948. Se ve que también este tipo de moléculas estaría en el cristal sometido a la acción de un campo de fuerzas asimétrico.

En la zona de los estiramientos OH la interpretación es más difícil en virtud de los mayores anchos de bandas. De todas maneras, una inspección cuidadosa permite señalar a ocho bandas como asociadas a las observadas en la zona OD. Esas bandas están a 3602, 3573, 3514, ca. 3480, 3463, 3417, 3381 y 3315 cm^{-1} (tabla 3.15). Las relaciones entre esos números de ondas y los observados en la zona OD son las siguientes:

$$\begin{aligned} 3602/2653 &= 1,358; & 3573/2632 &= 1,357; & 3514/2589 &= 1,357; \\ 3480/2571 &= 1,354; & 3463/2558 &= 1,354; & 3417/2520 &= 1,356; \end{aligned}$$

$$3381/2495 = 1,355 \text{ y } 3315/2458 = 1,349,$$

las cuales están razonablemente de acuerdo con los valores que predice la ecuación XI de la sección 2.4.3.

Las bandas que aparecen en el espectro de la muestra normal en la zona de estiramientos OH que corresponden a moléculas H_2O se pueden correlacionar con las originadas por las moléculas HOD correspondientes de manera análoga a la empleada para las especies D_2O .

En la tabla 3.17 se pueden ver los resultados obtenidos mediante las ecuaciones III, V, VI y VII de la sección 2.4.3. Como se ve, la concordancia entre valores calculados y observados para ν_3 es muy buena, excepto para W4, para la que se espera un valor de 3465 cm^{-1} en tanto que en esa zona del espectro sólo se observa una banda a 3505 cm^{-1} , que se ha atribuido a este modo por comparación con la zona OD.

Para ν_1 de W4 la situación parecería ser peor ya que en lugar de una banda a 3313 cm^{-1} lo que se observa son dos bandas a 3329 y 3289 cm^{-1} . De hecho, el número de bandas observadas en esta región del espectro supera en una el valor esperado para cuatro moléculas de agua; por lo tanto podemos suponer que las dos bandas observadas corresponden a un doblete de Fermi del tipo $\nu_1, 2\nu_2$, donde ν_2 es la deformación angular de la correspondiente molécula de agua. El comportamiento de ambas bandas durante el cambio de la concentración de deuterio sugiere tal origen.

En cuanto a las deformaciones angulares de las es

pecies H_2O y D_2O , careciendo de datos cristalográficos acerca de como están coordinadas las distintas moléculas de agua seguiremos el mismo criterio que el usado con los otros compuestos estudiados en este trabajo. Así, las tres bandas y el hombro que se observan en la zona alrededor de los 1650 cm^{-1} en el espectro e de la figura 3.16 y las dos bandas y los dos hombros que se ven en la zona de los 1200 cm^{-1} en el espectro c de la misma figura, se corresponden con los distintos tipos de moléculas de agua. La aplicación de la ecuación XIX de la sección 2.4.3 conduce a los siguientes valores:

$$\begin{aligned} W1: \nu_2 &= 1634\text{ cm}^{-1} \text{ para } \nu(OH) = 3512\text{ cm}^{-1}, \\ W2: \nu_2 &= 1633\text{ cm}^{-1} \text{ para } \nu(OH) = 3523\text{ cm}^{-1}, \\ W3: \nu_2 &= 1640\text{ cm}^{-1} \text{ para } \nu(OH) = 3448\text{ cm}^{-1} \text{ y} \\ W4: \nu_2 &= 1644\text{ cm}^{-1} \text{ para } \nu(OH) = 3409\text{ cm}^{-1}, \end{aligned}$$

donde $\nu(OH)$ es la media aritmética entre ν_3 y ν_1 , según las asignaciones de la tabla 3.17. Si bien los valores absolutos de los números de ondas calculados para las deformaciones angulares no tienen por qué ser exactos, los valores relativos indican que dichas bandas se agrupan de a dos, como se observa experimentalmente. Podemos entonces asignar la banda de menor número de ondas (1620 cm^{-1}) a W2; la de 1633 cm^{-1} , a W1; aquella a 1664 cm^{-1} , a W3 y por último, la de 1678 cm^{-1} , a W4.

Suponiendo que la deformación angular de la especie D_2O responde a los mismos efectos que la de H_2O , se pueden asignar las bandas observadas a raíz de la deuteración de una manera inmediata (tabla 3.15).

Para la deformación angular de la especie mixta HOD se observan cinco bandas y un hombro en lugar de las ocho bandas esperadas. Sin embargo, como se dijo en la sección 2.4.3, las separaciones entre las bandas debidas a las dos conformaciones posibles son aproximadamente entre la cuarta y sexta parte de las correspondientes a los estiramientos OD.

Por lo tanto, de los números de ondas de las bandas asignadas a los estiramientos OD de cada tipo de molécula de agua son de esperar separaciones entre las bandas de deformación angular correspondientes a las dos conformaciones posibles de la especie HOD de aproximadamente 30, 15, 20 y 25 cm^{-1} para W1, W2, W3 y W4, respectivamente.

Si suponemos que la secuencia de los números de ondas de la deformación angular de la especie H_2O (lo mismo para D_2O) se mantiene para las deformaciones HOD, las bandas a 1494 y 1465 cm^{-1} (fig. 3.16) deben asociarse a la vez a W4 y W3, mientras que las bandas a 1439, 1430 y 1418 cm^{-1} y el hombro a 1410 cm^{-1} (fig. 3.16) a W1 y W2. Como la separación entre el primer grupo de bandas es de 29 cm^{-1} , se puede suponer que ambas bandas corresponden a dobletes superpuestos, es decir que cada banda contiene una componente de W3 y W4.

Respecto del segundo grupo, y en vista de las intensidades relativas y las separaciones observadas, la banda a 1439 cm^{-1} y el hombro a 1410 cm^{-1} pueden asociarse a

la molécula de agua W1, mientras que las bandas a 1430 y 1418 cm^{-1} , a las moléculas del tipo W2.

La zona de libraciones del agua es difícil de interpretar por el elevado número de moléculas de agua inequivalentes.

Según la discusión de la sección 2.4.3, son de esperar dos bandas por cada molécula de agua distinta. En este caso se deberían esperar ocho bandas en tanto que las contabilizadas sin ambigüedad en el espectro de la muestra normal fueron siete (sección 3.2.3).

En los espectros de muestras deuteradas (sección 3.2.3) la situación es demasiado complicada debido a la presencia simultánea de moléculas HOD y D_2O , como para que sea posible diferenciar sus libraciones.

De cualquier manera, a pesar de no poder realizarse un análisis detallado de esta zona del espectro, el resultado obtenido confirma en principio el número de moléculas de agua inequivalentes.

3.2.4.3 Bandas debidas a combinaciones y sobretonos.

Como en los casos anteriores, se observan dos regiones ricas en bandas débiles, que pueden atribuirse a combinaciones y sobretonos (tabla 3.18).

La banda más intensa que aparece en 3866 cm^{-1} y el hombro a 3900 cm^{-1} deben atribuirse al primer sobretono de los estiramientos de los grupos NO.

Respecto de los sobretonos de la deformación an-

Tabla 3.18: Bandas de combinación y sobretonos en el espectro de infrarrojo de $K_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$.

<u>Temp. amb.</u>	<u>Baja temp.</u>	<u>Asignaciones.</u>
3900 (h)	3907 (h)	2x1957
3866	3875	2x1944
3230	3232	2x1620
2652	2663	2163 + 507
2600	2608	2155 + (460, 457) (2149, 2144) + 467 1957 + 663
2590	2588	(2163, 2155) + 436 2149 + 445 2137 + (460, 457) 2127 + 467
2550	2554	(2155, 2149) + 408 (2144, 2137) + 420 2127 + 436
2514	2516	?
	1323	2x663
1316	1320	?
1261	1260	?
	1167	663 + 507; ca. 650 + 520
1158	1156	?
1098	1097	663 + 436; 643 + (460, 457)
990	995	2x507
863	868	467 + 408; 457 + 420; 2x436

gular del agua, su localización es complicada ya que deben superponerse con bandas debidas a los estiramientos OH, pudiendo producirse desdoblamientos por resonancia de Fermi, como se discutió en la sección 3.2.4.2 en relación con las bandas en 3329 y 3289 cm^{-1} del espectro de la muestra normal.

La banda a 3232 cm^{-1} en el espectro de la muestra normal puede corresponder al primer sobretono de la deformación angular del agua W2 de número de ondas 1620 cm^{-1} .

Las otras zonas del espectro se discutieron ya en la sección 3.1.5.4.3.

3.2.4.4 Enlaces de hidrógeno.

El desconocimiento de la estructura cristalina de la sustancia no permite indagar demasiado acerca de la existencia de puentes de hidrógeno y si, a la vez, están las moléculas de agua ligadas a cationes o, como alternativa, si sólo están unidas a estos últimos, como sucede en el caso tratado en la sección 3.1.

De todas maneras, algunas conclusiones se pueden extraer de las bandas de absorción IR observadas, tanto de sus números de ondas como del comportamiento con la temperatura.

La discusión que sigue se basará en datos obtenidos a baja temperatura a menos que se diga otra cosa.

El intervalo de números de ondas abarcado por las bandas de absorción de los estiramientos OD va desde 2653 hasta 2458 cm^{-1} , un ámbito de casi 200 cm^{-1} , extensión que implica una gran variedad de puentes de hidrógeno, de fuerzas entre débiles y muy intensas. De esos valores, el más alto es similar al mayor de los reportados para el $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4) donde una de las moléculas de agua posee un átomo de hidrógeno libre. Además, es similar al valor 2655 cm^{-1} encontrado para el grupo OD de la molécula de agua W1 (HOD) del $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_5\text{N}_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (sección 2.4) y está próximo a 2658 cm^{-1} , de la molécula de agua W5 del $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 1,25\text{H}_2\text{O}$ (sección 3.1.5).

El valor más alto (2653 cm^{-1}) correspondería, como se discutió en la sección 3.2.4.2, a las moléculas de agua del tipo W1. El otro enlace de esa molécula parecería estar formando un puente de hidrógeno relativamente fuerte ya que el correspondiente valor de $\nu(\text{OD})$ parece ser de 2520 cm^{-1} . Esta circunstancia se puede explicar de la misma manera que en el caso del nitroprusiato de sodio dihidrato (4), suponiendo que los átomos de hidrógeno de esas moléculas de agua no encuentran átomos aceptores en posiciones adecuadas para establecer a la vez dos puentes de hidrógeno por molécula, por lo que se formaría uno solo (en este caso el responsable de la banda en 2520 cm^{-1}), quedando el otro átomo de hidrógeno cuasilibre por la tendencia de la molécula de agua a conservar el valor del ángulo de enlace en aproximadamente 110° (25). Esa circunstancia hará que la

molécula se distorsione como fue ya discutido en la sección 3.2.4.2. La molécula de agua W2 se encontraría en una situación más favorable como para que no se produzca en ella una distorsión tan grande y de hecho parece ser la molécula de agua menos distorsionada como se puede deducir de los coeficientes C_{11} y C_{12} calculados en la sección 3.2.4.2.

Los restantes tipos de moléculas de agua, W3 y W4, presentarían distorsiones semejantes entre sí.

Al aumentar la temperatura de la muestra se observa que la banda a 2653 cm^{-1} se desplaza ligeramente hacia menores números de ondas, es decir que tiene un coeficiente de temperatura ($d\nu/dT$) negativo. Como se discutió en la sección 2.4.3, este comportamiento es característico de enlaces de hidrógeno bifurcados o altamente no lineales pero el valor pequeño del corrimiento (prácticamente cero) sugiere que los posibles aceptores de hidrógeno deben encontrarse muy alejados o sea que este grupo OD(OH) debe estar prácticamente libre y sólo sometido a la acción del efecto del catión. Sobre este tema se volverá en la siguiente sección.

Por el contrario, el coeficiente de temperatura de la banda en 2520 cm^{-1} es positivo y relativamente grande ($+0,100 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$), por lo que debe corresponder a un enlace de hidrógeno lineal.

Por su parte, W2 presenta un comportamiento similar, salvo que el coeficiente de temperatura de la banda a 2632 cm^{-1} ($-0,020 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$) es en valor absoluto mayor que el

correspondiente a W1, lo que indicaría que el o los grupos que pueden aceptar uno de los átomos de hidrógeno de esas moléculas deben encontrarse a distancias relativamente cortas. La otra banda, la de 2571 cm^{-1} , posee un coeficiente de temperatura de $+0,025 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$.

Las bandas correspondientes a W3 y W4 poseen, por su parte, coeficientes de temperaturas positivos y relativamente grandes indicando que estas moléculas se encuentran en el cristal formando puentes de hidrógeno relativamente fuertes ($+0,095 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ para la banda de 2589 cm^{-1} y $+0,085 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ para la de 2495 cm^{-1} de W3; y para W4, la banda de 2558 cm^{-1} posee un coeficiente de $+0,090 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ y la de 2458 cm^{-1} un valor de $+0,150 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$).

CUARTA PARTE

Cuarta Parte.

Discusión de la interacción catión-agua.

Introducción.

Las propiedades vibracionales de los componentes de una estructura cristalina dependen de las interacciones que se producen entre ellos. Esas interacciones se pueden dividir, en el caso más general, cuando se trata de agua de hidratación, en tres tipos:

- 1) catión-agua
- 2) anión-agua
- 3) agua-agua

En este trabajo nos ocuparemos del primer tipo.

El efecto del catión sobre el estiramiento OH de la molécula de agua ha sido discutido, en forma teórica, por Sartori y colaboradores (45) en base a un cálculo de coordenadas normales para el sistema $M..OH_2$, utilizando un modelo puramente electrostático.

Por su parte, Zundel (99) utiliza como medida relativa de la fuerza del campo catiónico que actúa en el lugar ocupado por el núcleo de hidrógeno en la dirección del enlace OH la magnitud E_{KH} definida por:

$$E_{KH} = Z.e.\cos\beta/R^2$$

donde Z es la carga catiónica, e la carga electrónica elemental, R la distancia entre el catión y el núcleo de hidrógeno y β el ángulo entre el enlace r_{OH} y la dirección

R (fig. 4.1).

Zundel encuentra que el máximo de la banda de estiramiento OH de la molécula de agua ligada por puentes de hidrógeno se mueve hacia números de ondas menores al aumentar E_{KH} . Esto se debe a un aumento de la fuerza de los puentes de hidrógeno, debido a que el campo catiónico polariza al grupo OH, el momento dipolar se hace mayor y el átomo de H se carga positivamente en mayor grado, aumentando las propiedades donoras del grupo OH.

Otro parámetro que se propuso hace mucho tiempo para explicar los efectos de los cationes es su poder polarizante definido como la relación carga a radio (ver más adelante).

De lo expuesto, queda claro que la interacción agua-cación y su influencia sobre la frecuencia del grupo OH se explican en base a un modelo electrostático.

Discusión y aplicación a los sistemas cianurados.

Las sales de complejos cianurados simples y mixtos constituyen sistemas donde las distintas interacciones pueden ser separadas. En particular, en las sales de metales alcalinos y alcalinotérreos del anión nitroprusiato las interacciones de las moléculas de agua de hidratación* pueden ser reducidas a las del tipo cación-agua ya que la interacción anión-agua representada por la interacción de grupos CN y los átomos de hidrógeno del agua resulta ser intrínsecamente débil (4).

* cuando no forman dímeros o polímeros

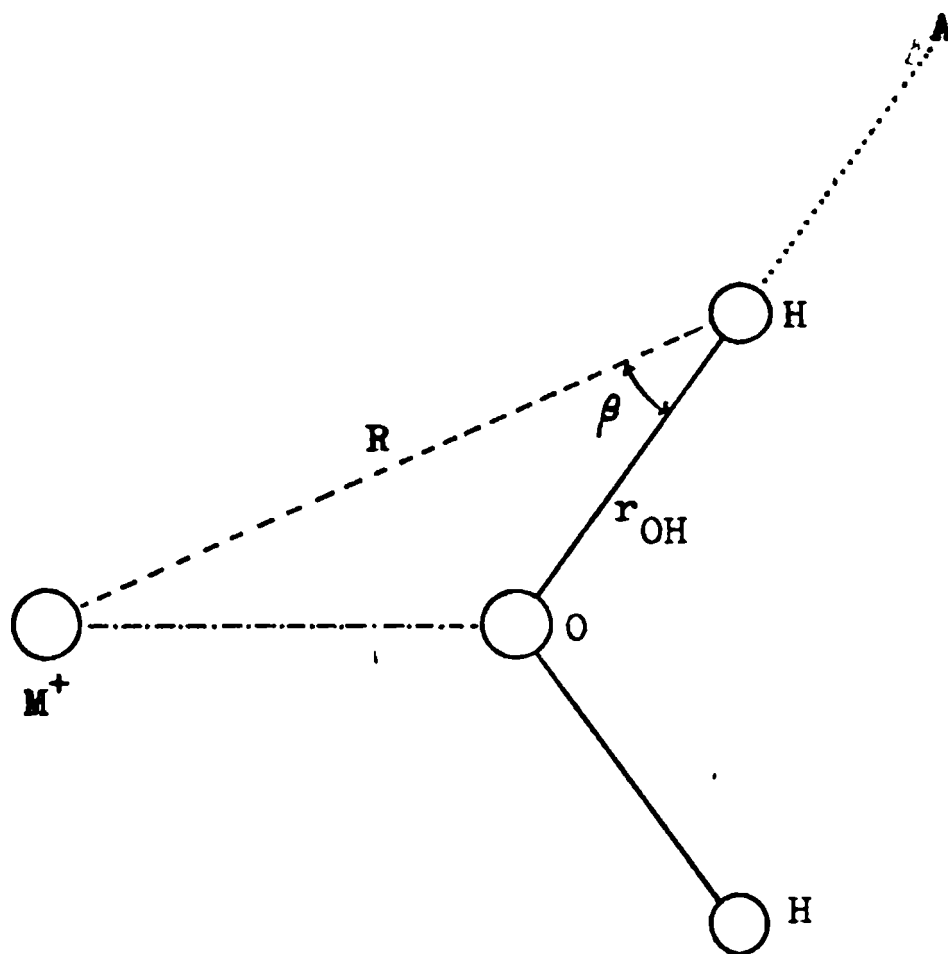


Fig. 4.1: Geometría adoptada por Zundel (99) para el cálculo de la magnitud E_{KH} . A representa a un aceptor de protones.

La interacción catión-agua en estos sistemas incide en el estiramiento del enlace OH (OD) de moléculas HOD aisladas y no unidas por puentes de hidrógeno ya que en este último caso la mencionada incidencia es mínima como se verá más adelante.

La correlación entre el número de ondas del estiramiento OH (OD) y el poder polarizante del catión fue corroborada en forma cualitativa en algunos nitroprusiatos de metales alcalinos y alcalinotérreos (100) pero todavía no se ha propuesto una relación cuantitativa que de cuenta de ese efecto.

En este trabajo se intentó verificar la correlación mencionada utilizando datos obtenidos durante el mismo y los reportados para sales de metales alcalinos y alcalinotérreos (1,2,3,4).

En la tabla 4.1 se encuentra la información relevante al respecto.

La regresión lineal entre los números de ondas de los estiramientos OD y el poder polarizante del catión representado por p dio la siguiente ecuación:

$$\nu_{OD} = 2668,4 - 13,42 p \quad (\text{cm}^{-1}) \quad (C1)$$

con un coeficiente de correlación de 0,993 (fig. 4.2).

Sin embargo, creemos que un mecanismo estático no puede dar cuenta, por si solo, de fenómenos que son intrínsecamente dinámicos y lo que debe plantearse es la ecuación de movimiento del sistema. Para ello consideremos una molé

Tabla 4.1: Características de cationes y números de ondas de estiramiento OD y distancias de coordinación de moléculas HOD no enlazadas por puentes de hidrógeno en nitroprusiatos alcalino y alcalino-térreos.

Catión	radio(Å)	p	d(O-Catión)(Å)	$\nu(\text{OD})(\text{cm}^{-1})$	Referencia
K^+	1,33	0,75	2,83	2658	este trabajo
Na^+	0,95	1,05	{2,48 2,51	2654	4
Ba^{2+}	1,35	1,48	2,902	2650	1
Sr^{2+}	1,13	1,77	2,56	2644	2
Ca^{2+}	0,99	2,02	2,396	2641	3

p: poder polarizante.

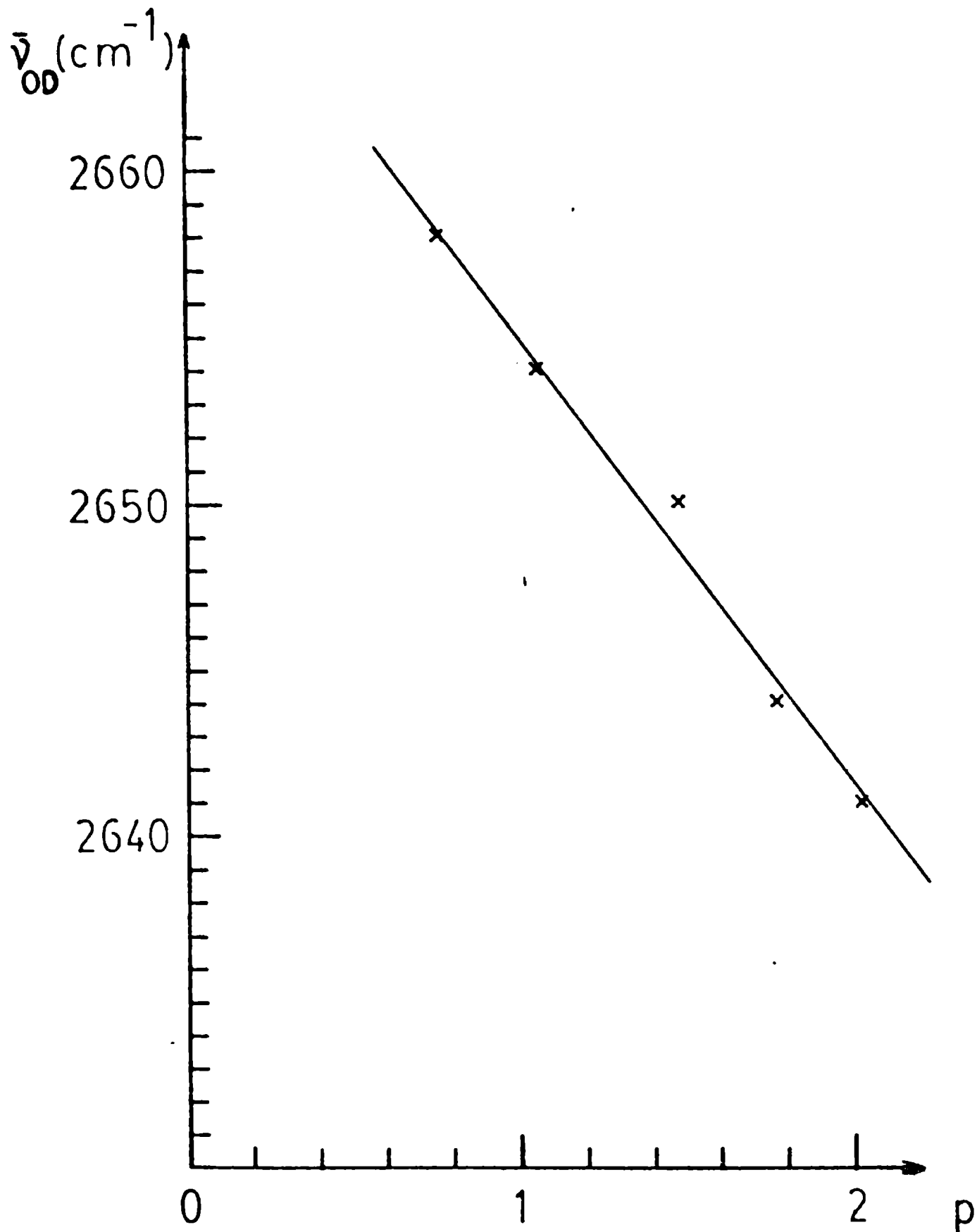


Fig. 4.2: Representación gráfica de ν_{OD} frente al poder polarizante p (correlación Cl).

cula HOD bajo la acción de dos cationes de cargas $Z_1 e$ y $Z_2 e$ dispuestos según la figura 4.3. Si q es la carga parcial sobre el átomo de D, entonces el enlace OD constituirá un dipolo \underline{p} de magnitud $q(r) \cdot (r_0 + r)$, siendo r_0 la distancia OD de equilibrio y r la coordenada interna de estiramiento del enlace OD.

Reduciendo a la molécula triatómica HOD a una diatómica OD la energía de interacción entre el momento dipolar del enlace OD y los cationes, con exclusión de la interacción entre éstos y el dipolo inducido sobre el grupo OD, viene dada por (70):

$$V_c = -(Z_1 \cdot e \cdot \underline{p} \cdot \underline{d}_1) / d_1^3 - (Z_2 \cdot e \cdot \underline{p} \cdot \underline{d}_2) / d_2^3$$

donde \underline{d}_i ($i = 1, 2$) son los vectores que unen los cationes con el átomo de oxígeno. Si tenemos en cuenta los ángulos que forman esos vectores con el momento dipolar \underline{p} la expresión anterior se transforma en:

$$V_c = -p \cdot e (Z_1 \cos \theta_1 / d_1^2 + Z_2 \cos \theta_2 / d_2^2)$$

La energía potencial vibracional del estiramiento OD viene dada por:

$$V_v = (1/2) f r^2$$

donde f es la constante de fuerza del enlace OD.

La energía potencial total se puede escribir entonces de la siguiente manera:

$$V_t = V_v + V_c$$

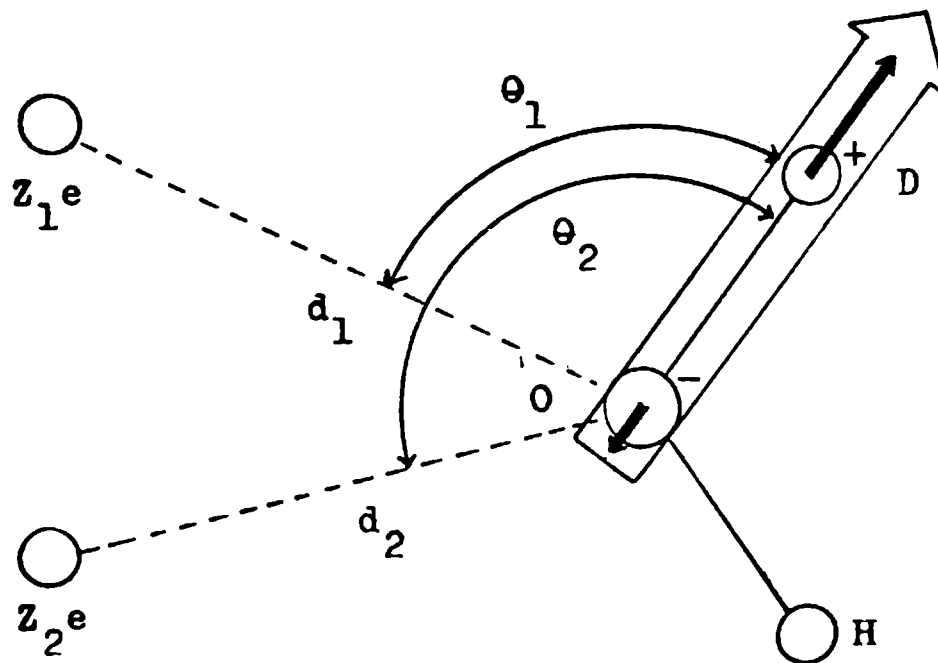


Fig. 4.3: Esquema de la situación en un instante del estimamiento OD de una molécula HOD no enlazada por puentes de hidrógeno, en presencia de dos cationes. Se indica la polaridad de los átomos involucrados por signos + y -. Las flechas pequeñas indican los desplazamientos relativos de los átomos y la grande el momento dipolar.

Si expandimos la energía potencial V_c en serie de Taylor alrededor de la posición de mínima energía, V_0 , en función de la variable r , tendremos:

$$V_c = V_0 + (dV_c/dr)_0 r + (1/2)(d^2V_c/dr^2)_0 r^2 + \dots$$

donde el subíndice cero indica la posición de mínima energía potencial, de modo que $(dV_c/dr)_0 = 0$.

Igualando a la expresión encontrada anteriormente para V_c , teniendo en cuenta además que en primera aproximación $(d^2q/dr^2)_0 = 0$ (101) y despejando encontramos que:

$$f_c = -2(dq/dr)_0 e(Z_1 \cos\theta/d_1^2 + Z_2 \cos\theta_2/d_2^2)$$

donde $f_c = (d^2V_c/dr^2)_0$ actúa como una constante de fuerza adicional.

La ecuación de Lagrange correspondiente será:

$$(dV_t/dr) + d(dT/d\dot{r})/dt = 0,$$

en la que la energía cinética T viene dada por:

$$T = (1/2)\mu_{OD}\dot{r}^2$$

y V_t por:

$$V_t = (1/2)f_{ef}r^2 + V_0$$

donde f_{ef} es la constante de fuerza efectiva:

$$f_{ef} = f + f_c$$

La ecuación de movimiento será simplemente la del oscilador armónico diatómico, cuya frecuencia está dada por

$$w^2 = f_{ef}/\mu_{OD}; \quad w^2 = 4\pi^2 c^2 \bar{\nu}^2$$

reemplazando el valor de f_{ef} :

$$\bar{\nu}^2 = \bar{\nu}_0^2 - (e/4\pi^2 c^2 \mu_{OD}) (2(dq/dr)_0) (Z_1 \cos\theta_1/d_1^2 + Z_2 \cos\theta_2/d_2^2)$$

Si consideramos sólo un catión coordinado de carga Ze y al ángulo θ como constante (igual en varios compuestos) tenemos que:

$$\bar{\nu}^2 = \bar{\nu}_0^2 - C \cdot Z/d^2$$

siendo $C = (e/4\pi^2 c^2 \mu_{OD}) (2(dq/dr)_0 \cos\theta)$. Por lo tanto, es de esperar una relación lineal entre $\bar{\nu}_{OD}^2$ y el cociente Z/d^2 .

En la tabla 4.1 se encuentran los datos necesarios para expresar numericamente a esa relación. Es importante hacer notar que la molécula de agua no involucrada en puentes de hidrógeno en todos los nitroprusiatos estudiados esta coordinada sólo a un catión con excepción del de sodio donde las moléculas de agua están coordinadas a dos cationes. Por esta razón, la regresión se ha realizado sin tener en cuenta esa sal. El resultado conduce a la expresión:

$$\bar{\nu}^2 = 7,12 \times 10^6 - 4,08 \times 10^5 Z/d^2 \text{ cm}^{-2} \quad (C2)$$

con un coeficiente de correlación de 0,999 (fig 4.4).

De esa relación surge que $\bar{\nu}_0 = 2668 \text{ cm}^{-1}$ valor similar al encontrado con la correlación anterior (C1). Este valor de número de ondas puede interpretarse como el que tendría un enlace OD libre de la influencia de catión

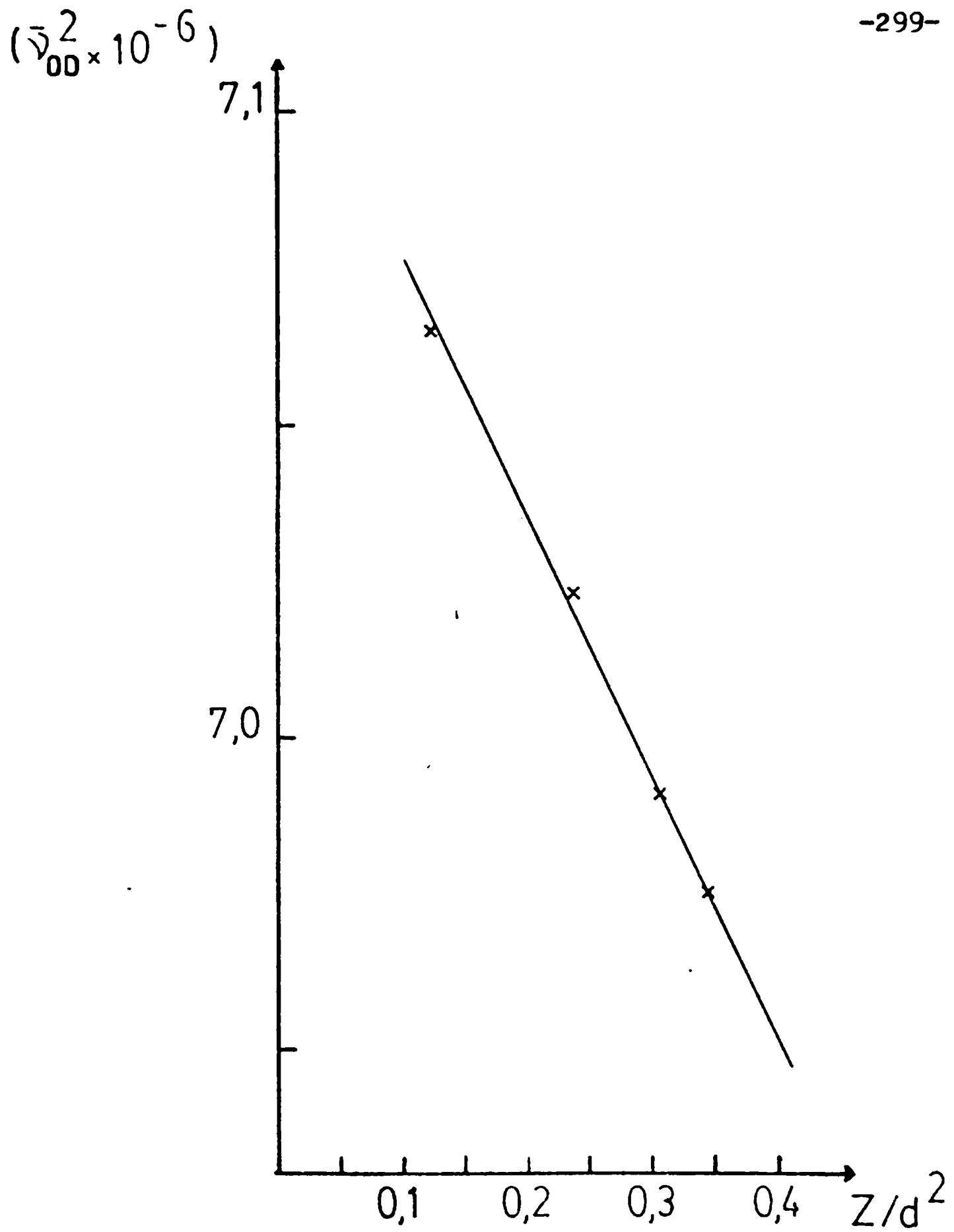


Fig. 4.4: Representación gráfica de \bar{v}_{0D}^2 frente al cociente z/d^2 (correlación C2).

pero bajo la de la polarización provocada por el resto de la red.

Esa relación puede simplificarse de la siguiente manera:

$$\bar{\nu}^2 - \bar{\nu}_0^2 = (\bar{\nu} - \bar{\nu}_0)(\bar{\nu} + \bar{\nu}_0) = -C z/d^2$$

si $\bar{\nu} + \bar{\nu}_0 \cong 2\bar{\nu}_0$ se obtiene:

$$\bar{\nu} = \bar{\nu}_0 - (C/2\bar{\nu}_0)z/d^2 = \bar{\nu}_0 - C' z/d^2 \quad (C2')$$

donde ahora $C' = 76,46$ (fig. 4.5).

Podemos calcular el valor esperado para el nitroprusiato de sodio considerando solamente el catión más cercano a la molécula de agua, distante a $2,48 \text{ \AA}$ de ésta (tabla 4.1). El resultado da $2655,8 \text{ cm}^{-1}$. Comparándolo con el valor experimental (2654 cm^{-1}) se ve que el calculado es levemente superior siendo la causa de la diferencia el hecho de que la molécula de agua en el nitroprusiato de sodio dihidrato está coordinada en realidad a dos cationes sodio en lugar de uno, lo que produciría una disminución adicional de la frecuencia del estiramiento. Esa situación se puede tener en cuenta utilizando la expresión que contempla la presencia de los dos cationes. Supondremos que en el caso trigonal $\theta = 120^\circ$ y en el tetraédrico, $\theta_1 = \theta_2 = 109^\circ$. De esta manera obtenemos la siguiente relación:

$$\bar{\nu}^2 = 7,12 \times 10^6 - 2,65 \times 10^5 (z_1/d_1^2 + z_2/d_2^2) \quad (C3)$$

que aplicada al nitroprusiato de sodio da el valor 2652 cm^{-1} , resultado que pone en evidencia el efecto de la coordinación del agua con dos cationes. La diferencia con el

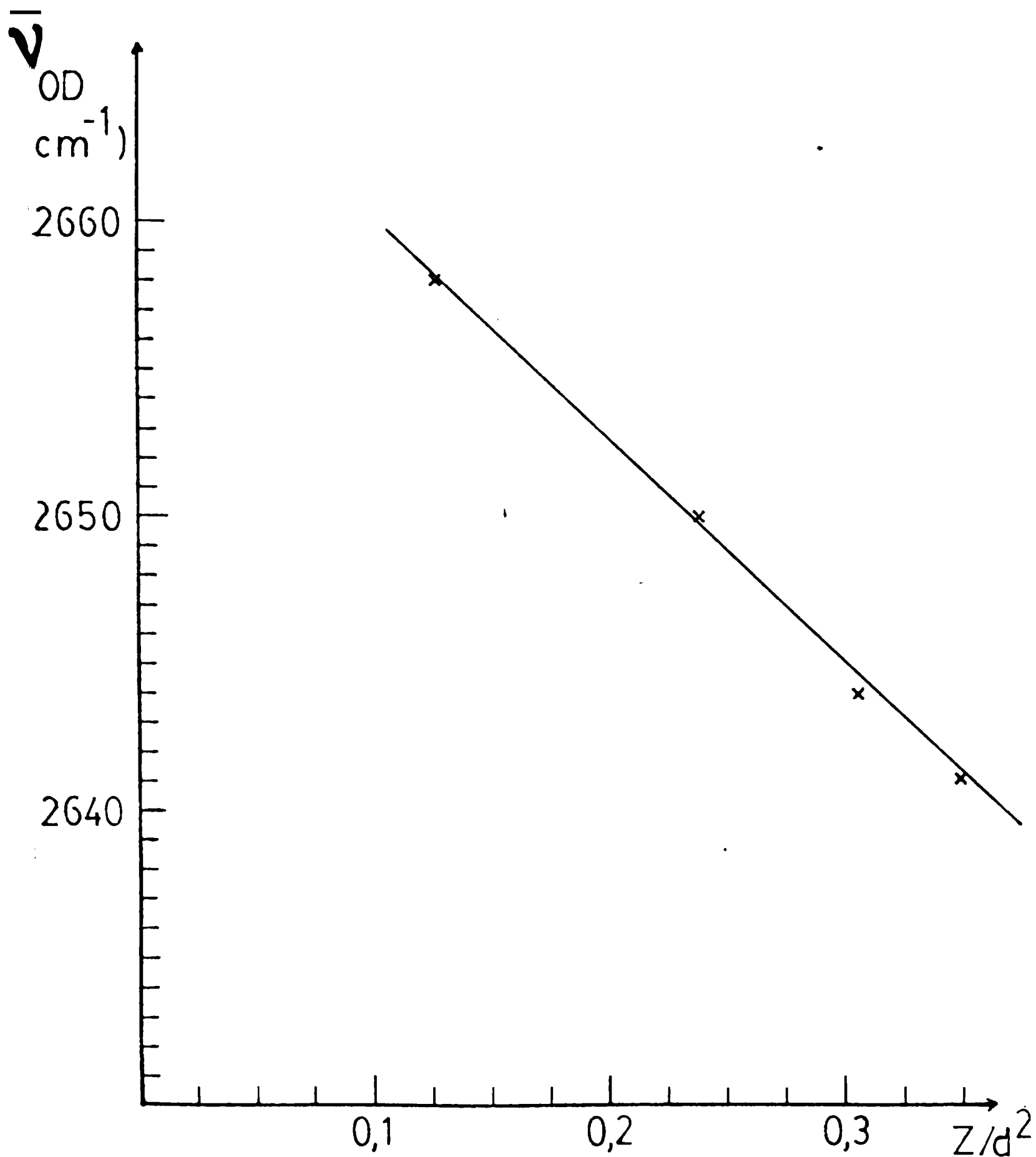


Fig. 4.5: Representación gráfica de $\bar{\nu}_{OD}$ frente al cociente z/d^2 (correlación C2').

valor encontrado experimentalmente puede deberse a que los ángulos no son exactamente de 109° .

De la misma manera, se puede explicar el valor asignado al estiramiento OD del agua W1 no unida por puente de hidrógeno (2655 cm^{-1}) en el $\text{K}_3 [\text{Co}(\text{CN})_5\text{N}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. En la sección 2.2.2 se describió el entorno de la molécula W1, con valores para las distancias potasio-oxígeno de $2,72 \text{ \AA}$ y $2,98 \text{ \AA}$ para K1 y K3, respectivamente. Utilizando la relación C3 se obtiene 2655 cm^{-1} en acuerdo con el valor observado.

Se puede ver entonces que no sólo interesa la carga y radio del catión sino también su número y, además, la orientación relativa respecto del enlace OD (OH).

Se puede analizar lo que sucede con los nitroprusiatos de potasio dihidrato (sección 3.2) y de magnesio tetrahidrato (102) (cuyos resultados preliminares se encuentran en la tabla 1 del apéndice B). Como las estructuras de ambos nitroprusiatos son desconocidas no se los pudo incluir en la correlación precedente aunque sí se pueden analizar los resultados e inferir el tipo de enlaces de las moléculas de agua.

Para el primero de esos nitroprusiatos, el número de ondas más alto encontrado en la zona de los estiramientos OD (sección 3.2.3.2) es 2653 cm^{-1} , valor muy cercano, aunque inferior al encontrado en el sesquicuartohidrato de la misma sal (2658 cm^{-1}). Es de esperar en este caso que

la molécula de agua del tipo W1 esté coordinada a dos iones potasio, a una distancia inferior a $2,7 \overset{\circ}{\text{Å}}$ y/o que exista un débil puente de hidrógeno que modifica adicionalmente al enlace. La primera de esas posibilidades es muy probable ya que la coordinación trigonal por parte de cationes monovalentes no es común pues en 179 de 195 casos de hidratos cristalinos con cationes alcalinos la molécula de agua está claramente tetracoordinada mientras que en sólo uno la coordinación es claramente tres (25). Por lo tanto, la coordinación de W5 en el nitroprusiato de potasio sesquicuartohidrato estudiado en la sección 3.1 constituye otra excepción.

Por su parte, el nitroprusiato de magnesio tetrahidrato presenta el valor máximo de 2605 cm^{-1} para un estiramiento OD aislado.

Dado que no se conoce información estructural, podemos estimar la distancia catión-oxígeno mediante la suma del radio de van der Waals para el oxígeno ($1,40 \overset{\circ}{\text{Å}}$) (25) y el radio iónico del Mg^{2+} ($0,65 \overset{\circ}{\text{Å}}$); además, por ser éste un catión divalente, la molécula de agua a él coordinada debe tener con mayor probabilidad coordinación trigonal ya que en 175 casos de hidratos cristalinos con cationes alcalino-térreos las moléculas de agua están coordinadas trigonalmente en 112 y sólo en 24 la coordinación es tetraédrica, con dos cationes. Por lo tanto, podemos hacer uso de la correlación C2 con $d = 2,05 \overset{\circ}{\text{Å}}$, lo que conduce al valor 2632 cm^{-1} . Por su parte, la correlación con el poder pola-

rizante da 2627 cm^{-1} . Evidentemente, las moléculas de agua en este compuesto deben estar influenciadas fuertemente por puentes de hidrógeno, además de recibir la influencia del catión. La otra posibilidad sería que la distancia magnesio-oxígeno fuera menor que $2,05 \text{ \AA}$, circunstancia que no puede ser tan probable como la otra.

Resumiendo, cuando una molécula de agua se encuentra formando parte de un hidrato cristalino y uno o sus dos grupos OH (OD) no se hallan involucrados en puentes de hidrógeno, la frecuencia de los estiramientos OH (OD) se ven afectadas por el catión, a través, en primera aproximación, de su poder polarizante (correlación Cl), aunque también hay que tener en cuenta el número de cationes coordinados, sus distancias al átomo de oxígeno y sus ubicaciones respecto del grupo OH (OD).

Cuando la interacción por puentes de hidrógeno tiene lugar, el efecto del catión resulta secundario y se pueden dar números de ondas muy bajos para los estiramientos OH (OD) (tan bajos como 3160 y 2378 cm^{-1} , respectivamente, en el nitroprusiato de magnesio (102)). El corrimiento respecto del valor 2658 cm^{-1} observado para W5 del sesquicuartohidrato del nitroprusiato de potasio es de 280 cm^{-1} ($2658 - 2378$) mientras que por efecto del catión el corrimiento es, para el agua del nitroprusiato de calcio monohidrato (con $\nu_{\text{OD}} = 2641 \text{ cm}^{-1}$), sólo de 17 cm^{-1} o sea el 6% del corrimiento por puentes de hidrógeno.

Resumen y conclusiones generales.

Este trabajo se llevó a cabo como parte de un programa de estudio de sales de pentaciano-L-metalatos, en el que interesa especialmente el comportamiento vibracional del agua de hidratación, como resultado de los enlaces de hidrógeno que puede formar el agua como donador y/o aceptor y de la coordinación a cationes. En este último aspecto, interesaba extender a los cationes K^+ y Mg^{2+} , en forma de los correspondientes nitroprusiatos, la correlación propuesta hace mucho tiempo entre el número de ondas del estiramiento de los grupos OH (OD) de moléculas de agua no afectadas a puentes de hidrógeno y coordinadas a cationes y el poder polarizante de estos últimos (definido como el cociente entre la carga y el radio) que estudios previos en nitroprusiatos de metales alcalinos y alcalino-térreos daban como válida para algunos de esos cationes (100).

En el presente trabajo se realizó el estudio del comportamiento vibracional de los compuestos: $K_3 [Co(CN)_5 N_3] \cdot 2H_2O$, $K_2 [Fe(CN)_5 NO] \cdot 1,25H_2O$ (descrito por primera vez), $K_2 [Fe(CN)_5 NO] \cdot 2H_2O$ y en parte, del $Mg [Fe(CN)_5 NO] \cdot 4H_2O$. Los resultados fueron interpretados, en los dos primeros casos, a la luz de las respectivas estructuras cristalinas.

Los resultados espectroscópicos obtenidos mediante los espectros de infrarrojo y Raman sirvieron, en primer lugar, para la asignación de las bandas observadas a las vibraciones fundamentales esperables y a sus sobretonos y combinaciones; en segundo término, con estos datos se hicieu

ron cálculos de constante de fuerza en el azidocompuesto usando un modelo simplificado, se discutió el origen de las diferencias observadas entre las frecuencias de infrarrojo y Raman del estiramiento antisimétrico del ligando azida en base a un mecanismo dinámico de interacción dipolo-dipolo y se interpretaron espectros de transmisión de luz infrarroja a través de monocristales utilizando los conceptos del electromagnetismo y, básicamente, de las conocidas relaciones de Maxwell.

Asimismo, la información espectroscópica y estructural permitió relacionar los números de ondas de los estiramientos OD (OH) de moléculas HOD aisladas en los hidratos estudiados con los de otros nitroprusiatos estudiados anteriormente en el laboratorio donde se realizó este trabajo y también, con los encontrados en la literatura, permitiendo explicar de una manera más rigurosa la relación existente entre esos valores y los cationes ligandos a las moléculas de agua mediante un simple modelo de interacción ion-dipolo.

APENDICES

Apéndice A

Interacción de la radiación electromagnética con cristales.

Cuando una onda electromagnética incide sobre un cristal, parte de la misma se refleja y parte se refracta propagándose dentro del cristal.

Dado que trataremos con sustancias no magnéticas los efectos provenientes de tal origen serán despreciados.

Cuando el campo eléctrico de la onda electromagnética actúa sobre el cristal, la acción se traduce en una polarización del sólido, determinada por la constante dieléctrica $\underline{\epsilon}(\omega)$, a través de las relaciones:

$$\underline{D} = \underline{E} + 4\pi\underline{P} = \underline{E} + 4\pi\underline{\chi}(\omega)\underline{E} = (\underline{1} + 4\pi\underline{\chi}(\omega))\underline{E} = \underline{\epsilon}(\omega)\underline{E} \quad (\text{I})$$

siendo ω , la frecuencia de la radiación incidente, \underline{E} el campo eléctrico asociado, \underline{P} la polarización (o momento dipolar por unidad de volumen, \underline{D} el vector desplazamiento y $\underline{\chi}(\omega)$ la susceptibilidad eléctrica.

La constante dieléctrica $\underline{\epsilon}(\omega)$ es una cantidad tensorial que depende del sistema cristalino en cuestión y se puede expresar, en general, como:

$$\underline{\epsilon}(\omega) = \underline{\epsilon}'(\omega) + i \underline{\epsilon}''(\omega) \quad (\text{II})$$

donde $\underline{\epsilon}'(\omega)$ es la parte real, que tiene en cuenta la dispersión de la radiación por la materia, y $\underline{\epsilon}''(\omega)$, la imaginaria, que corresponde a la absorción por parte de la misma.

Para el presente caso (IR) el tensor dieléctrico real tendrá contribución de los movimientos nucleares y electrónicos (57).

A la parte imaginaria sólo contribuirán los movimientos nucleares ya que sus frecuencias son pequeñas comparadas con las de las transiciones electrónicas (57).

Tanto la parte real como la imaginaria del tensor $\underline{\epsilon}(\omega)$ son simétricas, es decir que entre elementos correspondientes de los respectivos tensores se cumple que:

$$\epsilon'_{ij}(\omega) = \epsilon'_{ji}(\omega); \quad \epsilon''_{ij}(\omega) = \epsilon''_{ji}(\omega)$$

o sea que $\epsilon_{ij}(\omega) = \epsilon_{ji}(\omega)$. Por lo tanto, ambas contribuciones pueden diagonalizarse mediante la elección adecuada del correspondiente par de sistemas de coordenadas ortogonales. Los ejes del sistema de coordenadas que diagonaliza la parte real del tensor dieléctrico constituyen los denominados "ejes dieléctricos" del cristal.

En ese sistema de ejes $\underline{\epsilon}'(\omega)$ adopta la forma:

$$\underline{\epsilon}' = \begin{vmatrix} \epsilon'_1 & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon'_2 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon'_3 \end{vmatrix} \quad \text{(III)}$$

donde ϵ'_1 , ϵ'_2 y ϵ'_3 son sus valores principales.

Las siguientes son las relaciones entre las propiedades del tensor dieléctrico y el sistema cristalino:

A) Para los sistemas triclínico, monoclínico y ortorrómbico se tiene en general tres valores principales distintos, tanto para la parte real como la imaginaria (cristales biaxiales).

A₁) Sistema triclínico: los ejes principales de $\underline{\epsilon}'$

y ξ'' no guardan relación entre sí ni con los ejes cristalográficos, pudiendo variar su orientación con la frecuencia.

A₂) Sistema monoclinico: ξ' y ξ'' tienen un eje principal común y coincidente, para toda frecuencia, con la perpendicular al plano de simetría de este sistema cristalino. Los otros dos ejes principales, en cambio, no guardan ninguna relación entre sí, ni quedan fijados cristalográficamente, pudiendo girar alrededor del eje fijo al alterarse la frecuencia.

A₃) Sistema ortorrómbico: aquí los tres ejes principales de ξ' y ξ'' coinciden entre sí y con los ejes cristalográficos.

B) Los cristales pertenecientes a los sistemas tetragonal, hexagonal y romboédrico, tienen simetrías que exigen que por lo menos dos de los valores principales de ξ' y ξ'' sean, respectivamente, iguales entre sí (cristales uniaxiales).

B₁) Sistema tetragonal: el eje común correspondiente a ξ' y ξ'' debe coincidir con el eje de simetría cuádruple. Los otros dos ejes, pueden ser cualesquiera perpendiculares entre sí y al primer eje dieléctrico.

B₂) Sistema hexagonal: en este caso la coincidencia del eje común a ξ' y ξ'' debe ser con el eje de simetría séxtuple. Los otros dos ejes cumplen la misma condición que la clase anterior.

B₃) Sistema romboédrico: aquí la coincidencia se da con el eje de simetría ternario. Nuevamente, los otros

dos ejes cumplen con la condición de ser perpendiculares entre sí y al primero.

C) Para el sistema cúbico se tiene: $\epsilon'_1 = \epsilon'_2 = \epsilon'_3$; $\epsilon''_1 = \epsilon''_2 = \epsilon''_3$ y los cristales pertenecientes a este sistema son ópticamente isótropos.

Propagación de la radiación en cristales.

Cuando la radiación electromagnética ha ingresado en el cristal, la acción recíproca del medio sobre el campo electromagnético y la distribución espacio-temporal de este último vienen determinadas en forma macroscópica por las ecuaciones de Maxwell:

$$\nabla \times \underline{E} = -(1/c)(\partial \underline{B} / \partial t) \quad \text{(IV)}$$

$$\nabla \times \underline{H} = (1/c)(\partial \underline{D} / \partial t) \quad \text{(V)}$$

$$\nabla \cdot \underline{D} = 0 \quad \text{(VI)}$$

$$\nabla \cdot \underline{B} = 0 \quad \text{(VII)}$$

donde \underline{E} y \underline{D} ya han sido definidos y \underline{H} y \underline{B} son los vectores campo magnético e inducción magnética respectivamente.

A estas relaciones hay que agregar las relaciones entre \underline{E} y \underline{D} y entre \underline{H} y \underline{B} dependientes de la respuesta del cristal particular. La primera de ellas viene dada por la ecuación I y la segunda por:

$$\underline{B} = \underline{\mu} \cdot \underline{H}$$

donde $\underline{\mu}$ es la permeabilidad magnética. Para el presente caso (no magnético) $\underline{\mu} = \underline{1}$, por lo tanto $\underline{B} = \underline{H}$.

Comenzaremos la discusión para un cristal transparente en el que se cumple, por no haber absorción, que: $\underline{\xi} = \underline{\xi}'$.

Ensayando soluciones de ondas planas para las ecuaciones IV y V, del tipo:

$$\underline{E} = \underline{E}^{\circ} \exp(2\pi\underline{k} \cdot \underline{r} - i\omega t)$$

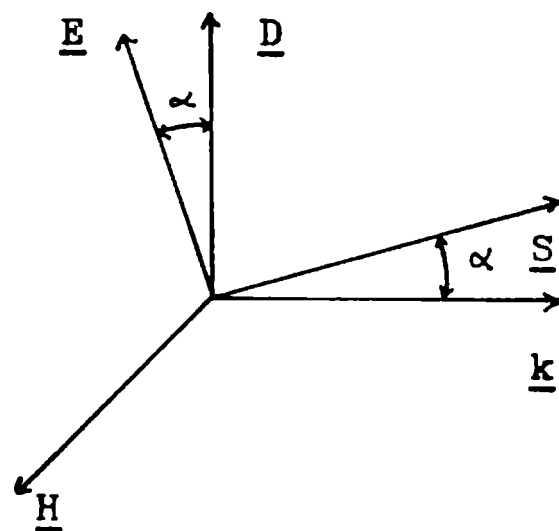
$$\underline{H} = \underline{H}^{\circ} \exp(2\pi\underline{k} \cdot \underline{r} - i\omega t)$$

donde \underline{k} es el vector de onda, cuyo módulo es la recíproca de la longitud de onda (λ) y \underline{r} es el vector posición, obtenemos:

$$(\omega/c)\underline{H} = 2\pi\underline{k} \times \underline{E} \quad \text{(VIII)}$$

$$(\omega/c)\underline{D} = -2\pi\underline{k} \times \underline{E} \quad \text{(IX)}$$

De VIII y IX resulta que \underline{k} , \underline{D} y \underline{H} son perpendiculares entre sí. Dado que \underline{H} es perpendicular a \underline{E} , resulta que \underline{D} , \underline{E} y \underline{k} deben ser coplanares:



donde \underline{S} es el flujo de energía radiante por unidad de área

y tiempo, transportado por la onda electromagnética y denominado vector de Poynting definido mediante la ecuación:

$$\underline{S} = (c/4\pi)\underline{E} \times \underline{H} \quad (X)$$

Resulta así que, en medios anisótropos, la dirección de propagación de la energía, determinada por el vector \underline{S} , y la de la perpendicular a los planos de fase constante de la onda, determinada por el vector \underline{k} , no coinciden en general.

Es conveniente introducir el vector \underline{n} mediante la expresión:

$$2\pi\underline{k} = (w/c)\underline{n} \quad (XI)$$

cuyo módulo dependerá de la dirección y por analogía con el caso de medios ópticamente isótropos se lo puede denominar "índice de refracción".

Podemos ahora escribir VIII y IX en la forma:

$$\underline{H} = \underline{n} \times \underline{E} \quad (XII)$$

$$\underline{D} = -\underline{n} \times \underline{H} \quad (XIII)$$

en tanto que para el vector de Poynting tendremos:

$$\underline{S} = (c/4\pi)(\underline{E} \times \underline{H}) = (c/4\pi)(\underline{E}^2 \underline{n} - (\underline{E} \cdot \underline{n})\underline{E}) \quad (XIV)$$

Las ecuaciones XII y XIII, junto con la de vínculo I entre \underline{E} y \underline{D} , determinan la relación de dispersión $w(\underline{k})$ que el sólido presenta a la propagación de una onda electromagnética por su interior. Reemplazando en la ecuación XIII el valor de \underline{H} dado por la XII, resulta:

$$\underline{D} = - \underline{n} \times (\underline{n} \times \underline{E}) = \underline{n}^2 \underline{E} - (\underline{n} \cdot \underline{E}) \underline{n} \quad (\text{XV})$$

Sustituyendo esta expresión para \underline{D} en la I (extrema) y expresando el resultado en términos de los módulos de los componentes de los vectores, se tiene:

$$(n^2 \delta_{ij} - n_i n_j - \epsilon_{ij}) E_j = 0 \quad (\text{XVI})$$

Para obtener soluciones no triviales de XVI ($\underline{E} \neq 0$), el determinante del sistema debe ser nulo:

$$\left| n^2 \delta_{ij} - n_i n_j - \epsilon_{ij} \right| = 0 \quad (\text{XVII})$$

Si se expresa el determinante XVII en términos del sistema de ejes principales del tensor $\underline{\epsilon}$, resulta la ecuación de Fresnel:

$$n^2 (\epsilon_1 n_1^2 + \epsilon_2 n_2^2 + \epsilon_3 n_3^2) - \left[n_1^2 \epsilon_1 (\epsilon_2 + \epsilon_3) + n_2^2 \epsilon_2 (\epsilon_1 + \epsilon_3) + n_3^2 \epsilon_3 (\epsilon_1 + \epsilon_2) + \epsilon_1 \epsilon_2 \epsilon_3 \right] = 0 \quad (\text{XVIII})$$

La anulación de los términos de sexto orden en los n_i está ligada con el hecho de que la onda tiene dos y no tres direcciones de polarización independientes (9).

La ecuación XVIII es una de las fundamentales en el estudio de las propiedades ópticas de los cristales ya que determina implícitamente la relación de dispersión $w(\underline{k})$.

La ecuación XVIII es de segundo orden respecto de las componentes del vector \underline{n} y determina la llamada "superficie del vector de onda": $f(\underline{n}) = 0$, que hace corresponder, en general, a una dirección de propagación dada, dos valores

diferentes del vector de onda \underline{k} excepto para ciertas direcciones particulares, llamadas "ejes ópticos" del cristal, a los que la ecuación XVIII asocia un único valor de \underline{k} .

Queda todavía la cuestión del estado de polarización de las ondas planas que se propagan en el cristal. Para resolverla, partimos de la ecuación XV y utilizando el hecho de que $\underline{D} \cdot \underline{n} = 0$ y tomando un sistema de coordenadas cartesiano ortogonal, uno de cuyos ejes (el numerado 3) coincida con la dirección de \underline{n} y los otros dos en un plano perpendicular a dicho eje, podemos expresarla en la forma:

$$\begin{cases} D_\alpha = n^2 E_\alpha, & \alpha = 1, 2 \\ D_3 = 0 \end{cases} \quad \text{(XIX)}$$

Introduciendo la inversa de la ecuación I:

$$\underline{E} = \underline{\epsilon}^{-1} \cdot \underline{D}$$

o en forma matricial, en el sistema de coordenadas definido anteriormente:

$$\begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \epsilon_{11}^{-1} & \epsilon_{12}^{-1} & \epsilon_{13}^{-1} \\ \epsilon_{12}^{-1} & \epsilon_{22}^{-1} & \epsilon_{23}^{-1} \\ \epsilon_{13}^{-1} & \epsilon_{23}^{-1} & \epsilon_{33}^{-1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} D_1 \\ D_2 \\ 0 \end{bmatrix}$$

El desarrollo del bloque de dimensiones 2x2 se puede escribir en forma resumida como:

$$E_\alpha = \sum_{\beta=1}^2 \epsilon_{\alpha\beta}^{-1} D_\beta; \quad \alpha = 1, 2 \quad \text{(XX)}$$

reemplazando la ecuación XX en la primera de las XIX, re-

sulta:

$$D_{\alpha} = n^2 \sum_{\beta=1}^2 \epsilon_{\alpha\beta}^{-1} D_{\beta}$$

ecuación que se puede reordenar en la forma:

$$\sum_{\beta=1}^2 (\delta_{\alpha\beta} / n^2 - \epsilon_{\alpha\beta}^{-1}) D_{\beta} = 0; \alpha = 1, 2 \quad (\text{XXI})$$

Esta ecuación es la de valores propios de la matriz de orden 2x2 real y simétrica ($\epsilon_{\alpha\beta}^{-1}$), cuyos autovalores determinan los índices de refracción y sus autovectores, las direcciones de los vectores de desplazamiento \underline{D}_1 y \underline{D}_2 , los que cumplen con la condición: $\underline{D}_1 \cdot \underline{D}_2 = 0$, siendo por lo tanto mutuamente ortogonales y dirigidos según los ejes principales del tensor bidimensional ($\epsilon_{\alpha\beta}^{-1}$).

Se puede dar a la ecuación XXI una interpretación geométrica construyendo el elipsoide correspondiente al tensor $\underline{\epsilon}^{-1}$, que debe responder a la ecuación:

$$\underline{r}' \cdot \underline{\epsilon}^{-1} \cdot \underline{r} = \sum_{ij} \epsilon_{ij}^{-1} x_i x_j = 1 \quad (\text{XXII})$$

donde \underline{r} es el vector posición de coordenada (x_1, x_2, x_3) y \underline{r}' su transpuesto. En el sistema de ejes dieléctricos (x, y, z) la ecuación se reduce a:

$$x^2/\epsilon_1 + y^2/\epsilon_2 + z^2/\epsilon_3 = 1$$

la cual está representada graficamente en la figura A1.

Si se corta al elipsoide con un plano perpendicular a \underline{n} (o a \underline{k}) que pasa por el origen de coordenadas, la curva intersección resulta ser una elipse que responde a la ecuación:

$$\sum_{\alpha, \rho=1}^2 \epsilon_{\alpha\rho}^{-1} x_{\alpha} x_{\rho} = 1 \quad (\text{XXIII})$$

ya que si escribimos la ecuación XXII en el sistema cuyo tercer eje es paralelo a \underline{n} :

$$\begin{aligned} \underline{r}' \cdot \underline{\epsilon}^{-1} \cdot \underline{r} &= \sum_{\alpha, \rho=1}^2 \epsilon_{\alpha\rho}^{-1} x_{\alpha} x_{\rho} + \sum_{\alpha=1}^2 \epsilon_{\alpha 3}^{-1} x_{\alpha} x_3 + \sum_{\rho=1}^2 \epsilon_{3\rho}^{-1} x_3 x_{\rho} + \\ &+ \epsilon_{33}^{-1} x_3^2 = 1 \end{aligned}$$

y como el plano perpendicular a \underline{n} viene expresado por $x_3=0$ se obtiene la ecuación XXIII, la que, respecto a las direcciones de los autovectores de $(\epsilon_{\alpha\rho}^{-1})$, toma la forma:

$$x_1^2/n_1^2 + x_2^2/n_2^2 = 1$$

Resulta así que la medida de los semiejes de la elipse intersección da los índices de refracción y las direcciones de estos ejes, los estados de polarización de los modos de propagación correspondientes.

En la figura A1 se ilustra gráficamente el procedimiento descrito.

La velocidad de fase, definida como la velocidad con que avanza el frente de ondas, del modo \underline{D}_{α} , viene dada por:

$$V_{f\alpha} = c/n_{\alpha} ; \alpha = 1, 2;$$

de allí el nombre de índice de refracción dado al módulo de \underline{n} .

Por su parte, la energía se propaga con la velocidad de grupo definida como (9):

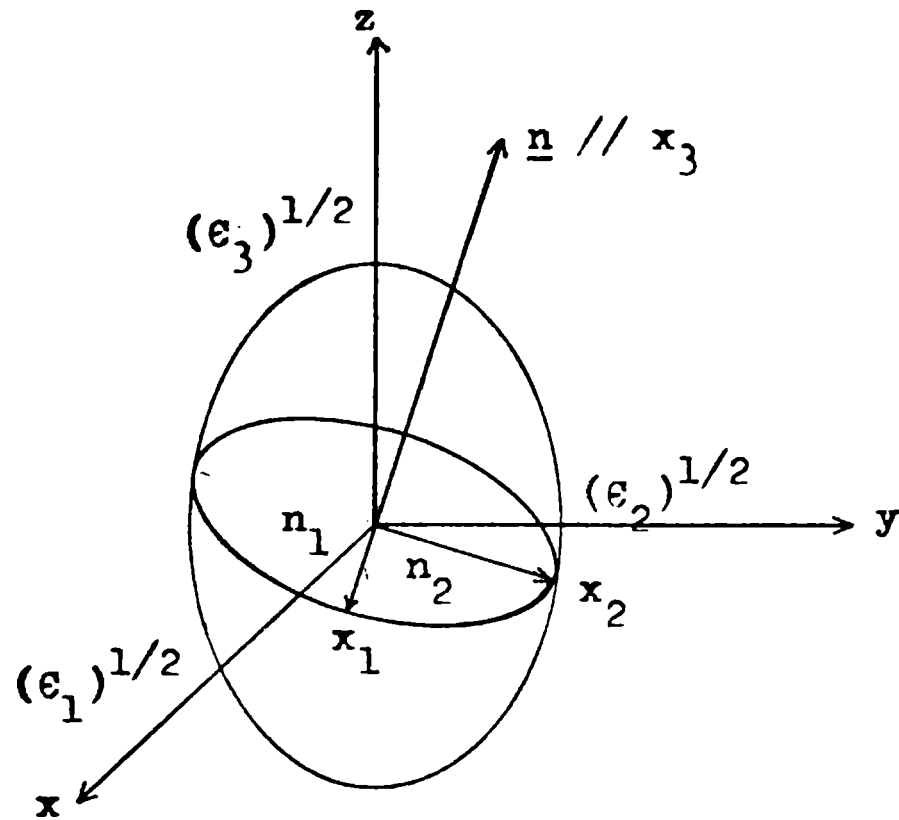


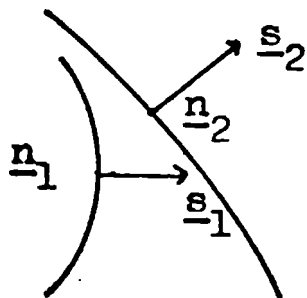
Fig. A1: Método geométrico para determinar los dos índices de refracción y los estados de polarización de los modos de propagación en un cristal biaxial.

$$\underline{v}_g = (1/2\pi)(\partial w/\partial \underline{k})$$

donde $w(\underline{k})$ viene dada en forma implícita por la superficie de onda $f(\underline{n}, w) = 0$ (ecuación XVIII). Se puede demostrar que la velocidad de grupo viene dada por:

$$\underline{v}_g = -(c/2\pi)(\partial f/\partial \underline{k})_w / (\partial f/\partial w)_k$$

o sea que el vector \underline{v}_g resulta paralelo a $\partial f/\partial \underline{k}$ ó, por la ecuación XI, paralelo a $\partial f/\partial \underline{n}$. Resulta entonces que para cada solución de la ecuación de Fresnel (XVIII) hay una velocidad de grupo asociada, que se puede representar de la siguiente forma, para un par de hojas que cumplen con la condición $f(\underline{n}) = 0$:



Los \underline{s}_i ($i = 1, 2$) son los vectores de rayo, definidos como paralelos a \underline{v}_g y que son proporcionales a los correspondientes vectores de Poynting \underline{S} (ecuación X).

Por lo tanto, para cada valor del índice de refracción \underline{n} corresponden en general dos direcciones distintas de propagación de la energía electromagnética (dos rayos de luz), fenómeno que es conocido como "birrefringencia".

Veamos ahora la forma de la ecuación de Fresnel para el caso de un cristal biaxial suponiendo que: $\epsilon_1 < \epsilon_2 < \epsilon_3$. Conviene buscar las intersecciones de la superficie

$f(\underline{n}) = 0$ con los planos coordenados. Para $n_3 = 0$ la ecuación XVIII se reduce a:

$$(n^2 - \epsilon_3)(\epsilon_1 n_1^2 + \epsilon_2 n_2^2 - \epsilon_1 \epsilon_2) = 0$$

la que en el plano (n_1, n_2) conduce a las ecuaciones:

$$\begin{cases} n^2 = \epsilon_3 \\ n_1^2/\epsilon_2 + n_2^2/\epsilon_1 = 1 \end{cases} \quad (\text{XXIVa})$$

De la misma manera se obtienen las intersecciones con los planos (n_2, n_3) y (n_3, n_1) :

$$\begin{cases} n^2 = \epsilon_1 \\ n_3^2/\epsilon_2 + n_2^2/\epsilon_3 = 1 \end{cases} \quad (\text{XXIVb})$$

$$\begin{cases} n^2/\epsilon_2 \\ n_1^2/\epsilon_3 + n_3^2/\epsilon_1 = 1 \end{cases} \quad (\text{XXIVc})$$

Las curvas de intersección de $f(\underline{n}) = 0$ con los planos coordenados se muestran en la figura A2, donde además se indica la dirección de uno de los ejes ópticos mediante una línea de trazos. El ángulo β viene determinado por:

$$\text{tg } \beta = \pm(\epsilon_3(\epsilon_2 - \epsilon_1)/\epsilon_1(\epsilon_3 - \epsilon_2))^{1/2}$$

Para cristales uniaxiales se acostumbra a utilizar la siguiente nomenclatura:

$$\begin{aligned} \epsilon_1' &= \epsilon_2' = \epsilon_1'' ; \epsilon_3' = \epsilon_3'' \\ \epsilon_1'' &= \epsilon_2'' = \epsilon_1' ; \epsilon_3'' = \epsilon_3' \end{aligned}$$

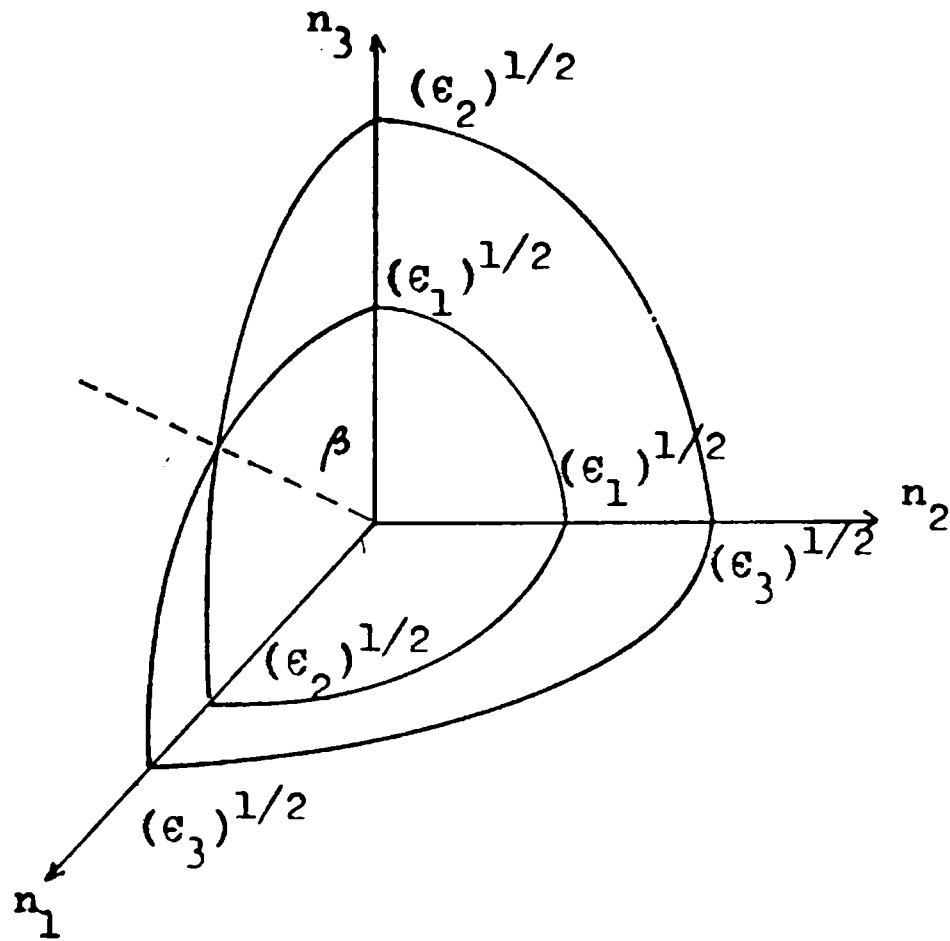


Fig. A2: Representación gráfica (un octante) de la ecuación de Fresnel ($f(\underline{n}) = 0$) para un cristal biaxial. La línea de trazos indica la dirección de uno de los ejes ópticos.

donde $\epsilon_{\parallel}^{\prime}$ y $\epsilon_{\parallel}^{\prime\prime}$ coinciden con el eje de simetría de este tipo de cristales como se vio al comienzo del apéndice.

La ecuación de Fresnel se reduce a:

$$(n^2 - \epsilon_{\perp})(\epsilon_{\parallel} n_3^2 + \epsilon_{\perp}(n_1^2 + n_2^2) - \epsilon_{\perp}\epsilon_{\parallel}) = 0,$$

lo que determina las siguientes dos hojas de la superficie $f(\underline{n}) = 0$:

$$\begin{cases} n^2 = \epsilon_{\perp} \\ (n_1^2 + n_2^2)/\epsilon_{\parallel} + n_3^2/\epsilon_{\perp} = 1 \end{cases}$$

En este caso, uno de los modos de propagación de la radiación electromagnética tiene asociado un índice de refracción que toma el valor:

$$n_1 = n_o = (\epsilon_{\perp})^{1/2}$$

para toda orientación del vector \underline{n} y se lo llama ordinario mientras que al otro modo, para el que su índice de refracción depende de la orientación de \underline{n} , se lo conoce como extraordinario.

Es importante hacer notar que en el caso de cristales biaxiales los vectores de onda \underline{k} y de rayo \underline{s} , son coincidentes sólo en la dirección de un eje dieléctrico, en cuyo caso los vectores \underline{D} ó \underline{E} de los modos de propagación están linealmente polarizados según los otros dos ejes dieléctricos, que son perpendiculares al primero y también entre sí.

En la discusión precedente se consideró sólo la propagación de la radiación en cristales transparentes, es

decir sin considerar la absorción de la misma por parte del sólido.

La consideración de la absorción se puede hacer mediante la introducción de la parte imaginaria del tensor dieléctrico $\underline{\epsilon}''$, a la que, como ya se dijo al principio de la discusión, sólo contribuirán los movimientos nucleares en la región infrarroja.

El procedimiento es similar al realizado para cristales transparentes, partiendo de las ecuaciones de Maxwell y de la relación de vínculo I (se supone nuevamente que $\underline{B} = \underline{H}$), que ahora toma la forma (58):

$$\underline{D} = (\underline{\epsilon}' + i\underline{\epsilon}'').\underline{E} \quad (\text{XXV})$$

Las soluciones de ondas planas para las ecuaciones IV y V serán del tipo:

$$\begin{aligned} \underline{E} &= \underline{E}^{\circ} \exp(2\pi i(\underline{k}_1 + i\underline{k}_2) - i\omega t) \\ \underline{B} &= \underline{B}^{\circ} \exp(2\pi i(\underline{k}_1 + i\underline{k}_2) - i\omega t) \end{aligned} \quad (\text{XXVI})$$

Estas soluciones conducen a una ecuación similar a la XXI:

$$\sum_{\beta=1}^2 (\delta_{\alpha\beta}/\underline{n}^2 - (\epsilon'_{\alpha\beta} + i\epsilon''_{\alpha\beta})^{-1}) D_{\beta} = 0; \beta = 1, 2 \quad (\text{XXVII})$$

donde ahora \underline{n} es un vector complejo definido por:

$$2\pi\underline{k} = 2\pi(\underline{k}_1 + i\underline{k}_2) = (\omega/c)(\underline{n}_1 + i\underline{n}_2)$$

y que en el caso de medios ilimitados puede expresarse como:

$$\underline{n} = \underline{n}_R(1 + iX) \quad (\text{XXVIII})$$

donde \underline{n}_R es un vector real y X un escalar también real.

La ecuación XXVII está expresada en un sistema de coordenadas ortogonales, en el que uno de los ejes coincide con la dirección de \underline{n}_R .

Si expresamos la inversa del tensor C como:

$$(\underline{\epsilon}' + i\underline{\epsilon}'')^{-1} = \underline{\gamma}' + i\underline{\gamma}'' \quad (\text{XXIX})$$

la ecuación XXVII se puede poner en la forma:

$$\sum_{\beta=1}^2 (\gamma'_{\alpha\beta} + i\gamma''_{\alpha\beta}) - \delta_{\alpha\beta}/\underline{n}^2) D_{\beta} = 0; \alpha=1, 2, \quad (\text{XXX})$$

o en su equivalente matricial, en el sistema ortonormal

$(\underline{e}_1, \underline{e}_2, \underline{e}_3 // \underline{n}_R)$, donde \underline{e}_1 y \underline{e}_2 son las direcciones principales de la matriz de orden 2×2 $(\gamma'_{\alpha\beta})$:

$$\begin{bmatrix} (1/n_{o1})^2 + i\gamma''_{11} - (1/\underline{n})^2 & i\gamma''_{12} \\ i\gamma''_{12} & (1/n_{o2})^2 - (1/\underline{n})^2 + i\gamma''_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} D_1 \\ D_2 \end{bmatrix} = 0..$$

$(1/n_{o1})^2$ y $(1/n_{o2})^2$ son los valores principales de la matriz simétrica $(\gamma'_{\alpha\beta})$.

Las soluciones no triviales de las ecuaciones anteriores resultan ser:

$$(1/\underline{n}^2)_{\pm} = (1/2)(1/n_{o1}^2 + 1/n_{o2}^2 + i(\gamma''_{11} + \gamma''_{22})) \pm (((1/n_{o1}^2 + 1/n_{o2}^2)^2 + i(\gamma''_{11} + \gamma''_{22}))^2 - 4 \det(A))^{1/2} \quad (\text{XXXI})$$

donde:

$$A = \begin{bmatrix} 1/n_{o1}^2 + i\gamma''_{11} & i\gamma''_{12} \\ i\gamma''_{12} & 1/n_{o2}^2 + i\gamma''_{22} \end{bmatrix}$$

El reemplazo de esas soluciones en la ecuación XXX conduce a los vectores de inducción \underline{D}_+ y \underline{D}_- , pertenecientes a los dos modos posibles de propagación, y que satisfacen la relación: $\underline{D}_+ \cdot \underline{D}_- = 0$.

Para visualizar el efecto de la absorción podemos desarrollar las ecuaciones para las soluciones de los índices de refracción hasta términos lineales en γ''_{ij} (cristales débilmente absorbentes):

La ecuación XXXI se reduce a:

$$(1/\underline{n}^2)_{\pm} = \begin{cases} 1/n_{o1}^2 + i\gamma''_{11} \\ 1/n_{o2}^2 + i\gamma''_{22} \end{cases} \quad (\text{XXXII})$$

y para cada solución de \underline{n} :

$$\begin{aligned} \underline{n}_+ &= n_{o1} (1 - i\gamma''_{11} n_{o1}^2/2) = n_{o1} (1 + iX_+) \\ \underline{n}_- &= n_{o2} (1 - i\gamma''_{22} n_{o2}^2/2) = n_{o2} (1 + iX_-) \end{aligned} \quad (\text{XXXIII})$$

Los modos de propagación vienen dados por:

$$\underline{D}_+ = \underline{D}_+^0 (\underline{e}_1 + i(\gamma''_{12}/(1/n_{o1}^2 - 1/n_{o2}^2))\underline{e}_2) \exp((w/c)n_{o1}i\underline{u} \cdot \underline{r} - iwt) \cdot \exp(\omega n_{o1}^3 \gamma''_{11} \underline{u} \cdot \underline{r} / 2c) \quad (\text{XXXIVa})$$

$$\underline{D}_- = \underline{D}_-^0 (i(\gamma''_{12}/(1/n_{o2}^2 - 1/n_{o1}^2))\underline{e}_1 + \underline{e}_2) \exp((w/c)n_{o2}i\underline{u} \cdot \underline{r} - iwt) \cdot \exp(\omega n_{o2}^3 \gamma''_{22} \underline{u} \cdot \underline{r} / 2c) \quad (\text{XXXIVb})$$

donde $\gamma''_{11} \leq 0$ y $\gamma''_{22} \leq 0$ son los elementos diagonales de la matriz $(\gamma''_{\alpha\beta})$; $\alpha, \beta = 1, 2$ y \underline{u} el versor en la dirección de \underline{n}_R (ecuación XXVIII).

Se puede ver en las ecuaciones XXXIVa y XXXIVb

que los factores exponenciales de atenuación de las ondas serán, en general, distintos para los dos modos de propagación, presentando el monocristal absorción selectiva según el estado de polarización de la radiación. Este fenómeno es conocido como dicroísmo y es de gran utilidad para la asignación de bandas.

Reflexión de radiación por cristales.

En los párrafos anteriores se discutió la propagación de la radiación electromagnética dentro de los cristales. En la presente discusión tendremos en cuenta la luz reflejada por el cristal.

Como se discutió al comienzo del apéndice, para cristales pertenecientes a los sistemas ortorrómbico, tetragonal, hexagonal y romboédrico el tensor dieléctrico $C(\omega)$ es reducible a la forma diagonal para todas las frecuencias.

Para tales cristales, el coeficiente de reflexión para luz polarizada a lo largo de la dirección principal i -ésima y a incidencia normal puede expresarse como (30):

$$R_{ii} = \left(\frac{(\epsilon_{ii})^{1/2} - 1}{(\epsilon_{ii})^{1/2} + 1} \right)^{1/2} \quad (\text{XXXV})$$

donde ϵ_{ii} son los elementos diagonales del tensor $C(\omega)$.

Si bien en la discusión anterior no se dio la forma explícita de los elementos del tensor $\epsilon(\omega)$, en la presente será útil hacerlo para facilitar la discusión. Utilizando el modelo clásico de osciladores amortiguados de la forma:

$$\epsilon_{ii} = \epsilon_{ii}^{\circ} + \sum_k \left(S_k / (\omega_k^2 - \omega^2 - i\gamma_k \omega) \right) = \epsilon'_{ii} + i\epsilon''_{ii} \quad (\text{XXXVI})$$

donde ϵ_{ii}^{∞} es el valor que toma el elemento diagonal i -ésimo del tensor $\underline{\epsilon}(\omega)$ a frecuencia infinita debido a los movimientos electrónicos, ω_k la frecuencia de vibración del oscilador k -ésimo, γ_k , la constante de amortiguamiento de la vibración y S_k la fuerza del oscilador definida como:

$$S_k = (4\pi/V_c) (\partial M / \partial Q_k)^2 \quad (\text{XXXVII})$$

La interpretación del espectro de reflectancia se puede lograr mediante la combinación de las ecuaciones anteriores.

Para cristales monoclónicos, sólo un eje principal del tensor $\underline{\epsilon}$ coincide con un eje cristalográfico, el \underline{b} , los otros dos ejes yacen en el plano perpendicular a dicho eje y rotan con la frecuencia.

De cualquier manera, el espectro de reflectancia de una lámina que contenga a dicho eje puede ser interpretado en los mismos términos que los casos de mayor simetría.

Si la cara cristalina expuesta es del tipo (010), es decir el plano ($\underline{a}, \underline{c}$), la situación se complica pues el eje \underline{b} es normal a ella y como el tensor $\underline{\epsilon}$ no es diagonalizable para todas las frecuencias simultáneamente el par de ejes dieléctricos rotará al variar esta última.

Es conveniente, en este caso, definir un sistema de coordenadas (x, z) fijo, ortogonal y paralelo al plano ($\underline{a}, \underline{c}$) en el que la dirección x queda fijada por el plano de polarización de la luz incidente, la cual suponemos que está linealmente polarizada (fig. A3).

Supongamos que la variación del momento dipolar

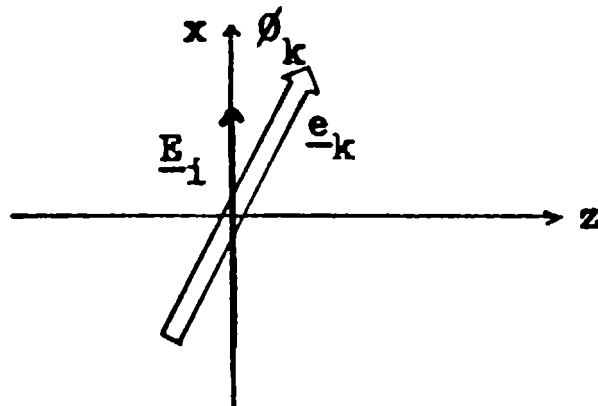


Fig. A3: Posición relativa de los vectores \underline{E}_i y \underline{e}_k para incidencia normal de luz linealmente polarizada sobre el plano (x, z) .

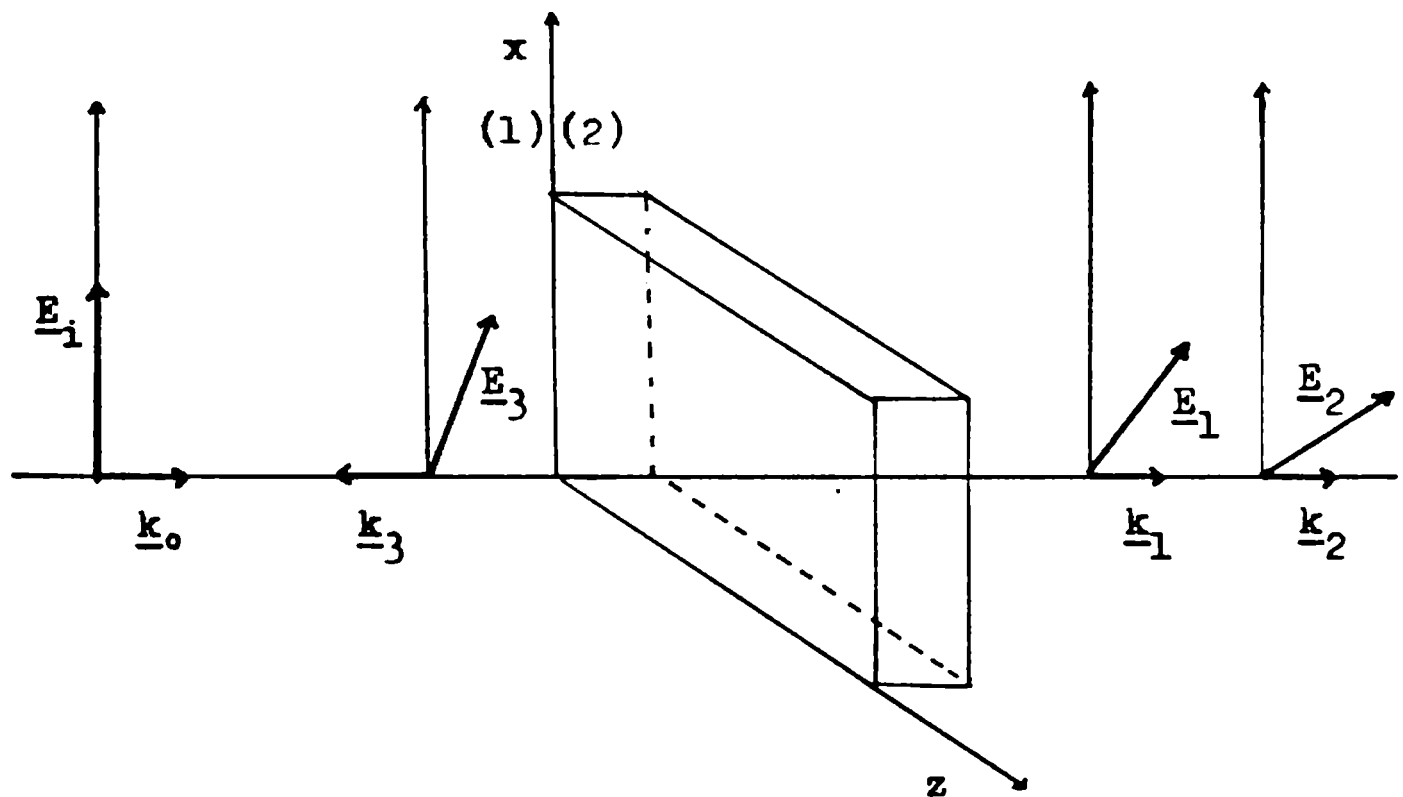


Fig. A4: Reflexión y refracción de una onda incidente sobre un cristal. La onda incidente \underline{k}_0 da lugar a una onda reflejada \underline{k}_3 y dos ondas refractadas \underline{k}_1 y \underline{k}_2 .

del oscilador k-ésimo, cuya dirección viene dada por el versor \underline{e}_k , forma un ángulo ϑ_k con el eje $x // \underline{E}_1$ (fig. A3).

Los elementos del tensor $\underline{\epsilon}(\omega)$ se pueden expresar entonces como (103):

$$\epsilon_{ij} = \epsilon_{ij}^{\infty} + \sum_k (S_k e_{ki} e_{kj} / (\omega_k^2 - \omega^2 - i\gamma_k \omega)) \quad (\text{XXXVIII})$$

donde e_{ki} y e_{kj} son las proyecciones de \underline{e}_k ($i, j = x, z$).

Cuando la radiación electromagnética, representada por el vector \underline{E}^o , incide sobre el cristal parte se propaga en el cristal dando origen a dos ondas, \underline{E}_1 y \underline{E}_2 (ver párrafos anteriores) que en general estarán elípticamente polarizadas y que se propagan normalmente a la superficie (recordar que tratamos el caso de incidencia normal), y parte se refleja representada por el vector \underline{E}_3 que estará también elípticamente polarizada (fig. A4).

Los campos \underline{E} (\underline{D}) y \underline{B} (\underline{H}) de las ondas electromagnéticas deben cumplir las llamadas condiciones de contorno (104). En este caso serán de utilidad las que establecen la continuidad de las componentes tangenciales de \underline{E} y \underline{H} (recordar que tratamos con sustancias no magnéticas, para las que se cumple $\underline{B} = \underline{H}$).

La onda incidente puede ser representada por (fig. A4):

$$\underline{E}_1 = E_o \underline{e}_x \exp(2\pi \underline{k}_o \cdot \underline{r} - i\omega t)$$

y de las ecuaciones VII y VIII se tiene:

$$\underline{H}_1 = \underline{n}_o \times \underline{E}_1 \quad (\text{con } 2\pi \underline{k}_o = (\omega/c) \underline{n}_o)$$

Para las ondas transmitidas se cumplirán las siguientes relaciones:

$$\begin{cases} \underline{E}_1 = (E_{1x} \underline{e}_x + E_{1z} \underline{e}_z) \exp(2\pi \underline{k}_1 \cdot \underline{r} - i\omega t) \\ \underline{H}_1 = \underline{n}_1 \times \underline{E}_1 \\ \underline{E}_2 = (E_{2x} \underline{e}_x + E_{2z} \underline{e}_z) \exp(2\pi \underline{k}_2 \cdot \underline{r} - i\omega t) \\ \underline{H}_2 = \underline{n}_2 \times \underline{E}_2 \end{cases}$$

donde \underline{n}_1 y \underline{n}_2 son vectores cuyos módulos son los índices de refracción de las dos ondas que se propagan en el cristal (ver párrafos anteriores) y \underline{e}_x , \underline{e}_y y \underline{e}_z son los versores del sistema coordenado (x,y,z).

Por último, para la onda reflejada vale:

$$\begin{cases} \underline{E}_3 = (E_{3x} \underline{e}_x + E_{3z} \underline{e}_z) \exp(2\pi \underline{k}_3 \cdot \underline{r} - i\omega t) \\ \underline{H}_3 = \underline{n}_3 \times \underline{E}_3 \end{cases}$$

La condición de continuidad de la componente tangencial del campo eléctrico en $y = 0$ conduce a:

$$E_x(1) = E_x(2)$$

$$E_{0x} + E_{3x} = E_{1x} + E_{2x} \quad (\text{XXXIX})$$

$$E_z(1) = E_z(2)$$

$$E_{3z} = E_{1z} + E_{2z} \quad (\text{XXXX})$$

Para las componentes del campo magnético tenemos:

$$H_x(1) = H_x(2), \text{ donde } H_x = n_y E_z - n_z E_y$$

donde n_i es la componente i-ésima del vector \underline{n} . Para el ca

so de incidencia normal tenemos:

$$\begin{aligned} n_{iz} &= n_{ix} = 0, \text{ para } i = 0, 1, 2 \text{ y } 3 \\ \underline{n}_3 &= -\underline{n}_0, \text{ con } \left| \underline{n}_0 \right| = \left| \underline{n}_3 \right| = 1 \text{ (aire)} \\ n_{1y} &= n_1 \\ n_{2y} &= n_2 \end{aligned}$$

La condición de contorno anterior queda entonces

como:

$$- E_{3z} = n_1 E_{1z} + n_2 E_{2z} \quad (\text{XXXXI})$$

y por último:

$$\begin{aligned} H_z(1) &= H_z(2), \text{ donde } H_z = n_x E_y - n_y E_x \\ E_{0x} - E_{3x} &= n_1 E_{1x} + n_2 E_{2x} \quad (\text{XXXXII}) \end{aligned}$$

Los índices de refracción n_1 y n_2 se pueden obtener a partir de la ecuación de Fresnel (XVI) en su forma más general, que para el presente caso toma la forma:

$$\begin{bmatrix} n^2 - \epsilon_{xx} & -\epsilon_{xz} \\ -\epsilon_{xz} & n^2 - \epsilon_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_z \end{bmatrix} = 0 \quad (\text{XXXXIII})$$

Las soluciones no triviales a la expresión anterior exigen que:

$$\begin{vmatrix} n^2 - \epsilon_{xx} & -\epsilon_{xz} \\ -\epsilon_{xz} & n^2 - \epsilon_{zz} \end{vmatrix} = 0$$

Desarrollando el determinante:

$$(n^2 - \epsilon_{xx})(n^2 - \epsilon_{zz}) - \epsilon_{xz}^2 = 0,$$

cuyas soluciones son:

$$n_{1,2}^2 = (\epsilon_{xx} + \epsilon_{zz})/2 \pm \left((\epsilon_{xx} + \epsilon_{zz})^2/4 + (\epsilon_{xz}^2 - \epsilon_{xx}\epsilon_{zz}) \right)^{1/2}$$

Desarrollando a su vez el radicando:

$$\begin{aligned} (\epsilon_{xx} + \epsilon_{zz})^2 + 4\epsilon_{xz}^2 - 4\epsilon_{xx}\epsilon_{zz} &= \epsilon_{xx}^2 + \epsilon_{zz}^2 + 2\epsilon_{xx}\epsilon_{zz} + \\ + 4\epsilon_{xz}^2 - 4\epsilon_{xx}\epsilon_{zz} &= \epsilon_{xx}^2 + \epsilon_{zz}^2 - 2\epsilon_{xx}\epsilon_{zz} + 4\epsilon_{xz}^2 = (\epsilon_{xx} - \\ - \epsilon_{zz})^2 + 4\epsilon_{xz}^2, \end{aligned}$$

por lo que:

$$n_{1,2}^2 = (\epsilon_{xx} + \epsilon_{zz})/2 \pm \left((\epsilon_{xx} - \epsilon_{zz})^2/4 + \epsilon_{xz}^2 \right)^{1/2} \quad (\text{XXXXIV})$$

Las relaciones entre los autovectores resultan ser (de XXXXIII):

$$(E_{1z}/E_{1x}) = (n_1^2 - \epsilon_{xx})/\epsilon_{xz} = \epsilon_{xz}/(n_1^2 - \epsilon_{zz});$$

y una expresión similar para la onda transmitida 2.

Como los autovectores son ortogonales, se debe cumplir:

$$\underline{E}_1 \cdot \underline{E}_2 = 0, \quad (E_{1z}/E_{1x}) = -(E_{2x}/E_{2z})$$

Para conocer la relación de amplitudes entre la onda reflejada y la incidente, debemos resolver, con ayuda de las relaciones anteriores, el sistema de ecuaciones lineales formado por las condiciones de contorno XXXIX a XXXXII, a saber:

$$r_{xx} = (E_{3x}/E_{0x}) = \frac{(n_2^2 - \epsilon_{xx})r_1 - (n_1^2 - \epsilon_{xx})r_2}{-n_1^2}$$

$$r_{xz} = (E_{3z}/E_{0x}) = -2\epsilon_{xz}/(n_1^2 + n_2^2)(1 + n_1^2)(1 + n_2^2)$$

(XXXXV)

donde $r_i = (1 - n_i)/(1 + n_i)$ $i = 1, 2$.

Experimentalmente, se trabajó con luz natural, la que una vez reflejada fue analizada mediante el accesorio de hilos de oro del espectrofotómetro, por lo que el coeficiente de reflexión quedaba dado por:

$$R_x(\omega) = (|E_{3x}|^2 + |E_{3z}|^2)/|E_{0x}|^2 = |r_{xx}|^2 + |r_{xz}|^2$$

(XXXXVI)

La relación entre la forma del espectro de reflectancia y los parámetros de la función $\xi(\omega)$, así como también la dependencia con el ángulo entre las direcciones de polarización de la radiación incidente y el momento dipolar de las vibraciones ha sido tratada por Belousov y Pavinich (103). En las figuras A5 y A6 se reproducen los espectros de reflectancia simulados para un sistema de dos osciladores, con diferentes orientaciones relativas y parámetros, los cuales están indicados en las figuras. Estos parámetros han sido calculados por los citados autores por métodos descritos por ellos mismos (105).

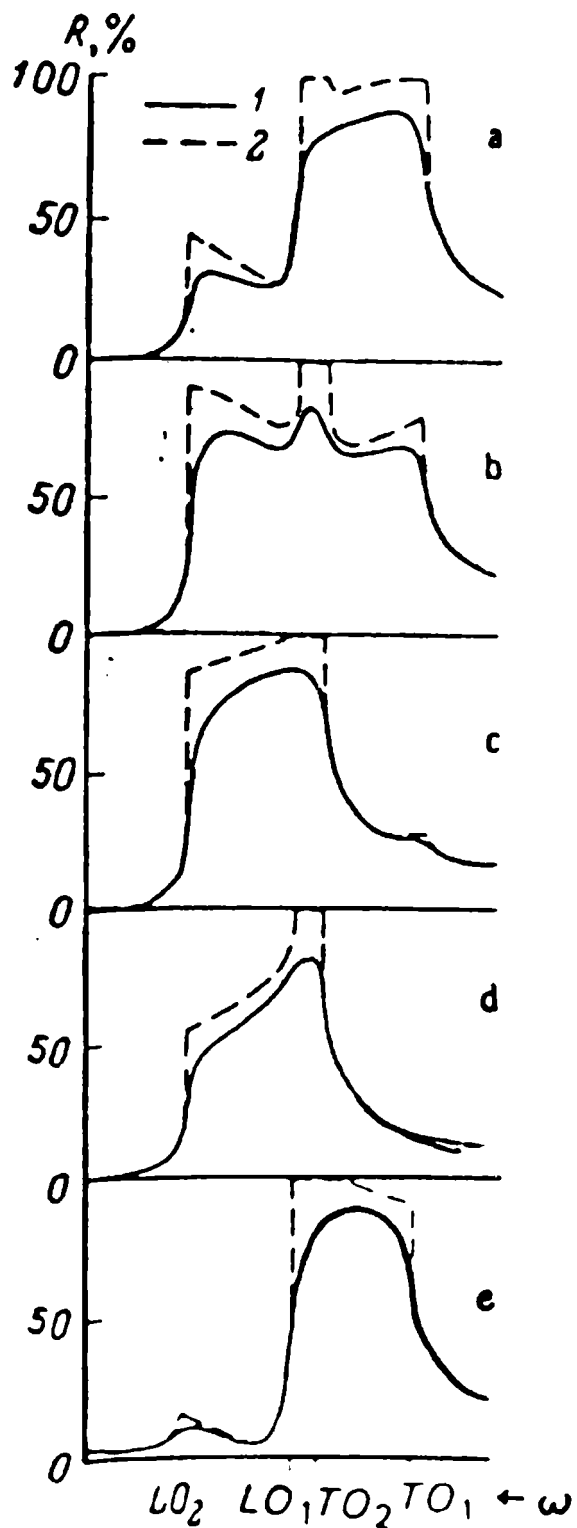


Fig. A5: Espectros de reflectancia de un sistema de dos osciladores con $TO_1 > TO_2 > LO_1 > LO_2$ y que forman un ángulo de 70° , para diferentes orientaciones del vector eléctrico: a) $\phi_1 = 0$, b) $\phi_1 = 30$, c) $\phi_1 = 70$, d) $\phi_1 = 90$ y e) $\phi_1 = 160^\circ$; 1- $\gamma_1 = \gamma_2 = 7 \text{ cm}^{-1}$, 2- $\gamma_1 = \gamma_2 = 0$; $S_1 = 5,38 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$, $S_2 = 4,68 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$.

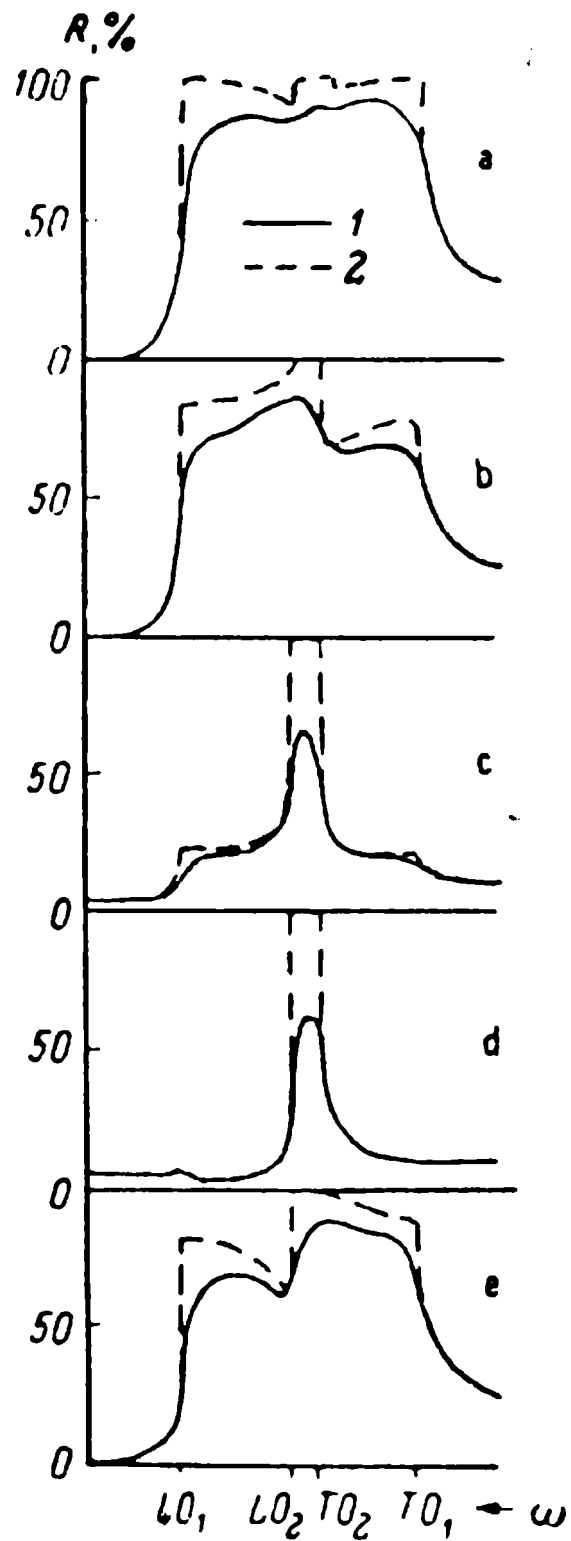


Fig. A6: Espectros de reflexión de un sistema de dos osciladores con $TO_1 > TO_2 > LO_2 >$

LO_1 y que forman un ángulo de 70° , para diferentes orientaciones del vector eléctrico de la luz incidente: a) $\phi_1 = 0$, b) $\phi_1 = 30$, c) $\phi_1 = 70$, d) $\phi_1 = 90$ y e) $\phi_1 = 160^\circ$, 1- $\gamma_1 = \gamma_2 = 7 \text{ cm}^{-1}$, 2- $\gamma_1 = \gamma_2 = 0$; $S_1 = 8,66 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$, $S_2 = 1,4 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$.

Apéndice B.

Resultados preliminares del estudio espectroscópico de infrarrojo del nitroprusiato de magnesio tetrahidrato: $Mg[Fe(CN)_5NO].4H_2O$.

Como se anticipó en la introducción de la tercera parte del trabajo, también se hizo el estudio preliminar del nitroprusiato de magnesio tetrahidrato y a pesar de que no está completo ni en su parte espectroscópica ni estructural los resultados obtenidos hasta ahora son presentados en este apéndice ya que, en parte, han sido utilizados en discusiones anteriores.

Los resultados preliminares de infrarrojo (102) indican la existencia de dos tipos de moléculas de agua en el cristal.

El primer tipo está representado por moléculas simétricas, con números de ondas relativamente elevados para los estiramientos OH(OD) y el segundo tipo está constituido por moléculas fuertemente asimétricas, como consecuencia de una notable diferencia en la fuerza de los puentes de hidrógeno que esas moléculas de agua forman aparentemente.

Las bandas observadas para cada tipo de moléculas de agua en espectros de baja temperatura y parcialmente deuterados se dan en la tabla 1 y los espectros de la sustancia normal y parcialmente deuterada en las figuras B1 y B2 respectivamente.

Tabla 1: Bandas observadas para las moléculas de agua en el espectro de infrarrojo a baja temperatura del $\text{Mg}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ parcialmente deuterado (número de ondas en cm^{-1}).

tipo de molécula	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{OD})$	$\delta\text{H}_2\text{O}$	δHOD	$\delta\text{D}_2\text{O}$	$\nu\text{H}_2\text{O}$	$\nu\text{D}_2\text{O}$
simétrica						3658	2654
	3534	2605	1640	1446	1213		
						3510	2568
asimétrica	3406	2523				3406 ^a	2530 ^a
				1499			
			1699		1266		
				1473			
	3160	2378				3160 ^a	2373 ^a

a: calculados según correlación SF (49).

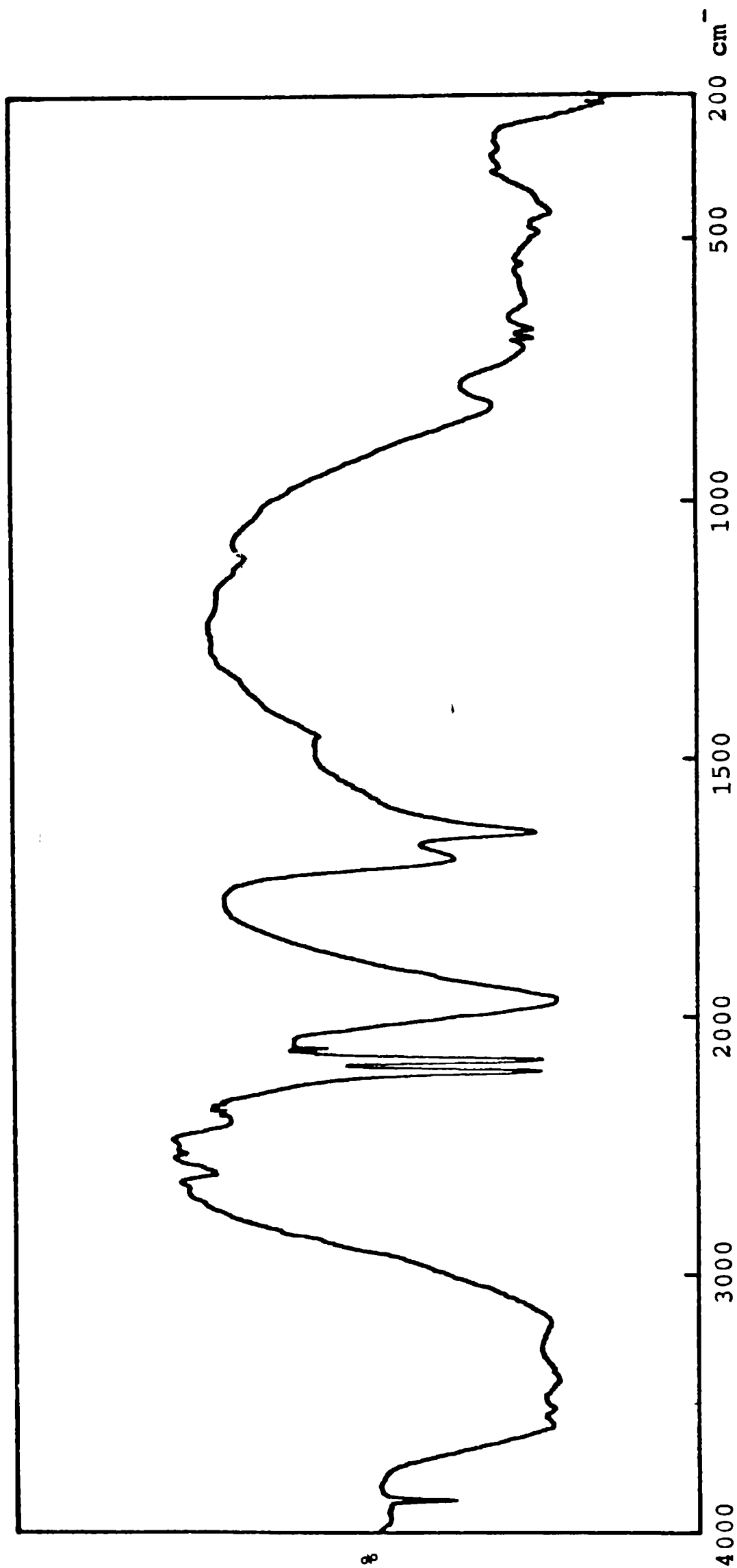


Fig. B1: Espectro de IR del nitroprusiato de magnesio tetrahidrato, a temperatura ambiente, en disco de KBr.

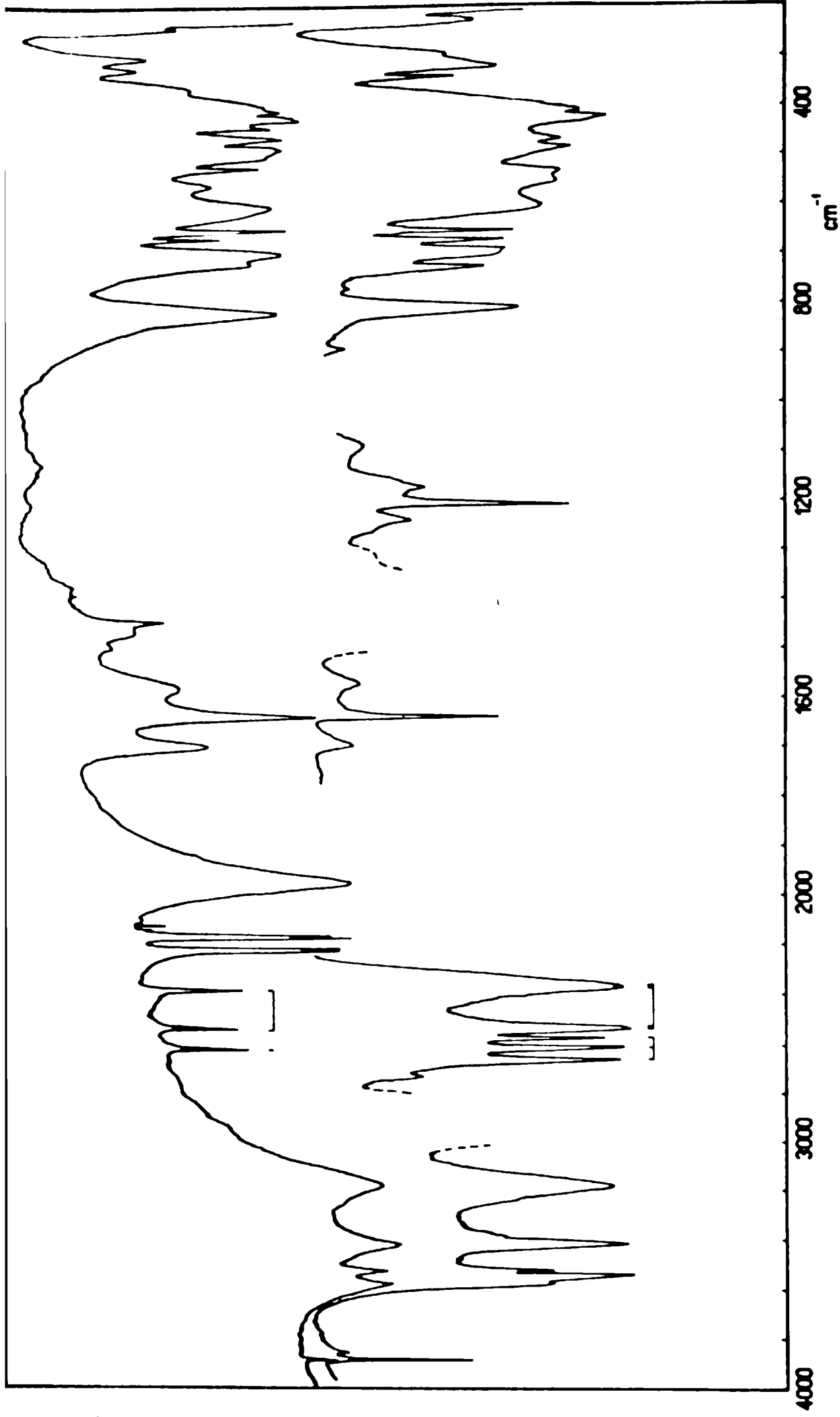


Fig. B2: Espectros de IR del $\text{Mg}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Trazo superior: muestra conteniendo 10% de D, en forma de pastilla con KBr. Trazo inferior: muestra con 50% de D, empastada en Nujol. Las líneas cortadas indican bandas de Nujol.

[Handwritten signature]

Referencias bibliográficas.

- 1- E. L. Varetti y P. J. Aymonino, *Inorg. Chim. Acta* 7, 597 (1973).
- 2- C. O. Della Védova, J. H. Lesk, E. L. Varetti, P. J. Aymonino, O. E. Piro, B. E. Rivero y E. E. Castellano, *J. Mol. Struct.* 70, 241 (1981).
- 3- G. E. Rigotti, P. J. Aymonino y E. L. Varetti, *J. Cryst. Spect. Res.* En prensa.
- 4- M. Holzbecher, O. Knop y M. Falk, *Can. J. Chem.* 49, 1413 (1971)
- 5- A. G. Sharpe, "The Chemistry of Cyano Complexes of the Transition Metals", Academic Press, New York, 1976.
- 6- "Tables of Wavenumbers for the Calibration of Infrared Spectrometers", *Pure Appl. Chem.* 1, 537 (1961).
- 7- F. Fifer y J. Shiffer, *J. Chem. Phys.* 50, 21 (1969).
- 8- E. B. Wilson, J. C. Decius y P. C. Cross, "Molecular Vibrations", Mc Graw Hill, New York, 1955.
- 9- M. Born y E. Wolf, "Principles of Optics", 2^{da} edición, Pergamon Press, Oxford, 1964.
- 10- L. A. Gentil, J. A. Olabe, E. J. Baran y P. J. Aymonino, *J. Ther. Anal.* 7, 279 (1975).
- 11- M. Linhard y H. Flygare, *Z. anorg. allg. Chem.* 262, 328 (1950).
- 12- R. Barca, J. Ellis, M. Tsao y W. K. Wilmarth, *Inorg. Chem.* 6, 243 (1967).
- 13- D. F. Gutterman y H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 3364 (1971).

- 14- E. E. Castellano, O. E. Piro, G. Punte, J. I. Amalvy, E. L. Varetti y P. J. Aymonino, Reunión Nacional de Física, San Luis 24 al 27 de noviembre de 1981.
- 15- E. E. Castellano, O. E. Piro, G. Punte, J. I. Amalvy, E. L. Varetti y P. J. Aymonino, Acta Cryst. B38, 2239 (1982).
- 16- "International Tables for X-ray Crystallography", Vol. I, 3^{ra} edición, The Kynoch Press, Birmingham, 1969.
- 17- N. A. Curry y W. A. Runciman, Acta Cryst. 12, 674 (1959).
- 18- F. A. Cotton y G. Wilkinson, "Química Inorgánica Avanzada", 2^{da} edición, Limusa-Wiley, México, 1973.
- 19- H. L. Friedman y L. Lewis, J. Solut. Chem. 5, 445 (1976).
- 20- J. I. Amalvy, E. L. Varetti, P. J. Aymonino, O. E. Piro, G. Punte y E. E. Castellano, Reunión Nacional de Física, San Luis 24 al 27 de noviembre de 1981.
- 21- J. I. Amalvy, E. L. Varetti, P. J. Aymonino, O. E. Piro, G. Punte y E. E. Castellano, J. Cryst. Spect. Res. 13, 107 (1983).
- 22- K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", 3^{ra} edición, Wiley, Interscience, New York, 1978.
- 23- B. I. Swanson y L. H. Jones, J. Chem. Phys. 55, 4174 (1971); Inorg. Chem. 13, 313 (1974).
- 24- D. Forster y W. D. Harrocks, Inorg. Chem. 5, 1510 (1966).
- 25- M. Falk y O. Knop, en "Water. A Comprehensive Treatise", Vol. 2, editado por F. Franks, Plenum Press, New York, 1973, Cap. II.
- 26- L. C. Pauling y E. B. Wilson, "Introduction to Quantum

- Mechanics", Mc Graw, New York, 1935.
- 27- P. Gans, "Vibrating Molecules", Chapman and Hall, Londres, 1971.
- 28- F. A. Cotton, "Chemical Applications of Group Theory", 2^{da} edición, Wiley-Interscience, New York, 1971.
- 29- G. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure", Vol. II: "Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules", Van Nostrand, Princeton, N. J., 1950.
- 30- G. Turrel, "Infrared and Raman Spectra of Crystals", Academic Press, New York, 1972.
- 31- C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics", John Wiley and Sons inc., New York, 1976.
- 32- R. S. Halford, J. Chem. Phys. 14, 8 (1946).
- 33- D. F. Horning, J. Chem. Phys. 16, 1063 (1949).
- 34- S. S. Mitra y P. J. Gielisse, en "Progress in IR Spectroscopy", Vol. II editado por H. A. Szymanski, Plenum Press, New York, 1964.
- 35- R. L. Carter, J. Chem. Ed. 48, 297 (1971).
- 36- H. Wiston y R. S. Halford, J. Chem. Phys. 17, 607 (1949)
- 37- P. Dawson, J. Phys. Chem. Solids 36,1401 (1975).
- 38- S. Bhagavantam y T. Venkatarayudu, Proc. Indian. Acad. Sci. 9A, 224 (1939).
- 39- G. Paliani, A. Poletti y A. Santucci, J. Mol. Struct.8, 63 (1971).
- 40- R. K. Khanna, C. W. Brown y L. H. Jones, Inorg. Chem.8, 2195 (1969).
- 41- G. L. Hilbert y D. F. Horning, J. Chem. Phys. 20, 918

- (1952).
- 42- H. J. Hrostwsi y G. C. Pimentel, J. Chem. Phys. 19, 661 (1951).
 - 43- G. Brink y M. Falk, Can. J. Chem. 48, 2096 (1970).
 - 44- W. C. Hamilton y J. A. Ibers, "Hydrogen Bonding in Solids" W. A. Benjamin, New York, 1968.
 - 45- G. Sartori, C. Furlani y J. A. Damiani, J. Inorg. Nucl. 8, 119 (1958).
 - 46- M. Falk, C. H. Huang y O. Knop, Can. J. Chem. 52, 2380 (1974).
 - 47- B. Berglund, J. Lindgren y J. Tegenfeldt, J. Mol. Struct. 43, 179 (1978).
 - 48- D. N. Glew y N. S. Rath, Can. J. Chem. 49, 837 (1971).
 - 49- J. Schiffer, M. Intenzo, P. Hayward y C. Calabrese, J. Chem. Phys. 64, 3014 (1976).
 - 50- B. Berglund, J. Lindgren y J. Tegenfeldt, J. Mol. Struct. 43, 169 (1978).
 - 51- A. V. Iogansen y M. Sh. Rozenberg, Opt. Spectrosc. (USSR) 44, 49 (1978).
 - 52- V. P. Sakun y N. D. Sokolov, Chem. Phys. 50, 287 (1980).
 - 53- D. Lutz, Spectrochim. Acta 38A, 921 (1982).
 - 54- M. Falk, comunicación privada.
 - 55- G. H. Thomas, M. Falk y O. Knop, Can. J. Chem. 52, 1029 (1974).
 - 56- H. D. Lutz, H. J. Kluppel, W. Pobittschka y B. Baasner, Z. Naturforsch. 29b, 723 (1974).
 - 57- M. Born y K. Huang, "Dynamical Theory of Crystal Lattices",

Clarendon Press, Oxford, 1968.

- 58- O. E. Piro, "Tesis Doctoral", Facultad de Ciencias Exactas (UNLP), 1977 y referencias allí citadas.
- 59- L. F. Druding, H. C. Wang, R. E. Cohen y F. D. Sancilio, J. Coord. Chem. 3, 105 (1973).
- 60- J. A. Olabe y P. J. Aymonino, XV Congreso Argentino de Química, Horco Molle, San Miguel de Tucumán 17 al 20 de Setiembre de 1980.
- 61- K. Kling y J. Schiffer, J. Chem. Phys. 54, 5331 (1971).
- 62- J. I. Bryant, J. Chem. Phys. 38, 2845 (1963).
- 63- E. L. Varetti, "Tesis Doctoral", Facultad de Ciencias Exactas (UNLP), 1969.
- 64- W. T. Thompson y W. H. Fletcher, Spectrochim. Acta 22, 1907 (1966).
- 65- J. H. Schachtschneider, "Vibrational Analysis of Polyatomic Molecules", Technical Report N°231/64, Shell Co. Emerville, California.
- 66- A. Fadini, Z. Naturforschg. 21a, 426 (1966).
- 67- H. J. Becher y R. Mattes, Spectrochim. Acta 23a, 2449 (1967).
- 68- Y. Morino y K. Kuchitsu, J. Chem. Phys. 20, 1809 (1952).
- 69- O. E. Piro, III Congreso Argentino de Fisicoquímica, La Plata 19 al 23 de Setiembre de 1983; O. E. Piro, enviado para su publicación (1984).
- 70- L. Landau y E. Lifshitz, "Mecánica y Electrodinámica", 2^{da} edición, MIR (USSR), 1979.
- 71- S. R. Gonzalez, P. J. Aymonino y O. E. Piro, J. Chem. Phys. (1984). En prensa.

- 72- J. C. Decius, J. Chem. Phys. 23, 1290 (1959).
- 73- E. J. Zehnder y W. Sterzel, Spectrosc. Lett. 15, 463 (1982).
- 74- E. J. Zehnder, J. Mol. Struct. 98, 49 (1982).
- 75- H. Siebert, "Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie", Springer-Verlag, Berlín, 1966.
- 76- L. Tosi, Compt. rend., 277C, 335 (1973).
- 77- L. A. Gentil, "Tesis Doctoral", Facultad de Ciencias Exactas (UNLP), 1973.
- 78- A. N. Garg y P. S. Goel, Inorg. Chem. 10, 1344 (1971).
- 79- L. Long, J. L. Thomas y J. C. Lombardi, J. Inorg. Nucl. Chem. 40, 1627 (1978).
- 80- "Handbook of Chemistry and Physics", R. C. West Co., Cleveland, 1970/71.
- 81- J. I. Amalvy, E. E. Castellano, O. E. Piro, G. Punte, E. L. Varetti y P. J. Aymonino, XVI Congreso Argentino de Química, Córdoba 19 al 24 de Setiembre de 1982;
- E. E. Castellano, G. Punte, O. E. Piro, J. I. Amalvy, E. L. Varetti y P. J. Aymonino, Reunión Nacional de Física, La Plata 6 al 10 de Diciembre de 1982.
- 82- G. Punte, G. Rigotti, B. E. Rivero, A. D. Podjarny y E. E. Castellano, Acta Cryst. B36, 1472 (1980) y referencias allí citadas.
- 83- H. Kaesz, R. Bau, D. Hencrikson y J. Smith, J. Am. Chem. Soc. 89, 2844 (1967).
- 84- A. Sabatini, Inorg. Chem. 6, 1756 (1967).
- 85- R. K. Khanna, C. W. Brown y L. H. Jones, Inorg. Chem. 8, 150 (1969).

- 86- L. Tosi, *Spectrochim. Acta* 29A, 353 (1973).
- 87- C. H. D. Clark y J. L. Stoves, *Phil. Mag.* S722, 1137 (1936).
- 88- E. G. Rigotti, "Tesis Doctoral", Facultad de Ciencias Exactas (UNLP), 1979.
- 89- P. Gans, A. Sabatini y L. Sacconi, *Coord. Chem. Rev.* 1, 187 (1966).
- 90- J. Bates y R. K. Khanna, *Inorg. Chem.* 9, 1377 (1970).
- 91- W. A. P. Luck y D. Schioberg, *Adv. Mol. Relaxation Inter. Processes*, 14, 277 (1979).
- 92- G. Chiari y G. Ferraris, *Acta Cryst.* B38, 2331 (1982).
- 93- R. Chindambaran, A. Sequeira y S. K. Sikka, *J. Chem. Phys.* 41, 3616 (1964).
- 94- L. A. Gentil, E. J. Baran y P. J. Aymonino, *Inorg. Chim. Acta*, 20, 251 (1976).
- 95- "International Tables for X-ray Crystallography", Vol. III, 3^{ra} edición, The Kynoch Press, Birmingham, 1968.
- 96- J. I. Analvy, E. L. Varetti y P. J. Aymonino, III Congreso Argentino de Fisicoquímica, La Plata 19 al 23 de Setiembre de 1983.
- 97- M. M. Chamberlain y A. F. Greene Jr., *J. Inorg. Nucl. Chem.* 25, 1471 (1963).
- 98- Ch. Werneke y E. Salje, *Infrared Phys.* 20, 59 (1980).
- 99- G. Zundel y A. Murr, *Z. Phys. Chem. N. F.* 54, 4 (1967).
- 100- E. L. Varetti y P. J. Aymonino, *J. Mol. Struct.* 79, 281 (1982).
- 101- B. Folkesson, *Acta Chem. Scand.* A28, 491 (1974).

- 102- J. I. Amalvy, E. L. Varetti y P. J. Aymonino, Congreso Iberoamericano de Química, Lima Perú 17 al 22 de Octubre de 1983.
- 103- M. V. Belousov y V. F. Pavinich, Opt. Spectrosc. (USSR) 45, 771 (1978).
- 104- J. D. Jackson, "Electrodinámica Clásica", Alhambra, Madrid (1971).
- 105- V. F. Pavinich y M. V. Belousov, Opt. Spectrosc. (USSR) 45, 881 (1978).