

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

Facultad de Ciencias Químicas

Departamento de Química-Física

DINÁMICA VIBRACIONAL DEL CCl_4

CRISTINA ROIS ORZA
MADRID 1994

19.284

CRISTINA ROIS ORZA

DINÁMICA VIBRACIONAL DEL CCl_4



* 5 3 0 9 5 5 3 6 1 2 *

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

MEMORIA

para optar al grado de

DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

Director:

Dr. JOSE MANUEL ORZA SEGADE

Profesor de Investigación

INSTITUTO DE ESTRUCTURA DE LA MATERIA, CSIC

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

Facultad de Ciencias Químicas

Departamento de Química-Física

MADRID 1994

A mis padres

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, a mi director de Tesis, José Manuel Orza, cuya vehemencia y empuje final han sido fundamentales para llevar a término esta memoria.

También deseo destacar la colaboración del Dr. William F. Murphy, que había trabajado hace años en el problema del CCl_4 poniendo a nuestra disposición sus resultados, y a quien pude conocer durante mi estancia en el *National Research Council* (Canadá).

La preparación de los derivados isotópicos de CCl_4 debe mucho a las consultas con el Dr. J.L. Abboud, y la realización de los primeros espectros a alta resolución a Paolo de Natale, del *Laboratorio Europeo di Spettroscopie Non-Lineari* (Florencia).

Y, por las muchas horas que hemos compartido, durante meses, doy las gracias a las buenas compañías, que cuando también estaban "batallando" con sus memorias de Tesis, me proporcionaron apoyo y alegría.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	v
1 GENERALIDADES SOBRE LOS ESPECTROS VIBRACIONALES DE MOLÉCULAS POLIATÓMICAS	1
1.1 Reseña de los espectros y las vibraciones fundamentales del CCl_4	1
1.2 Vibraciones armónicas y niveles de energía vibracional	8
1.3 Transiciones espectrales; Intensidades y Reglas de selección en la hipótesis armónica	12
1.4 Estructura rotacional de las bandas de vibración-rotación	14
1.5 Vibraciones anarmónicas	20
2 DEGENERACIÓN ACCIDENTAL: RESONANCIAS	27
2.1 Hamiltoniano efectivo de resonancia: Caso de vibraciones no degeneradas	29
2.2 Resonancia con vibraciones doblemente degeneradas	33
2.3 Resonancias con vibraciones triplemente degeneradas en moléculas tetraédricas XY_4	37
2.3.1 Desarrollo de Horiuti; coordenadas cartesianas	38
2.3.2 Coordenadas polares esféricas	46

3	RESONANCIA DE FERMI ($\nu_3, \nu_1 + \nu_4$). COMPARACIÓN INICIAL ENTRE LA TEORÍA Y LOS ESPECTROS OBSERVADOS	57
3.1	Región de ν_3	59
3.2	Región de ν_1	64
3.3	Región ν_4	68
4	CONSTANTES DE FUERZA Y COORDENADAS NORMALES DEL CCl₄ Y SUS DERIVADOS ISOTÓPICOS	71
4.1	Coordenadas internas de valencia y coordenadas normales	71
4.1.1	Relaciones entre constantes de Coriolis y de distorsión centrífuga y coordenadas normales	73
4.2	Cálculo de la función potencial cuadrática	75
4.2.1	Uso de desplazamientos isotópicos observados en matrices . . .	77
4.2.2	Uso de datos adicionales en fase gaseosa	82
4.2.3	Parámetros y matrices para el cálculo del potencial y coordenadas normales del CCl ₄ y todos sus derivados isotópicos . . .	86
5	PREPARACION DE DERIVADOS ISOTOPICOS ESPECIFICOS Y CARACTERISTICAS ESPECTRALES GENERALES	93
5.1	Síntesis de derivados isotópicos	93
5.2	Registro de Espectros	95

6 EL DOBLETE DE FERMI $\nu_3, (\nu_1 + \nu_4)$ Y BANDAS ASOCIADAS 101

6.1 Cambios de las bandas espectrales en función de la temperatura . . . 101

6.2 Efectos isotópicos y parámetro de resonancia 105

6.2.1 Valores derivados del doblete de Fermi 105

6.2.2 Valores derivados de las bandas $(\nu_1 + \nu_3)$ y $(\nu_2 + \nu_3)$ 108

6.2.3 Constantes anarmónicas y resonancia de Fermi 111

6.3 Progresiones de bandas calientes en ν_2 114

6.4 Progresiones en ν_4 : 116

6.5 Contornos de banda a baja resolución 123

6.6 Asignación del espectro ro-vibracional de $\nu_3, (\nu_1 + \nu_4)$ del $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$ a
0.01 cm^{-1} de resolución. 135

**7 BANDAS DEBIDAS A LOS FUNDAMENTALES ν_4 y ν_1 , LAS
COMBINACIONES $[\nu_3, (\nu_1 + \nu_4)] - [\nu_1, \nu_4]$ Y OTRAS BANDAS ASO-
CIADAS 141**

7.1 Espectros de ν_4 141

7.1.1 La banda ν_4 y desplazamientos isotópicos. 141

7.1.2 Banda calientes en resonancia de Fermi 147

7.2 Espectros de ν_1 154

7.2.1 Bandas Calientes en ν_2 y ν_1 158

7.2.2	Bandas Calientes en resonancia de Fermi	159
7.2.3	Contornos de banda de $[\nu_3, (\nu_1 + \nu_4)] - \nu_4$ en Raman	162
8	EL SOBRETONO $2\nu_3$ Y BANDAS ASOCIADAS	167
8.1	Espectros Raman e infrarrojo del CCl_4 gas en la región de $2\nu_3$	169
8.1.1	Espectros Raman: transiciones A_1 desde el estado fundamental	170
8.1.2	Espectro infrarrojo: transiciones F_2 desde el estado fundamental	175
8.2	Transiciones de diferencia, del tipo $2\nu_3 - \nu_4$, etc. detectables junto a $(\nu_1 + \nu_3, 2\nu_1 + \nu_4)$	179
8.3	Estimación de las energías y espectros infrarrojos de los niveles de combinación $2\nu_3 + \nu_4$ y asociados, y de $3\nu_3$ y asociados, en resonancia de Fermi	184
8.4	Estimación del espectro infrarrojo de $\nu_1 + 2\nu_3$ y asociadas	191
9	OTROS DETALLES ESPECTRALES	193
9.1	Banda ν_2	193
9.2	Banda $(\nu_3 + \nu_2, \nu_1 + \nu_2 + \nu_4)$	197
9.3	Banda $(\nu_3 + \nu_4, \nu_1 + 2\nu_4)$	200
	RESUMEN Y CONCLUSIONES	205
	Bibliografía	213

INTRODUCCIÓN

El tema de la presente Memoria de Doctorado es, hasta cierto punto, bastante antiguo: en sus aspectos esenciales estaba ya razonablemente bien planteado hacia 1933, cuando J. Horiuti, que trabajaba en el laboratorio de Placzek, en Göttingen, publicó en el *Zeitschrift für Physik* un artículo titulado "Zur Schwingungsstruktur im Tetrachlorokohlenstoffspektrum". En él señalaba que la coincidencia entre las frecuencias de una de las vibraciones normales del CCl_4 (ν_3 , a 774 cm^{-1}) y la suma de otras dos (ν_1 y ν_4 a 457 y 315 cm^{-1}) debía originar un desdoblamiento de la estructura del espectro vibracional, del tipo indicado por primera vez por Fermi dos años antes e ilustrado también por él para el caso del CO_2 .

El del CCl_4 , sin embargo, es un caso más complejo que el del CO_2 , no sólo por incluir a vibraciones triplemente degeneradas sino, especialmente, porque, a causa de la pequeña magnitud de las frecuencias fundamentales del CCl_4 , hay una población importante de estados excitados, dependiente de la temperatura. De hecho, a temperatura ambiente, unas cinco de cada seis moléculas se encuentran en estados vibracionalmente excitados; cada transición espectral desde el estado fundamental se acompaña de varias transiciones, más o menos próximas, pero no coincidentes en frecuencia, desde estados excitados. Por ello, Horiuti hubo de extender su tratamiento a un número considerable de estados entre los que se puede dar una resonancia del tipo indicado, y estimar, además, su intensidad relativa, a través de la evaluación de los respectivos momentos de transición, ponderados por una distribución de Boltzman.

Hay todavía una complicación adicional, debida a la presencia de los dos isótopos del cloro en el CCl_4 natural, que da lugar a cinco isotopómeros (con ^{12}C), todos ellos sensiblemente abundantes lo que, de nuevo, perturba la observación de los posibles detalles importantes de la estructura de las bandas.

Por otra parte, en la época del trabajo de Horiuti se disponía sólo de los espectros infrarrojo y Raman del CCl_4 en fase líquida, que no permiten la observación de

detalles finos por debajo de la anchura normal de las bandas, del orden de algunos cm^{-1} y que, a causa de la influencia de efectos intermoleculares cambia, de hecho, la misma estructura fina. En estas condiciones no es de extrañar que las predicciones teóricas no concordasen del todo con los espectros observados.

Es de advertir que, a pesar de la sencillez de la molécula, y de lo mucho que el CCl_4 es utilizado en la espectroscopía vibracional, su espectro vibracional completo, con una resolución razonable, en fase de vapor, es aún casi enteramente inédito. Con el "casi" exceptuamos el espectro del doblete ($\nu_3, \nu_1 + \nu_4$) sobre el que se ha publicado algún trabajo con isotómeros puros, C^{35}Cl_4 y C^{37}Cl_4 , en fase vapor (aunque los datos más importantes para su interpretación se han derivado más bien del estudio de dispersiones en matrices de gases nobles, a muy baja temperatura).

El desconocimiento, especialmente del espectro infrarrojo del gas, puede estar relacionado con el hecho de que una buena parte del espectro, comprendiendo a tres de las cuatro vibraciones fundamentales, se halla por debajo de los 500 cm^{-1} , una zona relativamente difícil cuando se trata de espectros de absorción débiles, como son los de gases. Los usos espectroscópicos aludidos se refieren a su empleo como disolvente "inerte" (que no lo es tanto!), especialmente en el infrarrojo medio. En Raman el CCl_4 ha sido un standard histórico, indicativo de la calidad de sucesivos modelos de espectrómetros al resolver la estructura isotópica "natural" de ν_1 , primero en fase líquida y más tarde en la gaseosa, y también en la medida de factores de polarización.

Por otra parte, el conocimiento detallado de su espectro (y la dinámica vibracional asociada con él) no sólo son de interés básico en la Física Molecular sino también de interés práctico en la química medioambiental y atmosférica. El CCl_4 es el cuarto clorocarbono más abundante en la atmósfera, que contiene una masa global de unos 3 Tg de CCl_4 , que es fotolizado en gran parte en la estratosfera con producción final de átomos de Cl (actores principales en la destrucción de la capa de ozono). Fuentes antropogénicas (derivadas de su uso como disolvente industrial, extintor de incendios, fumigante de cereales y otros granos y materia prima para la

producción de CFC's) mantiene una distribución aproximadamente constante en la atmósfera, con un "tiempo de residencia" del orden de 40 años.

Esta memoria resume los trabajos realizados por nosotros para ampliar el conocimiento de este espectro considerando en toda su importancia los efectos debidos a la resonancia de Fermi. En una primera parte (Capítulos 1 y 2) se introduce el sistema conceptual teórico básico.

El Capítulo 1, que se inicia con una presentación panorámica de los espectros infrarrojo y Raman y de los modos de vibración fundamentales del CCl_4 , presenta el lenguaje: se suponen conocidas las ideas básicas de la Teoría de grupos puntuales de simetría aplicadas a la espectroscopía molecular; degeneraciones, reglas de selección, intensidades y estructura o contornos de bandas de vibración-rotación, así como las correcciones anarmónicas de Hecht para moléculas XY_4 , forman parte de ese lenguaje, introducido "a vuelapluma" en menos de veinte páginas.

El Capítulo 2 se dedica a la resonancia de Fermi, considerada en el contexto de la teoría de perturbaciones. Comenzando por el caso más simple, de vibraciones no degeneradas, se acaba tratando, con todo detalle, el de la resonancia entre vibraciones triplemente degeneradas, en moléculas tetraédricas XY_4 . Se comprueba que es posible deducir una fórmula completamente general para los elementos de la matriz de perturbación, fórmula que puede derivarse aún más fácil y directamente si se plantea el problema en un contexto de operadores de creación y aniquilación.

En el Capítulo 3 se inicia la interpretación de los datos experimentales, comenzando por examinar los que estaban ya disponibles al comenzar nuestro trabajo, incluyendo nuestros propios espectros infrarrojo y Raman del CCl_4 de composición isotópica natural, con resolución media, de aproximadamente 0.5 cm^{-1} , en Raman y más alta, de hasta 0.24 cm^{-1} , en infrarrojo.

Son aquí especialmente importantes los espectros obtenidos por W.F. Murphy con una muestra de $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$ (95% en ^{35}Cl), de todos los fundamentales en Raman y de $(\nu_3, \nu_1 + \nu_4)$, en fase gaseosa, en infrarrojo, presentados por él en un Congreso Ra-

man (Reims 1972) y todavía inéditos. Estos espectros fueron amablemente cedidos para este trabajo por el Dr. Murphy.

Se comprueba que las predicciones de Horiuti eran cualitativamente correctas, a falta de admitir una separación entre los niveles de orden cero, ν_3^0 y $(\nu_1 + \nu_4)^0$, del orden de magnitud de la constante de interacción, η .

En el Capítulo 4 se calcula una función potencial de vibración, cuadrática, completa, de la que se derivan corrimientos isotópicos, coordenadas normales y constantes de distorsión centrífuga y de acoplamiento de Coriolis, de interés como propiedades características de los varios isotopómeros, y para uso posterior.

El Capítulo 5, de carácter puramente experimental, describe los métodos de preparación que hemos utilizado para obtener primero $^{35}\text{Cl}_2$ y $^{37}\text{Cl}_2$ (a partir de Na^*Cl) y después C^{35}Cl_4 y C^{37}Cl_4 (por reacción del $^*\text{Cl}_2$ con CBr_4). Se da también en el texto una relación de los varios espectros obtenidos con estas muestras y con otra de $^{13}\text{CCl}_4$, comercial; en todos los casos, en fase gaseosa, a distintos valores de presión y camino óptico, generalmente a temperatura ambiente, pero también a -30 C en el caso del doblete $(\nu_3, \nu_1 + \nu_4)$ (única banda suficientemente intensa para permitir su observación con esta reducción de temperatura). Los espectros a más alta resolución (0.01 cm^{-1}) (de manejo inconveniente a causa de su longitud) se ha optado por registrarlos en disquette, con el que pueden ser accedidos fácilmente mediante un PC.

Los capítulos siguientes, del 6 al 9, dedicados al examen detallado de nuestros propios espectros, suponen una profundización cuantitativa de la discusión previa del Capítulo 3, y su extensión hasta comprender a todas las bandas observables en los espectros infrarrojo y Raman de los varios isotopómeros del CCl_4 entre 200 y 2500 cm^{-1} .

El Capítulo 6 se dedica al doblete de Fermi sacando partido, especialmente, de los cambios espectrales en función de la temperatura y de los efectos isotópicos. Gracias a estos espectros se puede estimar, con bastante precisión, la constante

de interacción de la resonancia de Fermi, proporcional a la constante de potencial cúbica k_{134} . Además de las frecuencias se justifican las intensidades relativas y los contornos espectrales de las bandas principales en los varios isotopómeros. Se presenta también un análisis de la estructura rotacional del doblete, basada en nuestros propios espectros a más alta resolución.

En el 7 se muestra como el espectro infrarrojo en las regiones de ν_1 y ν_4 se debe más bien a las bandas de diferencia $\nu_3 - \nu_4$ y $\nu_3 - \nu_1$. El Capítulo 8 se dedica al examen de las triadas asociadas con $2\nu_3$ y de otros niveles relacionados: $(2\nu_3 - \nu_4)$ y asociados (superpuestos a $\nu_1 + \nu_3$) y también $(2\nu_3 + \nu_4)$, $(2\nu_3 - \nu_1)$ y $3\nu_3$ y sus asociados. Por último, en el Capítulo 9, bajo el epígrafe "Otros detalles espectrales", se presenta someramente el resto de las bandas de interés, suficientemente intensas: ν_2 , $\nu_2 + \nu_3$ y $\nu_3 + \nu_4$.

GENERALIDADES SOBRE LOS ESPECTROS VIBRACIONALES DE MOLÉCULAS POLIATÓMICAS

1.1 Reseña de los espectros y las vibraciones fundamentales del CCl_4

La figura 1.1 muestra el espectro Raman del CCl_4 líquido, tal como fue registrado primeramente con detección fotográfica hacia 1930, conjuntamente con el espectro Raman registrado más recientemente con detección fotoeléctrica. En la 1.2 se reproduce el espectro infrarrojo, entonces conocido sólo parcialmente.

De acuerdo con la teoría de las vibraciones normales de moléculas poliatómicas, una molécula de este tipo, penta-atómica y con estructura tetraédrica, posee cuatro modos normales de vibración que designaremos con la notación ν_1 a ν_4 . La consideración de la simetría molecular permitió atribuir estos cuatro modos normales a las especies de simetría $A_1(\nu_1)$, $E(\nu_2)$ y $F_2(\nu_3$ y $\nu_4)$ del grupo puntual T_d .

La figura 1.3 muestra esquemáticamente las formas de vibración (clásicas) correspondientes; para los modos degenerados se ha representado sólo uno de los componentes. Las cuatro vibraciones fundamentales son permitidas en el espectro Raman mientras que en el infrarrojo sólo son activas, en principio, ν_3 y ν_4 .

En la vibración ν_1 , totalmente simétrica, los cuatro átomos de cloro se mueven en la dirección de las respectivas líneas de enlace CCl, acercándose y alejándose todos en fase al átomo de carbono que permanece inmóvil. La "línea" espectral correspondiente es la que se ve en el espectro Raman del líquido hacia 457 cm^{-1} ,

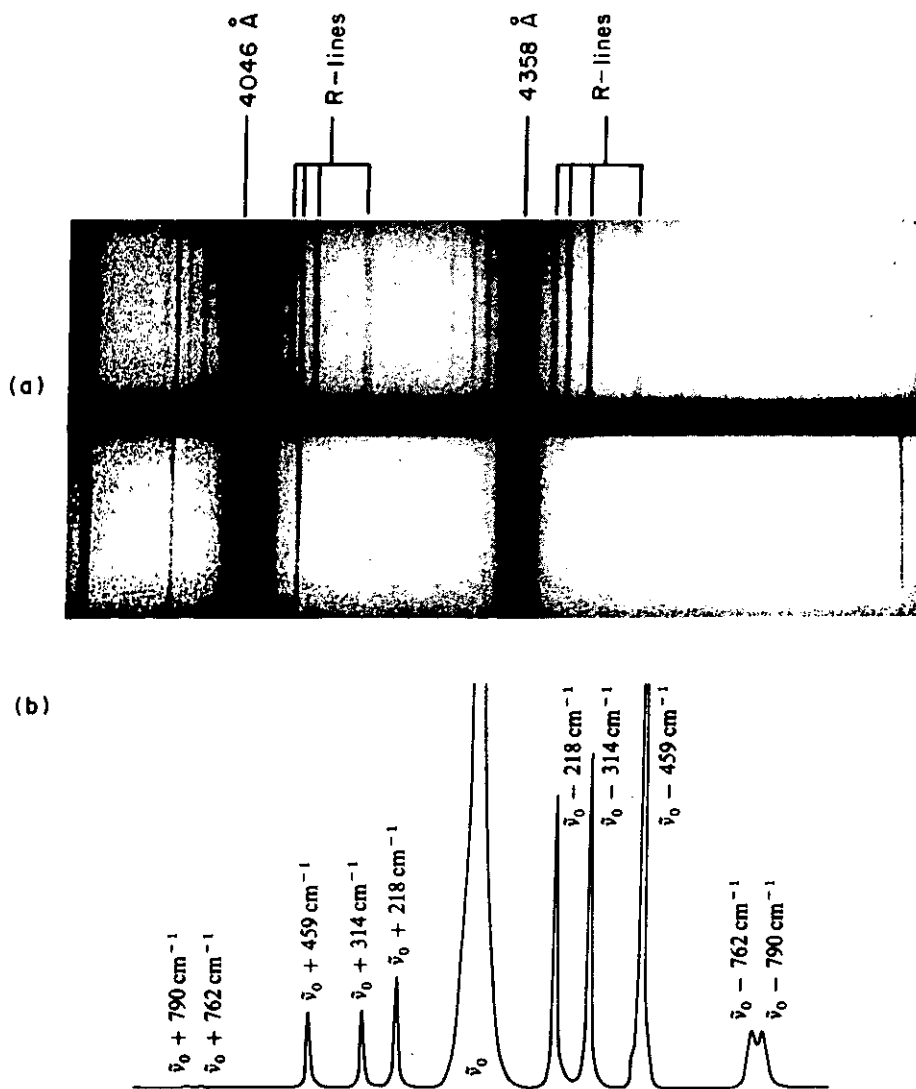
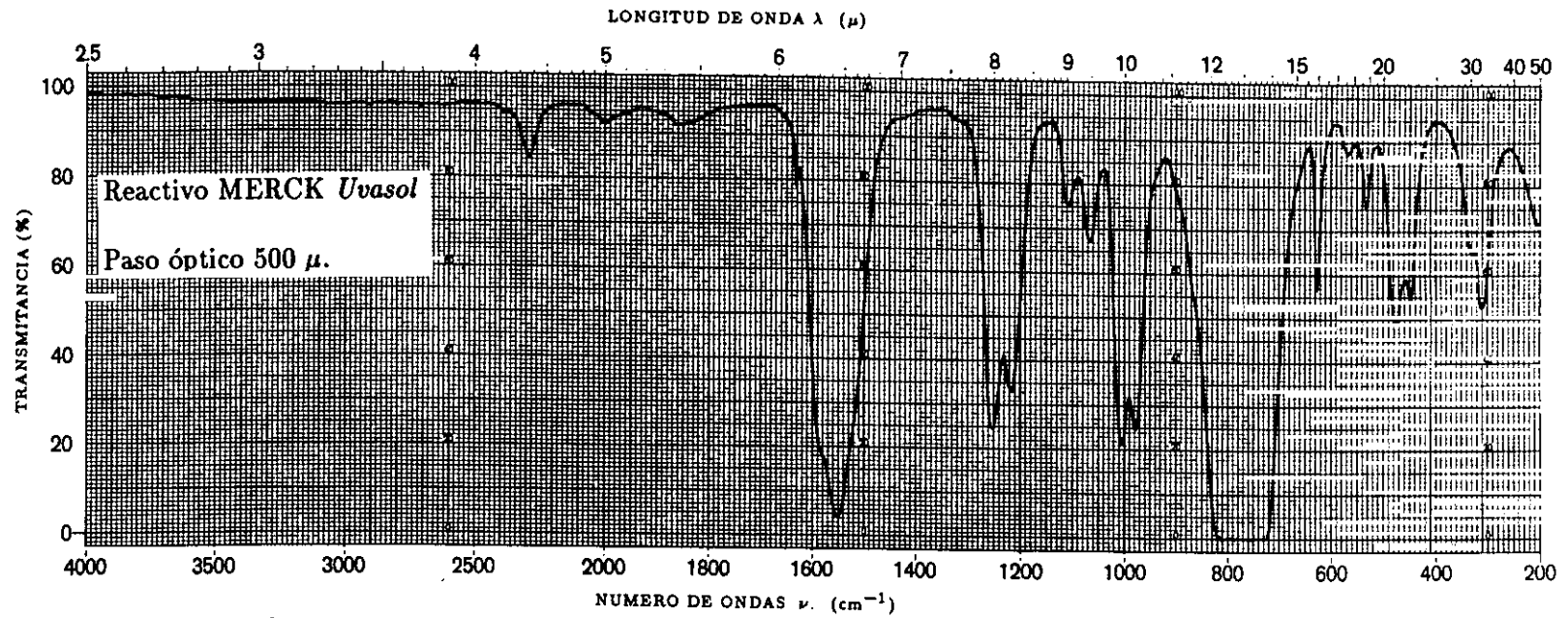


Figura 1.1: a: Espectro Raman de CCl_4 líquido registrado por C.V. Raman; en la parte inferior se muestran las líneas excitatrices del Hg. b: Registro fotoeléctrico del espectro Raman con la línea excitatriz 487.99 nm del laser de Ar^+ .



3

Ampliación en la zona
del infrarrojo lejano.
Paso óptico en mm.

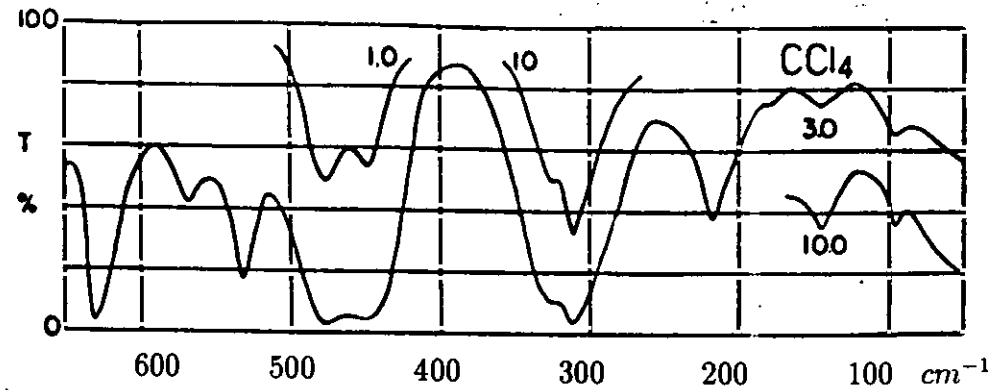


Figura 1.2: Espectro infrarrojo de CCl_4 en fase líquida.

estudiada con resolución media (ver figura 1.4) muestra una estructura de líneas casi equiespaciadas producida por las varias especies isotópicas moleculares (isotopómeros) con diferentes isótopos de cloro (75% ^{35}Cl y 25% ^{37}Cl , en el cloro natural).

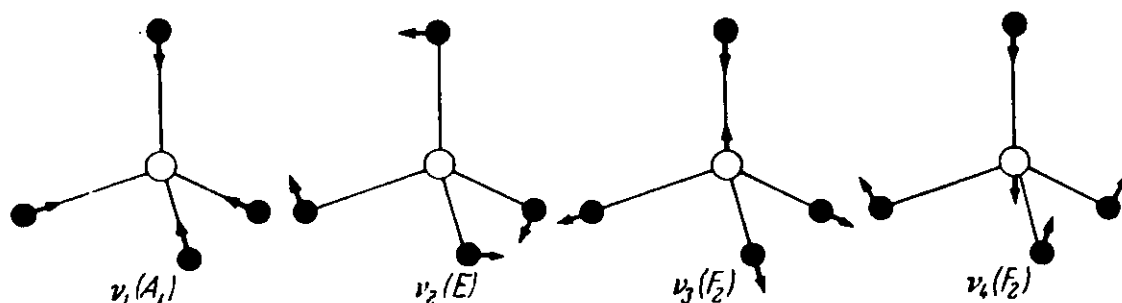


Figura 1.3: Vibraciones normales de una molécula tetraédrica XY_4 .

En la vibración ν_2 , doblemente degenerada (describible por dos componentes linealmente independientes), los átomos de cloro se mueven como sobre la superficie de una esfera, conservando invariable su distancia al átomo de carbono que también en este caso permanece inmóvil. La transición espectral correspondiente se observa en el espectro Raman a 217 cm^{-1} de la línea excitatriz.

Las dos vibraciones triplemente degeneradas, ν_3 y ν_4 se asignan en los espectros infrarrojo y Raman del líquido a las bandas observadas hacia 774 cm^{-1} y 315 cm^{-1} , respectivamente. La descripción precisa de las correspondientes formas de vibración requiere el conocimiento de la función potencial vibracional. No obstante, con un buen grado de aproximación, se puede describir ν_3 como un vibración de tensión de enlace, $\nu(\text{C} - \text{Cl})$, y ν_4 como vibración de deformación angular, $\delta(\widehat{\text{ClCCl}})$. Su simetría es equivalente a la que correspondería a una vibración de sólo el átomo de carbono moviéndose en cualquier dirección respecto del armazón tetraédrico rígido.

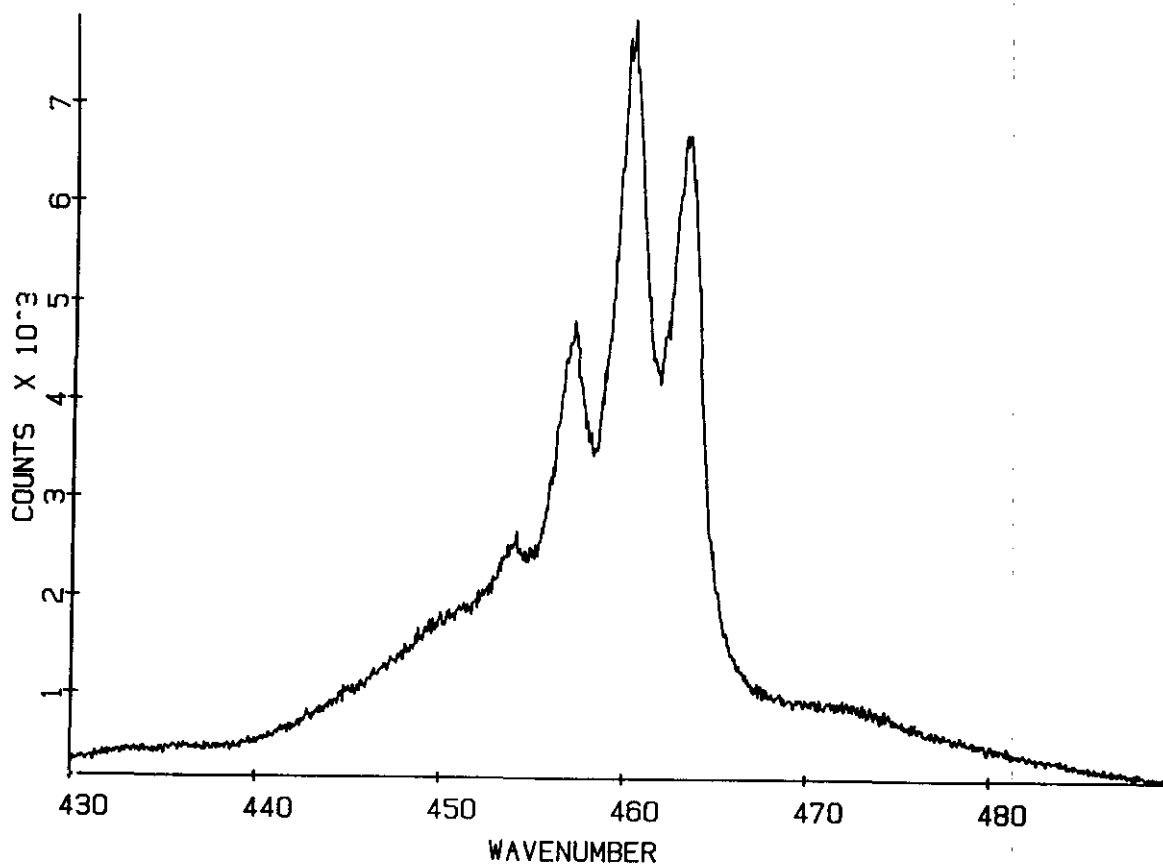


Figura 1.4: Espectro Raman de CCl₄ líquido. Condiciones de registro: Laser de Ar⁺: 514.5 nm, 100 mw; Espectrómetro RAMANOR U 1000, rendijas: 60 μ, intervalo de integración (step): 0.6 cm⁻¹; 5 seg/step.

En todas las vibraciones son observables efectos isotópicos debidos a la presencia de ³⁵Cl y ³⁷Cl: desplazamientos de frecuencias y desdoblamiento de vibraciones degeneradas. La sustitución de ¹²C por ¹³C, en cambio, afecta sólo en principio a ν_3 y a ν_4 , con un desplazamiento mucho mayor para ν_3 que para ν_4 .

La banda espectral asignada a ν_3 muestra una estructura de doblete, claramente observable en los dos espectros de la figura 1.1 (con máximos de intensidad Raman a $\Delta\nu$ 762 y 790 cm⁻¹ y máximos de absorción en infrarrojo a valores ligeramente

diferentes, 768 y 797 cm^{-1}). Esta estructura fue atribuida ya desde 1932 [1] a una interacción o “*perturbación*” anarmónica especialmente intensa, del mismo tipo que la discutida en ese año por Fermi para el caso del CO_2 . En esta última molécula hay una coincidencia accidental entre las frecuencias de la vibración fundamental ν_1 y del sobretono $2\nu_2$; en el CCl_4 ocurre que la suma de las frecuencias de las vibraciones ν_1 y ν_4 es prácticamente igual a la de la vibración ν_3 ($457 + 315 = 772 \text{ cm}^{-1}$). Hay en los dos casos “una relación simple de números enteros entre algunas de las frecuencias de vibración de la molécula” [1]. El efecto de la anarmonicidad cuando se da esta *degeneración accidental* (siempre y cuando los dos niveles coincidentes sean de la misma simetría) es el de producir una mayor separación entre ellos (como efecto de una “repulsión”) y el de “mezclar” las funciones de estado (o funciones de onda) correspondientes.

La perturbación se extiende a todos los niveles superiores que incluyan cuantos de esas vibraciones; al darse en la pareja $\{\nu_3, \nu_1 + \nu_4\}$ se dará también en $\{(\nu_1 + \nu_3), (2\nu_1 + \nu_4)\}$ o en la triada $\{2\nu_3, (\nu_1 + \nu_3 + \nu_4), (2\nu_1 + 2\nu_4)\}$, etc. Estos dos estados excitados combinan también con el estado fundamental y las transiciones correspondientes son observables en el espectro infrarrojo. En la figura 1.1 y, mejor, en la figura 1.5 en la que se reproduce el espectro infrarrojo del CCl_4 gas, se puede ver que presentan también una estructura compleja; atribuible a la misma resonancia entre ν_3 y $(\nu_1 + \nu_4)$, como fue ya sugerido por el mismo Fermi en 1932 [2].

Más aun, hasta el punto que todo el espectro infrarrojo está dominado por ν_3 (y sus sobretonos y combinaciones de *suma* y *diferencia*), como se ha señalado en la figura 1.5 y se discutirá detalladamente en la presente contribución (especialmente para el vapor, en fase gaseosa) la presencia de la interacción entre ν_3 y $\nu_1 + \nu_4$ es observable en todo el infrarrojo, lejano, medio y próximo.

Antes de considerar con detalle esta interacción, a la que se ha dado el nombre de *resonancia de Fermi*, conviene recordar brevemente la nomenclatura y las ideas físicas básicas sobre los espectros vibracionales de moléculas poliatómicas.

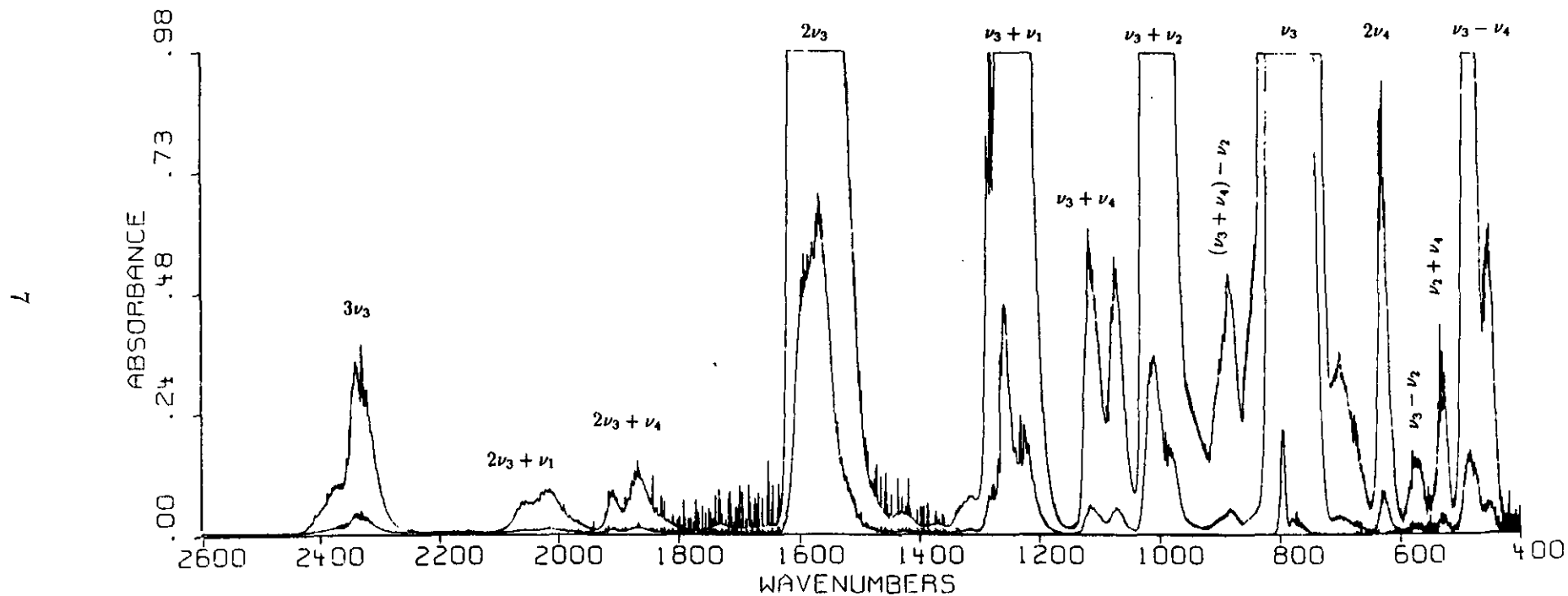


Figura 1.5: Espectro infrarrojo de CCl_4 de composición isotópica natural, registrado por nosotros en un espectrómetro FTIR Nicolet 60SX a resolución de 0.24 cm^{-1} en célula multipaso de longitud variable (*Foxboro*), ajustada a 12.7 m. Presión de CCl_4 a valor de saturación en el espectro de mayor absorción. Las líneas rovibracionales entre $1350\text{-}1800 \text{ cm}^{-1}$ son de agua.

1.2 Vibraciones armónicas y niveles de energía vibracional

En la aproximación mas simple, que es suficiente para comprender los aspectos generales de estos espectros, el movimiento de vibración en una molécula con N átomos se considera equivalente a la superposición de $3N-6$ movimientos armónicos ($3N-5$, si la molécula es lineal) relativos a sendas “*coordenadas normales*”. Estas coordenadas (que describen movimientos periódicos, cada uno con una frecuencia ν_i característica, como los representados en la figura 1.3 para el CCl_4) son tales que en función de ellos la energía cinética y la energía potencial de vibración se expresan como sumas de cuadrados en la forma $H = T + V = \sum_i \frac{1}{2}(\dot{Q}_i^2 + \lambda_i Q_i^2)$, con $\lambda_i = 4\pi^2 \nu_i^2$, $i = 1 \cdots 3N - 6$. En términos cuánticos, la energía de vibración del oscilador lineal armónico está cuantizada y caracterizada por el número cuántico vibracional v ($v = 0, 1, 2, \dots$), siendo $E_v = h\nu(v + \frac{1}{2})$. Consecuentemente, los posibles estados vibracionales de la molécula poliatómica, vienen especificados por la colección de números cuánticos ($v_1, v_2, \dots, v_i, \dots, v_{3N-6}$), a la que corresponden las energías

$$E_v = \langle v_1 \cdots v_i \cdots | \mathbf{H} | v_1 \cdots v_i \cdots \rangle = \sum_i E(Q_i) = \sum_i h\nu_i(v_i + \frac{1}{2})$$

Con moléculas que tienen vibraciones degeneradas (consecuencia de su simetría puntual) es corriente escribir el sumatorio de contribuciones de los varios modos normales de manera que se aplique a sólo las frecuencias ν_i diferentes, en la forma

$$E_v = \sum_i^{\nu_i \text{ dif.}} h\nu_i(v_i + \frac{d_i}{2})$$

en donde d_i expresa el grado de degeneración en la i -ésima coordinada normal, (1 para las no degeneradas y 2 ó 3 para las doble o triplemente degeneradas).

En una *vibración degenerada*, en la que existen dos o tres movimientos armónicos de igual frecuencia en direcciones perpendiculares entre sí se puede hacer, mediante una elección adecuada de las amplitudes y fases de cada componente armónica, que el movimiento de cada partícula sea circular o, en general, elíptico. Este movimiento, en general elíptico, da lugar a un *momento angular vibracional*. Refiriéndose a un sistema coordinado (x, y, z) ligado a los ejes principales de inercia de la molécula, en

equilibrio, el momento angular “interno”, \mathbf{p} (se considera “externo” el correspondiente a la rotación global de la molécula \mathbf{R}) puede caracterizarse clásicamente por los valores de las componentes p_x, p_y, p_z . Cuánticamente, el operador momento angular vibracional, \mathbf{p} , tiene valores propios que no son necesariamente múltiplos enteros de $h/2\pi$, ya que \mathbf{p} se refiere a sólo una parte del sistema. Es el *momento angular total*, \mathbf{P} , suma del de rotación \mathbf{R} y del de vibración \mathbf{p} , el que cumple la relación $|\mathbf{P}|^2 = J(J+1)h^2/4\pi^2$. En moléculas tromposimétricas con un eje de simetría (haluro de metilo, NH_3 , etc.) \mathbf{p} está necesariamente en la dirección del eje y tiene la magnitud $\zeta h/2\pi$ ($0 < \zeta < 1$). En moléculas del grupo T_d las vibraciones triplemente degeneradas tienen simetría esférica y $p^2 = l(l+1)\zeta^2 h^2/4\pi^2$. La cantidad ζ depende de las propiedades vibracionales de cada molécula (sus dimensiones relativas, sus masas y constantes de fuerza) y tiene valores diferentes para los varios modos normales de vibración. Es por ello que ν_3 y ν_4 , en el caso del CCl_4 y moléculas análogas, presentan espaciados diferentes entre las correspondientes “líneas rotacionales”.

Fue Teller [3], el primero que consideró la existencia de un momento angular vibracional, quien introdujo el uso de designar con ζ la constante de proporcionalidad entre $|P|$ y el cuanto de momento angular $h/2\pi$. La interacción entre \mathbf{P} y \mathbf{R} (o entre \mathbf{p} y \mathbf{P}), sobre la que volveremos más adelante se denomina interacción de Coriolis y las ζ son “*constantes de interacción de Coriolis*”.

Para las vibraciones triplemente degeneradas, en lugar del oscilador lineal armónico se puede tomar como modelo el oscilador tridimensional isotrópico (y armónico). Cuánticamente se caracterizan los posibles estados de este último por el número cuántico (vibracional) v ($v=0,1,2 \dots$), el número cuántico de momento angular (vibracional) l ($l=v, v-2, \dots 1$ ó 0) y los $2l+1$ valores de m_l ($m_l = l, l-1 \dots -l$). El número total de estados (degenerados) correspondientes a un v dado es $d = (v+1)(v+2)/2$ (suele decirse que v es el número cuántico vibracional total, en el sentido de que si se comparan el oscilador tridimensional y el oscilador lineal armónico es: $v = v_x + v_y + v_z$).

Para vibraciones doblemente degeneradas se tiene una situación análoga, con un

número cuántico vibracional (total) v y un número cuántico l para la componente del momento angular asociado en la dirección del eje de simetría $l = v, v - 2, \dots, 1$ ó 0 . La degeneración es ahora $d = v+1$.

Es frecuente en ambos casos utilizar el número cuántico vibracional total v para la especificación de los niveles o términos de energía, juntamente con el valor de l escrito como superíndice, en la forma v^l . Aunque en la hipótesis armónica la energía depende sólo de v , esto no es cierto cuando se consideran efectos anarmónicos, y la energía depende también de l .

En la figura 1.6 se presenta un diagrama de niveles de energía para el CCl_4 calculado a partir de las frecuencias experimentales de los modos normales. Para designar los niveles se han utilizado sólo los valores de v ; los efectos anarmónicos que distinguen entre valores distintos de l son inapreciables a la escala del dibujo. Junto a cada nivel se ha escrito la degeneración correspondiente, en la hipótesis armónica.

Se suelen distinguir tres tipos básicos de niveles: los *fundamentales* de la forma $(\dots v_i = 1 \dots)$, los *sobretonos* de la forma $(\dots v_i > 1 \dots)$ y las *combinaciones* de la forma $(v_1 v_2 v_3 v_4)$ con dos al menos $v_i \neq 0$.

De acuerdo con el Principio de Combinación de Ritz, el diagrama de niveles de energía de la figura 1.6, da cuenta de todas las posibles líneas espectrales vibracionales en los espectros infrarrojo y Raman. En este sentido suelen expresarse los niveles como términos espectrales, en unidades de cm^{-1} , escribiendo $G(v_1, v_2, \dots)$ (cm^{-1}), en lugar de $E(v_1, v_2 \dots)$. El *nivel fundamental*, el término de más baja energía posible es $G(00 \dots 0)$.

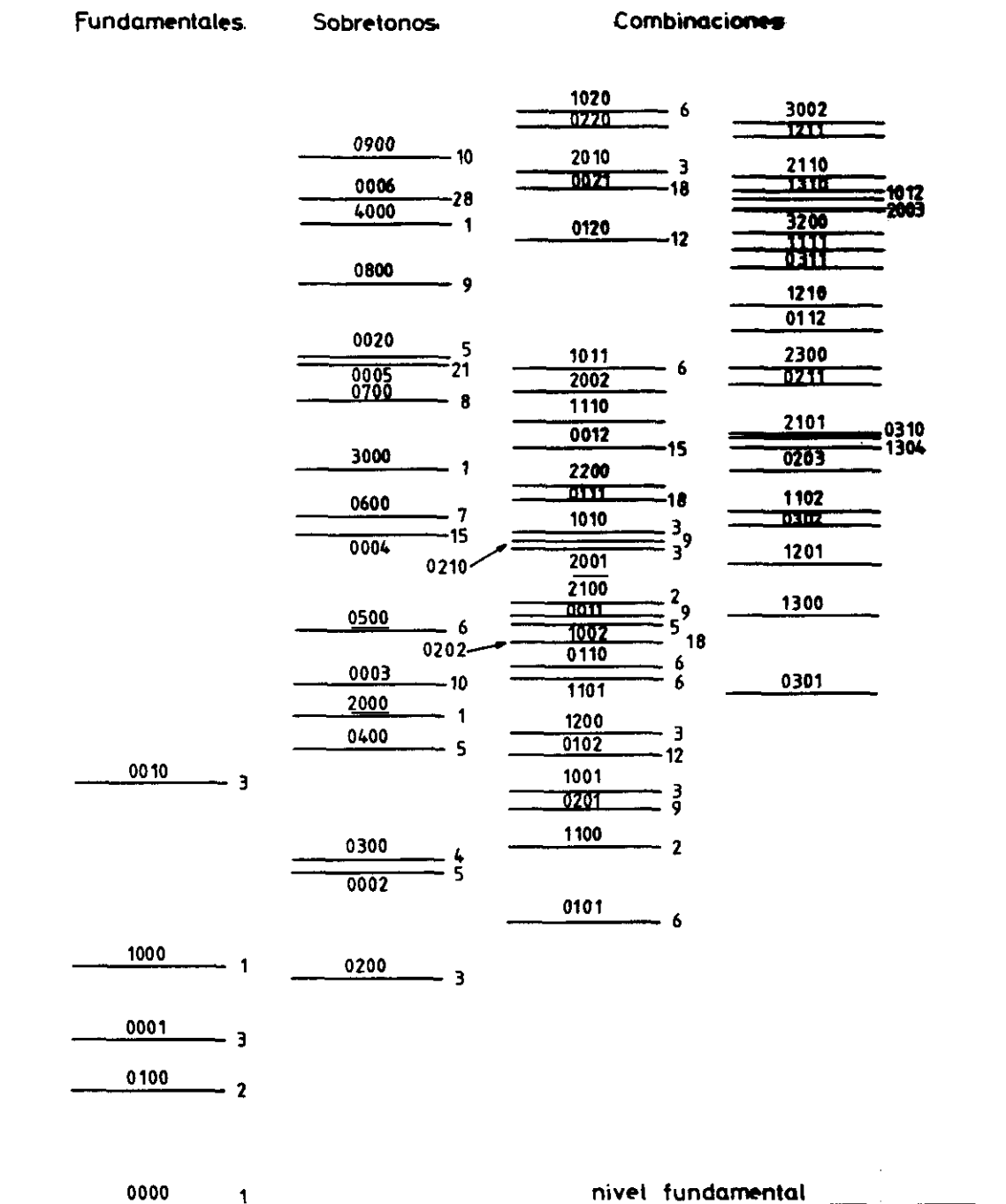


Figura 1.6: Diagrama de niveles de energía del CCl_4 . Sobre los niveles se indica el conjunto de números cuánticos vibracionales, el número en un extremo es su degeneración.

1.3 Transiciones espectrales; Intensidades y Reglas de selección en la hipótesis armónica

Para definir las intensidades y reglas de selección de cada transición en infrarrojo hay que considerar los elementos de matriz del momento dipolar eléctrico. Su expresión, relativa a uno de los ejes asociados a la molécula, es:

$$M_x = (M_x)_0 + \sum_k \left(\frac{\partial M_x}{\partial Q_k} \right)_0 \cdot Q_k + \dots$$

donde Q_k es la k -ésima coordenada normal asociada a la vibración. La componente del momento dipolar a lo largo de un eje fijo en el espacio es:

$$\mathbf{M}_X = M_x \cos x\widehat{X} + M_y \cos y\widehat{Y} + M_z \cos z\widehat{Z}$$

Los cosenos directores entre los dos sistemas de coordenadas son función de las coordenadas rotacionales únicamente, en general:

$$\mathbf{M}_F = \sum_g \Phi_{Fg} \mathbf{M}_g, \quad F = X, Y, Z; \quad g = x, y, z$$

y los elementos de la matriz de transición son:

$$\begin{aligned} \langle V'R' | \mathbf{M}_F | V''R'' \rangle &= \sum_g \int \Psi_{v'} \sum_k \left(\frac{\partial M_g}{\partial Q_k} \right)_0 \cdot Q_k \Psi_{v''} \int \Psi_{R'} \Phi_{Fg} \Psi_{R''} d\tau \\ &= \sum_g \langle V' | \mathbf{M}_g | V'' \rangle \langle R' | \Phi_{Fg} | R'' \rangle \end{aligned}$$

El primer factor, $\langle V' | \mathbf{M}_g | V'' \rangle$, es la integral del momento dipolar en la dirección del eje g asociada con el cambio de estado de V' a V'' . En general sólo estamos interesados en las intensidades relativas de las transiciones rovibracionales, por tanto no importa tanto el valor de ese factor como conocer en qué casos se anula; El que estas cantidades sean o no nulas puede deducirse en los términos más generales, a partir de consideraciones de simetría. En la aproximación armónica se encuentra que las únicas transiciones permitidas son aquellas para las que $\Delta v = v'_i - v_i = \pm 1$

El segundo factor, $\langle R' | \Phi_{Fg} | R'' \rangle$, puede interpretarse como el elemento de matriz en la dirección F correspondiente a un momento dipolar unidad en la dirección g , asociado al cambio de estado de rotación $R' \leftarrow R''$, donde $\Delta J = 0, \pm 1$. Su valor, sumado sobre todas las orientaciones posibles [4], se reduce a:

$$\langle R' | \Phi_{Fg} | R'' \rangle = \begin{cases} \sqrt{(2J+1)(2J+3)}, & J \rightarrow J+1 \\ 2J+1, & J \rightarrow J \\ \sqrt{(2J+1)(2J-1)}, & J \rightarrow J-1 \end{cases}$$

La intensidad de la línea espectral infrarroja correspondiente es proporcional al cuadrado del elemento de matriz del momento dipolar eléctrico. La expresión de la intensidad para una transición rovibracional depende además de algunos otros factores, en la siguiente forma:

$$I_{v''J''}^{v'J'} = \frac{8\pi^3}{3hc} \nu g_{v''J''} e^{-\frac{hc}{kT} E_{v''J''}} (1 - e^{-\frac{hc}{kT} \nu}) \langle v' | \mathbf{M} | v'' \rangle^2$$

donde $g_{v''J''} e^{-\frac{hc}{kT} E_{v''J''}}$ da cuenta de la población relativa de los niveles vibracionales ($g_{v''J''}$ es el factor de degeneración, rotacional, vibracional y de spin nuclear).

La intensidad de las transiciones por efecto Raman depende de la variación de la polarizabilidad de la molécula con el desplazamiento vibracional; Los elementos de la matriz de transición son [5]:

$$[\alpha_{FF'}]_{v''J''}^{v'J'} = \int \Psi_{v''R''} \alpha_{FF'} \Psi_{v'R'} d\tau = \sum_{gg'} \langle V'' | \alpha_{gg'} | V' \rangle \langle R'' | \Phi_{Fg} \Phi_{F'g'} | R' \rangle$$

La regla de selección rotacional que implica esta integral es $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$ con $J' + J'' \geq 2$. La intensidad con que se registra la transición es función de la frecuencia de la radiación incidente ν_0 [6]:

$$I_{\nu'' J''}^{\nu' J'} = I_0 N_{\nu''} \frac{16\pi^4}{3c^4} (\nu_0 \pm \nu_i)^4 (2J'' + 1) g_{\nu''} \sum_{gg'} ([\alpha_{gg'}]_{\nu''}^{\nu'})^2$$

la suma de frecuencias corresponde al scattering anti-Stokes y la diferencia al Stokes, ν_i es la frecuencia de la transición, $N_{\nu''}$ el número de moléculas en el estado ν'' .

1.4 Estructura rotacional de las bandas de vibración-rotación

En un trabajo de tipo general cuya finalidad es la asignación de un espectro molecular, no se suele estudiar a la vez con detalle la estructura de los varios niveles rotacionales. Sin embargo un conocimiento aproximado de las formas de banda (lo que se llaman sus contornos), puede facilitar su identificación vibracional, esto es particularmente importante en un espectro tan complicado por la presencia de bandas calientes como es el del CCl_4 .

El contorno de una banda vibracional ($\nu' \leftarrow \nu''$) es el resultado de la superposición de un gran número de de transiciones entre niveles rotacionales de dos estados vibracionales. En primera aproximación estos niveles son simplemente suma de las energías rotacional y vibracional, incorporándose la interacción vibración-rotación mediante la utilización en la expresión $B_J(J+1)$ de la energía rotacional, de un valor efectivo de B (la constante rotacional $B = \hbar / 2I$, donde I es el momento de inercia), un promedio sobre cada estado vibracional i considerado:

$$B_{[v]} = B_e - \sum \alpha_i \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right)$$

Se ha de añadir también un término que represente la distorsión centrífuga, $D_{[v]}J^2(J+1)^2$, especialmente importante para valores altos de J [7].

Como hemos visto en primer lugar en la sección 1.2, para las vibraciones degeneradas F_2 hay que considerar la existencia de un momento angular vibracional asociado al efecto Coriolis. El momento angular de vibración interacciona con el de rotación, y da lugar a un desdoblamiento de los niveles según los diferentes valores posibles para la suma de ambos momentos (de acuerdo con las reglas mecanocuánticas de adición de momentos angulares). La regla de Jahn [8] permite explicitar qué vibraciones fundamentales tienen en principio momentos angulares de vibración a partir de su especie de simetría. Los niveles triplemente degenerados (F_2), ν_3 y ν_4 , con momento angular vibracional $l = 1$, presentan este desdoblamiento [3], dos de los estados se desplazan a energías superior e inferior a la original según su momento angular vibracional p sea paralelo o antiparalelo al momento angular total P :

$$\begin{aligned} F^+(J) &= B_{[v]}J(J+1) + 2B_{[v]}\zeta(J+1) \\ F^0(J) &= B_{[v]}J(J+1) \\ F^-(J) &= B_{[v]}J(J+1) - 2B_{[v]}\zeta J \end{aligned}$$

(más el término de distorsión centrífuga $D [J (J + 1)]^2$). Las reglas de selección para la transición del nivel cero a cada uno de los F_2 en infrarrojo son:

$$\begin{aligned} \Delta J &= +1, \text{ nivel superior: } F^{(-)} \\ \Delta J &= 0, \text{ nivel superior: } F^{(0)} \\ \Delta J &= -1, \text{ nivel superior: } F^{(+)} \end{aligned}$$

en Raman todas las combinaciones son permitidas, no existen reglas de selección para $F^{(-)}$, $F^{(0)}$ y $F^{(+)}$, por tanto se obtiene un espectro bastante más complejo, de hasta quince ramas, $O^{(+0-)}$, $P^{(+0-)}$, $Q^{(+0-)}$, $R^{(+0-)}$, $S^{(+0-)}$, tres por cada nivel F .

El efecto más notable de la interacción de Coriolis de primer orden es que las sucesivas líneas de cada rama no mantienen ya una separación constante, sino que este espaciado es distinto para distintas bandas, dependiendo de su valor de ζ , que está comprendido en el intervalo $(+1, -1)$. Si la diferencia entre las constantes rotacionales B de los estados inicial y final es pequeña, este espaciado es de $2B(1 - \zeta)$ para las ramas infrarrojas P, R, y cero para la rama central Q;

El espaciado de las ramas de intensidad predominante en Raman, O^- , S^+ y Q^0 , es de $2B(2 + \zeta)$ en las dos primeras y nulo en la rama Q^0 . La figura 1.7 muestra los contornos infrarrojo y Raman de una banda F_2 calculados con valores de ζ_3 y ζ_4 resultantes del cálculo de coordenadas normales que se presenta en el Capítulo 4.

Los contornos de la figura 1.7 (así como en general las de bandas fundamentales A_1 y E), se realizan computando las diferencias de energías de los estados inicial y final en un ciclo de valores de J , (hasta $J_{max.} = 200$); Estos niveles son definidos por la fórmula:

$$E_k(J) = \nu_0^k + F(J_k) + D_k[J_k(J_k + 1)]^2 \quad (1.1)$$

k denota los niveles implicados, inicial o final; $F(J_k)$ es $B_k J_k(J_k + 1)$ para los fundamentales A_1 y E, para los F_2 se han dado las expresiones correspondientes en párrafos precedentes; ν_0^k es la frecuencia del centro de banda ($J = 0$), formalmente, para vibraciones doblemente degeneradas [7]:

$$\nu_0^k = \omega_k + x_{kk}(1 + d_k) + \frac{1}{2} \sum_{k \neq j} x_{kj} d_k + g_{kk}$$

para bandas fundamentales ν_0^k se da como un solo parámetro.

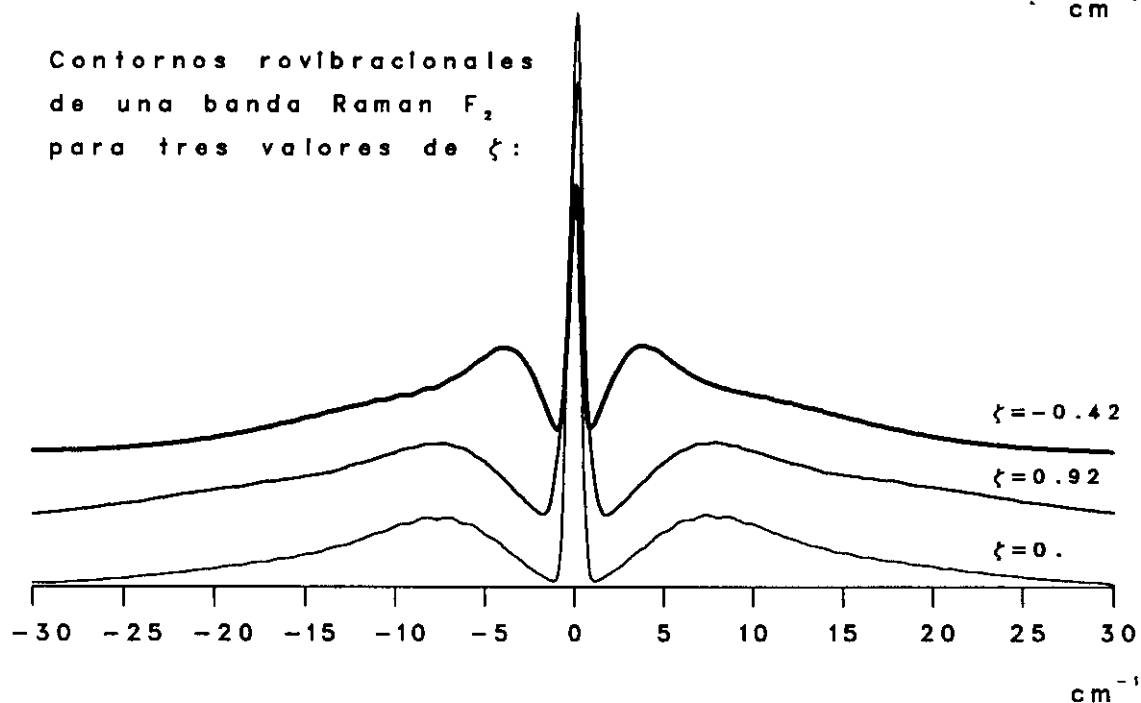
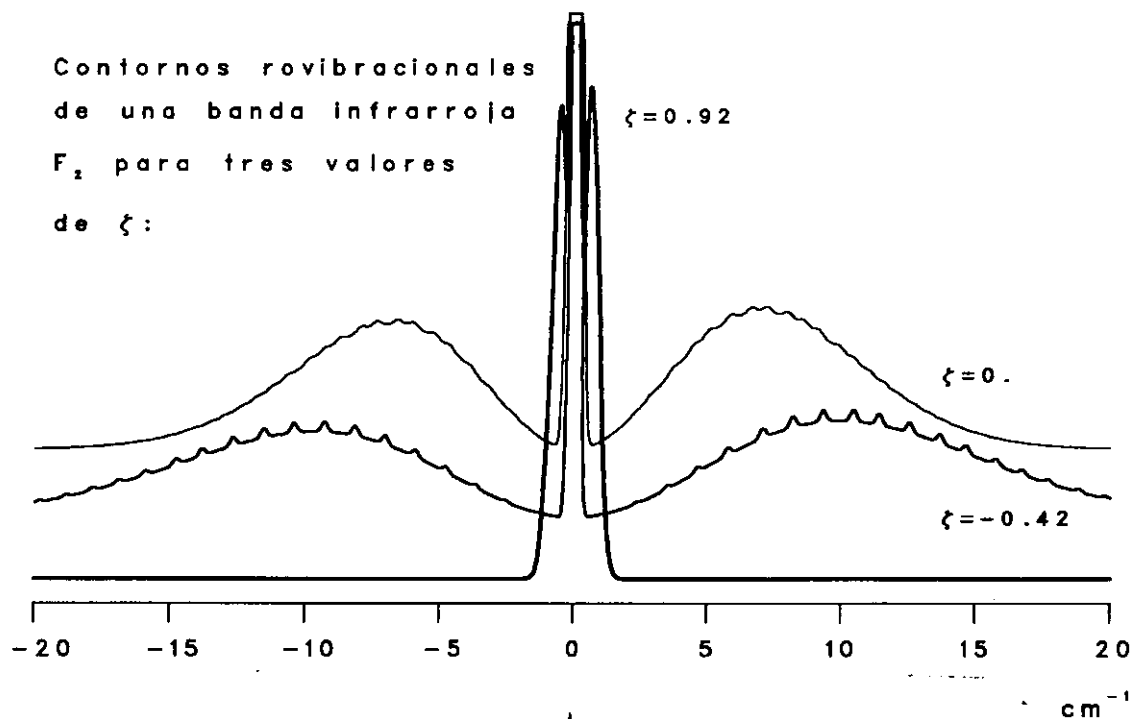


Figura 1.7: Se ilustra el cambio de contorno rovibracional en infrarrojo y Raman de una vibración fundamental F_2 con tres valores de ζ , para $\Delta B=0$ y $\Delta D=0$ ($B = 0.0571 \text{ cm}^{-1}$ y $D = 5.76 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$). Los valores de ζ son resultado del cálculo con el potencial armónico discutido en el Capítulo 4: $\zeta_3 = 0.92$, $\zeta_4 = -0.42$.

A cada una de las frecuencias de transición, $(E_f - E_i)$, se le asocia una intensidad, para bandas en infrarrojo dada por la fórmula:

$$I(J) = \nu(J) \cdot (1 - e^{-\frac{hc}{kT}E_i}) \cdot e^{-\frac{hc}{kT}\nu(J)} \cdot (2J + 1) \cdot (2J + N) \cdot g_i \cdot M^2$$

M es el momento de transición vibracional, g_i es la degeneración del estado inicial, N es función del tipo de banda, para A_1 y E es 1, para las bandas F_2 depende del nivel F^{+0-} implicado: en la rama Q vale 1, en la R es 3 y -1 en la P .

En Raman el tratamiento de la parte rotacional de la integral de transición para la expresión de la intensidad se hace mediante un promedio del grado de degeneración de cada nivel J sumando sobre los estados en K y M . Se especifican a continuación las expresiones utilizadas para cada fundamental.

- Banda ν_1 , totalmente simétrica A_1 (rama Q solamente) [7]:

$$I(J) = [\nu_L - \nu(J)]^4 \cdot e^{-\frac{hc}{kT}E_i} \cdot (2J + 1)^2 \cdot \alpha^2$$

(α es la integral de transición Raman (variación de la polarizabilidad), y ν_L la frecuencia de excitación del láser empleado.)

- Banda ν_2 , simetría E , (cinco ramas):

$$I(J) = [\nu_L - \nu(J)]^4 \cdot e^{-\frac{hc}{kT}E_i} \cdot (2J + 1) \cdot \alpha^2 \cdot F_{JJ'}$$

las expresiones $F_{JJ'}$ son sumatorios en K de los correspondientes factores para moléculas tromposimétricas ($\Delta K = 0$) [9]:

- Rama S:

$$\frac{3}{2} \frac{\sum_K [(J+1)^2 - K^2][(J+2)^2 - K^2]}{(J+1)(J+2)(2J+3)}$$

- Rama R:

$$3 \frac{\sum_K K^2[(J+1)^2 - K^2]}{J(J+1)(J+2)}$$

- Rama Q:

$$\frac{(2J+1)}{J(J+1)(2J-1)(2J+3)} \sum_K [J(J+1) - 3K^2]^2$$

- Rama P:

$$3 \frac{\sum_K K^2 [J^2 - K^2]}{(J-1)J(J+1)}$$

- Rama O:

$$\frac{3}{2} \frac{\sum_K [(J-1)^2 - K^2][J^2 - K^2]}{(J-1)J(2J-1)}$$

– Bandas ν_3 y ν_4 , simetría F_2 , (quince ramas):

$$I(J) = [\nu_L - \nu(J)]^4 \cdot e^{\frac{hc}{kT} E_i} \cdot (2J+1) \cdot \alpha^2 \cdot \kappa \cdot b_{JJ'}$$

los $b_{JJ'}$ se obtienen, como en el caso anterior, de la suma sobre transiciones en K de los factores apropiados de los "simetric-tops", resultando en factores bastante sencillos [9]:

- Rama S: $b_{JJ'} = 2J + 5$
- Rama R: $b_{JJ'} = 2J + 3$
- Rama Q: $b_{JJ'} = 2J + 1$
- Rama P: $b_{JJ'} = 2J - 1$
- Rama O: $b_{JJ'} = 2J - 3$

la intensidad relativa de las transiciones a los subniveles de Coriolis, según valores calculados por Teller [3] en el límite de J altos, es lo que representa κ :

$$S^+ : S^0 : S^- = O^- : O^0 : O^+ = 15 : 5 : 1$$

$$R^+ : R^0 : R^- = P^- : P^0 : P^+ = 10 : 8 : 3$$

$$Q^+ : Q^0 : Q^- = 6 : 9 : 6$$

En definitiva se calcula una tabla frecuencia–intensidad en función de J para un cambio de números cuánticos vibracionales, $(v' - v'')$, dado. Como método de aproximación a los espectros Raman experimentales, en los que se efectúa un muestreo a intervalos constantes de frecuencia, se suman las intensidades correspondientes a frecuencias dentro de intervalos definidos (cuyo tamaño es función del número final de "datos" que se desee obtener), y se asocia el resultado a la frecuencia central del intervalo. El mismo método se aplica en el cálculo de las formas de banda en el infrarrojo aunque, dado que son espectros registrados con la técnica FTIR, las frecuencias se recogen de modo continuo, no son muestreadas. Sin embargo resulta conveniente realizar el cálculo reduciéndolas a intervalos para obtener los contornos de banda con un número reducido de puntos. Por último, estos pares de números calculados, que al fin y al cabo forman un diagrama de barras, son convolucionados con una función gaussiana cuyos parámetros dependen de la resolución del espectro que se pretenda simular.

1.5 Vibraciones anarmónicas

Los espectros vibracionales experimentales muestran, además de las bandas fundamentales permitidas, consideradas en los párrafos precedentes, varias otras bandas, en general más débiles, que corresponden a diferentes tipos de transiciones, como las siguientes: *Bandas de sobretonos*, con frecuencias muy próximas a 2, 3, ... veces las de las fundamentales, correspondientes a transiciones entre el estado fundamental (0000) y estados excitados $(\cdot \cdot v_i \cdot \cdot)$ con $\Delta v_i \geq 2$. *Bandas de combinación*, en las que un fotón excita cambios en más de un modo vibracional; de ellos suelen distinguirse en particular: *bandas de suma*, que implican al estado fundamental y a estados del tipo $(\cdot \cdot v_i \cdot v_j \cdot \cdot)$, y *bandas de diferencia* entre dos estados de los tipos $(\cdot \cdot v_i \cdot \cdot)$ y $(\cdot \cdot v_j \cdot \cdot)$, dos estados excitados. A causa de la anarmonicidad, la frecuencia de las bandas de suma no es igual a la suma de las frecuencias de las bandas correspondientes, en cambio, la frecuencia de una banda de diferencia del tipo $\nu_a - \nu_b$ sí es igual a la diferencia de las correspondientes bandas ν_a y ν_b . La figura 1.8 muestra como ejemplo el caso de transiciones entre niveles excitados en los modos ν_3 y ν_2

para el CCl_4 . A las bandas del tipo $(\nu_3 + n\nu_2) - n\nu_2$ (con $n=1, 2 \dots$) que acompañan a la transición ν_3 se les denomina *bandas calientes*.

Su intensidad intrínseca (es decir, por cada transición individual) es la misma que la de la banda fundamental; en una muestra macroscópica el número de transiciones desde los niveles excitados depende de las poblaciones de los sucesivos niveles $n\nu_2$, que, en general, en condiciones de equilibrio térmico aumenta (respecto de la del estado fundamental) al aumentar la temperatura; de ahí el nombre de las correspondientes bandas; si la anarmonicidad es suficientemente grande pueden dar lugar a *progresiones* identificables como tales en los espectros experimentales. La figura 1.9 muestra como varía la población de varios niveles vibracionales del CCl_4 en función de la temperatura, en condiciones de equilibrio térmico. Las poblaciones relativas están determinadas por el correspondiente factor de Boltzman y son proporcionales a la degeneración de cada nivel.

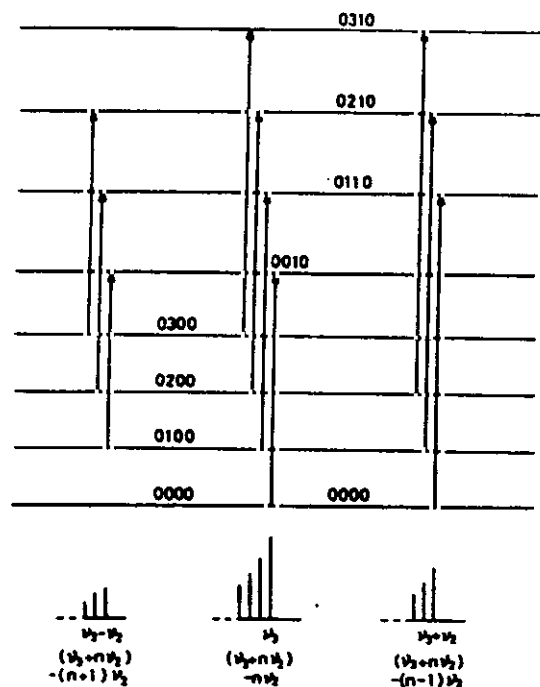


Figura 1.8: Niveles de energía y líneas de transición de los varios casos de bandas de combinación de ν_2 y ν_3 .

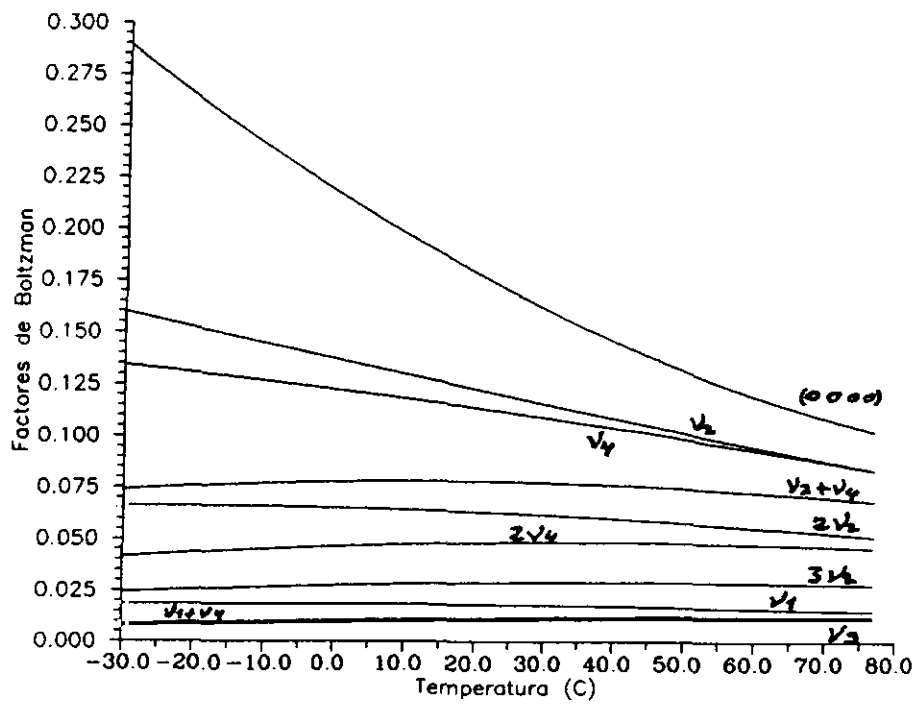


Figura 1.9: Poblaciones de varios niveles vibracionales del $C^{35}Cl_4$ en función de la temperatura.

En el caso del CCl_4 , con frecuencias fundamentales de pequeña magnitud y además degeneradas, la mayor parte de las moléculas, a temperatura ambiente, están en estados excitados (aproximadamente, sólo 1 de cada 6 moléculas está en el estado fundamental a $T \sim 300$ K). La Tabla 1.1 da la población relativa de los niveles más bajos a 250, 300 y 350 K.

Tabla 1.1: Factores de Boltzman de tres isotopómeros de CCl_4 a 250, 300 y 350 K.

T (K)	(0000)	(0100)	(0001)	(0101)	(0200)	(0002)	(0300)	(1000)	(0010)
	C^{35}Cl_4								
250	0.2712	0.1548	0.1320	0.0753	0.0663	0.0428	0.0252	0.0187	0.0082
300	0.1669	0.1174	0.1100	0.0774	0.0619	0.0483	0.0290	0.0179	0.0108
350	0.1023	0.0835	0.0837	0.0684	0.0512	0.0457	0.0279	0.0151	0.0115
	C^{37}Cl_4								
250	0.2538	0.1501	0.1299	0.0769	0.0666	0.0443	0.0263	0.0189	0.0079
300	0.1542	0.1117	0.1060	0.0768	0.0607	0.0486	0.0293	0.0177	0.0102
350	0.0935	0.0783	0.0793	0.0665	0.0492	0.0449	0.0275	0.0146	0.0107
	$^{13}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$								
250	0.2687	0.1534	0.1312	0.0749	0.0656	0.0427	0.0250	0.0185	0.0100
300	0.1643	0.1156	0.1086	0.0764	0.0610	0.0478	0.0286	0.0177	0.0128
350	0.1000	0.0817	0.0821	0.0670	0.0500	0.0449	0.0272	0.0148	0.0131

En el campo teórico, se puede conservar la idea fundamental de modos normales de vibración (estrictamente válido sólo en el caso de un potencial cuadrático), modificando las expresiones para las energías de los términos mediante correcciones apropiadas. Admitiendo por ejemplo términos cúbicos y cuárticos en un desarrollo del potencial respecto de las coordenadas normales, la teoría de perturbaciones conduce a una expresión de la forma

$$G(v) = E_v/hc = \sum_i w_i(v_i + \frac{1}{2}) + \sum_{i \leq j} x_{ij}(w_i + \frac{1}{2})(w_j + \frac{1}{2})$$

para el caso de moléculas que no posean vibraciones degeneradas. Si la molécula posee vibraciones degeneradas, por razones de simetría, los términos relativos a estas coordenadas degeneradas son de la forma

$$G(v) = E_v/hc = \sum_i w_i(v_i + \frac{d_i}{2}) + \sum_{i \leq j} x_{ij}(w_i + \frac{d_i}{2})(w_j + \frac{d_i}{2}) + \sum_{i \leq j} g_{ij} l_i l_j$$

El caso de moléculas tetraédricas del tipo XY_4 , algo más complejo, ha sido considerado explícitamente por Hecht [10] que da una fórmula para correcciones a las energías de orden cero del tipo:

$$\Delta E_v = \sum_{i < j} x_{ij}(v_i + \frac{d_i}{2})(v_j + \frac{d_j}{2}) + W(m_{2z}, l_3, l_4, l, \text{simetría})$$

El primer término es del mismo tipo que para moléculas menos simétricas; la contribución W , función de los números cuánticos del momento angular vibracional, determina el desdoblamiento de un nivel puramente vibracional en sus posibles subniveles tetraédricos. La tabla 1.2 reproduce los valores de la energías W calculadas por Hecht para todos los niveles en los que se han excitado uno, dos o tres cuantos vibracionales. En el texto de Papousek y Aliev [11] se detalla el cálculo de los términos implicados en estas correcciones y, en particular, en la escisión de los niveles de sobretonos de las vibraciones degeneradas ν_3 ó ν_4 .

Tabla 1.2: Términos W de energías vibracionales

ESTADO	$W(m_{2z}, l_3, l_4, l, \text{simetría})$
Ground state	0
$\nu_1 F_2 l_3 = 1$	$2G_{2z}$
$2\nu_2 \begin{cases} A_1 l_3 = 0 \\ E l_3 = 2 \\ F_2 l_3 = 2 \end{cases}$	0 $6G_{2z} + 12T_{2z}$ $6G_{2z} - 8T_{2z}$
$3\nu_2 \begin{cases} A_1 l_3 = 3 \\ F_1 l_3 = 3 \\ 2F_2 l_3 = 3, 1^a \end{cases}$	$12G_{2z} - 24T_{2z}$ $12G_{2z} - 4T_{2z}$ $7G_{2z} + 6T_{2z} \pm [(5G_{2z} + 6T_{2z})^2 + 384T_{2z}^2]^{1/2}$
$4\nu_2^b \begin{cases} 2A_1 l_3 = 4, 0 \\ 2E l_3 = 4, 2 \\ F_1 l_3 = 4 \\ 2F_2 l_3 = 4, 2 \end{cases}$	$10G_{2z} + 12T_{2z} \pm [(10G_{2z} + 12T_{2z})^2 + 1,536T_{2z}^2]^{1/2}$ $13G_{2z} + 18T_{2z} \pm [(7G_{2z} - (10\frac{2}{3})T_{2z})^2 + (38.409\frac{1}{49})T_{2z}^2]^{1/2}$ $20G_{2z} + 12T_{2z}$ $13G_{2z} - 22T_{2z} \pm [(7G_{2z} - (3\frac{1}{3})T_{2z})^2 + (9.609\frac{1}{49})T_{2z}^2]^{1/2}$
$\nu_3 + \nu_4 \begin{cases} A_1 l = 0 \\ F_1 l = 1 \\ E l = 2 \\ F_2 l = 2 \end{cases}$ $l_3 = 1$ $l_4 = 1$	$2(G_{2z} + G_{4z}) - 2G_{2z} + (2\frac{2}{3})S_{2z}$ $2(G_{2z} + G_{4z}) - G_{2z} - (1\frac{2}{3})S_{2z}$ $2(G_{2z} + G_{4z}) + G_{2z} + (3\frac{1}{3})S_{2z} + 6T_{2z}$ $2(G_{2z} + G_{4z}) + G_{2z} + (2\frac{1}{3})S_{2z} - 4T_{2z}$
$n\nu_2 m_{2z}$	$m_{2z}^2 G_{2z}$
$\nu_2 + \nu_3 \begin{cases} F_2 l_3 = 1 \\ F_1 l_3 = 1 \end{cases}$ $m_{2z} = 1$	$G_{2z} + 2G_{2z} + 8T_{2z}$ $G_{2z} + 2G_{2z} - 8T_{2z}$
$2\nu_2 + \nu_3 \begin{cases} F_1 m_{2z} = 2 \\ l_3 = 1 \end{cases}$ $2F_2 m_{2z} = 2, 0$	$4G_{2z} + 2G_{2z}$ $2G_{2z} + 2G_{2z} \pm [(2G_{2z})^2 + 256T_{2z}^2]^{1/2}$
$\nu_2 + 2\nu_3 \begin{cases} A_1 l_3 = 2 \\ A_2 l_3 = 2 \\ F_1 l_3 = 2 \\ F_2 l_3 = 2 \end{cases}$ $m_{2z} = 1$	$G_{2z} + 6G_{2z} + 12T_{2z} + 16T_{2z}$ $G_{2z} + 6G_{2z} + 12T_{2z} - 16T_{2z}$ $G_{2z} + 6G_{2z} - 8T_{2z} + 8T_{2z}$ $G_{2z} + 6G_{2z} - 8T_{2z} - 8T_{2z}$ $G_{2z} + 3G_{2z} + 6T_{2z} \pm [(3G_{2z} + 6T_{2z})^2 + 256T_{2z}^2]^{1/2}$
$\nu_2 + \nu_3 + \nu_4 \begin{cases} A_1 l = 2 \\ A_2 l = 2 \\ 2E l = 2, 0 \\ 2F_2 l = 2, 1 \\ m_{2z} = 1 \\ l_3 = 1 \\ l_4 = 1 \end{cases}$	$G_{2z} + 2(G_{2z} + G_{4z}) + G_{2z} + (3\frac{1}{3})S_{2z} + 6T_{2z} + 8(T_{2z} + T_{2z})$ $G_{2z} + 2(G_{2z} + G_{4z}) + G_{2z} + (3\frac{1}{3})S_{2z} + 6T_{2z} - 8(T_{2z} + T_{2z})$ $G_{2z} + 2(G_{2z} + G_{4z}) + (-\frac{1}{2})G_{2z} + 1\frac{1}{3}S_{2z} + 3T_{2z}$ $\pm [(\frac{3}{2}G_{2z} - 3S_{2z} + 3T_{2z})^2 + 64(T_{2z} + T_{2z})^2]^{1/2}$ $G_{2z} + 2(G_{2z} + G_{4z}) - \frac{1}{3}S_{2z} - 2T_{2z}$ $\pm [(G_{2z} + 2S_{2z} - 2T_{2z} - 4T_{2z} - 4T_{2z})^2 + 48(T_{2z} - T_{2z})^2]^{1/2}$ $G_{2z} + 2(G_{2z} + G_{4z}) - \frac{1}{3}S_{2z} - 2T_{2z}$ $\pm [(G_{2z} + 2S_{2z} - 2T_{2z} + 4T_{2z} + 4T_{2z})^2 + 48(T_{2z} - T_{2z})^2]^{1/2}$
$2\nu_3 + \nu_4 \begin{cases} A_1 l_3 = 2, l = 3 \\ E l_3 = 2, l = 2 \\ 2F_1 l_3 = 2; \\ l = 3, 2 \end{cases}$	$2G_{4z} + 6G_{2z} + 2G_{2z} - 8T_{2z} + (3\frac{1}{3})S_{2z} - 8T_{2z}$ $2G_{4z} + 6G_{2z} - G_{2z} - 8T_{2z} - (1\frac{1}{3})S_{2z} - 2T_{2z}$ $2G_{4z} + 6G_{2z} + (\frac{1}{2})G_{2z} + 2T_{2z} - (\frac{5}{3})S_{2z}$ $\pm \left[\left(\frac{3}{2}G_{4z} - \frac{10}{3}T_{2z} - \frac{4}{3}T_{2z} + 3S_{2z} \right)^2 \right. \\ \left. + \frac{800}{9} \left(T_{2z} - \frac{T_{2z}}{2} \right)^2 \right]^{1/2}$

DEGENERACIÓN ACCIDENTAL: RESONANCIAS

La resonancia de Fermi es, como hemos avanzado ya, un efecto anarmónico especialmente fuerte, que se da entre niveles de combinación, o sobretono, y niveles fundamentales con frecuencias muy próximas, y se plantea de modo ligeramente diferente al de la estimación de las constantes de anarmonicidad usuales.

Consideremos primero el caso de vibraciones no degeneradas, con sólo dos niveles cuasi coincidentes con funciones de ondas ψ_k^0 y ψ_l^0 y energías de orden cero (no perturbadas) E_k^0 y E_l^0 . Para ser concretos, puede por ejemplo ser el caso de un nivel fundamental ν_r y un nivel de combinación $\nu_s + \nu_t$ (o los de un número de cuantos de ν_r y el mismo de $\nu_s + \nu_t$); la perturbación provendría en este caso de un término cúbico en la función de energía potencial, de la forma $H' = k_{rst} Q_r \cdot Q_s \cdot Q_t$.

La teoría de perturbaciones usual permite calcular correcciones de segundo orden a la energía E_k^0 mediante la fórmula

$$\Delta E_k = \sum_{l \neq k} \frac{H'_{kl} H'_{lk}}{E_k^0 - E_l^0}, \quad \text{con } H'_{kl} = \int \psi_k^0 H' \psi_l^0 dt$$

si para algún estado, l , $E_k^0 - E_l^0$ es muy pequeño y $H'_{kl} \neq 0^1$, el correspondiente sumando se hará mucho mayor. Si $E_k^0 - E_l^0 \rightarrow 0$ el sumando tiende infinito y la fórmula de corrección se hace inaplicable. En tales casos es imperativo recurrir al planteamiento de perturbaciones de primer orden y resolver el determinante secular:

¹Para que H'_{kl} sea no nulo es necesario que los estados k y l tengan la misma simetría, como se demuestra con toda generalidad mediante argumentos de la teoría de grupos.

$$\begin{vmatrix} H'_{kk} + E_k^0 - E & H'_{kl} \\ H'_{kl} & H'_{ll} + E_l^0 - E \end{vmatrix} = 0$$

Llamando ΔE^0 a la separación entre los dos estados no perturbados ($H'_{kk} + E_k^0 - H'_{ll} - E_l^0$) y ΔE a la separación entre los estados perturbados, la solución del determinante secular se puede escribir en la forma:

$$\Delta E = \sqrt{4|H'_{kl}|^2 + \Delta E^0{}^2}$$

El efecto de la perturbación es una “repulsión” de los niveles implicados. Dos estados coincidentes ($\Delta E^0 = 0$) se separarían en la cantidad $2|H'_{kl}|$. Si ΔE^0 es, en cambio, grande frente a H'_{kl} la separación es $\Delta E^0 + 2|H'_{kl}|^2/\Delta E^0$ que es, prácticamente, la que se obtendría a partir de las correcciones de segundo orden aplicadas por separado a los dos niveles.

La perturbación cambia también las funciones propias de los estados implicados. Las funciones perturbadas son combinaciones ortogonales de las funciones no perturbadas:

$$\begin{aligned} \psi_k &= a\psi_k^0 + b\psi_l^0 \\ \psi_l &= b\psi_k^0 - a\psi_l^0 \end{aligned} \quad \text{con } a^2 + b^2 = 1 \quad \text{y} \quad \frac{a^2}{b^2} = \frac{\sqrt{4|H'_{kl}|^2 + \Delta E^0{}^2} + \Delta E^0}{\sqrt{4|H'_{kl}|^2 + \Delta E^0{}^2} - \Delta E^0}$$

de acuerdo con las fórmulas generales de la teoría de perturbaciones. Si $\Delta E^0 = 0$ se obtiene una mezcla, a partes iguales, de las funciones no perturbadas. Sólo si ΔE^0 es grande, $\psi_k \rightarrow \psi_k^0$ y $\psi_l \rightarrow \psi_l^0$.

En consecuencia, se afectan también por la perturbación las intensidades de las transiciones espectrales a los niveles perturbados. Considérese, por ejemplo, el caso de transiciones desde el nivel más bajo (0,0,0) a un nivel fundamental y a otro de sobretono o de combinación próximo. En la aproximación doble-armónica sólo sería permitida la transición fundamental y así, normalmente, en ausencia de resonancia las bandas fundamentales son mucho más intensas que las de sobretonos

o combinaciones². El efecto usual más llamativo de la resonancia, en cambio, es el de hacer que las dos transiciones presenten intensidades comparables. No obstante, es conveniente no olvidar que la resonancia se puede considerar como resultado de una interferencia de amplitudes, lo que no supone necesariamente un “reparto” de probabilidades, pudiendo también ocurrir que sea la banda más débil la que ceda intensidad a la más fuerte.

2.1 Hamiltoniano efectivo de resonancia: Caso de vibraciones no degeneradas

Para calcular el efecto de la resonancia es preciso pues evaluar los elementos de matriz del hamiltoniano de primer orden que acopla dos estados próximos. Continuamos suponiendo el caso más simple en el que $\nu_r \simeq \nu_s + \nu_t$ y todos los niveles son no degenerados; utilizaremos ahora el formalismo de Dirac (lo que simplifica la escritura), con la notación $|v_r, v_s, v_t\rangle$ para las funciones de estado.

El primer nivel excitado con un cuanto de ν_r es el $|1, 0, 0\rangle$ y el nivel de combinación $\nu_s + \nu_t$ es $|0, 1, 1\rangle$. El elemento de matriz H'_{kl} entre ellos (en unidades de cm^{-1} , correspondientes a $H(\text{energía})/hc$) es:

$$\begin{aligned} H'_{kl} &= k_{rst} \langle 1, 0, 0 | Q_r \cdot Q_s \cdot Q_t | 0, 1, 1 \rangle = \\ &= k_{rst} \langle 1 | Q_r | 0 \rangle \langle 0 | Q_s | 1 \rangle \langle 0 | Q_t | 1 \rangle = \\ &= k_{rst} \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{k_{rst}}{\sqrt{8}} \end{aligned}$$

Hemos expresado primero el elemento de matriz de $Q_r \cdot Q_s \cdot Q_t$ como producto de elementos de matriz de tres osciladores lineales independientes y hemos utilizado a continuación las fórmulas que dan los elementos de matriz del operador coordenada

²No hay que olvidar, sin embargo, que en moléculas poliatómicas algunas bandas de fundamentales pueden ser bastante menos intensas que algunas de sobretonos o combinaciones.

entre funciones de estado de un oscilador lineal armónico $\langle v|q|v+1 \rangle = [(v+1)/2]^{\frac{1}{2}}$ y $\langle v|q|v-1 \rangle = [v/2]^{\frac{1}{2}}$. Si la resonancia incluyese un nivel de sobretono, con un término de acoplamiento, o hamiltoniano, de la forma $k_{r,s}q_rq_s^2$, precisaríamos los elementos de matriz del operador q^2 ; las fórmulas correspondientes son:

$$\langle v+2|q^2|v \rangle = [(v+1)(v+2)]^{\frac{1}{2}}; \langle v|q^2|v \rangle = (v + \frac{1}{2})$$

y

$$\langle v|q^2|v-2 \rangle = [v(v-1)]^{\frac{1}{2}}$$

Suponiendo todo el cálculo referido a términos espectrales, en unidades de cm^{-1} , se pueden escribir las energías de orden cero como $G(\nu_r)^0 = \nu_r(1 + \frac{1}{2})$ y $G(\nu_s + \nu_t)^0 = (\nu_s + \nu_t)(1 + \frac{1}{2})$ si se refieren al mínimo del potencial, o simplemente ν_r^0 y $(\nu_s + \nu_t)^0$ si se refieren al estado fundamental $|0,0,0 \rangle$; alternatively se pueden también escribir como $\bar{G} \pm \delta_0/2$, en función de su valor medio \bar{G} , y su separación δ_0 . El determinante secular es entonces:

$$\begin{vmatrix} \bar{G} + \delta_0/2 - E & k_{rst}/\sqrt{8} \\ k_{rst}/\sqrt{8} & \bar{G} - \delta_0/2 - E \end{vmatrix} = 0$$

con dos soluciones para E dadas por $E - \bar{G} = \pm[\delta_0^2/4 + k_{rst}^2/8]^{\frac{1}{2}}$. La separación $\delta = E^+ - E^-$ entre los niveles perturbados es pues:

$$\delta^2 = \delta_0^2 + k_{rst}^2/2$$

El mismo tipo de resonancia se dará en principio entre cualquier otro nivel en que esté excitado un número de cuantos de ν_r (a la vez posiblemente que otros modos vibracionales) y niveles próximos separados en la cuantía $\delta_0 = \nu_r^0 - (\nu_s + \nu_t)^0$. Un nivel general $|v_r, v_s, v_t \rangle$, interacciona a través del parámetro k_{rst} , con los niveles $|v_r \pm 1, v_s \mp 1, v_t \mp 1 \rangle$, los cuales a su vez se conectan a través del mismo parámetro

ν_r	ν_s	ν_t
m		n-m
m-1	1	n-m+1
.....
ν_r	ν_s	ν_t
$\nu_r - 1$	$\nu_s + 1$	$\nu_t + 1$
.....
1	m-1	n-1
	m	n

con sucesivos niveles, de acuerdo por ejemplo con el esquema, formando lo que se llama una “*poliada*” (extensión a varios/muchos niveles de la palabra “diada” utilizada en el caso de dos niveles acoplados).

El grado de la correspondiente ecuación secular será igual al número de estados acoplados; el parámetro de acoplamiento (o hamiltoniano de interacción) entre cada dos estados sucesivos se calcula con la formula general:

- Resonancias k_{rst} , con niveles de combinación:

$$k_{rst} < \nu_r, \nu_s, \nu_t | q_r q_s q_t | \nu_r - 1, \nu_s + 1, \nu_t + 1 > = k_{rst} [v_r(v_s + 1)(v_t + 1)/8]^{\frac{1}{2}}$$

- Resonancias k_{rss} con niveles de sobretonos:

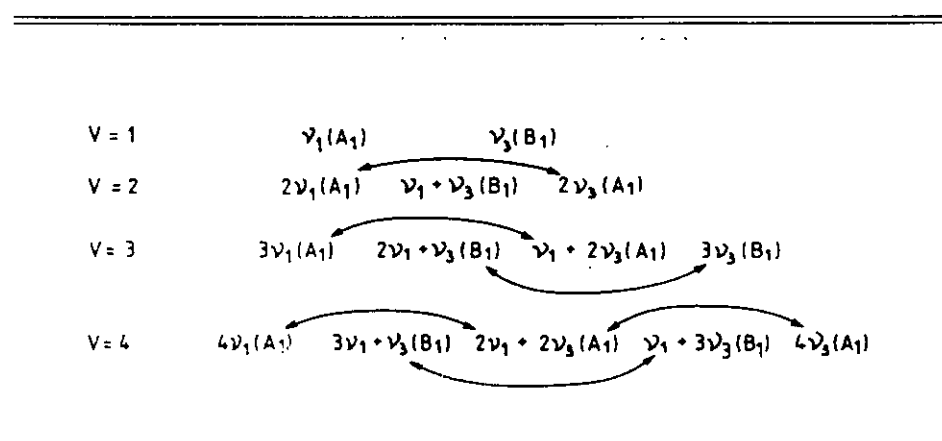
$$k_{rss} < \nu_r, \nu_s | q_r q_s^2 | \nu_r - 1, \nu_s + 2 > = k_{rss} [v_r(v_s + 1)(v_s + 2)/8]^{\frac{1}{2}}$$

El *parámetro* de la resonancia depende, como vemos, de k_{rst} y del número de cuantos vibracionales implicados; la *magnitud del efecto* depende de la separación de los niveles que interaccionan, comparada con el parámetro que los conecta.

En estos dos tipos de resonancia, que incluyen términos de potencial cúbicos, suele ocurrir que las anarmonicidades asociadas a las vibraciones ν_r y ν_s y/o ν_t son de cuantías diferentes lo que da lugar a que la proximidad (cuasi-coincidencia) de energías sea muy estrecha para un cierto nivel de excitación y menos importante para grados de excitación diferentes.

Términos cuárticos, de la forma k_{rstu} , pueden dar cuenta de resonancias (de Fermi) entre un fundamental y un sobretono o combinación ternarios, pero su incidencia es relativamente escasa a causa del pequeño valor que generalmente tienen

las constantes k asociadas. Los efectos de términos cuárticos pueden ser más importantes en el caso de cuasi-degeneración entre sobretonos próximos con las mismas propiedades de simetría. Este tipo especial de *resonancia* suele denominarse *de Darling-Dennison* por haber sido analizada primeramente por ellos para los sobretonos de las vibraciones de tensión OH del agua [12]. Con mayor generalidad en moléculas del tipo XY_2 no lineales cabe esperar las interacciones de Darling-Dennison señaladas esquemáticamente a continuación [13], que, como se ve, se dan para todos los niveles excepto los de las vibraciones fundamentales.



Un caso interesante en que intervienen simultáneamente resonancias de Fermi y de Darling-Dennison es el de interacciones entre niveles excitados de las vibraciones de tensión CH y sobretonos de la de deformación $\delta(\text{CH})$ en el plano y fuera del plano en moléculas del tipo HCXY_2 y HCXYZ . En las referencias [14] y [15] se dan detalles del cálculo de los parámetros de los hamiltonianos efectivos con los que se pueden ajustar los números de onda e intensidades relativas que resultan de la consideración de, por un lado, las posiciones de 33 bandas del CFH Cl_2 , (entre 1200 y 12.000 cm^{-1}) y, por otro lado, 40 posiciones de bandas y 12 intensidades relativas experimentales del $\text{CFH}(\text{CF}_3)_2$. Parece que este modelo generalizado de la resonancia múltiple da cuenta razonablemente del hamiltoniano anarmónico, local, de vibración y de la dinámica vibracional del cromóforo CH aislado, en un entorno de simetría C_s .

2.2 Resonancia con vibraciones doblemente degeneradas

Hay, en este caso, dos coordenadas normales diferentes, que son simétricamente equivalentes y tienen la misma frecuencia. Se pueden tratar análogamente al caso de vibraciones no degeneradas si se tiene presente que a cada coordenada normal doblemente degenerada q_i corresponden *dos componentes* (cartesianos) q_{ia} y q_{ib} . La energía vibracional asociada es $E_i = h\nu_i(v_i + 1)$, entendiendo que $v_i = v_{ia} + v_{ib}$; Cada par de valores diferentes de v_{ia} y v_{ib} , definen estados diferentes aunque tengan la misma suma v_i . La degeneración que corresponde a un v_i dado es $v_i + 1$.

Alternativamente, pueden también utilizarse coordenadas polares ρ_i, φ_i , relacionadas con las cartesianas por $q_{ia} = \rho_i \cos \varphi_i$ y $q_{ib} = \rho_i \sin \varphi_i$. En términos de estas coordenadas polares las funciones de ondas son de la forma $F(\rho)e^{il\varphi}$. Las funciones $F(\rho)$ implican a los polinomios asociados de Laguerre, que dependen de los parámetros v y l y son de grado v en ρ , siendo v el número cuántico antes citado v_i , que determina la energía, y l el número cuántico de momento angular (vibracional) asociado a la vibración doblemente degenerada. Los posibles valores de l , $l = v, v - 2, \dots - v + 2, -v$, se corresponden con la degeneración $v + 1$ del nivel E_v .

Para más detalles, pueden consultarse los textos de Herzberg [7] o de Barchewitz [16]. Todo lo que necesitamos ahora son los valores de los elementos de matriz de los operadores $q_{i\sigma}$ y $q_{i\sigma}^2$ respecto de las funciones de ondas apropiadas para estados degenerados, reunidas en la Tabla 2.1. Con estos datos podemos plantear, por ejemplo, el caso muy frecuente de una vibración fundamental no degenerada ν_r , casi coincidente (en energía vibracional) con el sobretono de una vibración doblemente degenerada ν_b . En tal situación, un nivel general $|v_r, v_b^l\rangle$ con una energía de orden cero $\nu_r(v_r + \frac{1}{2}) + \nu_b(v_b + 1)$, está próximo a otro nivel $|v_r - 1, (v_b + 2)^l\rangle$, acoplándose ambos por el elemento de matriz

$$k_{rbb} \langle v_r, v_b^l | q_r (q_{b1}^2 + q_{b2}^2) | v_r - 1, (v_b + 2)^l \rangle = \frac{-k_{rbb}}{2\sqrt{2}} v_r^{\frac{1}{2}} [(v_b + 2)^2 - l^2]^{\frac{1}{2}}$$

Obsérvese que el valor de l ha de ser el mismo para los dos estados que inte-

Tabla 2.1: Elementos de matriz de los operadores $q_{i\sigma}$ y $q_{i\sigma}^2$ en el oscilador armónico bidimensional.

Elementos de matriz	Operadores		Valor de los operadores
$vl v+1, l+1$	q_{i1}	$-iq_{i2}$	$-\frac{1}{2}[(v+l+2)/2]^{\frac{1}{2}}$
$vl v+1, l-1$	q_{i1}	iq_{i2}	$\frac{1}{2}[(v-l+2)/2]^{\frac{1}{2}}$
$vl v-1, l+1$	q_{i1}	$-iq_{i2}$	$\frac{1}{2}[(v-l)/2]^{\frac{1}{2}}$
$vl v-1, l-1$	q_{i1}	iq_{i2}	$-\frac{1}{2}[(v+l)/2]^{\frac{1}{2}}$
$vl vl$	q_{i1}^2	q_{i2}^2	$(v+1)/2$
$vl v, l+2$	q_{i1}^2	$-q_{i2}^2$	$-\frac{1}{4}[(v+l+2)(v-l)]^{\frac{1}{2}}$
$vl v, l-2$	q_{i1}^2	$-q_{i2}^2$	$-\frac{1}{4}[(v-l+2)(v+l)]^{\frac{1}{2}}$
$vl v+2, l+2$	q_{i1}^2	$-q_{i2}^2$	$\frac{1}{8}[(v+l+2)(v+l+4)]^{\frac{1}{2}}$
$vl v+2, l$	q_{i1}^2	q_{i2}^2	$-\frac{1}{4}[(v-l+2)(v+l+2)]^{\frac{1}{2}}$
$vl v+2, l-2$	q_{i1}^2	$-q_{i2}^2$	$\frac{1}{8}[(v-l+2)(v-l+4)]^{\frac{1}{2}}$
$vl v-2, l+2$	q_{i1}^2	$-q_{i2}^2$	$\frac{1}{8}[(v-l)(v-l+2)]^{\frac{1}{2}}$
$vl v-2, l$	q_{i1}^2	q_{i2}^2	$-\frac{1}{4}[(v-l)(v+l)]^{\frac{1}{2}}$
$vl v-2, l-2$	q_{i1}^2	q_{i2}^2	$\frac{1}{8}[(v+l)(v+l-2)]^{\frac{1}{2}}$

raccionan. Este precisamente es el caso de la molécula de CO_2 , considerado por primera vez por Fermi [2], en 1931. Esta es una molécula triatómica lineal con tres vibraciones fundamentales, de diferentes especies de simetría (del grupo puntual $D_{\infty h}$): $\nu_1(\Sigma_g^+)$, $\nu_2(\Pi_u)$ y $\nu_3(\Sigma_u^+)$, en la que $2\nu_2 \approx \nu_1$. De acuerdo con la teoría de grupos, el nivel $2\nu_2$ comprende a tres estados con las siguientes simetrías³: $|0, 2^0, 0 >$ Σ_g^+ ; $|0, 2^{+2}, 0 >$ y $|0, 2^{-2}, 0 >$, Δ_g .

La resonancia es solo posible entre $\nu_1(|1, 0^0, 0 >)$ y $2\nu_2_{\Sigma_g^+}(|0, 2^0, 0 >)$; el elemento de matriz del hamiltoniano de perturbación vale $\frac{-k_{\nu_1\nu_2}}{\sqrt{2}}$. El "doblete" correspondiente es muy intenso en el espectro Raman del CO_2 en el que se ve como dos "líneas" con prácticamente la misma intensidad a 1388 y 1285 cm^{-1} , sin ninguna actividad correspondiente en el espectro infrarrojo. En éste, en cambio sí es activo el fundamental ν_2 en forma de una banda "perpendicular" con centro a 667 cm^{-1} . Su sobretono $2\nu_2$

³Notación: $|\nu_1, \nu_2^l, \nu_3 >$, simetría

se esperaría que fuese observado en Raman hacia $2 \times 667 = 1334 \text{ cm}^{-1}$, justamente en medio de las dos componentes del doblete de Fermi.

Hay en el CO_2 otros niveles superiores también perturbados por este tipo de resonancia. Entre ellos, por ejemplo:

- a) $|1, 1^1, 0\rangle$ y $|0, 3^1, 0\rangle$ del tipo Π_u
- b) $|1, 2^2, 0\rangle$ y $|0, 4^2, 0\rangle$ del tipo Δ_g
- c) $|2, 0^0, 0\rangle$, $|1, 2^0, 0\rangle$ y $|0, 4^0, 0\rangle$ del tipo Σ_g^+ .

cuyas energías vienen determinadas por ecuaciones determinantaes de la forma:

$$a) \begin{vmatrix} G(1, 1^1, 0) - E & -k_{122} \\ -k_{122} & G(0, 3^1, 0) - E \end{vmatrix} = 0; \quad b) \begin{vmatrix} G(1, 2^2, 0) - E & -\sqrt{3}k_{122}/2 \\ -\sqrt{3}k_{122}/2 & G(0, 4^2, 0) - E \end{vmatrix} = 0;$$

$$c) \begin{vmatrix} G(2, 0^0, 0) - E & -\sqrt{2}k_{122} & 0 \\ -\sqrt{2}k_{122} & G(1, 2^0, 0) - E & -k_{122} \\ 0 & -k_{122} & G(0, 4^0, 0) - E \end{vmatrix} = 0$$

Las transiciones desde el estado fundamental, $(0,0,0) \Sigma_g^+$, a los dos estados, $\nu_1 + \nu_2$ y $3\nu_3$, del caso (a), de tipo Π_u , son activas en infrarrojo, correspondiendo a bandas perpendiculares del mismo tipo que ν_2 , que aparecen con intensidad débil a 2076.5 y 1932.5 cm^{-1} . En los casos (b) y (c) son inactivas en infrarrojo las transiciones desde (o al) estado fundamental, y no han sido tampoco observados en Raman. En cambio, sí son visibles en infrarrojo las transiciones desde el estado fundamental a los niveles $(2\nu_1 + \nu_3)$, $(\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3)$ y $(4\nu_2 + \nu_3)$ de simetría Σ_u^+ , que originan tres bandas relativamente intensas a $5109.$, 4983.5 y 4860.5 cm^{-1} . Estos números son soluciones de una ecuación determinantal análoga a la c) (añadiendo a los $G(\nu_1\nu_2\nu_3)$ la especificación $\nu_3 = 1$).

Otro ejemplo de aparición frecuente es el de compuestos del tipo CH_3X en los que aparecen resonancias entre la vibración de tensión simétrica $\text{CH}_3(\text{A}_1)$ y los dos sobretonos de la vibraciones de deformación angular $\delta(\text{CH}_3)$, (A_1 y E).

El elemento de matriz de $k_{rbb}q_rq_b^2$ considerado en lo que antecede corresponde a una vibración ν_r , no degenerada. Si también ν_r es degenerada, tendremos las fórmulas:

- Resonancia *fundamental-sobretono*, ambos degenerados:

$$\begin{aligned} k_{sbb} &< v_s^{l_s}, v_b^{l_b} | q_s \pm q_b^2 | (v_s - 1)^{l_s \pm 1}, (v_b + 2)^{l_b \pm 2} > = \\ &= k_{sbb} [(v_s \mp l_s)(v_b \pm l_b + 2)(v_b \pm l_b + 4)/32]^{\frac{1}{2}} \end{aligned}$$

- Resonancias con *combinaciones*:

$$\begin{aligned} k_{rbc} &< v_r, v_b^{l_b}, v_c^{l_c} | q_r q_b q_c | v_r - 1, (v_b + 1)^{l_b \pm 1}, (v_c + 1)^{l_c = 1} > = \\ &= k_{rbc} [v_r (v_b \pm l_b + 2)(v_c \mp l_c + 2/8)]^{\frac{1}{2}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} k_{sbc} &< v_s^{l_s}, v_b^{l_b}, v_c | q_s q_b q_c | (v_s - 1)^{l_s \mp 1}, (v_b + 1)^{l_b \pm 1}, v_c + 1 > = \\ &= k_{sbc} [(v_s \pm l_s)(v_b \pm l_b + 2)(c + 1)/8]^{\frac{1}{2}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} k_{sbc} &< v_s^{l_s}, v_b^{l_b}, v_c^{l_c} | q_s q_b q_c | (v_s - 1)^{l_s \pm 1}, (v_b + 1)^{l_b \pm 1}, (v_c + 1)^{l_c \pm 1} > = \\ &= k_{sbc} [(v_s \mp l_s)(v_b \pm l_b + 2)(v_c \pm l_c + 2)/32]^{\frac{1}{2}} \end{aligned}$$

2.3 Resonancias con vibraciones triplemente degeneradas en moléculas tetraédricas XY_4

La degeneración múltiple de niveles excitados de vibraciones triplemente degeneradas complica un tanto la presentación general del problema. Nos limitaremos por ello al caso de nuestro interés particular, la resonancia $(\nu_3, \nu_1 + \nu_4)$ en moléculas XY_4 , que a la vez es también un ejemplo suficientemente general. Lo introduciremos con una presentación del trabajo de Horiuti [1] en 1932.

Antes de entrar en ejemplos concretos, conviene recordar que hay dos maneras principales alternativas de elegir la base de funciones vibracionales de orden cero necesarias para el cálculo perturbativo de “correcciones” de orden superior. Una de ellas es tomarla como un producto de funciones de osciladores armónicos monodimensionales, incluyendo las diferentes componentes cartesianas de vibraciones degeneradas :

$$|v \rangle = |v_1 \rangle |v_{2a} \rangle |v_{2b} \rangle |v_{3x} \rangle \dots |v_{4z} \rangle$$

La otra alternativa es tomar las funciones propias del oscilador armónico isotrópico tridimensional $\psi_{v,l,m}(\rho, \Theta, \varphi)$, producto a su vez de una función radial $R_{v,l}(\rho)$ y otra angular $Y_{l,m}(\Theta, \varphi)$ correspondiendo esta última a los armónicos esféricos, funciones propias del momento angular vibracional :

$$|v, l \rangle = |v_1 \rangle |v_2, l_2 \rangle |v_3, l_3, m_3 \rangle |v_4, l_4, m_4 \rangle$$

Jahn [17] ha dado expresiones explícitas para los armónicos esféricos en términos de multipolos, que permiten relacionar estas dos representaciones.

Conviene además advertir que con cada número cuántico vibracional total v se asocia un número de *subniveles vibracionales* (que crece considerablemente cuando crece v) que es clasificable también por las especies de simetría del grupo T_d . La

utilización de las técnicas de la teoría de grupos reduce en gran manera el grado de complejidad del problema y provee la clasificación más conveniente de los estados que corresponden a un nivel de energía dado φ . En este sentido, es frecuente utilizar el símbolo $|vC^{(n)}\rangle$ para designar un subnivel tetraédrico, de la especie de simetría C ($C = A_1, A_2, E, F_1, F_2$); el superíndice (n) es un número ordinal con el que se distinguen posibles diferentes subniveles de la misma especie de simetría. Expresiones explícitas de las funciones de base $|C^{(n)}\rangle$ en términos de armónicos esféricos se dan en las referencias [17], [10] y [18].

2.3.1 Desarrollo de Horiuti; coordenadas cartesianas

Horiuti trasladó al caso del CCl_4 el tratamiento original de Fermi para el CO_2 , utilizando la base del oscilador armónico monodimensional y teniendo en cuenta la naturaleza "vectorial" de las dos vibraciones ν_3 y ν_4 triplemente degeneradas. En el hamiltoniano de perturbación cúbico, estas dos coordenadas deben aparecer, como una combinación puramente escalar, de modo que el término de potencial correspondiente sea totalmente simétrico (invariante respecto de todas las operaciones de simetría de la molécula); debe pues escribirse en la forma de un producto escalar de dos vectores :

$$H'_{134} = k_{134} q_1(\mathbf{q}_3 \cdot \mathbf{q}_4) = k_{134} q_1(q_{3x}q_{4x} + q_{3y}q_{4y} + q_{3z}q_{4z})$$

Para introducir el tema paso a paso, consideremos primero los dos niveles de interés de más baja energía: ν_3 y $\nu_1 + \nu_4$. Cada uno de ellos comprende a tres estados orientables también según x,y,z. Con nuestra notación actual $|v_1, v_{3x}, v_{4x}\rangle$, escribiremos las componentes x correspondientes (y análogamente las y las z) de la forma $|0, 1, 0\rangle$ para ν_{3x} y $|1, 0, 1\rangle$ para $(\nu_1 + \nu_4)_x \simeq \nu_1 + \nu_{4x}$. El elemento de matriz del término de potencial cúbico correspondiente a k_{134} es entonces :

$$k_{134} \langle 0, 1, 0 | q_1 q_{3x} q_{4x} | 1, 0, 1 \rangle = k_{134} \langle 0 | q_1 | 1 \rangle \langle 1 | q_{3x} | 0 \rangle \langle 0 | q_{4x} | 1 \rangle = \frac{k_{134}}{\sqrt{8}}$$

Los componentes z e y conducen al mismo valor $\frac{k_{134}}{\sqrt{8}}$ para los correspondientes elementos de matriz. El determinante secular de 6 filas y 6 columnas, se parte en tres bloques idénticos, de 2×2 . Las funciones propias resultantes son combinaciones de la forma $a\nu_{3\sigma}^0 \pm b(\nu_1 + \nu_4)_\sigma^0$, $\sigma = x, y$ ó z , que son *coordenadas de simetría* de la especie F_2 del grupo T_d , describiendo subniveles degenerados con tres componentes, orientados también según x, y, z . (Cualesquiera combinaciones ortogonales entre estos componentes serían igualmente aceptables también).

En el trabajo de Horiuti se suponen iguales las energías de orden cero de ν_3 y $\nu_1 + \nu_4$; cada una de las tres ecuaciones seculares tiene pues la forma :

$$\begin{vmatrix} G_0 - E & k_{134}/\sqrt{8} \\ k_{134}/\sqrt{8} & G_0 - E \end{vmatrix} = 0, \text{ que da } \varepsilon' = (E^+ - E^-)/2 = \frac{k_{134}}{\sqrt{8}}$$

Horiuti utilizó este parámetro ε' para designar la "*energía de perturbación*", separación de cada uno de los subniveles perturbados de la posición en que todos coincidían, en la aproximación de orden cero. Sí, en cambio, hay una distancia δ_0 entre los niveles ν_3^0 y $(\nu_1 + \nu_4)^0$ de la aproximación de orden cero, el determinante es :

$$\begin{vmatrix} \bar{G} + \frac{\delta_0}{2} - E & k_{134}/\sqrt{8} \\ k_{134}/\sqrt{8} & \bar{G} - \frac{\delta_0}{2} - E \end{vmatrix}, \text{ que conduce a } \delta = E^+ - E^- = \sqrt{\delta_0^2 + 4\varepsilon'^2}$$

(o bien $\varepsilon' = \sqrt{\delta^2 - \delta_0^2}/2$, si se quiere interpretar ε' en la manera de Horiuti)

Prácticamente la misma situación se tiene con la pareja $(\nu_1 + \nu_3)$ y $(2\nu_1 + \nu_4)$ (o, con más generalidad, $(n_1\nu_1 + \nu_3)$ y $[(n_1 + 1)\nu_1 + \nu_4]$), dado que siendo q_1 factorizable y totalmente simétrica (escalar) no afecta a las propiedades de simetría de la función de ondas. Obsérvese, no obstante, que el valor del elemento de matriz de H'_{134} depende de n_1 :

$$k_{134} < 1, 1, 0 | q_1, q_{3x}, q_{4x} | 2, 0, 1 > = \sqrt{2} \frac{k_{134}}{\sqrt{8}} = \sqrt{2} \varepsilon'$$

ó $\sqrt{n_1 + 1} \varepsilon'$ en el caso más general citado.

La siguiente pareja de niveles de interés es la de $(\nu_3 + \nu_4)$ y $(\nu_1 + 2\nu_4)$. La degeneración del primero es 9 y la del segundo es 6; de modo que no todos los subniveles de $(\nu_3 + \nu_4)$ pueden interaccionar con los de $(\nu_1 + 2\nu_4)$ (ya que la perturbación afecta a parejas de subniveles, de uno y otro nivel). La situación se maneja de la mejor manera con los métodos de la teoría de grupos (que no estaba desarrollada aún a estos efectos cuando Horiuti realizó su trabajo). Esta muestra que los subniveles de $(\nu_3 + \nu_4)$ (que dan una representación correspondiente al producto directo $F_2 \times F_2$) son clasificables como $A_1 + E + F_1 + F_2$ (de dimensiones 1, 2, 3 y 3 respectivamente) en tanto que los de $2\nu_4$ (y también los de $\nu_1 + 2\nu_4$), que corresponden a $(F_2)^2$ son reducibles sólo a $A_1 + E + F_2$. Consiguientemente, los 3 subniveles F_1 de $(\nu_3 + \nu_4)$ no son afectados por la perturbación.

En su trabajo Horiuti especifica junto con los valores propios de \mathbf{H}'_{134} un sistema de funciones propias, para cada uno de los niveles excitados sucesivos más bajos, construidas a partir de funciones de base de osciladores cartesianos monodimensionales. La Tabla 2.2 reproduce sus resultados. Como nosotros, escribe las varias funciones como combinaciones de productos de funciones. Las combinaciones son apropiadas al caso supuesto por él, $\nu_3 = \nu_1 + \nu_4$; por lo que son sumas o diferencias, con coeficiente ± 1 , de productos (o combinaciones de productos) de funciones de oscilador monodimensional especificados por las funciones $q_{i\sigma}$ ($\sigma = x, y, z$). El exponente 2, 3, etc en una función $q_{i\sigma}^n$ significa $\nu_i = n$. Traduciendo a nuestra notación la utilizada por él y refiriendonos a los niveles $(\nu_1 + 2\nu_4)$ y $(\nu_3 + \nu_4)$ (la entrada (102)(011) en la columna de "estados conjuntamente degenerados") comprobamos que obtiene como funciones propias del primer nivel las de la forma $q_1 q_{4x}^2$ y análogos en las orientaciones y y z que tiene como parejas correspondientes en el segundo $q_{3x} q_{4x}$ y productos análogos con los componentes y, z .

Estados Degenerados	Funciones Propias	Valores Propios	Degeneración
(101) (010)	$\frac{q\xi \pm x}{\sqrt{2}} \dots$	$\pm \epsilon'$	3
(102) (011)	$\frac{q\xi^2 \pm x\xi}{\sqrt{2}} \dots \frac{q\eta\zeta \pm \frac{y\xi + z\eta}{\sqrt{2}}}{\sqrt{2}} \dots$ $\frac{y\xi - z\eta}{\sqrt{2}} \dots$	$\pm \sqrt{2}\epsilon'$ 0	6 3
(103) (012)	$\frac{q\xi^3 \pm x\xi^2}{\sqrt{2}} \dots \frac{q\eta^2\zeta \pm \frac{z\eta^2 + \sqrt{2}y\eta\xi}{\sqrt{3}}}{\sqrt{2}} \dots \frac{q\eta\zeta^2 \pm \frac{y\xi^2 + \sqrt{2}z\eta\xi}{\sqrt{3}}}{\sqrt{2}} \dots \frac{q\xi\eta\zeta \pm \frac{z\eta\xi + y\xi\xi + z\eta\xi}{\sqrt{3}}}{\sqrt{2}} \dots$ $\frac{\sqrt{2}z\eta^2 - y\eta\xi}{\sqrt{3}} \dots \frac{\sqrt{2}y\xi^2 - z\eta\xi}{\sqrt{3}} \dots \frac{x\eta\xi - 2y\xi\xi + z\xi\eta}{\sqrt{6}} \dots \frac{x\eta\xi - z\xi\eta}{\sqrt{2}}$	$\pm \sqrt{3}\epsilon'$ 0	10 8
(104) (013)	$\frac{q\xi^4 \pm x\xi^3}{\sqrt{2}} \dots \frac{q\eta^3\zeta \pm \frac{z\eta^3 + \sqrt{3}y\eta^2\xi}{\sqrt{4}}}{\sqrt{2}} \dots \frac{q\eta\zeta^3 \pm \frac{y\xi^3 + \sqrt{3}z\xi^2\eta}{\sqrt{4}}}{\sqrt{2}} \dots$ $\frac{q\eta^2\zeta^2 \pm \frac{y\eta\xi^2 + z\eta^2\xi}{\sqrt{2}}}{\sqrt{2}} \dots \frac{q\xi^2\eta\xi}{\sqrt{2}} \pm \frac{x\xi q\xi + \frac{\xi^2(y\eta + \eta z)}{\sqrt{2}}}{2} \dots$ $\frac{\sqrt{3}z\eta^3 - y\eta^2\xi}{2} \dots \frac{\sqrt{3}y\xi^3 - z\xi^2\eta}{2} \dots \frac{y\eta\xi^2 - z\eta^2\xi}{\sqrt{2}} \dots \frac{x\xi\eta\xi}{\sqrt{2}} - \frac{\xi^2(y\eta + \eta z)}{2} \dots \frac{\xi^2(y\eta - \eta z)}{\sqrt{2}} \dots$	$\pm \sqrt{4}\epsilon'$ 0	15 15
(105) (014)	$\frac{q\xi^5 \pm x\xi^4}{\sqrt{2}} \dots \frac{q\eta^4\zeta}{\sqrt{2}} \pm \frac{\eta^4 z + 2\eta^3\zeta y}{\sqrt{10}} \dots \frac{q\eta\zeta^4}{\sqrt{2}} \pm \frac{\zeta^4 y + 2\zeta^3\eta z}{\sqrt{10}} \dots \frac{q\eta^3\zeta^2}{\sqrt{2}} \pm \frac{\sqrt{3}\eta^2\zeta^2 y + \sqrt{2}\eta^3\zeta z}{\sqrt{10}} \dots$ $\frac{q\eta^2\zeta^3}{\sqrt{2}} \pm \frac{\sqrt{3}\eta^2\zeta^2 z + \sqrt{2}\zeta^3\eta y}{\sqrt{10}} \dots \frac{q\xi^2\eta\xi}{\sqrt{2}} \pm \frac{\xi^3\zeta y + \xi^3\eta z + \sqrt{3}\xi^2\eta\xi x}{\sqrt{10}} \dots$ $\frac{q\xi\eta^2\zeta^2}{\sqrt{2}} \pm \frac{\eta^2\zeta^2 x + \sqrt{2}\eta\xi\zeta^2 y + \sqrt{2}\xi\zeta\eta^2 z}{\sqrt{10}} \dots$ $\frac{2\eta^4 z - \eta^3\zeta y}{\sqrt{5}} \dots \frac{2\xi^4 y - \xi^3\eta z}{\sqrt{5}} \dots \frac{\sqrt{2}\eta^2\zeta^2 y - \sqrt{3}\eta^3\zeta z}{\sqrt{5}} \dots \frac{\sqrt{2}\eta^2\zeta^2 z - \sqrt{3}\zeta^3\eta z}{\sqrt{5}} \dots \frac{\xi^3\zeta y - \xi^3\eta z}{\sqrt{2}} \dots$ $\frac{\sqrt{3}\xi^3\zeta y + \sqrt{3}\xi^3\eta z - 2\xi^2\eta\xi x}{\sqrt{10}} \dots \frac{\eta\xi\zeta^2 y - \xi\zeta\eta^2 z}{\sqrt{2}} \dots \frac{2\sqrt{2}\eta^2\zeta^2 x - \eta\xi\zeta^2 y - \xi\zeta\eta^2 z}{\sqrt{10}} \dots$	$\pm \sqrt{5}\epsilon'$ 0	21 24

Tabla 2.2: Funciones propias y valores propios de varios estados vibracionales de una molécula T_d construidos por Horiuti.

Estados Degenerados	Funciones Propias	Valores Propios	Degeneración
(201) (110)	$\frac{q^2\xi \pm qx}{\sqrt{2}} \dots$	$\pm\sqrt{2}\epsilon'$	3
(202) (111)	$\frac{\sqrt{2}q^2\xi^2 \pm \sqrt{3}qx\xi + x^2}{\sqrt{6}} \dots \frac{\sqrt{2}q^2\eta\zeta \pm \sqrt{3}q\frac{z\eta+y\zeta}{\sqrt{2}} + xy}{\sqrt{6}} \dots$	$\pm\sqrt{6}\epsilon'$	6
(020)	$\frac{q^2\xi^2 - \sqrt{2}x^2}{\sqrt{3}} \dots \frac{q^3\eta\zeta - \sqrt{2}xy}{\sqrt{3}} \dots \frac{qz\eta - y\zeta}{\sqrt{2}} \dots$	0	9
(203) (112) (021)	$\frac{\sqrt{3}q^2\xi^3 \pm \sqrt{5}qx\xi^2 + \sqrt{2}x^2\xi}{\sqrt{10}} \dots \frac{\sqrt{3}q^2\eta^2\zeta \pm \sqrt{5}q\frac{\sqrt{2}y\eta\zeta + \eta^2z}{\sqrt{3}} + \sqrt{2}\frac{\sqrt{2}\eta yz + y^2\zeta}{\sqrt{3}}}{\sqrt{10}} \dots$ $\frac{\sqrt{3}q^2\zeta^2\eta \pm \sqrt{5}q\frac{\sqrt{2}x\eta\zeta + \zeta^2y}{\sqrt{3}} + \sqrt{2}\frac{\sqrt{2}\zeta yz + z^2\eta}{\sqrt{3}}}{\sqrt{10}} \dots \frac{\sqrt{3}q^2\xi\eta\zeta \pm \sqrt{5}q\frac{z\eta\zeta + y\zeta\zeta + z\xi\eta}{\sqrt{3}} + \sqrt{2}\frac{\xi yz + \eta xz + \zeta xy}{\sqrt{3}}}{\sqrt{10}}$ $\frac{\sqrt{2}q^2\xi^3 - \sqrt{3}x^2\xi}{\sqrt{5}} \dots \frac{\sqrt{2}q^2\eta^2\zeta - \sqrt{2}\eta yz - y^2\zeta}{\sqrt{5}} \dots \frac{\sqrt{2}q^2\eta\zeta^2 - \sqrt{2}\zeta yz - z^2\eta}{\sqrt{5}} \dots$ $\frac{\sqrt{2}q^2\xi\eta\zeta - \xi yz - \eta xz - \zeta xy}{\sqrt{5}}$	$\pm\sqrt{10}\epsilon'$ 0	10 10
(301) (210)	$q\frac{y\eta\zeta - \sqrt{2}\eta^2z}{\sqrt{6}} \pm \frac{\eta yz - \sqrt{2}\zeta y^2}{\sqrt{6}} \dots q\frac{z\eta\zeta - \sqrt{2}\zeta^2y}{\sqrt{6}} \pm \frac{\zeta yz - \sqrt{2}\eta z^2}{\sqrt{6}} \dots$ $q\frac{x\eta\zeta - 2y\zeta\zeta + z\xi\eta}{\sqrt{12}} \pm \frac{\xi yz - 2\eta xz + \zeta xy}{\sqrt{12}} \quad q\frac{x y \zeta - z \xi \eta}{2} \pm \frac{\xi y z - \zeta x y}{2}$	$\pm\epsilon'$	8
(301) (210)	$\frac{q\xi^3 \pm q^2x}{\sqrt{2}} \dots$	$\pm\sqrt{3}\epsilon'$	3
(302) (211)	$\frac{\sqrt{3}q^3\xi^2 \pm \sqrt{5}q^2\xi x + \sqrt{2}qx^2}{\sqrt{10}} \dots \frac{\sqrt{3}q^3\eta\zeta \pm \sqrt{5}q^2\frac{y\zeta + z\eta}{\sqrt{2}} + \sqrt{2}qxy}{\sqrt{10}} \dots$	$\pm\sqrt{10}\epsilon'$	6
(120)	$\frac{\sqrt{2}q^3\xi^2 - \sqrt{3}qx^2}{\sqrt{5}} \dots \frac{\sqrt{2}q^3\eta\zeta - \sqrt{3}qxy}{\sqrt{5}} \dots q^2\frac{z\eta - y\zeta}{\sqrt{2}} \dots$	0	9

Tabla 2.2: (Continuación)

El elemento de matriz de \mathbf{H}'_{134} entre estas funciones (con nuestra orientación actual $|v_1, v_{3x}, v_{4x} \rangle$) es:

$$k_{134} \langle 1, 0, 2 | q_1 q_{3x} q_{4x} | 0, 1, 1 \rangle = \sqrt{2} \frac{k_{134}}{\sqrt{8}} = \sqrt{2}\epsilon'$$

Las funciones análogas orientadas según y, z conducen, naturalmente, al mismo elemento de matriz. La combinación totalmente simétrica de las tres es la función *de simetría* A_1 , construida con la base de osciladores armónicos monodimensionales; para cada uno de los dos subniveles de $(\nu_1 + 2\nu_2)$ y $(\nu_3 + \nu_4)$, respectivamente (sin normalizar):

$$\begin{aligned} (\nu_1 + 2\nu_4), A_1 : & \quad \frac{1}{\sqrt{3}} q_1 (q_{4x}^2 + q_{4y}^2 + q_{4z}^2); \\ (\nu_3 + \nu_4), A_1 : & \quad \frac{1}{\sqrt{3}} (q_{3x} q_{4x} + q_{3y} q_{4y} + q_{3z} q_{4z}) \end{aligned}$$

Otras dos combinaciones de las mismas funciones, ortogonales a las anteriores, son funciones de la especie *de simetría* E :

$$\begin{aligned} (\nu_1 + 2\nu_4), E : & \quad \frac{1}{2} q_1 (2q_{4z}^2 - q_{4y}^2 - q_{4x}^2); \\ & \quad \frac{1}{2} q_1 (q_{4x}^2 - q_{4y}^2); \\ (\nu_3 + \nu_4), E : & \quad \frac{1}{2} (2q_{3z} q_{4z} - q_{3y} q_{4y} - q_{3x} q_{4x}) \\ & \quad \frac{1}{\sqrt{2}} (q_{3x} q_{4x} - q_{3y} q_{4y}) \end{aligned}$$

En la tabla de Horiuti (Tabla 2.2) se ve que las tres funciones F_1 no afectadas por la perturbación son de la forma:

$$(\nu_3 + \nu_4), F_1 : \quad \frac{1}{\sqrt{2}} (q_{3y} q_{4z} - q_{3z} q_{4y}), \dots$$

y análogas resultantes de la sustitución cíclica x, y, z . Las $(\nu_3 + \nu_4)$ de la especie F_2 deben ser ortogonales a éstas; elegidas conjuntamente con la de $(\nu_1 + 2\nu_4)$ para que se transformen del mismo modo por las operaciones de simetría del grupo; resulta:

$$\begin{aligned} (\nu_1 + 2\nu_4), F_2 : & \quad q_1 q_{4y} q_{4z}, \dots \\ (\nu_3 + \nu_4), F_2 : & \quad \frac{1}{\sqrt{2}} (q_{3y} q_{4z} - q_{3z} q_{4y}), \dots \end{aligned}$$

y análogas por sustitución cíclica x,y,z.

Todas las funciones afectadas por la perturbación dan el mismo elemento de matriz para \mathbf{H}'_{134} : $\sqrt{2} \epsilon'$.

Otras parejas de niveles excitados semejantes a la que precede son las de la serie $[\nu_1 + (n + 1)\nu_4, \nu_3 + n\nu_4]$ de las que en la tabla de Horiuti se incluyen los que van de $n = 0$ a 4. Se observará cómo el número de niveles procedentes de $(\nu_3 + n\nu_4)$ no afectados por la perturbación crece con n más rápidamente que el de los perturbados. (El número total para un n dado es $3(n + 1)(n + 2)/2$ de los que sólo son afectados aquellos que tienen una pareja correspondiente en $\nu_1 + (n + 1)\nu_4$). La relación no perturbados/perturbados es $2n/(n + 3)$; para $n = 3$ hay ya 15 de cada tipo. El valor del elemento de la matriz de perturbación puede calcularse análogamente al caso anterior, por ejemplo entre las funciones q_1, q_{4x}^{n+1} y $q_{3x}q_{4x}^n$:

$$k_{134} < 1, 0, n + 1 | q_1 q_{3x} q_{4x} | 0, 1, n > = \sqrt{n + 1} \frac{k_{134}}{\sqrt{8}} = \sqrt{n + 1} \epsilon'$$

y, de acuerdo con los resultados de Horiuti, es el mismo para todas la parejas de subniveles correspondientes.

Mediante las técnicas de la teoría de grupos se determinan sin dificultad la especies de simetría de los subniveles de ambos niveles. Se obtiene así, por ejemplo:

	Subniveles comunes a $\nu_1 + (n + 1)\nu_4$ y $(\nu_3 + n\nu_4)$	Subniveles adicionales de $(\nu_3 + n\nu_4)$
$n = 1$	$A_1 + E + F_2$	F_1
$n = 2$	$A_1 + F_1 + 2F_2$	$E + F_1 + F_2$
$n = 3$	$2A_1 + 2E + F_1 + 2F_2$	$A_2 + E + 2F_1 + 2F_2$
...

Tampoco es difícil escribir explícitamente funciones adaptadas de simetría, combinaciones de las funciones de base OAM (Oscilador Armónico Monodimensional);

es sólo una tarea molesta a causa del número rápidamente creciente con el grado de excitación vibracional; si es necesario, se pueden también construir fácilmente con ayuda de un ordenador.

Hay aun dos tipos de series de niveles adicionales incluidos en la tabulación de Horiuti, son los encabezados por $2\nu_1 + n\nu_4$ ($n = 1, 2, 3$ en la tabla) y por $3\nu_1 + n\nu_4$ (con sólo $n = 1, 2$ en la tabla). En ambos casos, a partir de $n = 2$ se tienen triadas, de niveles como por ejemplo la $[(2\nu_1 + 2\nu_4), (\nu_1 + \nu_3 + \nu_4), (2\nu_3)]$ que incluye al nivel de sobretono $2\nu_3$. En esta triada es el nivel central el que tiene subniveles adicionales a los de los otros dos (9 frente a 6). En la triada con $n = 3$, $[(2\nu_1 + 3\nu_4), (\nu_1 + \nu_3 + 2\nu_4), (2\nu_3 + \nu_4)]$ hay también dos grupos diferentes de subniveles: los que son del mismo tipo (tienen las mismas propiedades de transformación) en los 3 niveles (de los que hay 10 tríos con la representación $A_1 + F_1 + 2F_2$) y los de un segundo tipo comunes sólo a los niveles $(\nu_1 + \nu_3 + 2\nu_4)$ y $(2\nu_3 + \nu_4)$, 8 parejas más con la representación "adicional" $E + F_1 + F_2$). Correspondientemente, para calcular la perturbación se necesita resolver *dos ecuaciones seculares*, una de dimensión 3×3 (repetida 10 veces) y otra de 2×2 (repetida 8 veces). Los elementos de matriz necesarios para las matrices de 3×3 tienen los valores (igual que en los casos anteriores seguimos considerando sólo una submatriz los subniveles orientados como el eje x, con la notación $|v_1, v_{3x}, v_{4x} \rangle$):

$$k_{134} < 2, 0, 3 | q_1 \ q_{3x} \ q_{4x} | 1, 1, 2 \rangle = \sqrt{6} \frac{k_{134}}{\sqrt{8}} = \sqrt{6} \epsilon'$$

y

$$k_{134} < 1, 1, 2 | q_1 \ q_{3x} \ q_{4x} | 0, 2, 1 \rangle = \sqrt{4} \epsilon'$$

Los subniveles *adicionales* de $(\nu_1 + \nu_3 + 2\nu_4)$ y $(2\nu_3 + \nu_4)$ han de tener como grado máximo de excitación para q_{3x} y q_{4x} un cuanto menos que los considerados como correspondientes a (de la misma simetría que) $2\nu_3$.

El elemento de matriz para las 8 parejas adicionales se calcula entonces con la primera: $k_{134} < 1, 0, 1 | q_1 \ q_{3x} \ q_{4x} | 0, 1, 0 \rangle = \frac{k_{134}}{\sqrt{8}} = \epsilon'$.

Aunque no está incluido en la tabulación de Horiuti, el grupo de niveles que incluye el sobretono $3\nu_3$ se encuadra también en la serie $3\nu_1 + n\nu_4$ formando una *tetrada*: $[(3\nu_1 + 3\nu_4), (2\nu_1 + \nu_3 + 2\nu_4), (\nu_1 + 2\nu_3 + \nu_4), 3\nu_3]$ que da lugar también a dos ecuaciones seculares, una con 10 cuartetos de funciones “comunes” a los cuatro niveles, y otra con 8 pares adicionales, comunes sólo a los dos centrales. La primera es de la forma:

$$\begin{vmatrix} G(3,0,3) - E & \sqrt{9}\epsilon' & 0 & 0 \\ \sqrt{9}\epsilon' & G(2,1,2) - E & \sqrt{8}\epsilon' & 0 \\ 0 & \sqrt{8}\epsilon' & G(1,2,1) - E & \sqrt{3}\epsilon' \\ 0 & 0 & \sqrt{3}\epsilon' & G(0,3,0) - E \end{vmatrix} = 0$$

El elemento de matriz para la segunda, por las mismas razones que en el caso anterior, se refiere a subniveles de $(2\nu_1 + \nu_3 + 2\nu_4)$ y $(\nu_1 + 2\nu_3 + \nu_4)$ en que, por ejemplo, q_{3x} y q_{4x} aparecen con un grado menos de excitación, y vale $\sqrt{2}\epsilon'$, de modo que la ecuación secular que abarca a *sólo* los niveles degenerados $G(2,0,2)$ y $G(1,2,1)$ es de la forma:

$$\begin{vmatrix} G(2,1,2) - E & \sqrt{2}\epsilon' \\ \sqrt{2}\epsilon' & G(1,2,1) - E \end{vmatrix} = 0$$

2.3.2 Coordenadas polares esféricas

Como hemos visto, en el caso de vibraciones degeneradas es posible definir un momento angular. Se puede tomar entonces \mathbf{H}_0 , \mathbf{L}^2 y \mathbf{L}_z como un conjunto completo de operadores que conmutan entre si y definir el vector de estado por los números cuánticos:

$$|n, l, m\rangle$$

que identifican sus vectores propios. Cuando se introduce la interacción $\Delta\mathbf{H} = \lambda_{134} Q_1 Q_3 Q_4$ hay que tener en cuenta el momento angular \mathbf{L}_3 definido en el espacio

de la coordenada Q_3 y el momento L_4 definido en el de la coordenada Q_4 . Ahora bien, al introducir este término, el Hamiltoniano completo

$$H_0 + \Delta H$$

no es invariable ni frente a las rotaciones de Q_3 , ni frente a las rotaciones de Q_4 , de modo que L_3, L_4 ya no conmutan con H y no son buenos operadores. De todos modos, y puesto que ΔH es un producto escalar de Q_3, Q_4 , si resulta invariante frente a una rotación común a ambos espacios, que afecta igualmente a Q_3 y Q_4 . Esto implica que es el vector momento angular total L ,

$$L = L_3 + L_4$$

el operador adecuado, dado que L^2 y L_z conmutan con ΔH . Esto implica, además, que los niveles de energía no dependen de L_z y de su valor propio m (Debe observarse, sin embargo, que, ahora, H es invariante frente a las rotaciones y no frente a todas las transformaciones unitarias, de modo que los niveles dependerán ahora de L , rompiéndose así la degeneración l). Se mantendrá la degeneración en m .

Esto conduce a la conveniencia de reescribir los vectores de estado como funciones propias de L^2 y L_z a partir de los determinados como productos de funciones propias de $L_3^2, L_{3z}, L_4^2, L_{4z}$, es decir a efectuar la *suma o acoplamiento de momentos angulares* :

$$|n_3, n_4, L, l_3, l_4, m \rangle = \sum_{l_3, l_4, m_3, m_4} C_{L l_3 l_4 m}^{l_3 m_3 l_4 m_4} |n_3 l_3 m_3 \rangle |n_4 l_4 m_4 \rangle$$

La teoría del momento angular, permite realizar esta transformación y calcular sus coeficientes, que son los denominados *Coficientes de acoplamiento de Clebsch-Jordan*. Por otro lado, dado que L^2, L_z conmutan con ΔH , L^2 y L_z son constantes del movimiento de la Hamiltoniana ΔH , con lo cual se obtienen las siguientes *reglas de selección*: Sólo son distintos de cero los elementos de matriz ΔH en los cuales $\Delta L = \Delta m = 0$ y los elementos de matriz no nulo no dependen de m . (Esto es obviamente, cierto también para H_0).

Tenemos entonces unos estados definidos por

$$|n_1, n_3, n_4, L, l_3, l_4, m \rangle$$

con las reglas de selección

$$\Delta L = 0; \quad \Delta m = 0$$

sabemos, además que $n_1 + n_3 = \text{cte}$, $n_3 + n_4 = \text{cte}$ y que los elementos de matriz de la interacción ΔH no dependen de m que, por lo tanto puede dejarse fuera del cálculo, sobrentendiéndose que siempre conserva un valor dado. Además los vectores de estado son funciones propias del momento angular total, que es un operador físicamente significativo.

Con este bagaje, y teniendo en cuenta las reglas de selección de la adición de momentos angulares :

$$\mathbf{L} = \mathbf{L}_3 + \mathbf{L}_4$$

$$|l_3 - l_4| \leq L \leq l_3 + l_4; \quad m = m_3 + m_4,$$

volvamos de nuevo al ejemplo de la tríada $[(2\nu_3), (\nu_1 + \nu_3 + \nu_4), (2\nu_1 + 2\nu_4)]$.

Se presenta así el siguiente esquema de interacciones :

m	$L = 0$	$L = 1$			$L = 2$				
	0	-1	0	1	-2	-1	0	1	2
$2\nu_3$	—				—	—	—	—	—
$\nu_3 + \nu_1 + \nu_4$	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$2\nu_1 + 2\nu_4$	—				—	—	—	—	—

El problema se descompone así en un problema de 3x3 y en cinco problemas idénticos de 3x3 ($L=2$) y hay tres estados no perturbados de $\nu_1 + \nu_3 + \nu_4$ ($L=1$).

Comparando este esquema con el obtenido anteriormente vemos que los estados $L=0$ coinciden con los de la especie A_1 , los de $L=1$, con los de la especie F_1 , y los dos niveles E y los tres F_2 se simplifican a los cinco niveles de $L=2$. Ciertamente, esto podría haberse deducido también por aplicación de la técnica de la teoría de grupos,

que nos permite determinar las propiedades de simetría de las funciones propias de momento angular.⁴

Conviene observar que este caso es particularmente simple, dado que los estados no dependen de l_3, l_4 , es decir cada valor de L es único, lo que no sucede en general, por lo que la reducción no es, en general, completa. Podemos eliminar n_1, n_4 , a través de las relaciones de suma, eliminar también m y el problema depende ahora de 4 parámetros n_3, L, l_3, l_4 , pero partible todavía por los distintos valores de L .

Para fijar ideas, daremos otro ejemplo de reducción, la tetrada:

$$3\nu_3, (2\nu_3 + \nu_1 + \nu_4), (\nu_3 + 2\nu_1 + 2\nu_4), (3\nu_1 + 3\nu_4)$$

Ahora, $3\nu_3$ tiene 10 estados, $2\nu_3$ tiene 6, ν_4 tiene 3, $2\nu_4$ tiene 6, $3\nu_4$ tiene 10, con lo que los números de estados son respectivamente 10, 18, 18 y 10. Y el problema sin reducir es de 56×56 .

La reducción, por especies de simetría es :

	A_1	E	F_1	F_2
$3\nu_3$	-		---	-----
$2\nu_3 + \nu_1 + \nu_4$	-	---	-----	-----
$\nu_3 + 2\nu_1 + 2\nu_4$	-	---	-----	-----
$3\nu_1 + 3\nu_4$	-		---	-----
	4x4	4x4	18x18	30x30

(los correspondientes a F_1, F_2 pueden ser reducidos adicionalmente).

La reducción, por los valores de L, m es :

⁴Es necesario indicar sin embargo, que eso no quiere decir que los tres estados de $L=1, m= -1, 0, 1$ sean los mismos que los de la especie F_1 en la orientación que hayamos elegido, y mucho menos identificar individualmente los 5 estados $L=2$, con los 5 de simetría $E+F_2$. Lo único que son idénticos, son los espacios subtendidos por ellos, los estados individuales forman bases que, en general, son distintas.

m	$L = 1$			$L = 2$					$L = 3$						
	-1	0	1	-2	-1	0	1	2	-3	-2	-1	0	1	2	3
$3\nu_3$	-	-	-						-	-	-	-	-	-	-
$2\nu_3 + \nu_1 + \nu_4$	=	=	=	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\nu_3 + 2\nu_1 + 2\nu_4$	=	=	=	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$3\nu_1 + 3\nu_4$	-	-	-						-	-	-	-	-	-	-
	6x6			2x2					4x4						

Los estados $L=1$ de $(2\nu_3 + \nu_1 + \nu_4)$, $(\nu_3 + 2\nu_1 + 2\nu_4)$, son dobles, pues uno proviene del par $(l_3, l_4) = (2,1)$ y el otro de $(0,1)$. Aquí la reducción, para $L=1$ ya no es completa, pero observese la diferencia de reducción entre el esquema que antecede y este.

De este modo se verifica que, al menos para realizar un análisis previo del problema, el esquema L, m es, con mucho, más satisfactorio que el de los números de ocupación y especies de simetría.

Debe observarse que, análogamente al caso de las coordenadas cartesianas, es suficiente con evaluar los H'_{ij} para una combinación apropiada de números cuánticos, en cada poliada. Dado que la perturbación es isotrópica, no altera la situación de degeneración en los niveles de orden cero; su efecto es sólo el de desplazarlos, conjuntamente y en la misma cuantía; una cierta cuantía en el caso del grupo de subniveles presentes en todos los niveles de la poliada, una cuantía diferente para subniveles (estados) adicionales, compartidos por sólo parte de los niveles de la poliada. Ejemplos han sido expuestos ya al revisar el tratamiento de Horiuti (en coordenadas cartesianas) o en este mismo apartado, en la reducción de la tetrada encabezada por $3\nu_3$. El razonamiento puede extenderse inmediatamente a la clasificación por especies de simetría. Todas las especies comprendidas en el primer grupo de (todos los) niveles dan en principio idénticos desplazamientos; las del segundo grupo dan desplazamientos diferentes a los anteriores pero también los mismos, etc. (puede aun haber un tercer grupo parcial, etc.). Nótese que en los espectros observados no tienen por qué coincidir estos subniveles degenerados, a causa de otras correcciones anarmónicas, como las "correcciones tetraédricas" evaluadas por Hecht y listadas previamente en la Tabla 1.2.

Nos queda el problema de determinar los elementos de matriz del Hamiltoniano en la representación

$$|n_1, n_3, n_4, L, l_3, l_4, m \rangle$$

Dado que los vectores de estado están definidos como vectores propios del momento angular, es conveniente escribir los operadores del momento lineal \mathbf{p} y de las coordenadas \mathbf{Q} , en funciones propias de los momentos angulares respectivos, es decir, utilizar su expresión, no como Polinomios de Hermite, sino como Esféricos Armónicos. Tenemos entonces la siguiente situación: respecto a n_1 , no hay problemas, tanto el vector de estado como los operadores están separados en n_1 , que se trata entonces como en el caso de no degeneración. Los operadores $\mathbf{H}_0, \Delta\mathbf{H}$ están expresados como funciones propias de $\mathbf{L}_3^2, \mathbf{L}_4^2$, mientras los vectores de estado lo están como funciones propias de L . Ciertamente podemos acudir de nuevo a la descomposición de $|L, l_3, l_4, m \rangle$ como combinación de $|l_3, m_3 \rangle |l_4, m_4 \rangle$, introduciendo de nuevo los Coeficientes de Clebsch–Jordan, o viceversa, escribir los productos $|l_3, m_3 \rangle |l_4, m_4 \rangle$ en función de los $|L, l_3, l_4, m \rangle$ invirtiendo la transformación anterior; el problema alcanza una cierta complicación, ya que la expresión de los coeficientes de Clebsch–Jordan es bastante compleja.

Es posible evitar esta complicación acudiendo al denominado Teorema de Wigner–Eckart, que permite reducir los elementos de matriz

$$\langle n_3, n_4, L, l_3, l_4, m | \mathbf{T}_3 \cdot \mathbf{T}_4 | n'_3, n'_4, L', l'_3, l'_4, m \rangle$$

donde $\mathbf{T}_3, \mathbf{T}_4$, son operadores vectoriales que se aplican sobre \mathbf{Q}_3 y \mathbf{Q}_4 respectivamente, a productos de elementos de matriz :

$$\langle n_3, l_3, m_3 | \mathbf{T}_g | n'_3, l'_3, m'_3 \rangle \langle n_4, l_4, m_4 | \mathbf{T}'_g | n'_4, l'_4, m'_4 \rangle$$

Todos nuestros operadores pueden ponerse en esta forma. Esto introduce los denominados “símbolos-6j”, de expresión más compleja que la de los coeficientes Clebsch–Jordan, pero existen fórmulas que permiten su obtención explícita, así como tablas de valores; con su uso todo el problema se reduce a un ejercicio algebraico.

Entrando un poco en el detalle (Ver referencia [19] sobre el oscilador armónico tridimensional), las funciones de onda de los varios estados comprendidos en un nivel general, como $n_1 \nu_1 + n_3 \nu_3 + n_4 \nu_4$, se escriben en la forma de un producto del tipo:

$$\Psi = r(n_1) r(n_3, l_3) Y_{m_3}^{l_3} r(n_4, l_4) Y_{m_4}^{l_4}$$

en donde las r son funciones radiales que para vibraciones triplemente degeneradas dependen también del momento angular vibracional (definido por el número cuántico l), y las Y_m^l (armónicos esféricos) corresponden al producto de una función asociada de Legendre $\Theta(l, m)$, normalizada, por $\phi(m) = (2\pi)^{-\frac{1}{2}} e^{\pm im\phi}$. Los valores propios correspondientes son:

$$E_i = (n_i + \frac{3}{2}h\nu), \quad |l_m| = l = [l(l+1)]^{\frac{1}{2}}\hbar, \quad l_2 = \pm m\hbar$$

con $n = 0, 1, 2, 3, \dots$, $l = v, v-2, \dots, 0$ ó 1 , $m = 0, 1, 2, \dots, l$.

Con un hamiltoniano de perturbación cúbico de la forma $\mathbf{H}' = k_{134} q_1(\mathbf{q}_3 \cdot \mathbf{q}_4)$ el elemento de matriz se escribe:

$$\langle \Psi | \mathbf{H}' | \Psi' \rangle = k_{134} \langle n_1, n_3, n_4, l_3, l_4, L, m | q_1 \mathbf{q}_3 \cdot \mathbf{q}_4 | n'_1, n'_3, n'_4, l'_3, l'_4, L, m \rangle$$

En función de los armónicos esféricos es:

$$(\mathbf{q}_3 \cdot \mathbf{q}_4) = -\frac{4\pi}{3} r_3 r_4 [Y_1(3)Y_1(4)]$$

y el elemento de matriz \mathbf{H}' se factoriza en la forma:

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \mathbf{H}' | \Psi' \rangle &= -k_{134} \frac{4\pi}{3} \langle n_1 | q_1 | n_1 \rangle \langle n_3, l_3 | r_3 | n'_3, l'_3 \rangle \langle n_4, l_4 | r_4 | n'_4, l'_4 \rangle \cdot \\ &\cdot \langle l_3, l_4, L, m | Y_1(3)Y_1(4) | l'_3, l'_4, L, m \rangle \end{aligned}$$

Las reglas de selección (valores no nulos) de las integrales radiales son: para q_1 las mismas previamente expuestas:

$$\langle n | q | n+1 \rangle = \left(\frac{n+1}{2} \right)^{\frac{1}{2}} = \langle n+1 | q | n \rangle$$

que puede también, por conveniencia, escribirse en la forma

$$\langle n | q | n-1 \rangle = \left(\frac{n}{2} \right)^{\frac{1}{2}} = \langle n-1 | q | n \rangle$$

Para las *coordenadas tridimensionales* \mathbf{r}_3 ó \mathbf{r}_4 :

$$\begin{aligned} \langle n, l | \mathbf{r} | n+1, l+1 \rangle &= - \left[\frac{n+l+3}{2} \right]^{\frac{1}{2}} ; \quad \langle n, l | \mathbf{r} | n-1, l-1 \rangle = - \left[\frac{n+l+1}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \\ \langle n, l | \mathbf{r} | n-1, l+1 \rangle &= \left[\frac{n-l}{2} \right]^{\frac{1}{2}} ; \quad \langle n, l | \mathbf{r} | n-1, l+1 \rangle = - \left[\frac{n-l}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \end{aligned}$$

que, como vemos, implican $\Delta n = \pm 1$ y $\Delta l = \pm 1$.

La teoría de composición de momentos angulares (ver por ejemplo el capítulo 14 del texto de Landau y Lifshitz [20]) muestra que el último de los factores, el factor angular del elemento de matriz, se puede calcular introduciendo símbolos θ_j en la forma:

$$\langle |Y_1(3)Y_1(4)| \rangle = -1^j \left\{ \begin{matrix} L & l_4 & l_3 \\ 1 & l'_3 & l'_4 \end{matrix} \right\} \langle l_3 || Y_1 || l'_3 \rangle \langle l_4 || Y_1 || l'_4 \rangle$$

con $j = l_3, \min + l_4, \max + L$. Los elementos de matriz reducidos $\langle l || Y || l' \rangle$ son nulos, en nuestro caso, excepto $l' = l \pm 1$, siendo entonces

$$\langle l || Y_1 || l \pm 1 \rangle = \pm i \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \left\{ \begin{matrix} (l+1)^{\frac{1}{2}} \\ l^{\frac{1}{2}} \end{matrix} \right.$$

Como ilustración concreta, consideremos de nuevo la tetraeda:

$$\begin{array}{cccc} \langle 1 | & \langle 2 | & \langle 3 | & \langle 4 | \\ 3\nu_3, & \nu_1 + \nu_3 + \nu_4, & 2\nu_1 + \nu_3 + 2\nu_4, & 3\nu_1 + 3\nu_4 \end{array}$$

en la que, como hemos visto, L puede tener los valores 3 y 1 en los niveles $\langle 1 |$ y $\langle 4 |$ y los valores 3, 2, 1, 1 en los $\langle 2 |$ y $\langle 3 |$. Para calcular los elementos de la matriz de perturbación para todos los niveles (con valores de L comunes a los cuatro niveles) tomemos, por ejemplo, $L = 3$ que se construye acoplando l_3 y l_4 de acuerdo con

$$\begin{array}{cccc} & \langle 1 | & \langle 2 | & \langle 3 | & \langle 4 | \\ l_3 & 3 & 2 & 1 & 0 \\ l_4 & 0 & 1 & 2 & 3 \end{array}$$

Si, por comodidad, escribimos $H'_{ij} = \eta R_{ij} \Phi_{ij}$ con $\eta = k_{134} \left(\frac{1}{8\gamma_1 \gamma_3 \gamma_4} \right)^{\frac{1}{2}}$, con $\gamma_i = 4\pi^2 \nu_i / h$, siendo η la ϵ' de la comunicación de Horiuti [1], se tiene:

$$\left. \begin{aligned} R_{1,2} &= \langle 0|r_1|1 \rangle \langle 3,3|r_3|2,2 \rangle \langle 0,0|r_4|1,1 \rangle = 1^{\frac{1}{2}} (-7)^{\frac{1}{2}} (-3)^{\frac{1}{2}} \\ \Phi_{1,2} &= (-1)^6 \left\{ \begin{array}{ccc} 3 & 0 & 3 \\ 1 & 2 & 1 \end{array} \right\} (Y_1)_2^3 (Y_1)_1^0 = \left(\frac{1}{7 \cdot 3} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot 3^{\frac{1}{2}} \cdot 1^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \right\} H'_{1,2} = \sqrt{3} \eta$$

$$\left. \begin{aligned} R_{2,3} &= \langle 1|r_1|2 \rangle \langle 2,2|r_3|1,1 \rangle \langle 1,1|r_4|2,2 \rangle = 5\sqrt{2} \\ \Phi_{2,3} &= (-1)^6 \left\{ \begin{array}{ccc} 3 & 1 & 2 \\ 1 & 1 & 2 \end{array} \right\} (Y_1)_1^2 (Y_1)_2^1 = \frac{2}{5} \end{aligned} \right\} H'_{2,3} = 2\sqrt{2} \eta$$

$$\left. \begin{aligned} R_{3,4} &= \langle 2|r_1|3 \rangle \langle 1,1|r_3|0,0 \rangle \langle 2,2|r_4|2,3 \rangle = 3\sqrt{7} \\ \Phi_{3,4} &= (-1)^6 \left\{ \begin{array}{ccc} 3 & 2 & 1 \\ 1 & 0 & 3 \end{array} \right\} (Y_1)_0^1 (Y_1)_3^2 = \frac{1}{\sqrt{7}} \end{aligned} \right\} H'_{3,4} = 3 \eta$$

Estos tres elementos de matriz, conjuntamente con las energías de orden cero de los niveles $\langle 1|$ a $\langle 4|$ determinan las energías perturbadas de esos niveles (en principio, con grado de degeneración 10, como corresponde a los $2L + 1$ valores de \mathbf{M} comprendidos en $L = 3, 1$, y también a las simetrías $A_1 + F_1 + 2F_2$ previamente aludidas). Los niveles $\langle 2|$ y $\langle 3|$ comprenden aun, cada uno de ellos, 8 subniveles degenerados adicionales, correspondientes a $L = 2, 1$ (y a las especies de simetría $E + F_1$) que interaccionan sólo entre si con un elemento de matriz $H'_{2,3}$ diferente del anterior. Se puede calcular $H'_{2,3}$ para $L = 2$ con los mismos valores de l_3 y l_4 que en el caso anterior ($L = 3$) pero acoplados para $L = 2$. Todo es igual que en el caso anterior, excepto el valor de L en el símbolo δ_j , y, por tanto el valor de éste, que es ahora $1/10$, en tanto que es $1/5$ para $L = 3$. Por tanto, $H'_{2,3}(L = 2) = \sqrt{2} \eta$.

Es posible plantear el problema en términos totalmente generales para todos y cada uno de los varios grupos posibles de niveles con distintas multiplicidades. El resultado final debe ser expresable en función solamente de n_1 , n_3 y n_4 , dado que todos los valores posibles de \mathbf{L} , l_3 , l_4 se pueden escribir también en función de ellos. Se puede verificar entonces que si se introduce un índice p que identifique los diferentes grupos posibles de distintas multiplicidades, $p = 0, 1, 2 \dots$ (según que

el grupo comprenda a todos los niveles de la poliada o sólo una parte, o parte de esta, ...), se puede calcular el elemento de matriz entre los niveles más generales $n_1\nu_1 + n_3\nu_3 + n_4\nu_4$ y $(n_1 + 1)\nu_1 + (n_3 - 1)\nu_3 + (n_4 + 1)\nu_4$ mediante la simple fórmula

$$\langle a | \mathbf{H}' | b \rangle_p = [(n_1 + 1)(n_3 - p)(n_4 + 1 - p)]^{\frac{1}{2}} \eta$$

En tanto que la demostración de esta fórmula en términos del esquema de funciones propias de L, l_3, l_4 constituye una especie de juego de hacer y deshacer, bastante enrevesado, es en cambio simple y directa en el esquema de los operadores de creación y aniquilación [21, 22].

RESONANCIA DE FERMI ($\nu_3, \nu_1 + \nu_4$). COMPARACIÓN INICIAL ENTRE LA TEORÍA Y LOS ESPECTROS OBSERVADOS

A modo de introducción al análisis experimental del espectro del CCl_4 se mostrará en esta sección como las predicciones iniciales de Horiuti en 1933 eran razonablemente acertadas y, con la introducción de pequeñas correcciones, suficientes para interpretar los espectros más detallados, tal y como se fueron conociendo posteriormente.

Tras plantear el efecto de la resonancia sobre los niveles de energía, como se ha explicado previamente, Horiuti consideró la estructura que a causa de esta resonancia deben presentar las bandas fundamentales ν_1, ν_3, ν_4 y el sobretono $2\nu_3$, tanto a baja temperatura (sólo transiciones que parten del estado fundamental), como a la temperatura ambiente (26 C), en la que, como ya se ha dicho, la mayor parte de las transiciones (cinco de cada seis) provienen de estados energéticos excitados. A cero grados absolutos y en la hipótesis de coincidencia de ν_3 y $\nu_1 + \nu_4$, se debe observar ν_3 como un doblete, y $2\nu_3$ como un triplete, los demás fundamentales deben ser bandas simples. La estimación hecha por Horiuti de la estructura de las varias bandas del espectro a temperatura ambiente, se representa en forma de diagramas de barras en la figura 3.1, los desplazamientos de frecuencias en todos ellos se dan en unidades de ϵ' , desplazamiento de ν_3 ó $(\nu_1 + \nu_4)$.

La aparente falta de concordancia entre la predicción teórica y la observación experimental se debe a la falta de datos suficientemente precisos. Ciertamente el conocimiento de sólo los espectros infrarrojo y Raman del CCl_4 líquido, que era la situación en 1932, es insuficiente para confirmar o desmentir el acierto de la teoría.

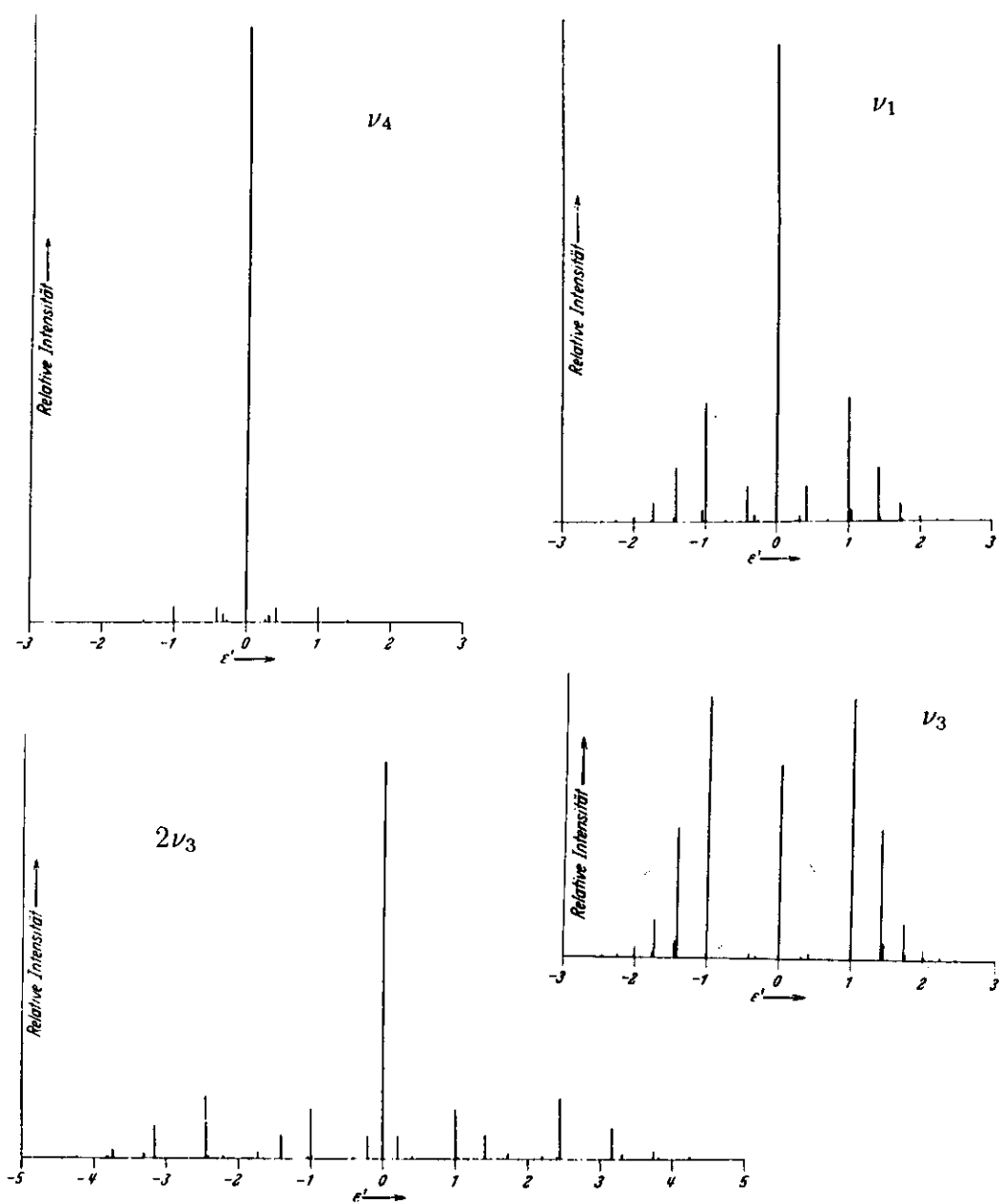


Figura 3.1: Esquema de transiciones fundamentales y bandas calientes calculadas por Horiuti para las regiones espectrales de $\nu_4(a)$, $\nu_1(b)$, $\nu_3(c)$ y $2\nu_3(d)$.

Ya Horiuti reconocía la necesidad de disponer de espectros más detallados, con mejor resolución y más exactitud en la relación de intensidades. En la figura 3.2 se reproducen los espectros de $[\nu_3, \nu_1 + \nu_4]$ de CCl_4 , en infrarrojo y Raman, en fase líquida, en una matriz de argón y en fase vapor. Puede apreciarse que, junto con cambios de frecuencias, la relación de intensidades de las componentes del doblete es muy diferente en los tres casos: en fase líquida se acerca a 1:1 como correspondería a la resonancia entre niveles de energía coincidentes, hipótesis asumida por Horiuti. (Es interesante notar que en solución en ciclohexano o en CS_2 , ν_3 se muestra considerablemente más intenso que $\nu_1 + \nu_4$).

3.1 Región de ν_3

Espectros a baja temperatura (algunas decenas de grados Kelvin) se han obtenido con dispersiones muy diluidas en matriz de gases nobles [23, 24, 25, 26]. Esta técnica da resultados un poco diferentes a los obtenidos en fase líquida o gas, en frecuencias y en intensidades, pues los niveles vibracionales de la molécula ocluida en la red del sólido son alterados por el entorno. La interacción con la red depende también del tipo de hueco ("site") en que se sitúe la molécula lo cual se manifiesta en la aparición de varias bandas para una misma transición. Los espectros infrarrojo y Raman de CCl_4 , composición isotópica natural, en matriz de Ar de la figura 3.2, que fueron registrados por King [24] y Levin *et al.* [23], respectivamente, corresponden a transiciones entre el nivel fundamental y los niveles ν_3 y $\nu_1 + \nu_4$ de los cinco isotopómeros de la molécula. Aun con sólo transiciones desde el estado fundamental la variedad isotópica produce un espectro bastante complicado. King identifica $\nu_1 + \nu_4$ para los cuatro isotopómeros más abundantes pero la superposición de bandas le impide dar una asignación de ν_3 .

El espectro del CCl_4 gaseoso de composición isotópica natural se muestra en la parte inferior de la figura 3.2. En él están presentes simultáneamente la complicación causada por superposición de bandas calientes y la debida a la variedad isotópica. Lo que se puede advertir, en cualquier caso, es que el doblete es muy asimétrico, a diferencia del espectro del líquido y en contra de la hipótesis de Horiuti.

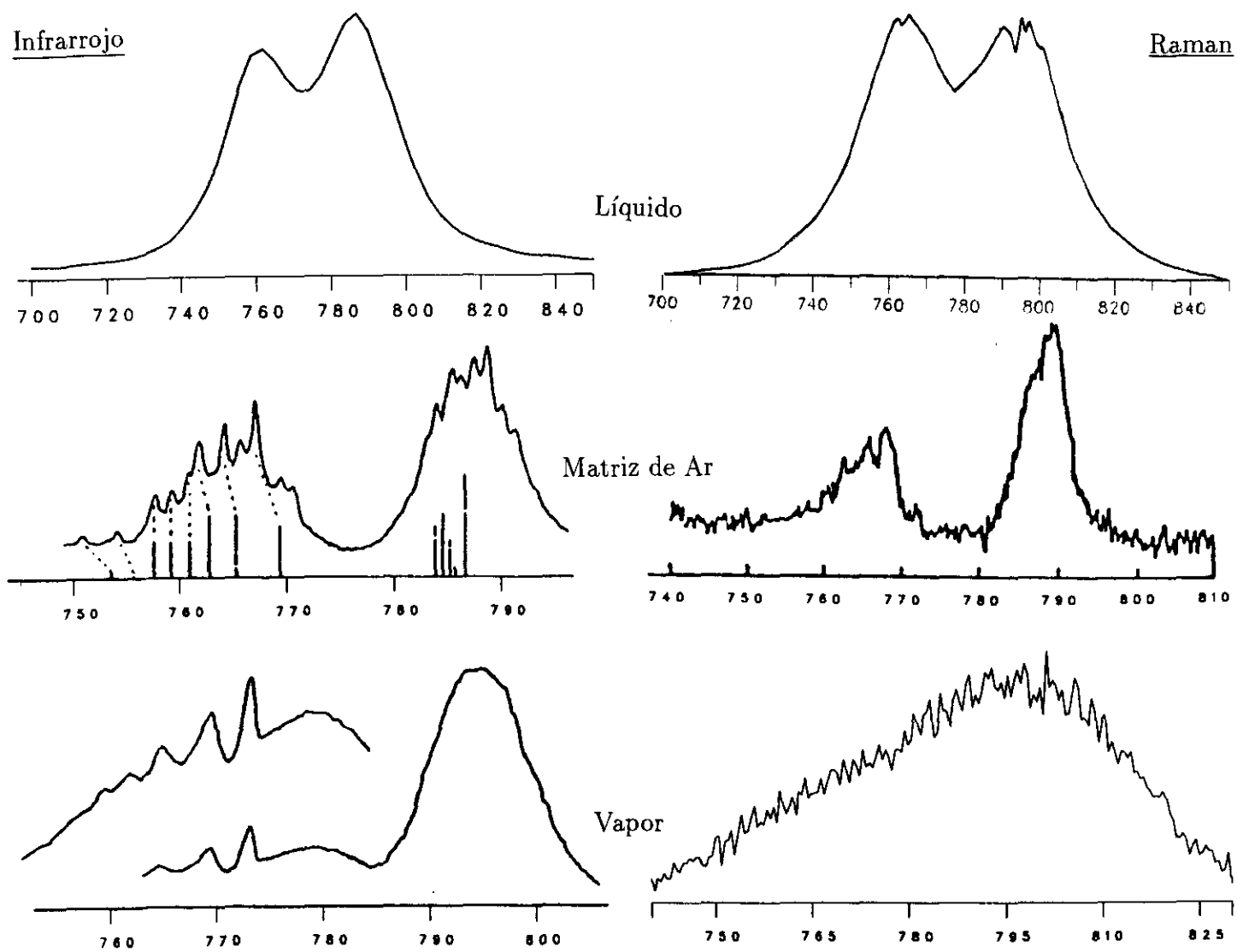


Figura 3.2: De la parte superior a la inferior: espectros en fase líquida de $[\nu_3, \nu_1 + \nu_4]$, infrarrojo y Raman, junto con los de la molécula condensada en matriz de argón y los del vapor.

La complicación isotópica se supera estudiando derivados isotópicos puros. Becher y colaboradores prepararon en 1974 muestras de $C^{35}Cl_4$ y $C^{37}Cl_4$ y publicaron un trabajo sobre el corrimiento isotópico en matrices de gases nobles [25] cuyos resultados compararon con el espectro infrarrojo del vapor de $C^{35}Cl_4$ puro y de una mezcla 1:1 de $C^{35}Cl_4$ - $C^{37}Cl_4$, con resolución de sólo 1 cm^{-1} . El espectro del $C^{35}Cl_4$ puro es muy semejante al del CCl_4 natural; el de la mezcla permite comparar los valores de las frecuencias ν_3 y $\nu_1 + \nu_4$ de ambos isotopómeros. Se dan para el doblete ($\nu_3, \nu_1 + \nu_4$) en el $C^{35}Cl_4$ (798.6, 774.0) y en el $C^{37}Cl_4$ (793.2, 755.8), cm^{-1} .

W.F. Murphy presentó en la Conferencia Raman de Reims (1972) [27] una comunicación sobre el espectro vibracional del vapor de tetracloruro de carbono enriquecido isotópicamente mostrando espectros Raman de todos los fundamentales de $C^{35}Cl_4$ (95% puro), y el infrarrojo de $\nu_3, (\nu_1 + \nu_4)$, todos ellos en fase gaseosa. Estos espectros, todavía inéditos, han sido puestos a nuestra disposición por el Dr. Murphy. El espectro infrarrojo, con resolución diez veces mayor que el publicado por Becher, se reproduce en la parte superior de la figura 3.3 y, aun con mayor resolución en la figura 3.6. Como se ve, es tan asimétrico como el del CCl_4 natural pero ahora se distingue una estructura vibracional que acompaña a las transiciones fundamentales (798.4, 773.8). Esta estructura adicional corresponde sin duda a transiciones del tipo $(\nu_3 + n\nu_4) - n\nu_4$ y $(\nu_1 + (n+1)\nu_4) - n\nu_4$ y a otras bandas calientes, a mayores y menores frecuencias que ν_3 y $(\nu_1 + \nu_4)$ y que, como hicimos notar en el CCl_4 natural, no dan una distribución simétrica, ni en frecuencias ni en intensidades.

Advertida la diferencia entre la predicción de Horiuti y los espectros experimentales es casi inmediato verificar que la concordancia entre experimento y teoría se restaura del modo más simple admitiendo que ν_3^0 y $(\nu_1 + \nu_4)^0$ no son coincidentes sino que tienen una separación δ_0 apreciable respecto del parámetro de interferencia η . En la figura 3.4 se ilustra la diferencia entre el patrón de transiciones e intensidades esperadas en los dos casos. Como se ve la hipótesis $\delta_0 \simeq \eta$ encaja perfectamente con la distribución de transiciones del espectro observado. (Se ha supuesto además que la intensidad de ν_3 es unas tres veces mayor que la de $\nu_1 + \nu_4$).

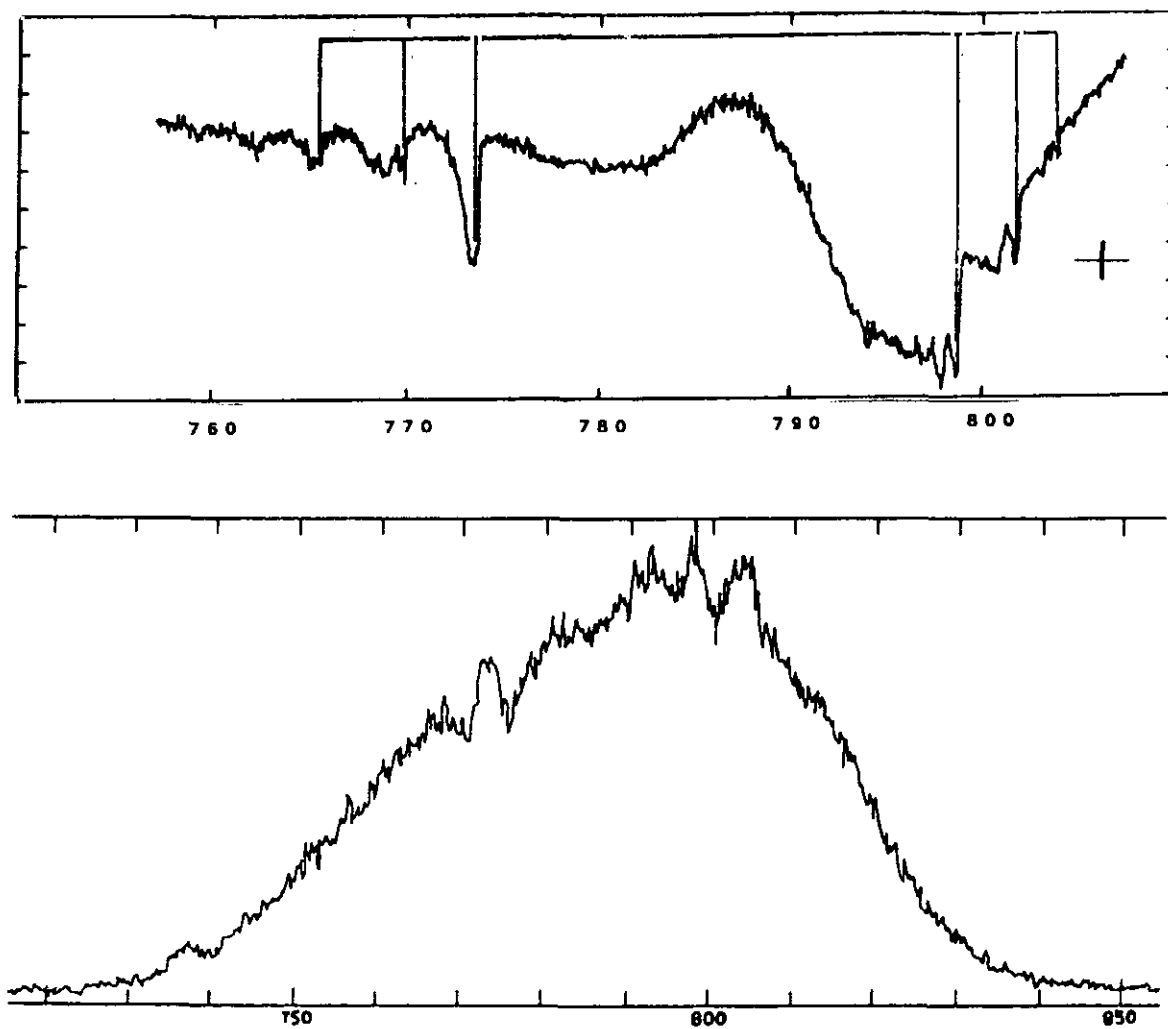


Figura 3.3: Espectro infrarrojo de $(\nu_3, \nu_1 + \nu_4)$ de una muestra $C^{35}Cl_4$ 95%- $C^{35}Cl_3Cl$ 5% a resolución 0.1 cm^{-1} y espectro Raman registrado a resolución de 2 cm^{-1} , con laser de Ar. Ambos debidos a W.F.Murphy.

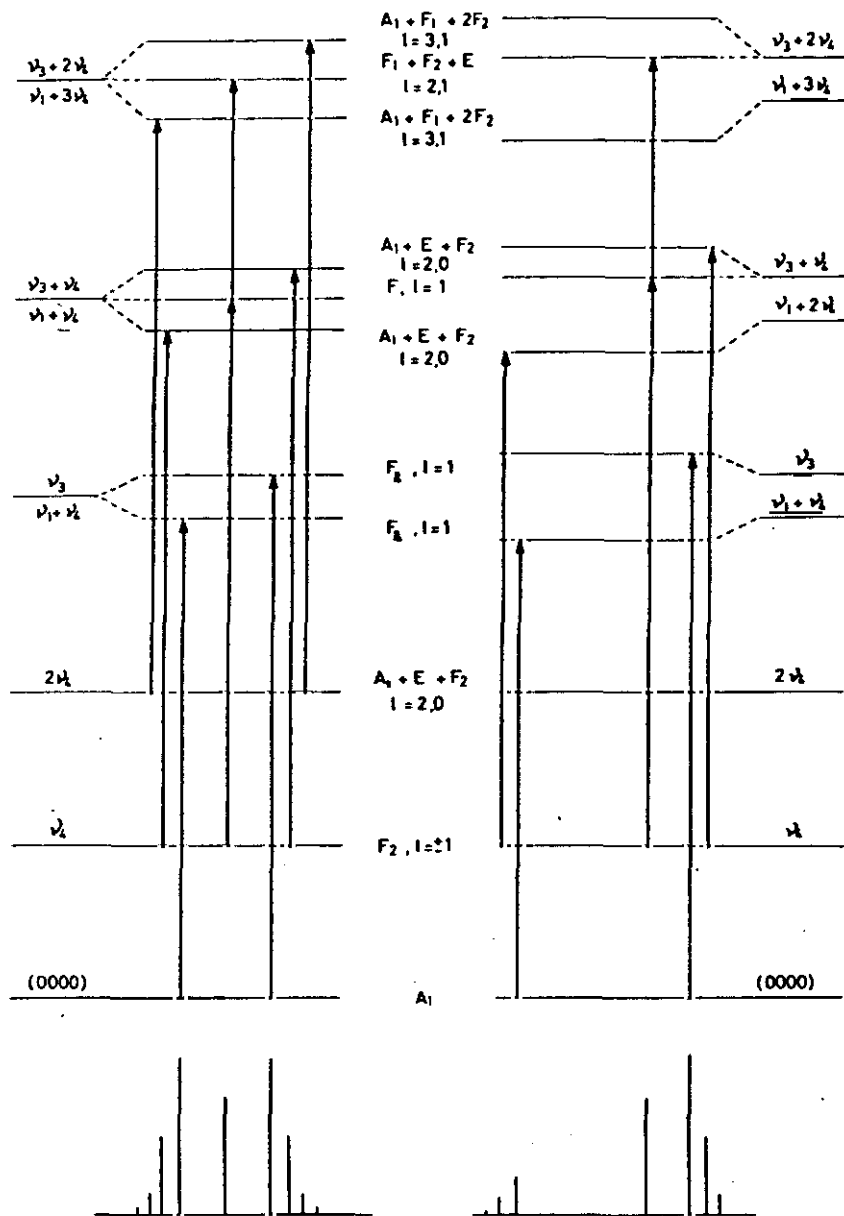


Figura 3.4: Comparación entre los niveles de energía y el espectro esperado, de las diadas $\nu_3 + n\nu_4, \nu_1 + (n+1)\nu_4$ ($n = 0,1,2$) en la hipótesis de coincidencia, supuesta por Horiuti, y en la hipótesis de que $\delta_0 \simeq \eta$.

Las parejas de bandas asignadas por Murphy a (798.4, 773.8), (801.7, 769.8) y (803.7, 765.7), se ajustan muy aceptablemente a una ecuación del tipo

$$\delta^2 = \delta_0^2 + n \cdot 4\eta^2$$

con $\delta_0 = 13.5 \text{ cm}^{-1}$ y $\eta = 10.3 \text{ cm}^{-1}$. El desplazamiento de los componentes del doblete es entonces $(\delta - \delta_0)/2 \simeq 5.6 \text{ cm}^{-1}$, y las posiciones de ν_3 y ν_4 corregidas por el efecto de la resonancia, resultan: $\nu_3^0 = 792.8 \text{ cm}^{-1}$, $(\nu_1 + \nu_4)^0 = 779.4 \text{ cm}^{-1}$. La banda observada a 793.9 cm^{-1} debe corresponder a la transición $(\nu_3 + \nu_4)^0 - \nu_4$, en la que el nivel superior (F_1 , no necesariamente coincidente con $\nu_3(F_2)$) no es afectado por la resonancia de Fermi.

Es interesante comparar esta estimación con la que se puede hacer a partir de los datos de Becher para la mezcla $\text{C}^{35}\text{Cl}_4\text{-C}^{37}\text{Cl}_4$ en estado vapor. Con sus medidas, en la hipótesis de que el parámetro η sea el mismo para ambos isotopómeros, y supuesto conocido el desplazamiento isotópico ${}^{37}\Delta_0 = {}^{35}\delta_0 - {}^{37}\delta_0$ de $\nu_3 - (\nu_1 + \nu_4)$, entre ambas moléculas, es:

$${}^{35}\delta^2 = {}^{35}\delta_0^2 + 4\eta^2 = (798.6 - 774.0)^2 = 24.6^2$$

$${}^{37}\delta^2 = ({}^{35}\delta_0 + {}^{37}\Delta_0)^2 + 4\eta^2 = (793.2 - 755.8)^2 = 37.4^2$$

y con ${}^{37}\Delta_0 = 17.8 \text{ cm}^{-1}$ (valor calculado según la función potencial cuadrática; ver Capítulo 4), se obtiene ${}^{35}\delta_0 = 13.4 \text{ cm}^{-1}$, $\eta = 10.3 \text{ cm}^{-1}$, en excelente acuerdo con las del párrafo anterior, ajustadas de las secuencias en ν_4 en C^{35}Cl_4 .

3.2 Región de ν_1

En esta región, (440-490 cm^{-1}), Horiuti disponía sólo del espectro Raman del líquido, que encontró en clara discordancia con la predicción teórica. Además de la rama Q del fundamental de cada uno de los cinco isotopómeros presentes, se espera que se observen las transiciones correspondientes de la serie de pares de bandas calientes en $n\nu_4$, encabezada por $[\nu_3, \nu_1 + \nu_4] - \nu_4$, y otras. Si $\delta_0 = 0$, deberían aparecer dos series de bandas de igual intensidad una a cada lado de ν_1 , y la intensidad conjunta de estas series debería ser el 52.3% del total. En la figura 3.5

Infrarrojo

Raman

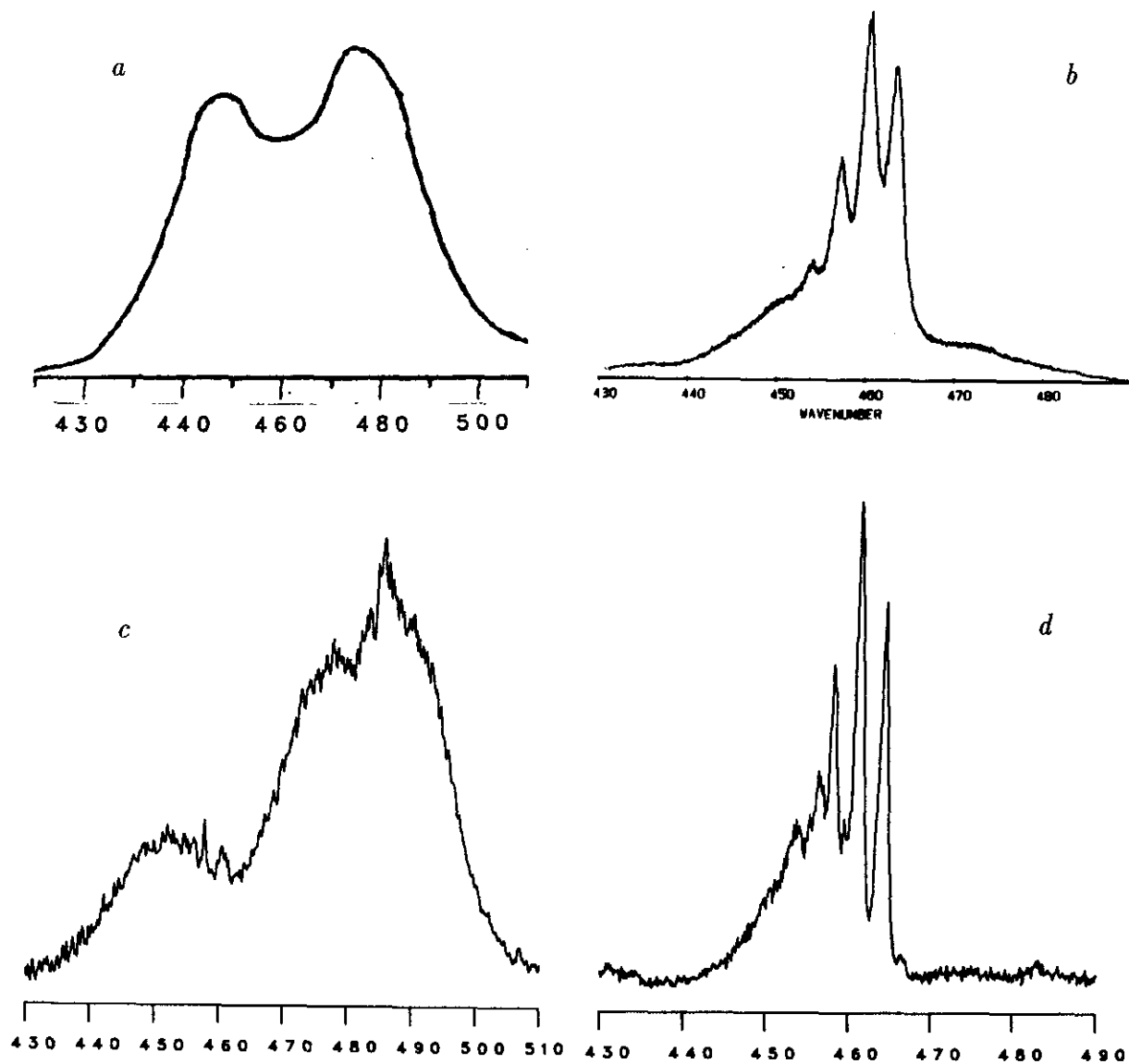


Figura 3.5: Espectros infrarrojo y Raman en la región de ν_1 de una muestra de composición isotópica natural, en la parte superior (*a* y *b*) en líquido, y del vapor (*c* y *d*), en la inferior.

se presentan los espectros infrarrojo y Raman del líquido y del vapor del CCl_4 natural en la zona. Se observa que las bandas ν_1 de los varios compuestos isotópicos en el Raman del líquido se asientan sobre un "continuo" de intensidad apreciable, formado por las bandas calientes de las cinco especies moleculares. Hacker y Schröter [28] hicieron un análisis de las formas de banda reproducidas en la figura 3.5*b*, y atribuyeron las cuatro bandas centrales a la composición isotópica natural de ν_1 , y las transiciones más anchas, centradas, a 450 y 466 cm^{-1} a las bandas de diferencia $(\nu_1 + \nu_4) - \nu_4$ y $\nu_3 - \nu_4$. En el espectro del vapor son visibles más detalles de las bandas calientes. Hochenbleicher y Schrötter [29], lo registraron a varias temperaturas (de 25 C a 120 C), tratando de distinguir claramente las bandas calientes de las transiciones fundamentales, y señalaron tres bandas calientes, a 460.5, 457.5 y 454.5 cm^{-1} , que asignaron como $(\nu_1 + \nu_2) - \nu_2$ de los tres isotopómeros más abundantes. Esta asignación es errónea; Tomando los valores de ν_3 y $\nu_1 + \nu_4$ discutidos en el párrafo anterior y con ν_4 igual a 315 cm^{-1} , se calculan para $\nu_3 - \nu_4$ y $(\nu_1 + \nu_4) - \nu_4$ las frecuencias 483 y 459 cm^{-1} , respectivamente. A unos 3 cm^{-1} por debajo se deben hallar las bandas calientes correspondientes al $\text{C}^{35}\text{Cl}_3^{37}\text{Cl}$ y a tres más las de $\text{C}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}_2$. Los números calculados así para $(\nu_1 + \nu_4) - \nu_4$ (459, 456 y 453 cm^{-1}) coinciden suficientemente bien con las bandas calientes medidas por Hochenbleicher y Schrötter, que deben asignarse por tanto como $(\nu_1 + \nu_4) - \nu_4$ para los tres isotopómeros. La transición $(\nu_1 + \nu_2) - \nu_2$ tiene forzosamente que estar dentro del contorno de ν_1 ; de otro modo sería claramente visible, ya que su intensidad debe ser 0.7 veces la de ν_1 , netamente mayor (el doble) que la de $(\nu_1 + \nu_4) - \nu_4$.

En infrarrojo ν_1 no es transición permitida; el espectro de esta región está formado por transiciones de simetría F_2 , y se debe solamente a bandas calientes. Puede fácilmente observarse que los detalles más importantes del espectro infrarrojo en esta región son justamente los del doblete, desplazado en frecuencias en la cuantía de ν_4 . Es de apuntar que la intensidad relativa de los pares de Fermi es la inversa en infrarrojo que la Raman. Esto se observa muy bien en la figura 3.6 en la que se presentan los espectros infrarrojos de ν_3 y de ν_1 , y el espectro Raman de C^{35}Cl_4 registrado por W.F. Murphy, prácticamente sin interferencia isotópica. La transición a 460 cm^{-1} , es para nosotros debida enteramente a $(\nu_1 + \nu_4) - \nu_4$, y está suficientemente aislada

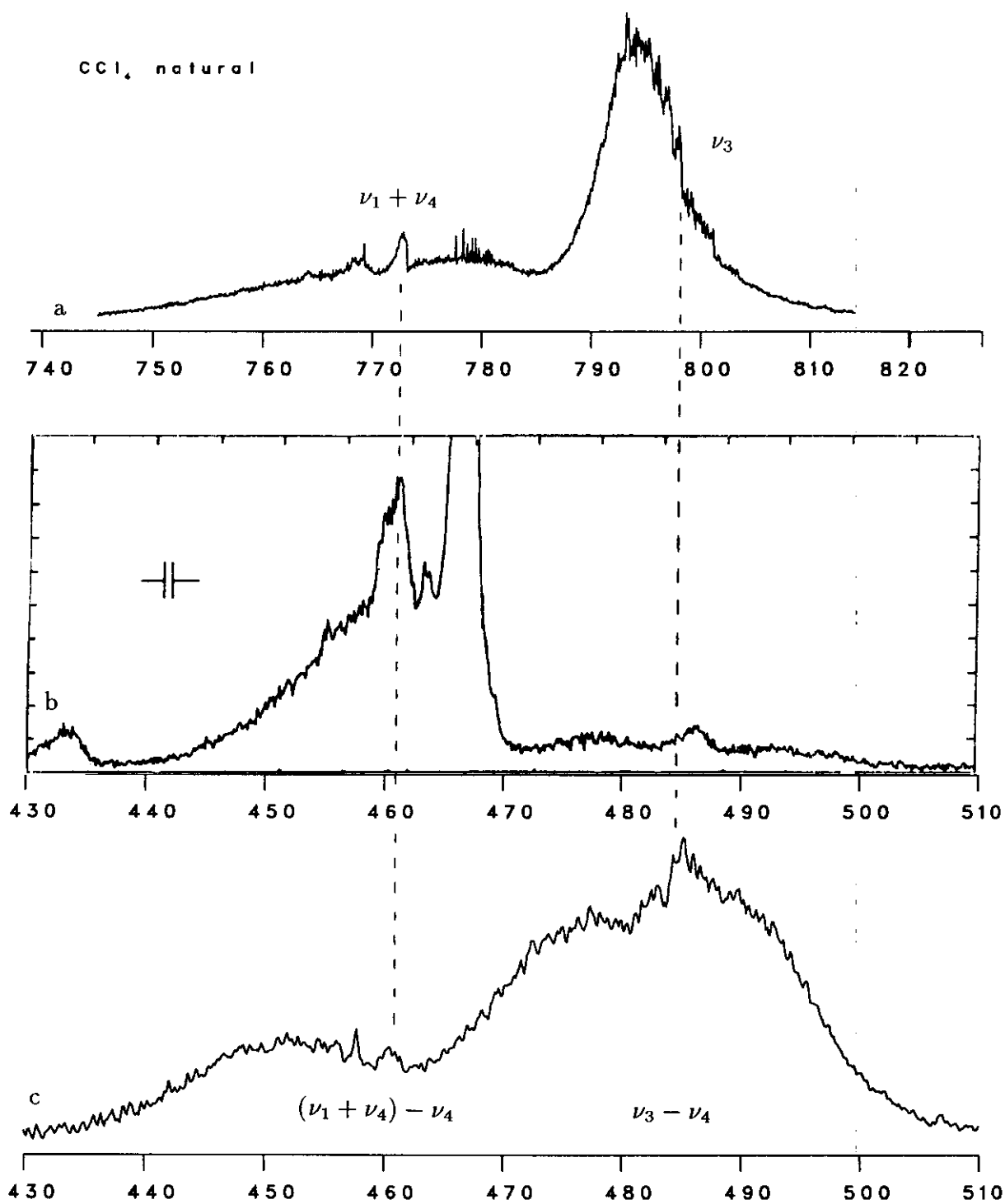


Figura 3.6: a) Espectro infrarrojo en fase vapor de $[\nu_3, \nu_1 + \nu_4]$ registrado por nosotros a 0.24 cm^{-1} de resolución. b) Espectro Raman en fase vapor del ν_1 de C^{35}Cl_4 (95%) registrado por W.F. Murphy a resolución 0.6 cm^{-1} , con laser de Ar. c) Espectro en fase vapor de $[\nu_3, \nu_1 + \nu_4] - \nu_4$, registrado por nosotros a resolución 0.24 cm^{-1} .

para apreciar que es bastante más intensa que su pareja de resonancia, 485 cm^{-1} . La explicación es que el espectro Raman de las bandas calientes está dominado por el momento de transición $(\nu_1 + \nu_4) \leftarrow \nu_4$, que es en principio el mismo de $\nu_1 \leftarrow 0$, mientras en infrarrojo el momento de transición principal es $\nu_3 \leftarrow \nu_4$, del mismo orden que $(\nu_3 + \nu_4) \leftarrow 0$, que es una banda activa por mecanismo de transición dipolar. Este espectro de bandas calientes tiene, como debe ser, un gran parecido con el del fundamental ν_3 , en la figura 3.6 hemos dispuesto los espectros infrarrojos de ν_3 y de $(\nu_3 - \nu_4)$ y el Raman de ν_1 a la misma escala para resaltar la semejanza de la relación de intensidades en infrarrojo, y también cómo se conserva la separación entre los pares resonantes $[\nu_3, \nu_1 + \nu_4]$ en la región de ν_3 y en la de ν_1 . En Raman se aprecia bastante bien esta estructura vibracional porque el número de transiciones observadas se reduce a las de simetría A_1 (la banda compuesta es totalmente polarizada [27]), y el espectro no tiene complicación isotópica.

3.3 Región ν_4

La figura 3.7 presenta el espectro infrarrojo del CCl_4 natural en fase líquida y el Raman del vapor en la región de ν_4 ($280\text{-}360 \text{ cm}^{-1}$).

Para ν_4 , el otro fundamental junto con ν_3 activo en infrarrojo y Raman, Horiuti prevee una banda central a 315 cm^{-1} , correspondiente a ν_4 , rodeada simétricamente por bandas satélites cuya intensidad global no llega al 17% de la banda principal. Horiuti no esperaba observarlas y, efectivamente, en los espectros Raman del líquido y del vapor no pueden distinguirse (este último apenas presenta detalles no atribuibles al contorno rovibracional esperado, formado por quince ramas en total).

En los espectros infrarrojos, por el contrario, aparece una estructura asimétrica a ambos lados de la posición de ν_4 , según los datos Raman, y cuya intensidad conjunta es mayor que la del fundamental. Esta contribución se debe a bandas calientes con estados en resonancia de Fermi, la primera de estas es $[\nu_3, \nu_1 + \nu_4] - \nu_1$, que debe dar un espectro idéntico al del doblete, $(\nu_3, \nu_1 + \nu_4) \leftarrow 0$, desplazado en ν_1 ; Los niveles superiores de esta transición son niveles de partida para las cinco transiciones:

$[\nu_3 + \nu_4, (\nu_3 + \nu_4)^0, \nu_1 + 2\nu_4] - [\nu_3, \nu_1 + \nu_4]$, y así sucesivamente: $[\nu_3 + n\nu_4, (\nu_3 + n\nu_4)^0, \nu_1 + (n+1)\nu_4] - [\nu_3 + (n-1)\nu_4, ((n-1)\nu_3 + \nu_4)^0, \nu_1 + n\nu_4]$, con $n = 0, 1, \dots$. Su "sorprendente" intensidad total se explica porque la intensidad de los pares de Fermi no sólo proviene de $(\nu_1 + \nu_4) \leftarrow \nu_1$, sino también de $\nu_3 \leftarrow \nu_1$ que, en infrarrojo, es del orden de $(\nu_1 + \nu_3) \leftarrow 0$, la banda de combinación más fuerte del espectro.

Llama la atención que mientras en la banda $[\nu_3, \nu_1 + \nu_4]$ las frecuencias de las diversas especies isotópicas (tanto de los fundamentales como de las bandas calientes) se ordenan siguiendo la secuencia normal, es decir, decreciente con el aumento de masa molecular, en las transiciones del tipo $\nu_3 - \nu_1$ este orden se invierte porque predomina el desplazamiento isotópico de ν_1 , mayor que el de ν_3 . Su pareja de resonancia, $(\nu_1 + \nu_4) - \nu_1$, sin embargo, sigue la secuencia normal.

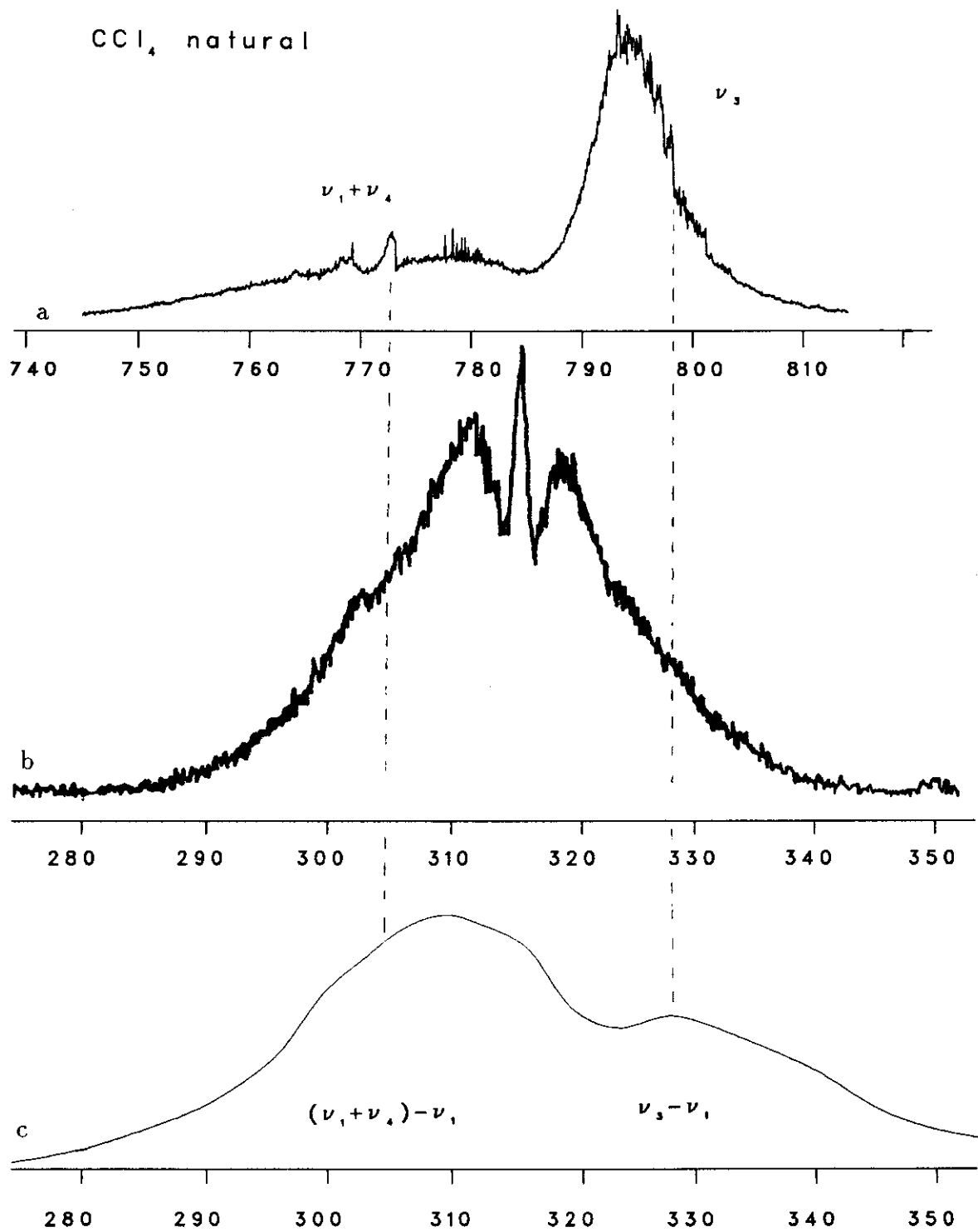


Figura 3.7: a) Espectro infrarrojo del doblete de Fermi, CCl₄ de composición isotópica natural. b) Espectro Raman de ν_4 de C³⁵Cl₄ (95%) registrado por Murphy a resolución 0.6 cm⁻¹, con laser de Ar. c) Infrarrojo de CCl₄ líquido, composición isotópica natural, en la misma región registrado por H. Yoshinaga (1955).

CONSTANTES DE FUERZA Y COORDENADAS NORMALES DEL CCl₄ Y SUS DERIVADOS ISOTÓPICOS

4.1 Coordenadas internas de valencia y coordenadas normales

La configuración interna de una molécula con N átomos se describe dando las posiciones de los núcleos en un sistema de ejes fijos a la molécula que se traslada y gira con ella. Las condiciones bajo las que se define ese sistema suelen ser denominadas condiciones de Eckart.

En lugar de las $3N$ coordenadas cartesianas tiene sentido adoptar un conjunto de $3N-6$ combinaciones de ellas ($3N-5$ si la molécula es lineal) que describan coordenadas de desplazamiento, físicamente más significativas. Lo más frecuente es utilizar "coordenadas de valencia"; en nuestro caso sólo distancias y ángulos de enlace.

La función potencial armónica en términos de estas coordenadas es de la forma:

$$2V = \mathbf{S}^+ \mathbf{F} \mathbf{S}$$

siendo \mathbf{F} la llamada matriz de constantes de fuerza, $F_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial S_i \partial S_j} = F_{ji}$; y \mathbf{S} la matriz columna de las coordenadas internas, \mathbf{S}^+ es la matriz traspuesta de \mathbf{S} .

En términos de las coordenadas \mathbf{S} , la energía cinética se escribe en la forma:

$$2T = \dot{\mathbf{S}}^+ \mathbf{G}^{-1} \dot{\mathbf{S}}$$

Los elementos de \mathbf{G} dependen de las masas, las coordenadas internas elegidas y la configuración geométrica de la molécula.

Siendo V y T , y por tanto el hamiltoniano H , formas cuadráticas, existe otro sistema de coordenadas en términos del cual las energías cinética y potencial tienen forma diagonal. Estas coordenadas llamadas "normales", Q_k , están relacionadas con las coordenadas internas por una transformación lineal: $\mathbf{Q} = \mathbf{L}^{-1} \mathbf{S}$, tal que las energías potencial y cinética son de la forma:

$$2T = \dot{\mathbf{Q}}^+ \dot{\mathbf{Q}} \quad ; \quad 2V = \mathbf{Q}^+ \mathbf{\Lambda} \mathbf{Q}$$

Para ello \mathbf{L} debe cumplir: $\mathbf{L}\mathbf{L}^+ = \mathbf{G}$ y $\mathbf{L}^+\mathbf{F}\mathbf{L} = \mathbf{\Lambda}$.

$\mathbf{\Lambda}$ es la matriz diagonal relacionada con las frecuencias vibracionales ν_i : $\lambda_i = 4\pi^2 c^2 \nu_i^2$ (con ν_i expresada en cm^{-1} como es usual en infrarrojo). En función de las coordenadas normales el problema de las vibraciones de una molécula poliatómica con una función potencial cuadrática se expresa como una superposición de osciladores armónicos independientes.

Así pues, supuestas conocidas \mathbf{F} y \mathbf{G} , se pueden calcular las frecuencias de vibración y la matriz \mathbf{L} que describe la forma de las vibraciones normales, como los valores y vectores propios de la matriz producto \mathbf{GF} :

$$\mathbf{GF} = \mathbf{L}\mathbf{\Lambda}$$

La condición de compatibilidad del sistema es la anulación del determinante secular:

$$|\mathbf{GF} - \lambda\mathbf{E}| = 0$$

Existe un método de construcción de coordenadas de valencia llamado método de los *vectores s de Wilson*: Sea \mathbf{B} la matriz de transformación de coordenadas cartesianas a coordenadas internas, $\mathbf{S} = \mathbf{B} \mathbf{x}$; Wilson [32] propuso considerar los elementos de la matriz \mathbf{B} como componentes cartesianos de unos vectores $\vec{s}_{i\alpha}$, asociados con cada coordenada interna S_i y cada átomo α . La expresión de la coordenada

interna es:

$$S_i = \sum_{\alpha} (\vec{s}_{i\alpha} \cdot \vec{\rho}_{\alpha})$$

Esta forma tiene la ventaja de que no es necesario expresar los ejes para especificar las coordenadas de desplazamiento.

En los párrafos precedentes **S** designa a las coordenadas de valencia; en adelante este símbolo se referirá a un conjunto de dichas coordenadas que tienen la propiedad de factorizar la ecuación secular en la extensión máxima que permite la simetría, son las coordenadas de simetría de valencia. Se construyen eligiendo combinaciones lineales adecuadas de las coordenadas internas de valencia:

$$\mathbf{S} = \mathbf{U}\mathbf{S}'$$

Estas combinaciones se determinan examinando las propiedades de transformación de cada S'_i bajo las operaciones de simetría de la molécula y asociando las que sean simétricamente equivalentes. En el caso de coordenadas pertenecientes a especies de simetría degeneradas, se requiere además que estos conjuntos se elijan con una orientación conveniente, con lo que los bloques correspondientes de la matriz **L** son idénticos. La elección de coordenadas de simetría factoriza al máximo la ecuación secular reduciendo todo lo posible el número de elementos de matriz de **F** y **G** no nulos y permite operar con matrices de dimensión menor que el número de grados de libertad del sistema.

4.1.1 Relaciones entre constantes de Coriolis y de distorsión centrífuga y coordenadas normales

En lo expuesto hasta el momento se presupone la separabilidad de los movimientos de vibración y rotación; sin embargo, de las ideas básicas de la dinámica es bien conocida la existencia de fuerzas centrífugas y de Coriolis sobre móviles giratorios no rígidos.

El efecto de las fuerzas centrífugas es variar las distancias y los ángulos de enlace

de la molécula, con el consiguiente desplazamiento sistemático de los niveles rotacionales. Del análisis de este corrimiento se determinan unas constantes de distorsión centrífuga, $t_{\alpha\beta\gamma\delta}$, que están relacionadas con la forma de las vibraciones normales y la función potencial de vibración:

$$t_{\alpha\beta\gamma\delta} = \sum_{i,j} J_{\alpha\beta}^i (F^{-1})_{ij} J_{\gamma\delta}^j$$

dónde $J_{\alpha\beta}^i = \frac{\partial I_{\alpha\beta}}{\partial S_i}$, siendo I el momento de inercia.

Las fuerzas de Coriolis, (de las que se trató en un capítulo anterior), alteran los niveles de energía rovibracionales de ciertos pares de modos normales en cuantía dependiente de la constante de Coriolis $\zeta_{S_i S_j}^g$, correspondiente a la interacción entre los modos S_i y S_j a través de la rotación en torno al eje g . El valor de ζ se puede calcular mediante la expresión:

$$\zeta^g = \mathbf{L}^{-1} \mathbf{C}^g \mathbf{L}^{-1+}$$

dónde \mathbf{C}^g es la matriz:

$$C_{ij}^g = \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} (\vec{s}_{i\alpha} \times \vec{s}_{j\alpha}) \cdot \vec{l}_g; \quad (g = x, y, z)$$

\vec{l}_g es un vector unitario en la dirección del eje g .

El cuadro siguiente resume los parámetros moleculares calculados y las matrices auxiliares empleadas en el cálculo.

PROBLEMA	MATRICES AUXILIARES	PARAMETROS MOLECULARES
Frecuencias	\mathbf{G}	$\mathbf{L}\mathbf{L}^+ = \mathbf{G}, \quad \mathbf{L}^+\mathbf{F}\mathbf{L} = \Lambda$
Acoplamiento de Coriolis	$\mathbf{C}^x, \mathbf{C}^y, \mathbf{C}^z$	$\zeta^g = \mathbf{L}^{-1} \mathbf{C}^g \mathbf{L}^{-1+}$
Distorsión centrífuga	\mathbf{J}	$t_{\alpha\beta\gamma\delta} = \sum_{i,j} J_{\alpha\beta}^i (F^{-1})_{ij} J_{\gamma\delta}^j$

4.2 Cálculo de la función potencial cuadrática

La relación entre las constantes de fuerza y las frecuencias establecida en el apartado anterior, permite la determinación de estas constantes a partir de la asignación de las frecuencias fundamentales. En cada bloque de simetría con n frecuencias, hay en principio $n(n+1)/2$ elementos diferentes de la matriz \mathbf{F} correspondientes a ese bloque. Para calcularlas, cuando $n > 1$, no basta con las n frecuencias de una molécula; se precisan datos adicionales tales como frecuencias de isotopómeros, constantes de Coriolis o de distorsión centrífuga y otros.

En nuestro caso, con moléculas XY_4 de simetría T_d (p.ej. el $C^{35}Cl_4$), F_{11} y F_{22} vienen determinados por ν_1 y ν_2 de un solo compuesto; Pero F_{33} , F_{44} y F_{34} asociadas a los modos F_2 , no están determinadas sólo por ν_3 y ν_4 de un compuesto. Esta insuficiencia ha sido encarada utilizando campos de fuerzas restringidos, como el de Urey-Bradley [33]; las correspondientes constantes se incluyen en la recopilación de Shimanouchi [34]. Lo más frecuente es completar los datos de frecuencias con desplazamientos isotópicos de cloro. El corrimiento de las frecuencias fundamentales por sustitución isotópica de alguno de los átomos componentes es calculable en función de la constante de fuerza no diagonal, F_{34} , partiendo de los valores de las frecuencias fundamentales del $C^{35}Cl_4$. Los modos ν_1 y ν_2 son apenas sensibles a la variación del parámetro F_{34} , pero ν_3 y ν_4 varían notablemente de la manera que se muestra en la figura 4.1. La comparación entre los desplazamientos observados y calculados permite determinar el valor de la constante de fuerza de la especie F_2 .

Debe recordarse que los cálculos son válidos en el contexto de una aproximación armónica y que las frecuencias espectrales son anarmónicas, particularmente en el caso de ν_3 , que debe ser corregido previamente por el efecto de la resonancia de Fermi. No se dispone de datos bastantes para hacer correcciones adicionales de anarmonicidad.

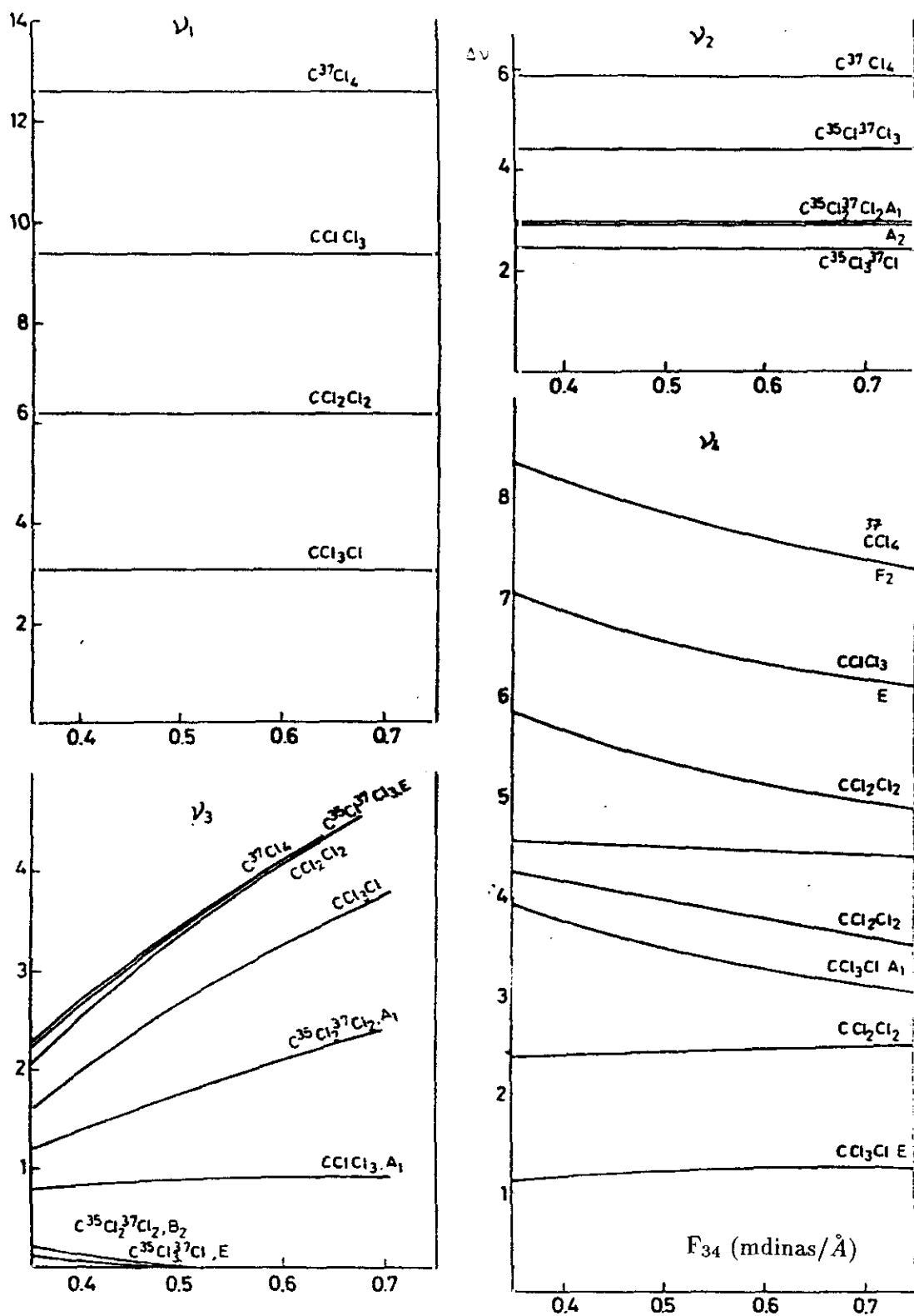


Figura 4.1: Desplazamientos isotópicos $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ calculados para las bandas fundamentales, en función del valor de la constante de fuerza F_{34} .

4.2.1 Uso de desplazamientos isotópicos observados en matrices

Hacia los años 70 se ha comenzado a utilizar como datos adicionales para el cálculo de las F desplazamientos isotópicos observados en matrices de elementos nobles (Ne, Ar, Kr, Xe) a baja temperatura. La tabla 4.1 relaciona algunos trabajos que utilizan este tipo de datos y las constantes de fuerza resultantes. Prácticamente todos los autores emplean las frecuencias observadas del $C^{35}Cl_4$ (algunos en la matriz, otros en fase gaseosa) y datos isotópicos ($^{35}Cl/^{37}Cl$) adicionales. La tabla señala también si se hacen o no correcciones a ν_3 por la resonancia de Fermi. La última fila corresponde a un cálculo nuestro con datos de King [24] y Becher *et al.* [25], ilustrados gráficamente en la figura 4.2. En la parte superior de esta figura se

Tabla 4.1:

Matriz, Espectros	Referencias	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	N $^{35}Cl/^{37}Cl$
1. Ar, R	Levin y Harris [23]	461.9	220.	789.1	319.5	5 ν_4
2. Ar, Ir	Becher <i>et al.</i> [25]	459.	217.	791.	318.	9 ($\nu_3, \nu_1 + \nu_4$)
3. Kr, Ir, R	Jones <i>et al.</i> [35, 36]	460.2	218.8	779.0	313.6	15 (ν_1, \dots, ν_4)
4. Ar, Ir	Presente trabajo	464.3	217.5	792.9	315.6	10 ($\nu_3, \nu_1 + \nu_4$)

Corrección Res. Fermi	F_{11}	F_{22}	F_{33}	F_{34}	F_{44}	Observaciones
1. no	4.40	0.33	2.85	0.43	0.44	
2. sí ^a	4.40	0.328	2.734	0.40 ± 0.03	0.447	
3. sí ^b	4.365	0.384	2.601	0.380	0.496	Se ponderan especialmente las ν_3
4. sí ^a	4.441	0.325	2.895	0.424	0.425	

N : Número de datos adicionales.

^a) Basada en el cálculo simultáneo de F_{34} y η , como se explica en el texto.

^b) Basada en la relación de intensidades de ν_3 y ν_4 observadas y refinada a través del cálculo de F .

muestra el espectro obtenido por Becher *et al.* para la matriz en Ar de la mezcla 1:1 de $C^{35}Cl_4$ y $C^{37}Cl_4$; en la parte intermedia se reproduce el espectro de King [24] de una matriz en Ar del CCl_4 con cloro natural. Partiendo de los datos de Becher y

utilizándolos del mismo modo que para el vapor, en el último párrafo de la sección **3.03** (discusión inicial del doblete de Fermi), obtenemos la siguiente relación entre δ_0 y η :

F_{34} mdin/Å	Δ_0 cm ⁻¹	δ_0 cm ⁻¹	η cm ⁻¹
0.35	18.92	5.90	10.4
0.40	18.30	6.73	10.3
0.45	17.78	7.45	10.2
0.50	16.86	8.80	9.9

El mismo procedimiento es aplicable a las distintas parejas de bandas de las varias especies isotópicas, que se observan en el espectro de King [24]. Para establecer la asignación de las bandas observadas comenzamos por calcular el espectro global de la mezcla isotópica, en función de F_{34} y de η (tal y como se dan en la tabla anterior), y elegimos finalmente la solución en que se comparen mejor los espectros observado y calculado. Se pueden así ajustar con mayor precisión los valores calculados para F_{34} y $4\eta^2$, utilizando conjuntamente todas las bandas observadas. La figura 4.2 ilustra la concordancia, bastante satisfactoria, que se puede conseguir de esta manera, con los parámetros $F_{34} = 0.43$ mdin/Å y $4\eta^2 = 418$ cm⁻².

Los valores de las F_{ij} de la Tabla 4.1 corresponden a constantes de fuerza respecto de las coordenadas de simetría que se definen en la sección 4.2.2. Otros autores las refieren a las coordenadas internas r_i y α , las relaciones entre ellas son:

$$\begin{aligned}
 F_{11} &= f_r + 3f_{rr}; & F_{22} &= f_\alpha - 2f_{\alpha\alpha} + f_{\alpha\alpha'}; & F_{33} &= f_r - f_{rr}; \\
 F_{34} &= \sqrt{2}(f_{r\alpha} - f_{r\alpha'}); & F_{44} &= f_\alpha + f_{\alpha\alpha'}
 \end{aligned}$$

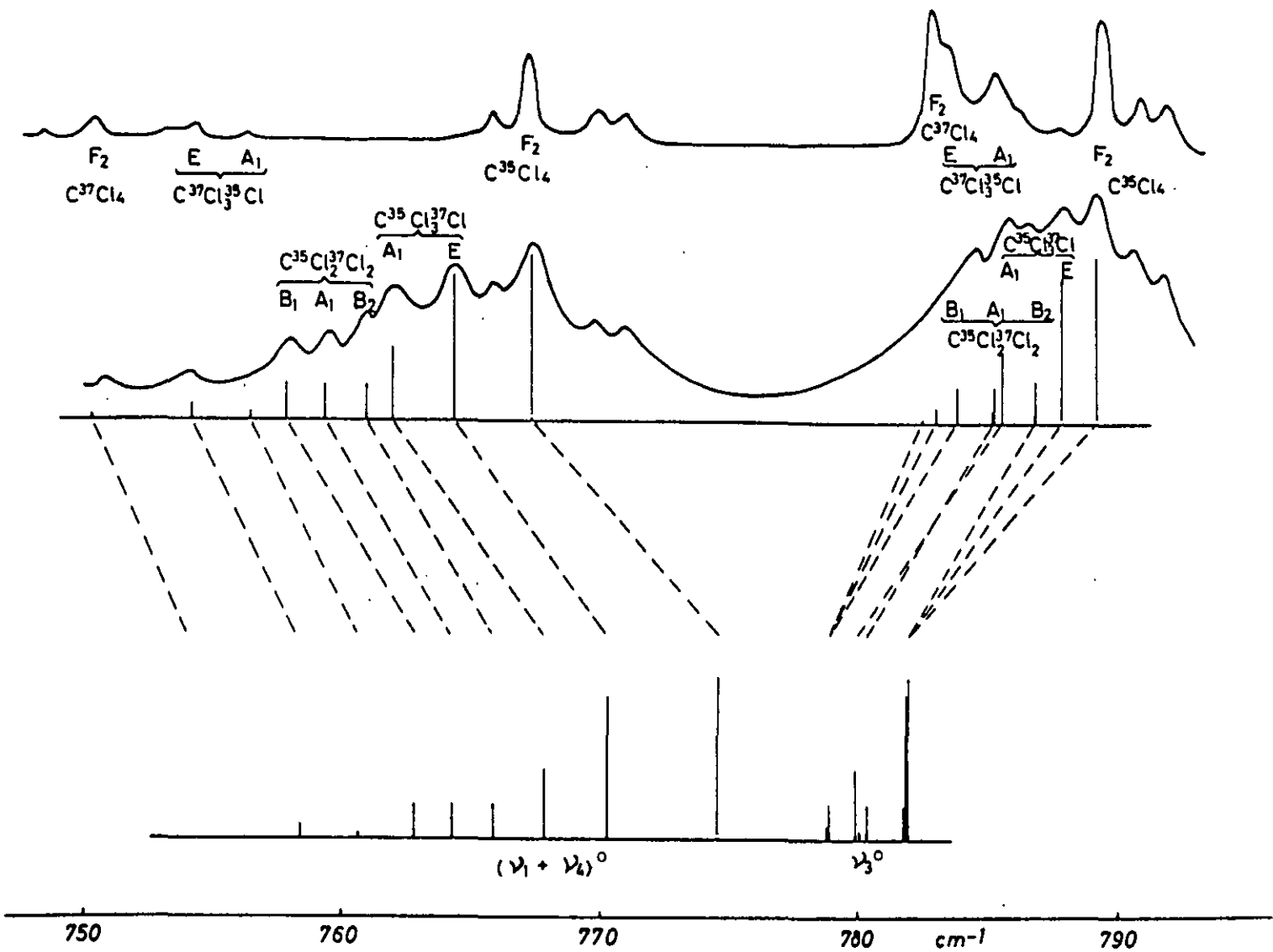


Figura 4.2: a) Espectro infrarrojo en matriz de Ar (1:1000) registrado por Becher *et al.* de una mezcla constituida. en su mayor parte por C^{35}Cl_4 y C^{37}Cl_4 ; b) Espectro infrarrojo en matriz de Ar (1:1000) de CCl_4 composición isotópica natural publicado por King, a la misma escala que el anterior. El diagrama inferior muestra las transiciones calculadas ($\nu_3, \nu_1 + \nu_4$) para los cinco isotóponos del CCl_4 en ausencia de resonancia. Parámetros para el cálculo: $F_{34} = -0.43$ mdinas/Å, $4\eta^2 = 418 \text{ cm}^{-2}$.

Los valores calculados para las constantes de fuerza en los trabajos citados en la Tabla 4.1 dependen, naturalmente, de los datos usados, pero también, en cierto grado, del método de ajuste seguido. Se obtienen valores algo distintos cuando se busca reproducir las frecuencias observadas de una serie de derivados isotópicos, que cuando se busca reproducir más exactamente los desplazamientos isotópicos. Lo que está relacionado sin duda con el hecho de que los datos no corresponden realmente a frecuencias armónicas. El ajuste a frecuencias observadas da valores de F_{34} en torno a $0.38 \text{ mdin}/\text{Å}$, como en el calculado de Jones *et al.* en la fila 3 de la tabla. El ajuste a desplazamientos da valores algo mayores, entre 0.40 y $0.43 \text{ mdin}/\text{Å}$, véanse las filas 1, 2 y 4.

En el trabajo de Jones *et al.* [35, 36] se registraron los espectros infrarrojo y Raman del CCl_4 natural en matriz de Kr. Se pudo obtener particularmente bien resuelto en infrarrojo el doblete $\nu_3, (\nu_1 + \nu_4)$, permitiendo la asignación de todas las bandas de los isotopómeros $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$, $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_3^{37}\text{Cl}$ y $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}_2$, en dos "sitios" o localizaciones diferentes en la red de la matriz, uno con simetría T_d y el otro C_{3v} (este produce un desdoblamiento adicional de las vibraciones degeneradas de los varios derivados isotópicos). El parámetro de resonancia η se estimó directamente a partir de la relación de intensidades observadas para ν_3 y $(\nu_1 + \nu_4)$ del $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$. El resultado: $\eta = 10.3 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$, que implica $\delta_0 = 7 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$, está en muy buena concordancia con el referido previamente, en la matriz de Ar, a partir de datos de desplazamientos isotópicos. Estos valores se usaron para corregir el efecto de la resonancia y obtener ν_3^0 para todos los derivados. Finalmente se ajustaron las constantes de fuerza a los valores de ν_1, ν_2 y ν_4 de los varios derivados, observados en el espectro Raman, junto con los correspondientes ν_3^0 dándoles un peso cien veces mayor por la mayor precisión de la medida infrarroja.

Aunque no conocemos estudios sobre ello en la literatura, puede objetarse el uso de datos de este tipo, observados en matrices, para el cálculo de la función potencial de la molécula libre. La hipótesis subyacente de la semejanza de los desplazamientos isotópicos en matriz y en vapor, con independencia del efecto de la matriz sobre cada vibración, es un tanto "circular" por cuanto hay muy pocos datos experimen-

tales de desplazamientos isotópicos en fase de vapor que puedan compararse con los observados en matrices.

En este sentido es instructivo considerar un trabajo sobre los isotopómeros del ^{35}Cl y ^{37}Cl estudiados por Schnöckel y Becher [37] en matriz de Xe. Utilizando el mismo valor de $4\eta^2$ que para el $^{12}\text{CCl}_4$, concluyen que el espectro observado no puede ser explicado sólo por la resonancia de Fermi, y sugieren que debe existir una interacción adicional con $2\nu_4$.

No hay realmente razones teóricas para exigir que η tenga el mismo valor en $^{12}\text{CCl}_4$ y $^{13}\text{CCl}_4$. Es posible estimar un valor para $^{13}\eta$ con datos de dos isotopómeros del $^{13}\text{CCl}_4$, análogamente a lo señalado para $^{12}\eta$ en el último párrafo de la sección 3.0.3. A partir del espectro del doblete de Fermi del $^{13}\text{CCl}_4$ en la referencia [37] encontramos que $\delta(^{13}\text{C}^{35}\text{Cl}_4) = 26.9 \text{ cm}^{-1}$ y $\delta(^{13}\text{C}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}_2, A_1) = 30.7 \text{ cm}^{-1}$. Escribiendo $\delta^2 = \delta_0^2 + 4^{13}\eta^2$ para el $^{13}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$ y $^{A_1}\delta^2 = (\delta_0 + ^{A_1}\Delta_0)^2 + 4^{13}\eta^2$ para $\text{CCl}_2\text{Cl}_2(A_1)$, calculamos (con $^{A_1}\Delta_0 = 8.88 \text{ cm}^{-1}$) $\delta_0 = 7.88$, $4\eta^2 = 661 \text{ cm}^{-2}$ ($\eta = 12.8 \text{ cm}^{-1}$). Este valor, sin embargo, es incompatible con los datos disponibles de la fase vapor.

En nuestra opinión, ni siquiera las matrices de elementos nobles son tan inertes como fuera de desear y pueden por ello aparecer dificultades, como las anteriores, cuando se aplican valores de desplazamientos isotópicos sin consideraciones adicionales. Los corrimientos de frecuencias respecto de la fase gaseosa ($\nu_{\text{gas}} - \nu_{\text{matriz}}$) para los componentes del doblete de Fermi del $^{12}\text{CCl}_4$ en varias matrices son:

	Ne	Ar	Kr	Xe
$\Delta\nu_3$	0.1	9.2	11.7	11.9
$\Delta(\nu_1 + \nu_4)$	-2.4	6.2	8.4	8.9

Como se ve, excepto en el caso del Ne (anómalo en varios sentidos), $\Delta\nu_3$ excede en unos 3 cm^{-1} a $\Delta(\nu_1 + \nu_4)$. Desplazamientos del mismo orden se miden en derivados isotópicos de cloro. En el $^{13}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$, la sustitución isotópica $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ coloca a ν_3 a una frecuencia inferior a la de $\nu_1 + \nu_4$. Sin embargo, el corrimiento por efecto de matriz

en Xe sigue siendo de unos 11.8 cm^{-1} para ν_3 y 8.7 cm^{-1} para $\nu_1 + \nu_4$; este efecto en el $^{13}\text{CCl}_4$ "aleja" ambos modos en unos 3 cm^{-1} mientras que los "acerca" en el $^{12}\text{CCl}_4$. En términos de $\delta = \nu_3 - (\nu_1 + \nu_4)$, para el $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$ es 25 cm^{-1} en fase gaseosa y disminuye a 22 cm^{-1} en la matriz de Xe, mientras para $^{13}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$, $\delta_{gas} = -23.4$ y $\delta_{matriz} = -26.7 \text{ cm}^{-1}$. Es claro que este es un efecto externo que se superpone al de la resonancia, que cuando menos altera el valor de δ_0 independientemente de los desplazamientos isotópicos armónicos.

4.2.2 Uso de datos adicionales en fase gaseosa

Un dato complementario para determinar F_{34} es la constante de Coriolis de primer orden ζ_3 ó ζ_4 (pues $\zeta_3 + \zeta_4 = 0.5$), cuya relación con el campo de potencial fué dada en la sección 4.1. A partir de la distancia entre las ramas OP-RS de las bandas ν_4 en el espectro Raman de CCl_4 , Clark y Rippon [9] obtuvieron $\zeta_4 = -0.47$ que, según sus cálculos conduce a las constantes: $F_{34} = 0.34$, $F_{33} = 2.26$ y $F_{44} = 0.51 \text{ mdin}/\text{Å}$. Sin embargo, creemos que la determinación experimental de ζ_4 es poco fiable, debido tanto a la composición isotópica natural del cloro como a la superposición de bandas calientes, en particular $(\nu_1 + \nu_4) - \nu_4$ superpuesta a las ramas OP de ν_4 , como se ha señalado ya en la sección 3.0.5.

En la sección anterior, 4.2.1, hemos utilizado ya, a efectos comparativos, desplazamientos isotópicos en fase gaseosa para el doblete de Fermi en el $^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}_4$ y $^{13}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$ respecto del $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$, medidos por nosotros en espectros cuyos detalles se presentan más adelante. Es de notar que se pueden obtener combinaciones de desplazamientos isotópicos en presencia de la resonancia de Fermi sin necesidad de corregir este efecto. Esto es así porque los niveles afectados por ella se separan simétricamente sin alterar la suma de sus frecuencias; así para $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$ y $^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}_4$, por ejemplo, $^{35}[\nu_3 + (\nu_1 + \nu_4)] - ^{37}[\nu_3 + (\nu_1 + \nu_4)] = \Delta\nu_3 + \Delta(\nu_1 + \nu_4)$; este último generalmente se considera prácticamente igual a $\Delta\nu_1 + \Delta\nu_4$. En este sentido el $^{13}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$ (respecto del $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$) tiene la ventaja de que $^{35}\nu_1$ no varía con el cambio de átomo central, y por tanto la diferencia $^{12}[\nu_3 + (\nu_1 + \nu_4)] - ^{13}[\nu_3 + (\nu_1 + \nu_4)]$ es

$\Delta\nu_3 + \Delta\nu_4$ con gran aproximación, y como $\Delta\nu_4$ es un dato experimental de los espectros infrarrojos correspondientes, se puede obtener un valor "experimental" de $\Delta\nu_3^0$ sin necesidad de aplicar correcciones de resonancia.

Disponemos pues de valores experimentales para los números de ondas de todas las transiciones fundamentales de $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$, $^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}_4$ y $^{13}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$, con ν_3 corregida por la resonancia de Fermi. Estos datos reunidos en la Tabla 4.2, son suficientes para calcular la función potencial cuadrática general, que con ellos se plantea con la mayor simetría posible, lo que facilita grandemente el cálculo:

Tabla 4.2: Datos para el cálculo de la función potencial de vibración. Números de onda y desplazamiento en frecuencias (en cm^{-1}).

	ν_1	ν_2	ν_3^0	ν_4	$\Delta\nu_3^0$	$\Delta\nu_4$
$^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$	464.5 ± 0.2	217.8 ± 0.5	793.2 ± 0.5	315.60 ± 0.005		
$^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}_4$	451.5 ± 0.2	212.1 ± 0.5	790.6 ± 0.5	307.7 ± 0.5	2.6	7.9
$^{13}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$	464.5 ± 0.2	218.3 ± 0.5	766.6 ± 0.5	314.97 ± 0.005	26.6	0.64

ν_1 y ν_2 fueron medidos en los espectros Raman, ν_3 calculado de datos IR y Raman, y ν_4 procede de espectros IR a resolución 0.01 cm^{-1} (excepto para el $^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}_4$ en que es Raman).

F_{11} y F_{22} , que están sobredeterminados, se calculan directamente de los cocientes entre λ_1^i , λ_2^i ($\lambda = 4\pi^2 c^2 \nu^2$) y los correspondientes datos de G. Resultan: $F_{11} = 4.450 \pm 0.002 \text{ mdin}/\text{\AA}$, $F_{22} = 0.327 \pm 0.001 \text{ mdin}/\text{\AA}$.

Para el cálculo de las constantes de la especie F_2 se dispone de dos relaciones generales, derivadas de la traza y del determinante del producto **FG**:

$$F_{33}G_{33}^i + F_{44}G_{44}^i + 2F_{34}G_{34}^i = \lambda_3 + \lambda_4 \quad (i = 35, 37, 13)$$

y

$$F_{33} \cdot F_{44} - F_{34}^2 = \frac{\lambda_3^i \cdot \lambda_4^i}{G_{33}^i \cdot G_{44}^i - G_{34}^{i2}} \quad (i = 35, 37, 13)$$

De las tres relaciones de traza sólo dos son independientes (el determinante del sistema es nulo). De las derivadas del determinante hay sólo una independiente;

otras dos son "reglas del producto" que deben cumplir los datos experimentales. Una solución promediada da:

$$F_{33} = 2.570 \pm 0.002 \quad F_{34} = 0.360 \pm 0.001 \quad F_{44} = 0.460 \pm 0.002$$

con la que se calculan los siguientes valores:

Tabla 4.3: Valores de frecuencias: (observadas - calculadas)

	Dif. ν_1	Dif. ν_2	Dif. ν_3^0	Dif. ν_4
$C^{35}Cl_4$	-0.23	-0.38	0.3	0.03
$C^{37}Cl_4$	-0.50	-0.08	-0.51	0.33
$^{13}C^{35}Cl_4$	-0.22	0.12	0.49	-0.2

y, de ellos, $^{37}\Delta\nu_3^0 = 1.8$, $^{13}\Delta\nu_3^0 = 26.8 \text{ cm}^{-1}$, $^{37}\Delta\nu_4 = 8.2$, $^{13}\Delta\nu_4 = 0.4 \text{ cm}^{-1}$. Como vemos, no coinciden exactamente con la Tabla 4.2.

Alternativamente, podríamos haber planteado el cálculo usando sólo las frecuencias del $^{12}C^{35}Cl_4$ junto con los $\Delta\nu_3^0$ y $\Delta\nu_4$ de la tabla 4.2. La figura 4.3 presenta gráficamente la solución obtenida, con un rango de valores para F_{34} bastante amplio, entre 0.40 y 0.48 $\text{mdin}/\text{Å}$, indicativo de una cierta incompatibilidad de los datos.

Esta es una situación típica, para esta clase de problemas, sólo solubles con más precisión cuando se dispone de datos suficientes, tales como los centros (origen) de las bandas de vibración-rotación, y la serie entera de constantes anarmónicas X_{ij} , G_{ij} , T_{ij} , etc.

Mientras tanto, para una interpretación paso a paso de espectros cada vez más detallados, se necesita un campo potencial cuadrático aproximado, que permite hacer estimaciones de desplazamientos isotópicos, constantes de Coriolis, de distorsión centrífuga y otras, para todo el conjunto de derivados isotópicos. En las páginas siguientes se dan los datos necesarios y una primera aproximación en ese sentido.

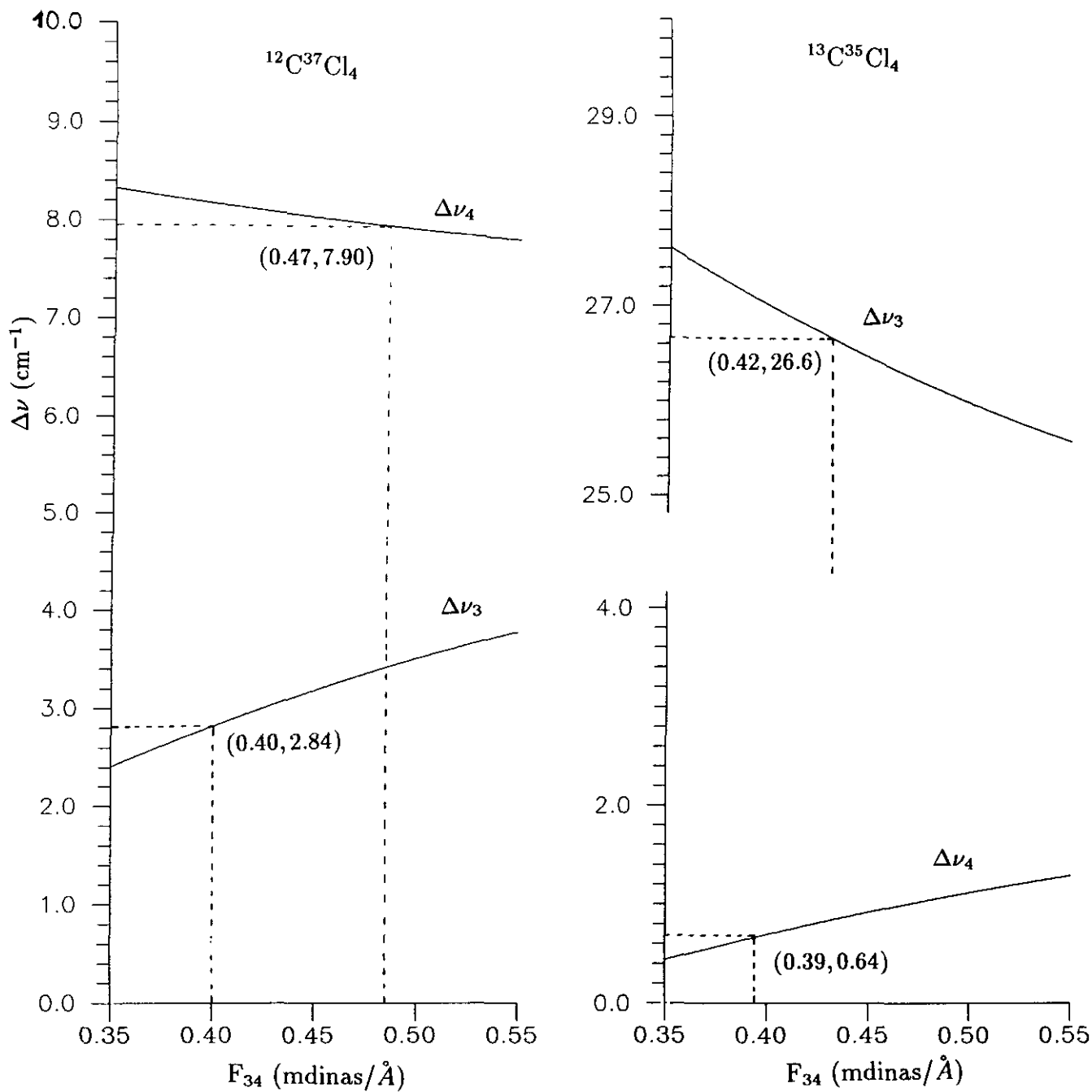


Figura 4.3: Gráfica de $\Delta\nu_i$ calculada frente a F_{34} para C^{37}Cl_4 y $^{13}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$. Las constantes de fuerza F_{33} y F_{44} , para cada valor de F_{34} , son ajustadas a las frecuencias $^{35}\nu_3 = 793.26 \text{ cm}^{-1}$ y $^{35}\nu_4 = 315.6 \text{ cm}^{-1}$. Se señalan los puntos correspondientes a los desplazamientos isotópicos experimentales.

4.2.3 Parámetros y matrices para el cálculo del potencial y coordenadas normales del CCl₄ y todos sus derivados isotópicos

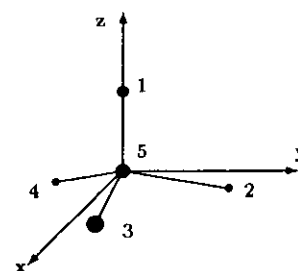
Mediante los programas VIVANC y AJEF se extendió a todos los derivados isotópicos posibles el cálculo de desplazamientos isotópicos y coordenadas normales de vibración.

El cálculo de la función potencial se realiza a partir de las siguientes frecuencias fundamentales de C³⁵Cl₄ en estado gaseoso: $\nu_1 = 464.28 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 217.50 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3 = 792.90 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_4 = 315.57 \text{ cm}^{-1}$. Con los desplazamientos isotópicos: $^{37}\Delta\nu_1 = 12.7 \text{ cm}^{-1}$, $^{37}\Delta\nu_2 = 5.5 \text{ cm}^{-1}$, $^{37}\Delta\nu_3 = 2.8 \text{ cm}^{-1}$, $^{13}\Delta\nu_3 = 29.12 \text{ cm}^{-1}$, $^{13}\Delta\nu_4 = 0.47 \text{ cm}^{-1}$.

A efectos de referencia, reproducimos a continuación los datos geométricos, definición de coordenadas internas y de simetría y matrices auxiliares del C³⁵Cl₄ y sus dos derivados isotópicos T_d. (En un apéndice se completan estas tablas para todos los isotopómeros de estas moléculas).

Coordenadas cartesianas de los átomos:

Atomo	X	Y	Z
5	0.000	0.000	0.000
1	0.000	0.000	1.765
2	-0.832	1.441	-0.588
3	1.664	0.000	-0.588
4	-0.832	-1.441	-0.588



Definición de las coordenadas internas

- Cuatro distancias de enlace C-Cl: r_i , ($i=1,.. 4$).
- Seis ángulos \widehat{ClCCl} : α_{ij} , ($i \neq j$). Multiplicados por un $r = 1 \text{ \AA}$.
($\alpha_1 = \alpha_{152}$; $\alpha_2 = \alpha_{153}$; $\alpha_3 = \alpha_{154}$; $\alpha_4 = \alpha_{253}$; $\alpha_5 = \alpha_{254}$; $\alpha_6 = \alpha_{354}$)

Coordenadas de simetría: Matriz U

$$\begin{aligned}
 A_1 \quad S_1 &= \frac{1}{\sqrt{4}}(r_1 + r_2 + r_3 + r_4) \\
 S_{1_{red.aa.}} &= \frac{1}{\sqrt{6}}(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4 + \alpha_5 + \alpha_6) \\
 F_2(z) \quad S_{3z} &= \frac{1}{\sqrt{12}}(3r_1 - r_2 - r_3 - r_4) \\
 S_{4z} &= \frac{1}{\sqrt{6}}(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 - \alpha_4 - \alpha_5 - \alpha_6) \\
 F_2(x) \quad S_{3x} &= \frac{1}{\sqrt{6}}(2r_3 - r_2 - r_4) \\
 S_{4x} &= \frac{1}{\sqrt{12}}(2\alpha_2 - 2\alpha_5 - \alpha_1 - \alpha_3 + \alpha_4 + \alpha_6) \\
 E_a \quad S_{2a} &= \frac{1}{\sqrt{12}}(2\alpha_2 + 2\alpha_5 - \alpha_1 - \alpha_3 - \alpha_4 - \alpha_6) \\
 F_2(y) \quad S_{3y} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(r_2 - r_4) \\
 S_{4y} &= \frac{1}{\sqrt{4}}(\alpha_1 - \alpha_3 + \alpha_4 - \alpha_6) \\
 E_b \quad S_{2b} &= \frac{1}{\sqrt{4}}(\alpha_1 - \alpha_3 - \alpha_4 + \alpha_6)
 \end{aligned}$$

Coordenadas del centro de masa y masas atómicas (UMA¹):

	Masas Atómicas (UMA)		c.d.m.		
	C	Cl	x	y	z
C ³⁵ Cl ₄	12.000	34.968	0.0	0.0	0.0
C ³⁷ Cl ₄	12.000	36.965	0.0	0.0	0.0
¹³ C ³⁵ Cl ₄	13.003	34.968	0.0	0.0	0.0

Elementos del tensor de inercia (UMA × Å²):

	Rltvo. al c.d.m.	Matriz inversa	Mom. principales
	I _{xx} =I _{yy} =I _{zz}	I _{xx} =I _{yy} =I _{zz}	I _a =I _b =I _c
C ³⁵ Cl ₄	290.495	3.442·10 ⁻³	290.495
C ³⁷ Cl ₄	307.085	3.256·10 ⁻³	307.085
¹³ C ³⁵ Cl ₄	290.495	3.442·10 ⁻³	290.495

¹UMA: Unidades de Masa Atómica

Elementos de la matriz **G** de Wilson: $G_{ij} = \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} (\vec{s}_{i\alpha} \cdot \vec{s}_{j\alpha})$, ($G_{ij}=G_{ji}$).

	MATRIZ G ($gr^{-1} \cdot 10^{24}$)				
	$G_{S_1 S_1}$	$G_{S_2 S_2}$	$G_{S_3 S_3}$	$G_{S_4 S_4}$	$G_{S_3 S_4}$
$C^{35}Cl_4$	$1.722 \cdot 10^{-2}$	$1.658 \cdot 10^{-2}$	$8.413 \cdot 10^{-2}$	$9.697 \cdot 10^{-2}$	$-7.582 \cdot 10^{-2}$
$C^{37}Cl_4$	$1.629 \cdot 10^{-2}$	$1.568 \cdot 10^{-2}$	$8.320 \cdot 10^{-2}$	$9.638 \cdot 10^{-2}$	$-7.582 \cdot 10^{-2}$
$^{13}C^{35}Cl_4$	$1.722 \cdot 10^{-2}$	$1.658 \cdot 10^{-2}$	$7.897 \cdot 10^{-2}$	$9.034 \cdot 10^{-2}$	$-6.997 \cdot 10^{-2}$

NOTA: S_2 representa a S_{2a} y S_{2b} , S_i representa a S_{ix} , S_{iy} , S_{iz} ($i=3$ ó 4). Los componentes a y b ó x, y, z no se cruzan en los subíndices de la tabla.

Elementos de la matriz **C**: ($C_{ij}^g = -C_{ji}^g$).

	MATRIZ C^g ($gr^{-1} \cdot 10^{24}$)			
	$C_{S_{3x} S_{3x}}^y = C_{S_{3x} S_{3y}}^z$ $= -C_{S_{3x} S_{3y}}^x$	$C_{S_{3x} S_{4x}}^y = C_{S_{3x} S_{4y}}^z$ $= -C_{S_{3x} S_{4y}}^x$	$C_{S_{4x} S_{3x}}^y = C_{S_{4x} S_{3y}}^z$ $= -C_{S_{4x} S_{3y}}^x$	$C_{S_{4x} S_{4x}}^y = C_{S_{4x} S_{4y}}^z$ $= -C_{S_{4x} S_{4y}}^x$
$C^{35}Cl_4$	$6.691 \cdot 10^{-2}$	$-8.558 \cdot 10^{-2}$	$-8.558 \cdot 10^{-2}$	$9.145 \cdot 10^{-2}$
$C^{37}Cl_4$	$6.691 \cdot 10^{-2}$	$-8.505 \cdot 10^{-2}$	$-8.505 \cdot 10^{-2}$	$9.115 \cdot 10^{-2}$
$^{13}C^{35}Cl_4$	$6.175 \cdot 10^{-2}$	$-7.973 \cdot 10^{-2}$	$-7.783 \cdot 10^{-2}$	$8.482 \cdot 10^{-2}$

	MATRIZ C^g ($gr^{-1} \cdot 10^{24}$)			
	$C_{S_{3x} S_{2a}}^y = -C_{S_{3x} S_{2b}}^z$ $= -C_{S_{3x} S_{2b}}^x = -C_{S_{2a} S_{3y}}^z$	$C_{S_{4x} S_{2a}}^y = C_{S_{4x} S_{2b}}^z$ $= -C_{S_{4x} S_{2b}}^x = -C_{S_{2a} S_{4y}}^z$	$C_{S_{3x} S_{2a}}^y = C_{S_{3x} S_{2b}}^z$ $= -C_{S_{2a} S_{3y}}^x = -C_{S_{3y} S_{2b}}^z$	$C_{S_{4x} S_{2a}}^y = C_{S_{4x} S_{2b}}^z$ $= -C_{S_{2a} S_{4y}}^x = -C_{S_{4y} S_{2b}}^z$
$C^{35}Cl_4$	$-9.757 \cdot 10^{-3}$	$-5.528 \cdot 10^{-3}$	$6.899 \cdot 10^{-3}$	$3.909 \cdot 10^{-3}$
$C^{37}Cl_4$	$-9.230 \cdot 10^{-3}$	$-5.229 \cdot 10^{-3}$	$6.527 \cdot 10^{-3}$	$3.698 \cdot 10^{-3}$
$^{13}C^{35}Cl_4$	$-9.757 \cdot 10^{-3}$	$-5.528 \cdot 10^{-3}$	$6.899 \cdot 10^{-3}$	$3.909 \cdot 10^{-3}$

Elementos de matriz **J**: $(J_{\alpha\beta}^i = J_{\beta\alpha}^i)$.

		MATRIZ J (gr·Å · 10 ²⁴)					
		J _{xx} ⁱ	J _{xy} ⁱ	J _{xz} ⁱ	J _{yy} ⁱ	J _{yz} ⁱ	J _{zz} ⁱ
³⁵ Cl ₄	1	-288.892	0.000	0.000	-288.892	0.000	-288.892
	2	-83.396	0.000	0.000	-83.396	0.000	166.792
	3	-73.597	0.000	0.000	-73.597	0.000	147.194
	4	117.939	0.000	-83.396	-117.939	0.000	0.000
	5	104.081	0.000	-73.599	-104.081	0.000	0.000
	6	-104.081	0.000	-147.194	104.081	0.000	0.000
	7	0.000	-117.939	0.000	0.000	-83.396	0.000
	8	0.000	-104.081	0.000	0.000	-73.597	0.000
	9	0.000	-104.081	0.000	0.000	-147.194	0.000
³⁷ Cl ₄	1	-288.892	0.000	0.000	-288.892	0.000	-288.892
	2	-83.396	0.000	0.000	-83.396	0.000	166.792
	3	-73.597	0.000	0.000	-73.597	0.000	147.194
	4	117.939	0.000	-83.396	-117.939	0.000	0.000
	5	104.081	0.000	-73.597	-104.081	0.000	0.000
	6	-104.081	0.000	-147.194	104.081	0.000	0.000
	7	0.000	-117.939	0.000	0.000	-83.396	0.000
	8	0.000	-104.081	0.000	0.000	-73.597	0.000
	9	0.000	104.081	0.000	0.000	-147.194	0.000
¹³ C ³⁵ Cl ₄	1	-273.285	0.000	0.000	-273.285	0.000	-273.285
	2	-78.890	0.000	0.000	-78.890	0.000	157.781
	3	-69.621	0.000	0.000	-69.621	0.000	139.242
	4	111.568	0.000	-78.890	-111.568	0.000	0.000
	5	98.459	0.000	-69.621	-98.459	0.000	0.000
	6	-98.459	0.000	-139.242	98.459	0.000	0.000
	7	0.000	-111.568	0.000	0.000	-78.890	0.000
	8	0.000	-98.459	0.000	0.000	-69.621	0.000
	9	0.000	98.459	0.000	0.000	-139.242	0.000

Constantes de fuerza (mdin/Å):

$$F_{11}=4.441; F_{22}=0.325; F_{33}=2.895; F_{34}=0.424; F_{44}=0.425$$

Valores propios de la ecuación **FG**:

	MATRIZ A (sg ⁻² · 10 ²⁹)			
	λ ₁	λ ₂	λ ₃	λ ₄
³⁵ Cl ₄	0.07659	0.01681	0.22338	0.03538
³⁷ Cl ₄	0.07228	0.01586	0.22168	0.03350
¹³ C ³⁵ Cl ₄	0.07659	0.01681	0.20782	0.03518

en la Tabla 4.4 se dan las frecuencias en cm^{-1} .

Tabla 4.4: Desplazamientos isotópicos $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ calculados, de los niveles fundamentales de varios isotopómeros respecto al $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$ (en cm^{-1}).

	$^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$	$^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_3\text{Cl}$	$^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_2\text{Cl}_2$	$^{12}\text{C}^{35}\text{ClClCl}_3$	$^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}_4$
ν_1	464.28	3.11	6.34	9.72	13.26
ν_2	217.50	1.53	3.02 A_2 3.14 A_1	4.64	6.21
ν_3^0	792.90	2.13 A_1 0.04 E	0.08 B_2 1.46 A_1 2.91 B_1	0.81 A_1 2.96 E	3.01
ν_4	315.57	3.89 A_1 1.20 E	2.47 B_2 4.29 A_1 5.85 B_1	4.76 A_1 7.12 E	8.49

	$^{13}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$	$^{13}\text{C}^{35}\text{Cl}_3\text{Cl}$	$^{13}\text{C}^{35}\text{Cl}_2\text{Cl}_2$	$^{13}\text{C}^{35}\text{ClClCl}_3$	$^{13}\text{C}^{37}\text{Cl}_4$
ν_1	464.28	3.11	6.34	9.72	13.26
ν_2	217.50	1.53	3.02 A_2 3.14 A_1	4.64	6.21
ν_3^0	764.80	2.52 A_1 0.04 E	0.09 B_2 1.71 A_1 3.44 B_1	0.93 A_1 3.48 E	3.54
ν_4	314.68	3.75 A_1 1.22 E	2.52 B_2 4.23 A_1 5.69 B_1	4.78 A_1 6.99 E	8.38

Matriz **L** de transformación de coordenadas internas en coordenadas normales.

	MATRIZ L ($\text{gr}^{-1} \cdot 10^{24}$) ^{1/2}					
	$L_{S_1 S_1}$	$L_{S_3 S_3}$	$L_{S_3 S_4}$	$L_{S_4 S_3}$	$L_{S_4 S_4}$	$L_{S_2 S_2}$
C^{35}Cl_4	0.131235	0.288081	0.033892	-0.279394	0.137544	0.128785
C^{37}Cl_4	0.127640	0.286487	0.033673	-0.280351	0.133360	0.125257
$^{13}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$	0.131234	0.279110	0.032763	-0.266931	0.138192	0.128785

NOTA: S_2 representa a S_{2a} y S_{2b} , S_i representa a S_{ix} , S_{iy} , S_{iz} ($i=3$ ó 4). Los componentes a y b ó x, y, z no se cruzan en los subíndices de la tabla.

	MATRIZ L^{-1} ($gr^{-1} \cdot 10^{24}$) $^{-1}$					
	$L_{S_1 S_1}^{-1}$	$L_{S_3 S_3}^{-1}$	$L_{S_3 S_4}^{-1}$	$L_{S_4 S_3}^{-1}$	$L_{S_4 S_4}^{-1}$	$L_{S_2 S_2}^{-1}$
$C^{35}Cl_4$	7.619941	2.801697	-0.690364	5.691109	5.868060	7.764896
$C^{37}Cl_4$	7.834504	2.798957	-0.706733	5.883984	6.012765	7.983542
$^{13}C^{35}Cl_4$	7.619940	2.920594	-0.692432	5.641396	5.898789	7.764896

NOTA: S_2 representa a S_{2a} y S_{2b} , S_i representa a S_{ix} , S_{iy} , S_{iz} ($i=3$ ó 4). Los componentes a y b ó x, y, z no se cruzan en los subíndices de la tabla.

Constantes de Coriolis:

$$\begin{aligned}
 C^{35}Cl_4: \quad \zeta_{3x3z}^x &= 0.90; \quad \zeta_{4x4z}^x = -0.40 \\
 C^{37}Cl_4: \quad \zeta_{3x3z}^x &= 0.91; \quad \zeta_{4x4z}^x = -0.41 \\
 ^{13}C^{35}Cl_4: \quad \zeta_{3x3z}^x &= 0.89; \quad \zeta_{4x4z}^x = -0.39
 \end{aligned}$$

Relaciones entre las constantes de Coriolis y sus valores calculados para el $C^{35}Cl_4$:

$$\begin{aligned}
 \zeta_{3x3z}^x &= -\zeta_{3x3y}^y = -\zeta_{3y3z}^z \\
 \zeta_{4x4z}^x &= -\zeta_{4x4y}^y = -\zeta_{4y4z}^z \\
 \zeta_{4x3z}^x &= \zeta_{3x4z}^x = -\zeta_{3x4y}^y = -\zeta_{4x3y}^y = -\zeta_{3y4z}^z = -\zeta_{4y3z}^z = 0.37 \\
 \zeta_{3x2b}^x &= -\zeta_{3x2a}^y = \zeta_{3y2b}^z = \zeta_{2a3z}^z = 0.18 \\
 \zeta_{4x2b}^x &= -\zeta_{4x2a}^y = \zeta_{2a4z}^z = 0.68 \\
 \zeta_{3y2b}^x &= -\zeta_{2a3z}^x = \zeta_{3y2a}^y = -\zeta_{3z2b}^y = 0.13 \\
 \zeta_{4y2b}^x &= -\zeta_{2a4z}^x = \zeta_{4y2a}^y = -\zeta_{4z2b}^y = 0.48
 \end{aligned}$$

Se da a continuación una tabla de conversión a unidades del Sistema Internacional, puesto que el programa de cálculo utiliza otras unidades.

$$\begin{aligned}
 1 \text{ UMA} &\simeq 1.6605655 \cdot 10^{-27} \text{ Kg} \\
 1 \text{ mdin} &= 10^{-8} \text{ N} \\
 1 \text{ \AA} &= 10^{-10} \text{ m} \\
 1 \text{ gr} &= 10^{-3} \text{ Kg}
 \end{aligned}$$

PREPARACION DE DERIVADOS ISOTOPICOS ESPECIFICOS Y CARACTERISTICAS ESPECTRALES GENERALES

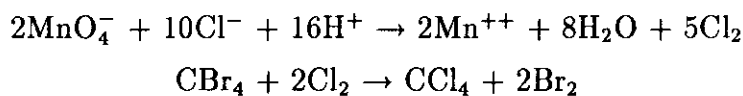
Para la realización del presente trabajo ha sido necesario preparar muestras de los isotómeros $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$ y $^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}_4$, que no son disponibles comercialmente, y registrar sus espectros IR y Raman en fase gas, así como los de $^{13}\text{CCl}_4$ (comercial) y nuevos espectros del $^{12}\text{CCl}_4$, ambos con composición natural de cloro, en especial el espectro IR de la banda ν_4 del $^{12}\text{CCl}_4$ en el infrarrojo lejano.

5.1 Síntesis de derivados isotópicos

El método usual en laboratorio de preparar tetracloruro de carbono ordinario es la fotocloración exhaustiva de metano o de sus derivados parcialmente clorados. Ha sido utilizado ocasionalmente para preparar C^{35}Cl_4 [38, 39], pero no es adecuado a este fin, ya que se genera como subproducto una gran cantidad de cloruro de hidrógeno gas, que obliga a utilizar frascos de reacción de volumen considerable, y un gran exceso de cloro. Un procedimiento más controlable es el intercambio de Cl entre AlCl_3 y CCl_4 natural en una reacción tipo Friedel-Crafts [40, 41]. Nosotros hemos preferido la reacción de cloración de CBr_4 con Cl_2 . El Cl isotópico disponible comercialmente está en forma de sal sódica, a partir de la cual realizamos la síntesis de Cl_2 .

Hemos partido de las sales Na^{35}Cl (99.6% ^{35}Cl) y Na^{37}Cl (92.1% ^{37}Cl) (*Monsanto Research Corporation*); Al disponer de sólo 1gr de cada compuesto, se requiere un método de alto rendimiento que conlleve la menor manipulación de muestra posible.

Optamos por la oxidación de NaCl con MnO_4K y H_2SO_4 para obtener Cl_2 [42], y su posterior intercambio con CBr_4 para formar CCl_4 [25]. Las reacciones de formación son las siguientes:



La producción de cloro la hemos realizado en vacío; la mezcla oxidante (0.25 gr MnO_4K , 0.8 cc H_2O , 0.3 cc H_2SO_4) se congela con N_2 líquido, para evitar que comience la reacción antes de que se haya añadido la sal (0.25 gr) y se haga el vacío. Tras conectar la bomba, se permite a la mezcla fundir y alcanzar la temperatura ambiente lentamente, para controlar velocidad de reacción, muy exotérmica. De este modo se favorece el desprendimiento de cloro sin tener que recurrir a arrastre con gases inertes. A medida que se genera el gas se hace pasar por un desecante para retener el agua, el subproducto más difícil de eliminar; el desecante empleado es P_2O_5 sobre el cual se condensa varias veces el Cl_2 . Una vez que se considera suficientemente seco, algo de oxígeno y nitrógeno condensados del aire por el N_2 líquido, se destilan a -130°C con mezcla frigorífica etanol- N_2 líquido. El rendimiento del proceso fué de un 90%.

El paso siguiente, la reacción de intercambio de CBr_4 (0.23 gr) con Cl_2 , transcurre durante 6 horas a 280°C (con un 25% de exceso de cloro para evitar la formación de derivados parcialmente halogenados) y un rendimiento del 80%. El Br_2 resultante se elimina con Hg, y los restos de HCl se tratan con $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

El C^{37}Cl_4 no puede prepararse con la pureza del C^{35}Cl_4 por la composición isotópica de la sal, la proporción que corresponde es de un 71.6% en C^{37}Cl_4 , 24.9% en $\text{C}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_3$, 3.2% en $\text{C}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}_2$ y 2.3% en $\text{C}^{35}\text{Cl}_3^{37}\text{Cl}$.

5.2 Registro de Espectros

Se registraron espectros FTIR generales de los varios compuestos en fase gaseosa ("surveys" de 4000 a 400 cm^{-1}) con el espectrómetro Nicolet 60SX, con detector DTGS, en célula multipaso de longitud variable (0.75-20 m) Foxboro, con ventanas de KBr, a resolución de 0.24 cm^{-1} . Los espectros de CCl_4 natural presentados en la figura 1.5 del Capítulo 1 fueron obtenidos de este modo a temperatura ambiente, con longitud de paso óptico 12.7 m. Registros a más alta resolución, 0.01 cm^{-1} , se hicieron en un FTIR Bruker IFS 120HR, en el European Laboratory for Non-Linear Spectroscopy en Florencia, Italia: en célula de 20 cm con ventanas de CsI en la región de IR medio, filtros ópticos de 500-1000 cm^{-1} , y detector HgCdTe del $^{12}\text{CCl}_4$, $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$, $^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}_4$ y $^{13}\text{CCl}_4$; Del $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$ y $^{13}\text{CCl}_4$ en el IR lejano, de 200-500 cm^{-1} , ventanas de polietileno de 2 mm en cuña, y detección con bolómetro de Si.

Se registraron también los espectros de $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$, $^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}_4$ y $^{13}\text{CCl}_4$ en la región 740-810 cm^{-1} a una temperatura de -30 C y resolución 0.01 cm^{-1} en un FTIR Bomen HR en el National Research Council en Ottawa, Canada, con célula de 15 cm de paso óptico y ventanas de KBr, detección con bolómetro de Cu-Ge. Asimismo, se registró el espectro a temperatura ambiente en la región de ν_4 , 290-350 cm^{-1} , de $^{13}\text{CCl}_4$ con célula de longitud de paso de 18 m y volumen 29 l, ventanas de polipropileno de 0.06 mm, fuente de Hg y bolómetro Cu-Ge como detector. Las figuras de estos espectros a resolución 0.01 cm^{-1} , para ser observadas con suficiente claridad, no pueden reducirse al tamaño de este papel, se ha preferido recopilarlas aparte, en un Apéndice que acompaña a este trabajo, y también están disponibles en disquette.

Los espectros Raman en fase gas de CCl_4 y $^{13}\text{CCl}_4$ de composición isotópica natural fueron registrados en Madrid, en el Instituto de Estructura de la Materia del CSIC, en un espectrómetro Jarrell-Ash modelo 25/300, con laser de Ar^+ línea excitatriz 514.5 nm, a temperatura ambiente y superior (~ 50 C). W.F. Murphy del National Research Council obtuvo el espectro de la banda ν_1 del C^{35}Cl_4 con

laser de Ar^+ y excitación a 488 nm [27]. Los espectros Raman en fase gas de los varios derivados isotópicos que se presentan en las figuras que siguen fueron registrados por nosotros con la instalación Raman del Dr. W. F. Murphy en el National Research Council, Ottawa, Canada. Para medir el factor de despolarización se hicieron registros con polarizaciones perpendicular y paralela (con scrambler), que son mostradas en las figuras 5.2 y 5.3. La instalación constaba de doble monocromador y laser de Ar^+ de 20 w. Los espectros se obtuvieron a resoluciones de 2 cm^{-1} y 0.6 cm^{-1} con la línea 514.5 nm. Para aumentar la exactitud realizamos un calibrado en frecuencias del espectrómetro mediante el registro del espectro del Ne emitido por una lámpara, y del espectro de un etalón de periodo 6 cm^{-1} que permite interpolar entre las líneas de Ne; las frecuencias pueden estimarse exactas dentro de $\pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$ y $\pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ en ν_1 . Las intensidades fueron corregidas por la curva de sensibilidad espectral del instrumento.

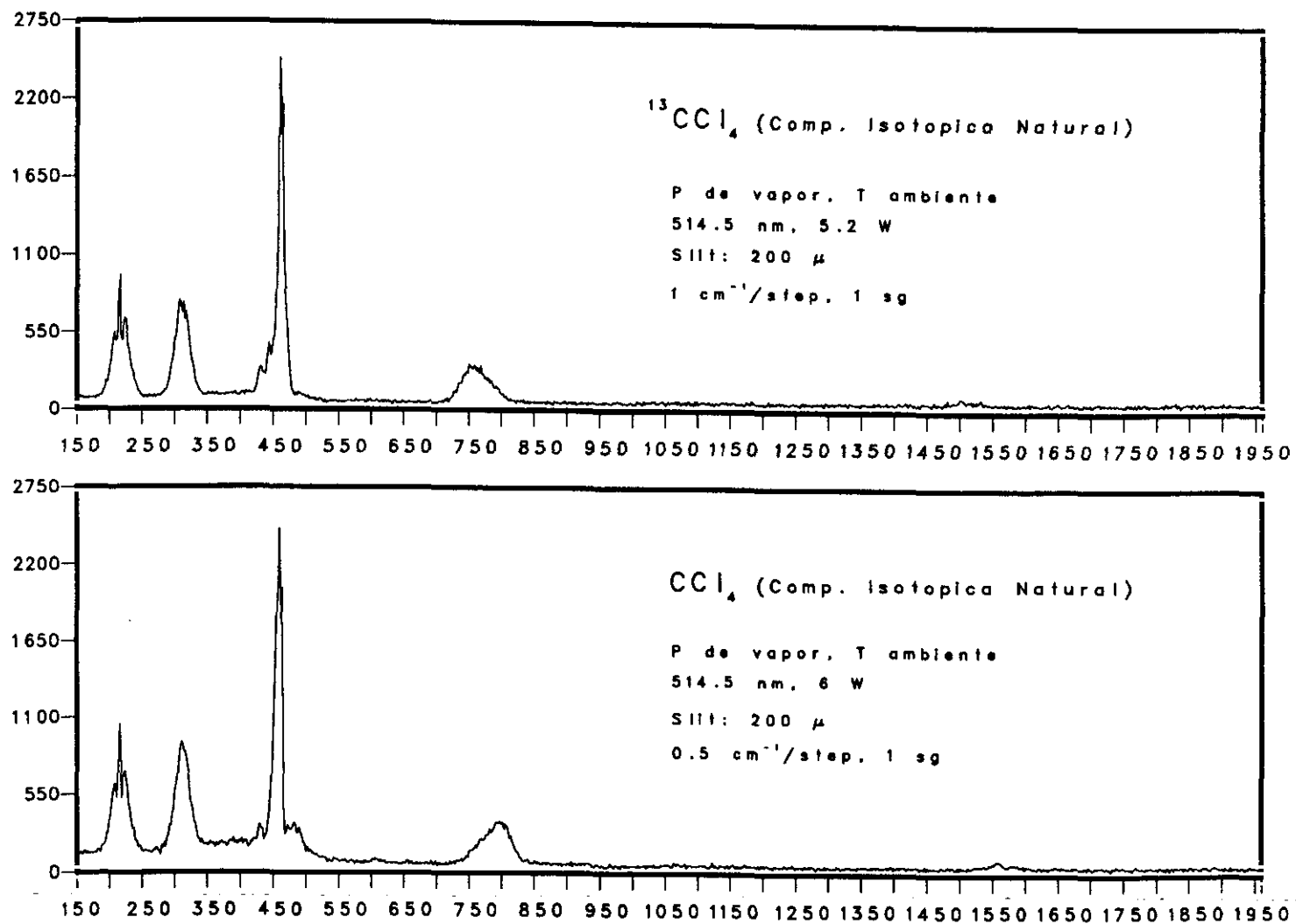


Figura 5.1: Espectros Raman generales o "survey" de $^{12}\text{CCl}_4$ y $^{13}\text{CCl}_4$ en fase gas. Las bandas más notables que se observan son, por orden de frecuencia creciente, los fundamentales ν_2 , ν_4 , ν_1 , ν_3 y $2\nu_3$ mucho más debil.

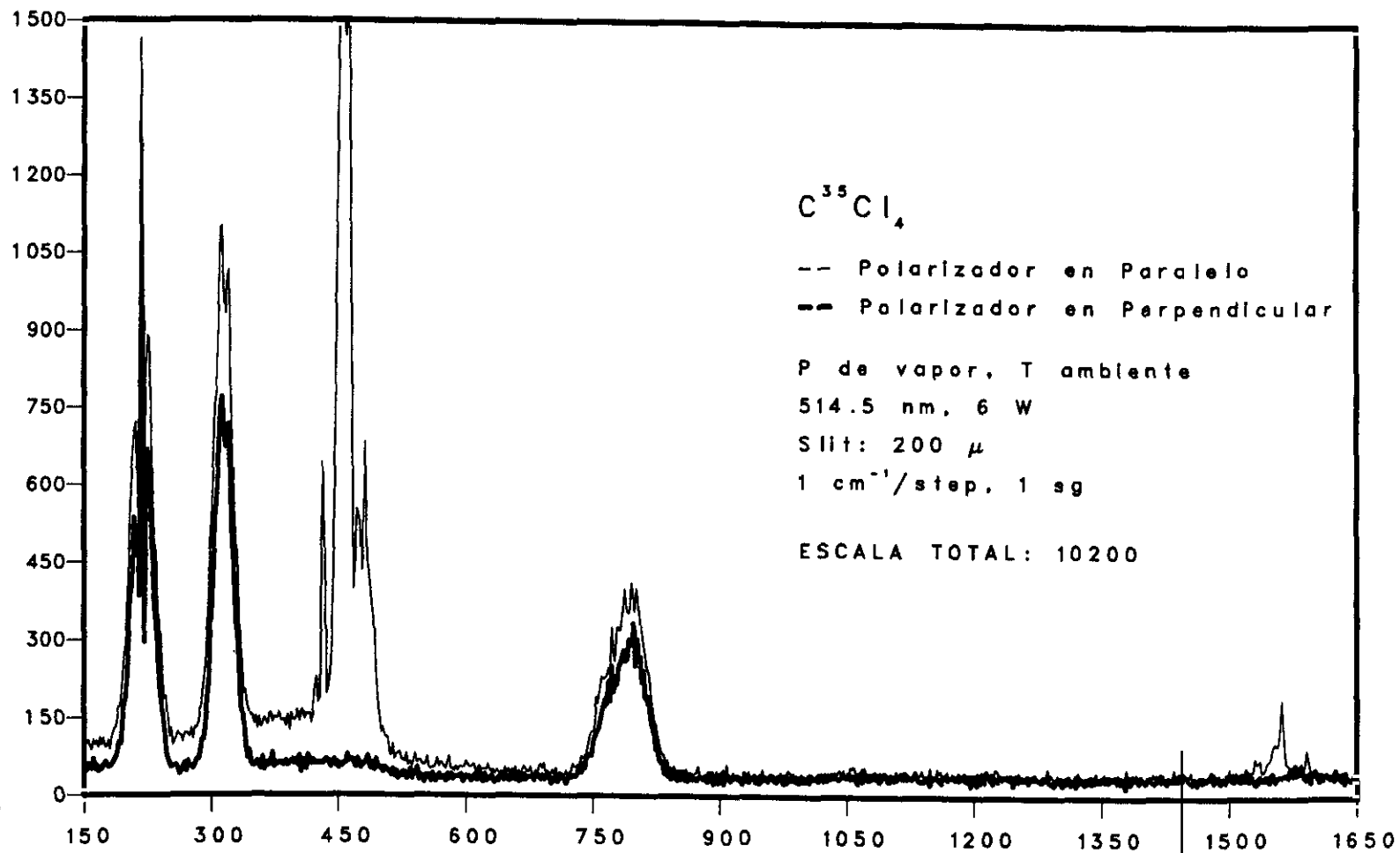


Figura 5.2: Espectros Raman de $^{12}C^{35}Cl_4$ registrados con polarizador en paralelo y perpendicular.

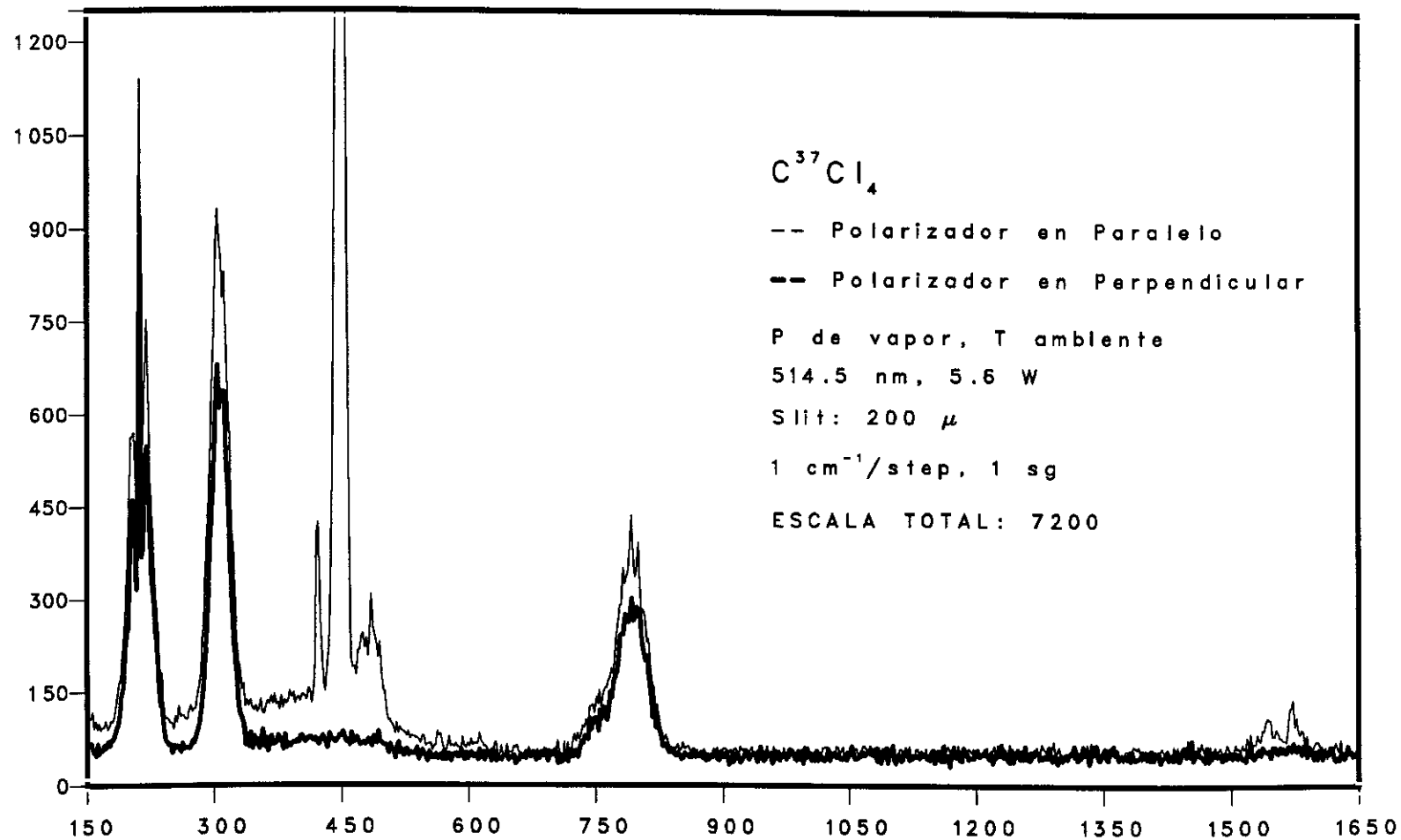


Figura 5.3: Espectros Raman de $^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}_4$ registrados con polarización en paralelo y perpendicular.

EL DOBLETE DE FERMI $\nu_3, (\nu_1 + \nu_4)$ Y BANDAS ASOCIADAS

6.1 Cambios de las bandas espectrales en función de la temperatura

Se presenta aquí un examen más detallado del espectro vibracional del CCl_4 en la región del doblete de Fermi utilizando los datos obtenidos con las muestras isotópicas preparadas por nosotros.

En la figura 6.1 se comparan los espectros infrarrojos en fase vapor de $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$, $^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}_4$, y $^{13}\text{CCl}_4$ con composición isotópica natural de cloro, a dos temperaturas: a 26 C y a -30 C. Aunque estos últimos se registraron a resolución 0.01 cm^{-1} , a efectos de su comparación con los de 26 C en las figuras han sido reducidos ¹ a la resolución de 0.24 cm^{-1} , que resulta más conveniente para estudiar las características vibracionales que nos ocupan. Se examinarán más adelante otros detalles a más alta resolución. Los correspondientes espectros Raman, reproducidos en figura 6.2, fueron registrados a temperatura ambiente, con resolución de 0.6 cm^{-1} (excepto el $^{13}\text{CCl}_4$, a 2 cm^{-1}).

Se notará, en primer lugar, la distinta apariencia de los espectros de $^{12}\text{CCl}_4$ y $^{13}\text{CCl}_4$. Como hemos mencionado ya en la sección 4.2.1 en el $^{13}\text{CCl}_4$ ν_3 aparece a menor frecuencia que $\nu_1 + \nu_4$. El cálculo de las frecuencias y modos vibracionales de los varios isotopómeros justifica el desplazamiento isotópico $^{13}\Delta\nu_3$ mucho mayor que $^{13}\Delta\nu_4$, ($^{13}\Delta\nu_1 = 0$), por la intervención del átomo de carbono en el modo vibracional ν_3 , fundamentalmente de tensión de enlace $\nu(\text{C}-\text{Cl})$ asimétrico.

¹La "reducción de resolución" es un tratamiento standard que permite la técnica de FTIR, por el procedimiento de desechar un número adecuado de datos de los extremos del interferograma registrado.

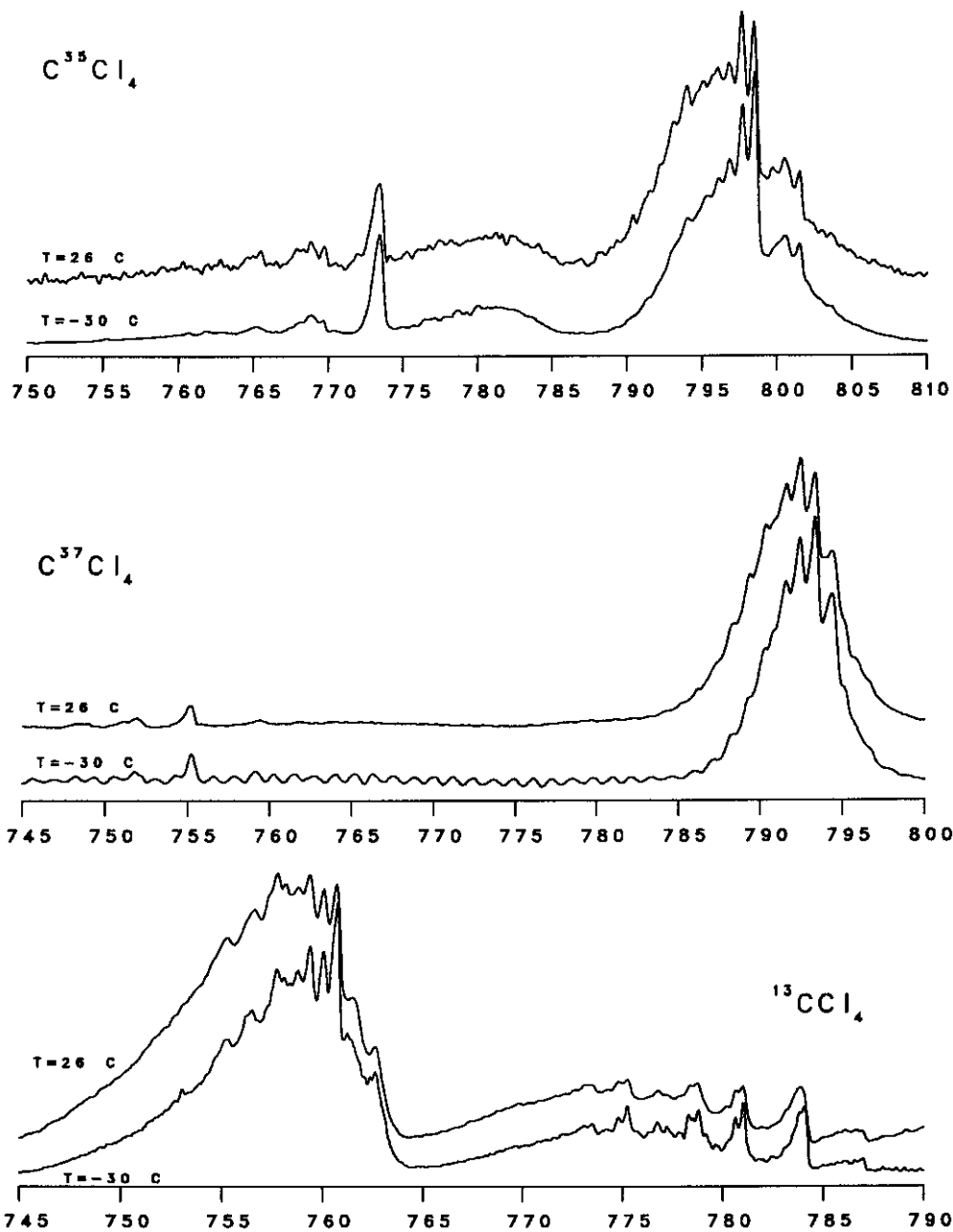


Figura 6.1: Espectros infrarrojos en fase gas de las especies isotópicas $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$, $^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}_4$ (76%) - $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_3$ (24%) y $^{13}\text{CCl}_4$, a resolución reducida 0.24 cm^{-1} , registrados a temperatura ambiente y a -30 C .

Espectros Raman a T ambiente

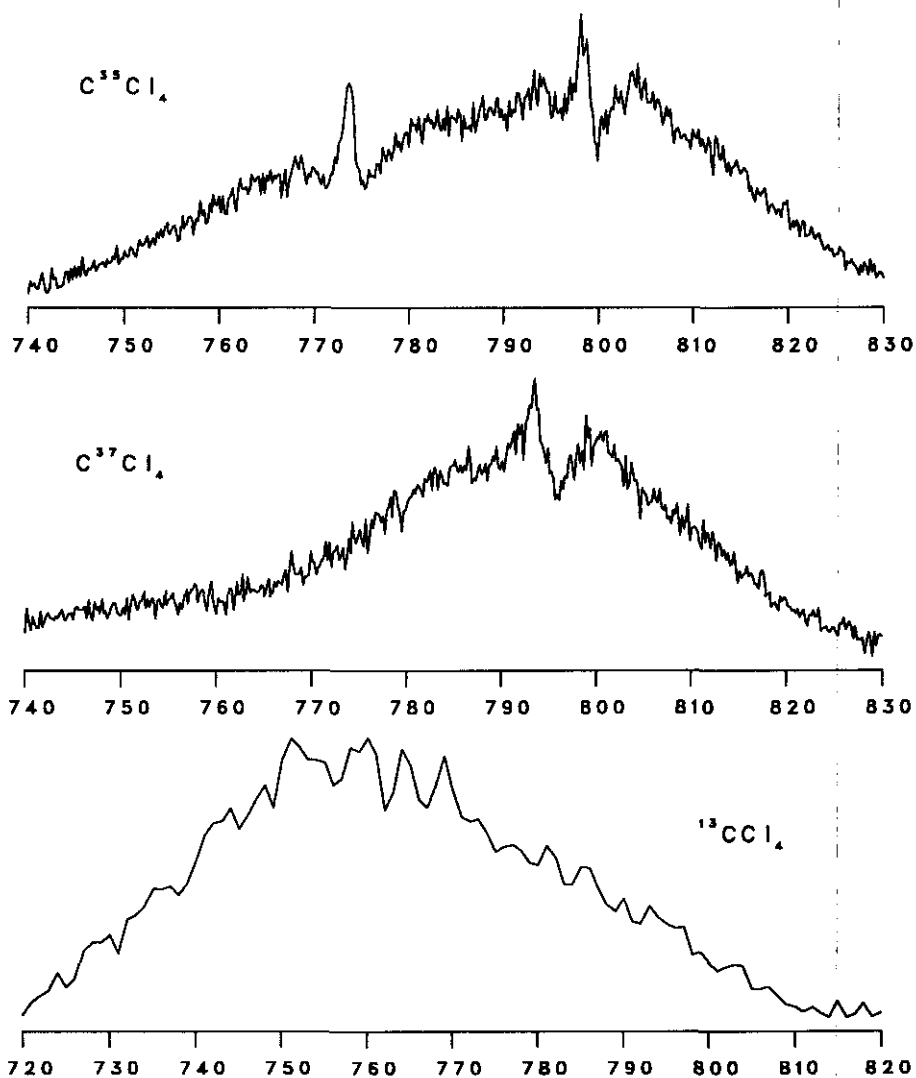


Figura 6.2: Espectros Raman en fase gas y a temperatura ambiente, de las especies isotópicas $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$, $^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}_4$ (76%)- $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_3$ (24%) y $^{13}\text{CCl}_4$, a resolución de 0.6 cm^{-1} , excepto el de $^{13}\text{CCl}_4$ que fué registrado a 2 cm^{-1} . Las condiciones de registro fueron las siguientes: Laser de Ar^+ : 514.5 nm, 6W, rendija: $60 \mu\text{m}$, step: 0.2 cm^{-1} y 10 sg/step.

Sobre el contorno de los fundamentales se superponen varias series de bandas calientes (recordemos que, a temperatura ambiente, cinco de cada seis moléculas están en estados excitados). Las combinaciones con ν_2 son las únicas que no están afectadas, en principio, por el parámetro de resonancia k_{134} ; por tanto la serie en ν_2 debe ser la más cercana al fundamental. Si no fuese por el efecto de otros parámetros de anarmonicidad, como x_{23} , T_{23} , etc. las varias bandas calientes de la progresión en ν_2 coincidirían todas con las de $\nu_3, \nu_1 + \nu_4$.

Como la distribución de población en los niveles vibracionales es función de la temperatura, pueden identificarse experimentalmente las bandas calientes observando la variación del contorno espectral con la temperatura. Hemos optado por comparar los espectros a 26 C con otros registrados a menor temperatura, porque con ella desciende la ocupación de los estados vibracionales más altamente excitados, en favor del estado fundamental y, eventualmente, de otros de baja energía de excitación. De acuerdo con los factores de Boltzman tabulados en el apartado 1.4 para el $C^{35}Cl_4$ (véase también la figura 1.9), al enfriar de la temperatura ambiente a -30 C la población del nivel fundamental sube un 12%, la del nivel ν_2 un 4% y la de ν_4 algo más del 2%. Esta diferencia es suficiente para distinguir la rama Q de ν_3 de la primera banda caliente de la progresión en ν_2 , y para identificar los primeros términos de esta serie en los isotómeros $C^{35}Cl_4$, $C^{37}Cl_4$ y $^{13}CCl_4$ (la magnitud del cambio de población es muy semejante en los tres casos). Las frecuencias de los máximos de las ramas Q de las parejas resonantes $(\nu_3, \nu_1 + \nu_4)$ en estos tres derivados son (798.56, 773.57), (793.34, 755.32) y (760.74, 784.13) cm^{-1} , respectivamente. Por otra parte, la suma de desplazamientos isotópicos resultantes $^{37}\Delta = 23.47$ y $^{13}\Delta = 27.26$ cm^{-1} , concuerdan satisfactoriamente con los esperados, según la discusión de la sección 4.2.2. (Nótese que, en este contexto, $\Delta = \Delta\nu_3 + \Delta\nu_1 + \Delta\nu_4$).

Las varias bandas asignadas también como ramas Q de las series en ν_2 se dan conjuntamente con las anteriores en la Tabla 6.1, en la que se comparan los números de ondas observados con los calculados según el método que se expone más adelante en la sección 6.3.

Tabla 6.1: Progresiones en ν_2 , junto con ν_3 . Espectros registrados a -30 C y resolución 0.01 cm^{-1} .

	n	$(\nu_3+n\nu_2)$	$-\nu_2$	$(\nu_1 + \nu_4+n\nu_2)$	$-\nu_2$
		Obs.	Calc.	Obs.	Calc.
C^{35}Cl_4	0	798.56		773.57	
	1	797.71	797.77	773.31, 773.42	773.35
	2	796.8	797.01	773.1	773.11
	3	796.0	796.23	772.8	772.85
C^{37}Cl_4	0	793.34		755.32	
	1	792.41	792.42	755.21	755.23
	2	791.5	791.50	755.09	755.14
	3		790.56	754.98	755.06
$^{13}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$	0	760.74		784.13	
	1	760.04	759.99	783.94, 783.85	783.88
	2	759.4*	759.22	783.5	783.65
	3		758.43	783.2	783.43

* Bandas superpuestas

6.2 Efectos isotópicos y parámetro de resonancia

6.2.1 Valores derivados del doblete de Fermi

Con los valores medidos para las frecuencias fundamentales de los tres isotómeros tetraédricos se pueden replantear las ecuaciones de resonancia, para verificar la hipótesis de la invariancia isotópica del parámetro η . Utilizando la notación introducida en la sección 3.1, se tiene:

$$^{35}\delta^2 = ^{35}\delta_0^2 + 4\eta^2; \quad ^{37}\delta^2 = (^{35}\delta_0 + ^{37}\Delta_0)^2 + 4\eta^2; \quad ^{13}\delta^2 = (^{35}\delta_0 + ^{13}\Delta_0)^2 + 4\eta^2 \quad (6.1)$$

que definen tres parábolas que se cruzan en un diagrama $(4\eta^2, \delta_0)$.

Los valores de los $^i\Delta_0$ dependen de los de $^i\Delta\nu_1$ y $^i\Delta\nu_4$, además de los $^i\Delta$ anteriores. $\Delta\nu_1$ es medible sólo en el espectro Raman y la precisión estimada de nuestras medidas no es mejor que ± 0.2 cm^{-1} . Con nuestros espectros, $^{37}\Delta\nu_1 = 13.0 \pm 0.4$,

$^{37}\Delta_4 = 7.9 \pm 0.5$ (Raman) y $^{13}\Delta\nu_4 = 0.64 \pm 0.01 \text{ cm}^{-1}$ ($^{13}\Delta\nu_1$ se toma como 0.0 ± 0.1), de donde resultan $^{37}\Delta_0 = 18.3 \pm 1.$ y $^{13}\Delta_0 = 26.0 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$.

Como se ve en la figura 6.3, el sistema 6.1 no determina un valor único de η , sino un intervalo de acotación. Es perfectamente posible que k_{134} tenga valores ligeramente diferentes en los tres isotopómeros. A falta de información adicional, seguiremos tomando un parámetro de resonancia común $4\eta^2 = 416 \text{ cm}^{-1}$, con $^{35}\delta_0 = 14.4 \text{ cm}^{-1}$, en buen acuerdo con los obtenidos para la serie de bandas calientes en ν_4 del C^{35}Cl_4 : 424 y 13.5 cm^{-1} (3.1).

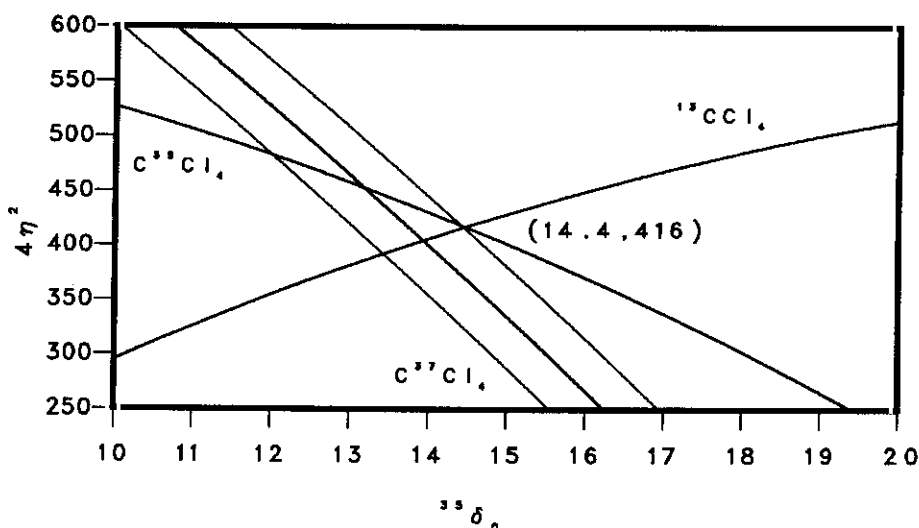


Figura 6.3:

Partiendo de este valor de η se pueden estimar las frecuencias de orden cero, es decir, corregidas por el efecto de la resonancia. Son: para C^{35}Cl_4 , 793.28 y 778.84; para C^{37}Cl_4 , 790.37 y 758.28 y para $^{13}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$, 766.71 y 778.16 cm^{-1} . Las frecuencias calculadas para las transiciones de otros isotopómeros, utilizables para situar en los espectros sus bandas respectivas, se pueden hallar restando a las frecuencias de orden cero los respectivos desplazamientos isotópicos (dados en la Tabla 4.4) y aplicando después la correspondiente ecuación de resonancia. Estos valores calculados se comparan en la Tabla 6.2 con los que se pueden asignar en los espectros de tetracloruro con cloro natural o con los correspondientes a impurezas isotópicas en

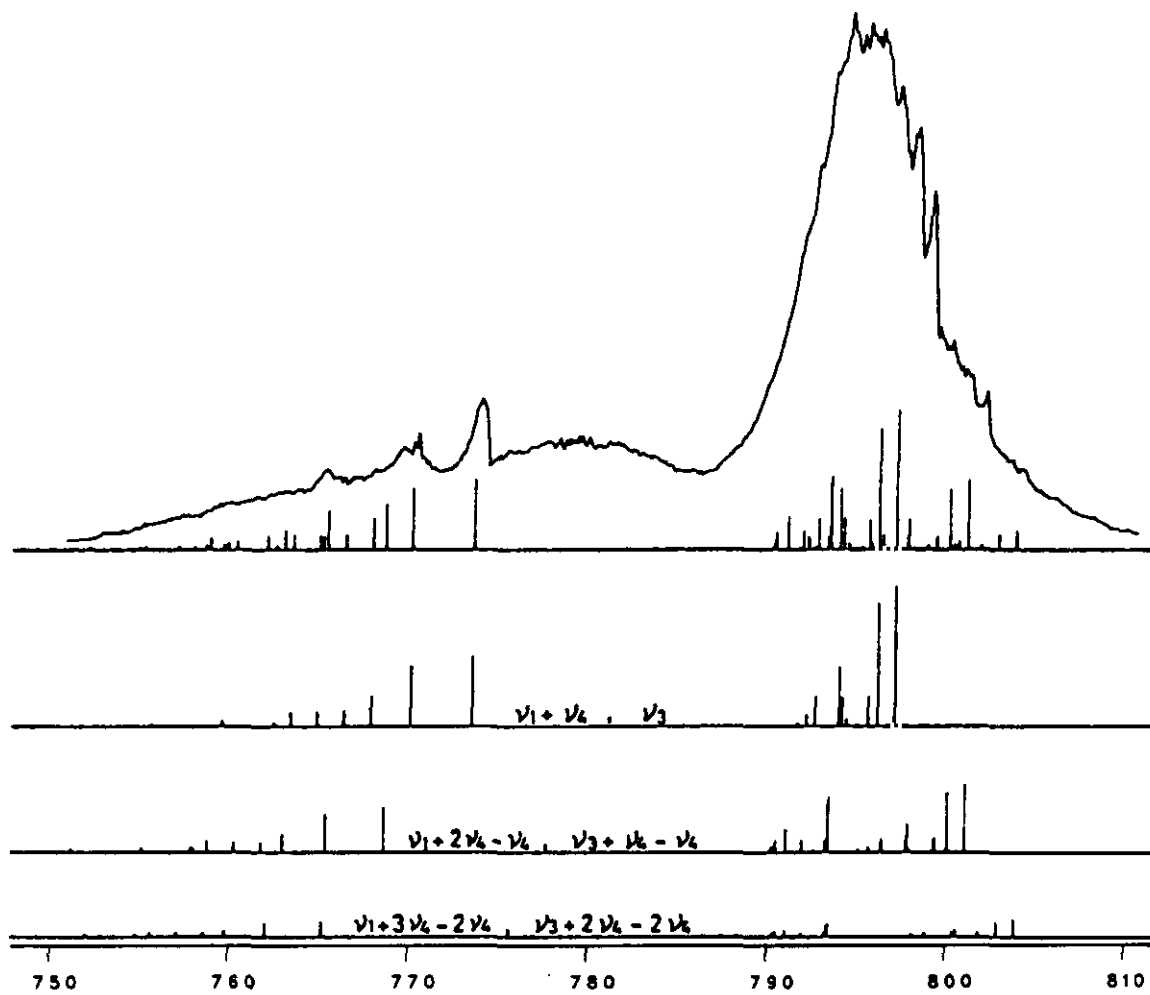


Figura 6.4: Diagrama esquemático que muestra la contribución de las varias especies isotópicas del $^{12}\text{CCl}_4$ natural a cada una de las bandas que se señalan.

los isotopómeros preparados por nosotros. (Ver, por ejemplo, figuras 4.2 y especialmente 6.4 y 6.7). La concordancia satisfactoria entre valores calculados y observados confirma las asignaciones realizadas. Es interesante notar que para los derivados del $^{13}\text{C}\text{Cl}_4$ con dos o tres átomos de ^{37}Cl las frecuencias de ν_3^0 y $(\nu_1 + \nu_4)^0$ son prácticamente coincidentes (Para el $^{13}\text{C}^{37}\text{Cl}_4$ se invierte el orden, siendo ν_3 unos 8 cm^{-1} mayor que $(\nu_1 + \nu_4)^0$). La separación δ entre las frecuencias resonantes en estos derivados intermedios es muy próxima a 2η y, consiguientemente, los espectros del $^{13}\text{C}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_3$ y $^{13}\text{C}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}_2$ deben acomodarse mejor que los de otros isotopómeros a las predicciones de Horiuti excepto, por supuesto, en los aspectos relativos a la disminución de la simetría por efecto isotópico. Inversamente, la resonancia "menos estrecha" se da en el $^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}_4$.

Tabla 6.2: Frecuencias de $\nu_3, (\nu_1 + \nu_4)$ en varios derivados isotópicos de Cl con ^{12}C y ^{13}C .

	$^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_3^{37}\text{Cl}$			$^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}_2$			$^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_3$		
		<i>Calc.</i>	<i>Obs.</i>		<i>Calc.</i>	<i>Obs.</i>		<i>Calc.</i>	<i>Obs.</i>
ν_3	A_1	795.65	795.8	B_2	797.15	--	A_1	795.86	795.6
	E	797.84	797.3	A_1	795.71	--	E	793.69	793.7
				B_1	794.25	--			
^{12}C									
$\nu_1 + \nu_4$	A_1	767.45	767.4	B_2	766.20	--	A_1	761.08	761.82
	E	770.04	769.8	A_1	764.43	764.6	E	758.74	759.36
				B_1	762.89	--			
ν_3	A_1	756.77	756.6	B_2	757.51	757.4	A_1	754.31	755.2
	E	759.27	759.3	A_1	755.85	755.6	E	751.94	--
				B_1	754.23	753.7			
^{13}C									
$\nu_1 + \nu_4$	A_1	778.69	778.8	B_2	778.39	778.4	A_1	775.11	774.3
	E	781.21	781.0	A_1	776.72	776.8	E	772.71	773.2
				B_1	775.4	--			

6.2.2 Valores derivados de las bandas $(\nu_1 + \nu_3)$ y $(\nu_2 + \nu_3)$

Aunque los espectros de las bandas de combinación $(\nu_1 + \nu_3)$, $(2\nu_1 + \nu_4)$ y $(\nu_2 + \nu_3)$, $(\nu_1 + \nu_2 + \nu_4)$ se discutirán más adelante, adelantamos aquí su asignación para, de modo análogo al apartado anterior, acotar el valor de $4\eta^2$ en otros dos pares de niveles resonantes.

	$(\nu_1 + \nu_3)$	$(2\nu_1 + \nu_4)$	$(\nu_2 + \nu_3)$	$(\nu_1 + \nu_2 + \nu_4)$
$C^{35}Cl_4$	1264.64	1232.02	1015.40	990.84
$C^{37}Cl_4$	1245.63	1202.53	1004.10	966.83
$^{13}C^{35}Cl_4$	1219.27	1250.08	977.51	1001.45

Los desplazamientos isotópicos de $^{37}\Delta_0$ y $^{13}\Delta_0$ se pueden determinar con más exactitud a partir de diferencia de medidas en infrarrojo, estimadas con una exactitud de $\pm 0.05 \text{ cm}^{-1}$ en el peor de los casos (ó $\pm 0.005 \text{ cm}^{-1}$ en el mejor). Podemos obtener Δ_{ν_1} , de la relación ${}^i\Delta[(\nu_1 + \nu_3) + (2\nu_1 + \nu_4)] = 2{}^i\Delta_1 + {}^i\Delta[\nu_3 + (\nu_1 + \nu_4)]$, de donde: ${}^{37}\Delta_1 = 12.51 \pm 0.15 \text{ cm}^{-1}$ y ${}^{13}\Delta_1 = 0.02 \pm 0.15 \text{ cm}^{-1}$.

El desplazamiento isotópico de ν_4 en el $C^{37}Cl_4$, ${}^{37}\Delta_{\nu_4}$, que se mide en Raman con $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ de error, puede aproximarse mejor como la mitad del desplazamiento de $2\nu_4$, medible en infrarrojo. Dando como ${}^{35}2\nu_4$ el máximo a 631.19 cm^{-1} y situando ${}^{37}2\nu_4$ a 614.78 cm^{-1} , Δ_4 es $8.02 \pm 0.05 \text{ cm}^{-1}$. Para $^{13}C^{35}Cl_4$ tenemos un valor de ν_4 en infrarrojo, así ${}^{13}\Delta_4$ es conocido con mejor precisión que ningún otro desplazamiento isotópico: $0.64 \pm 0.01 \text{ cm}^{-1}$. Los valores de Δ_{ν_3} consecuentes con la relación ${}^i\Delta[\nu_3 + (\nu_1 + \nu_4)] = \Delta_3 + \Delta_1 + \Delta_4$ son: ${}^{37}\Delta_3 = 2.75 \pm 0.3$ y ${}^{13}\Delta_3 = 26.6 \pm 0.25 \text{ cm}^{-1}$. En conclusión, en las ecuaciones del tipo ${}^i\delta^2 = ({}^{35}\delta_0 - {}^i\Delta_0)^2 + n \cdot 4\eta^2$ (con $n = 1$ en el caso de $(\nu_2 + \nu_3)$ y $n = 2$ para $(\nu_1 + \nu_3)$), el error de ${}^i\Delta_0$ es ± 0.5 en el $C^{37}Cl_4$ y $\pm 0.4 \text{ cm}^{-1}$ en el $^{35}C^{35}Cl_4$ (En lugar de ${}^{37}\Delta_0 = \pm 1.9 \text{ cm}^{-1}$ con que se trabajó en el apartado anterior).

En la figura 6.2.2 se representa $4\eta^2$ frente a ${}^{35}\delta_0$ para $(\nu_1 + \nu_3)$, $(\nu_2 + \nu_3)$, y también para ν_3 (con los Δ_i establecidos en los párrafos anteriores). Observamos que para las tres bandas las curvas se cortan en torno al mismo valor de abscisa, determinando $4\eta^2 = 420 \pm 12 \text{ cm}^{-1}$. La distancia entre los pares de Fermi una vez corregida la resonancia, ${}^{35}\delta_0$, es bastante semejante: $14.30 \pm 0.42 \text{ cm}^{-1}$ en ν_3 , 14.97 ± 0.80 en $(\nu_1 + \nu_3)$ y 13.53 ± 0.44 en $(\nu_2 + \nu_3)$.

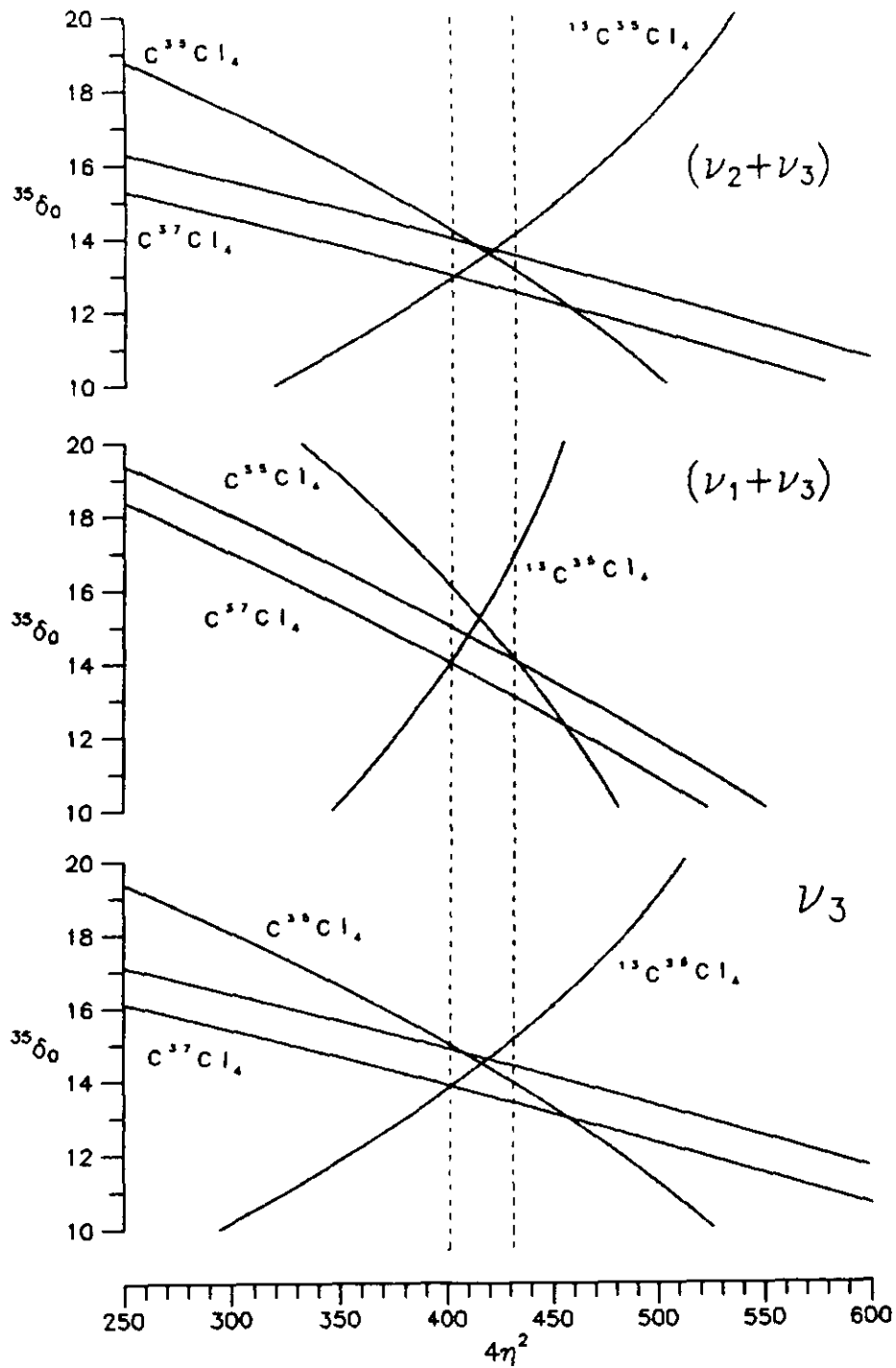


Figura 6.5: Representación del sistema ${}^i\delta^2 = ({}^{35}\delta_0 - {}^i\Delta_0)^2 + 4\eta^2$ (con $i = 35, 37, 13$), para las bandas ν_3 , $(\nu_1 + \nu_3)$ y $(\nu_2 + \nu_3)$.

6.2.3 Constantes anarmónicas y resonancia de Fermi

La evaluación del parámetro de resonancia ($4\eta^2$ o k_{134}), tal como se planteó en los párrafos precedentes, se basa en relacionar las separaciones de las frecuencias de los componentes de los dobletes resonantes con los correspondientes desplazamientos isotópicos. Estos desplazamientos se supone que son los calculados con un potencial cuadrático que reproduce las frecuencias fundamentales que intervienen. De hecho, los valores utilizados se refieren a las frecuencias observadas, las únicas conocidas en tanto no se disponga de datos suficientes para calcular las constantes anarmónicas y las frecuencias correspondientes a desplazamientos infinitesimales, ω_i . En cualquier caso las frecuencias observadas deben ser primero corregidas por el efecto de la resonancia de Fermi.

Las fórmulas perturbativas para la evaluación de correcciones anarmónicas, introducidas en la sección 1.5 de acuerdo con los desarrollos de Hecht [10], se basan en las frecuencias ω_i , teóricamente armónicas (aunque el potencial contenga términos cúbicos y cuárticos). Las expresiones aplicables a las frecuencias (observadas) ν_i , implicadas en el doblete $\nu_3, (\nu_1 + \nu_4)$, pueden escribirse en la forma:

$$\begin{aligned}\nu_1 &= \omega_1 + 2x_{11} + x_{12} + (3x_{13} + 3x_{14})/2 \\ \nu_3 &= \omega_3 + 4x_{33} + x_{23} + (x_{13} + 3x_{34})/2 + 2G_{33} \\ \nu_4 &= \omega_4 + 4x_{44} + x_{24} + (x_{14} + 3x_{34})/2 + 2G_{44} \\ (\nu_1 + \nu_4) &= \nu_1 + \nu_4 + x_{14}\end{aligned}$$

Las ω_i , x_{ij} , G_{ij} , etc. tienen, en general, valores ligeramente distintos en los tres isotopómeros. Los desplazamientos isotópicos que relacionan entre si las ω_i de los isotopómeros no tienen por qué coincidir con diferencias de ν_i , pero su diferencia debe ser pequeña si las frecuencias ν_i están corregidas por efectos de resonancia.

Cinco de las constantes anarmónicas se hacen resonantes cuando $\omega_1 + \omega_4 = \omega_3$; en su expresión desarrollada todas ellas contienen un término que incluye el factor $\kappa = k_{134}^2/2D$, siendo D :

$$D = (\omega_1 + \omega_3 + \omega_4)(\omega_1 + \omega_3 - \omega_4)(\omega_1 + \omega_4 - \omega_3)(\omega_3 + \omega_4 - \omega_1)$$

Estas constantes son $x_{13}, x_{14}, x_{34}, G_{34}$ y S_{34} . El tratamiento perturbativo no es aplicable para ellas y se hace necesario descontar el efecto de la resonancia antes de evaluarlas. Es frecuente que se conserven las mismas fórmulas generales, deducidas del tratamiento perturbativo, señalando con un asterisco a las constantes antes resonantes. La presencia del asterisco indica que se ha realizado previamente la corrección de la resonancia. Correspondientemente, se supone que en la expresión de las constantes señaladas en función de los términos cúbicos y cuárticos del potencial se omite el sumando que contiene el factor κ .

De acuerdo con ello, en el caso de los niveles del doblete de Fermi, señalando las frecuencias corregidas con el superíndice 0 (cero), escribiremos: $\delta_0 = \nu_3^0 - (\nu_1 + \nu_4)^0$, con

$$\begin{aligned}\nu_3^0 &= \omega_3 + 4x_{33} + x_{23} + (x_{13}^* + 3x_{34}^*)/2 + 2G_{33} \\ (\nu_1 + \nu_4)^0 &= \omega_1 + \omega_4 + 2x_{11} + x_{12} + x_{24} + 4x_{44} + (3x_{13}^* + 6x_{14}^* + 3x_{34}^*)/2 + 2G_{44}\end{aligned}$$

Se debe insistir en que el procedimiento seguido para la estimación de los ${}^i\Delta_0$ usados en los apartados anteriores de esta sección, se corresponde con esta definición de δ_0 mejor que con la definición alternativa de considerarlo igual a $\omega_3 - (\omega_1 + \omega_4)$. Al mismo tiempo se advierte la estrecha correlación existente entre los valores de las constantes anarmónicas, x_{ij} , G_{ij} , etc, y el parámetro de resonancia $4\eta^2$. Para la evaluación de los ${}^i\Delta_0$ se han usado siempre valores no afectados por la resonancia de Fermi. Nótese en este sentido que la suma de las frecuencias de los niveles perturbados es independiente de $4\eta^2$.

Por otra parte, la decisión tomada de adoptar un mismo valor de $4\eta^2$ para los tres isotopómeros, es una decisión provisional, que debe ser útil para identificar asignaciones para nuevos niveles, cada vez con valores más altos para los números cuánticos y las energías vibracionales. A medida que se van identificando esos nuevos niveles deben hacerse más precisos el (o los) parámetros de resonancia y las constantes anarmónicas.

Presenta cierto interés comparar los valores calculados para la corrección de la resonancia de Fermi mediante la fórmula perturbativa (considerando sólo los términos resonantes) y los calculados de la ecuación secular para los niveles considerados en los párrafos anteriores. Tomando $k_{134} = 29 \text{ cm}^{-1}$ y con los datos de frecuencias de la Tabla 4.2, se calculan los siguientes valores para los términos resonantes, mediante las fórmulas de Hecht:

	$x_{13}^{(\tau)} = \kappa\omega_4 \cdot \frac{1}{(\omega_4^2 - \omega_3^2 - \omega_1^2)}$	$x_{14}^{(\tau)} = \kappa\omega_3 \cdot \frac{1}{(\omega_3^2 - \omega_4^2 - \omega_1^2)}$	$x_{34}^{(\tau)} = \kappa\omega_1 \cdot \frac{1}{(\omega_1^2 - \omega_3^2 - \omega_4^2)/3}$	$G_{34}^{(\tau)} = -\kappa \cdot \omega_1 \cdot \omega_3 \cdot \omega_4$	$S_{34}^{(\tau)} = \frac{3x_{34}}{4}$
$^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$	7.907	-8.367	2.670	3.909	2.002
$^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}_4$	3.230	-3.691	1.110	1.570	0.835
$^{13}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$	-8.292	7.815	-2.727	-4.192	-2.045

En función de estos términos las correcciones por resonancia de Fermi, que escribíamos previamente como $\epsilon = \pm \frac{\delta - \delta_0}{2} = \pi \cdot \frac{4\eta^2}{2(\delta + \delta_0)}$, se expresan ahora: para ν_3 : $\chi_3 = \frac{1}{2}(x_{13} + 3x_{34})$ y para $(\nu_1 + \nu_4)$: $\chi_{14} = \frac{1}{2}(3x_{13} + 6x_{14} + 3x_{34})$. Prácticamente las mismas expresiones serían válidas para $(\nu_2 + \nu_3)$ y $(\nu_1 + \nu_2 + \nu_4)$; mientras que para $(\nu_1 + \nu_3)$: $\chi_{13} = \frac{1}{2}(6x_{13} + 3x_{14} + 3x_{34})$ y para $(2\nu_1 + \nu_4)$: $\chi_{124} = \frac{1}{2}(6x_{13} + 11x_{14} + 3x_{34})$.

En la tabla siguiente se comparan los valores calculados. De acuerdo con lo esperado, hay desviaciones netas entre las x_{ij} y las ϵ_i (menores en el caso del $^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}_4$) y en distinta cuantía para cada uno de los dos niveles resonantes (se tendrían desplazamientos simétricos si $2x_{13} + 3x_{34} = -3x_{14}$). El intento de introducir un "factor de escala", f^* , igual al cociente de los valores absolutos de $2 \cdot \epsilon$ y de la suma de las χ resonantes de cada pareja, parece poco afortunado, dada la mala coincidencia de sus valores para ν_3 y para $(\nu_1 + \nu_3)$, salvo, de nuevo, en el caso de $^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}_4$, para el que la resonancia es bastante menor.

Tabla 6.3: Comparación de las correcciones por resonancia de Fermi derivadas de la ecuación secular (ϵ) o de las fórmulas perturbativas (χ) para los dobletes anexos a ν_3 y a $(\nu_1 + \nu_4)$. En ambos casos se supone $k_{134} = 29 \text{ cm}^{-1}$.

	$\nu_3, (\nu_1 + \nu_4)$				$(\nu_1 + \nu_3), (\nu_1 + \nu_4)$			
	ϵ	$\chi(3)$	$\chi(14)$	f^*	ϵ	$\chi(13)$	$\chi(124)$	f^*
$^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$	± 5.30	7.96	-9.23	0.617	± 8.83	15.17	-18.29	0.528
$^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}_4$	± 2.97	3.28	-4.56	0.758	± 5.60	5.81	-8.94	0.759
$^{13}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$	± 5.97	-8.23	6.92	0.788	± 10.18	-18.24	14.02	0.63

6.3 Progresiones de bandas calientes en ν_2

En los espectros infrarrojos (figuras 6.1, 6.6, 6.7 y, especialmente la 6.19 para el C^{35}Cl_4) se ve claramente resuelta la secuencia $(\nu_3 + n\nu_2) - n\nu_2$, formando una serie de bandas casi equiespaciadas, con separaciones (para valores de n consecutivos) de 0.88, 0.93 y 0.70 cm^{-1} en $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$, $^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}_4$ y $^{13}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$, respectivamente. La secuencia correspondiente sobre $(\nu_1 + \nu_4)$, cuyo espectro se muestra con detalle en la figura 6.6, es más apretada, con separaciones sólo del orden de 0.12 cm^{-1} , y presenta indicios de estructura adicional en el caso $n = 1$. Nótese que en las transiciones $[(\nu_3 + n\nu_2), (\nu_1 + \nu_4 + n\nu_2)] - n\nu_2$, tanto los niveles superiores como los inferiores están formados por un conjunto de estados vibracionales de diferentes simetrías, que se deducen fácilmente mediante la teoría de grupos. Existen varias transiciones posibles para cada elemento de la serie en ν_2 y su número crece rápidamente con el valor de n : $n=1$ dos transiciones permitidas, $n=2$ seis, $n=3$ dieciseis permitidas. Las fórmulas de Hecht predicen que la separación de los subniveles correspondientes depende de G_{22} y T_{23} o T_{24} que aparentemente son muy pequeños y no pueden resolverse excepto, quizás, para $n = 1$ en torno a $\nu_1 + \nu_4$, como hemos dicho.

Los números de ondas dados como "calculados" en la Tabla 6.1 se determinaron a partir de los valores corregidos del efecto de la resonancia de Fermi, ν_3^0 y $(\nu_1 + \nu_4)^0$, de cada una de las tres moléculas, con la hipótesis de que todos los desplazamientos

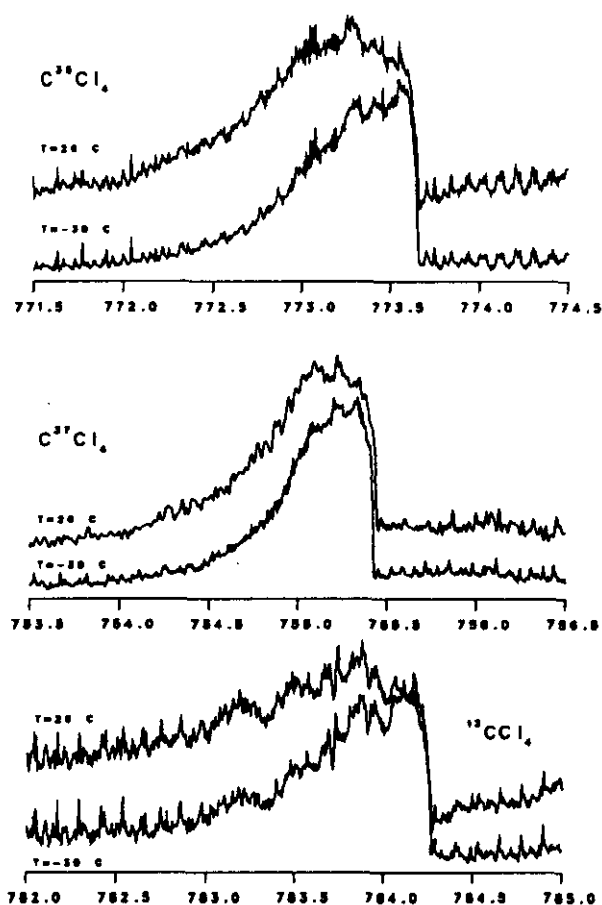


Figura 6.6: Rama Q de $\nu_1 + \nu_4$ de los isotopómeros $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$, $^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}_4$ y $^{13}\text{CCl}_4$, a resolución 0.01 cm^{-1} y temperaturas 26 C y -30 C .

anarmónicos observados (atribuibles a constantes como x_{23} , $x_{12}+x_{24}$ y las correspondientes G , S y T según el tratamiento de Hecht) provienen esencialmente de sólo las combinaciones de ν_3 . Si esto es así, se puede obtener $[(\nu_3+n\nu_2)^0-n\nu_2]$ restando a ν_3^0 la cantidad $[(\nu_3+n\nu_2)-n\nu_2] + [(\nu_1 + \nu_4+n\nu_2)-n\nu_2]$ (para $n = 1,2,3$), mientras que $[(\nu_1 + \nu_4+n\nu_2)^0-n\nu_2]$ se supone igual a $(\nu_1 + \nu_4)^0$. Recalculando a continuación el efecto de la resonancia de Fermi se obtienen valores comparables con los observados para ambas series. Un único parámetro interpretado como $x_{23} = -1.00 \text{ cm}^{-1}$, permite calcular los tres o cuatro términos de cada progresión de la Tabla 6.1. Esta interpretación presupone que T_{23} y la combinación $x_{12}+x_{24} + 8T_{24}$ son

prácticamente nulos. Si se acepta que se observa estructura fina, debida a escisión anarmónica adicional, en $(\nu_1 + \nu_4 + \nu_2) - \nu_2$ se tiene $|16T_{24}| \simeq 0.10 \text{ cm}^{-1}$.

Es notable lo bien que se ajustan todos los detalles visibles cerca de $\nu_1 + \nu_4$ en la figura 6.6 con un único parámetro que, en principio, afecta sólo a ν_3 .

6.4 Progresiones en ν_4 :

La siguiente serie de bandas calientes a esperar, con un grado de ocupación ligeramente menor que el de ν_2 , es la que procede de ν_4 y sus sobretonos. Responde al esquema general $[(\nu_3 + n\nu_4), (\nu_1 + (n+1)\nu_4)] - n\nu_4$, y su "pattern" corresponde exactamente al predicho por la teoría para la resonancia de Fermi, tratada en general en el Capítulo 2, y del modo ilustrado gráficamente en las figuras 3.3 y 3.4. Los sucesivos pares de bandas resonantes deben ajustarse con bastante aproximación a la ecuación $\delta^2 = \delta_0^2 + (n+1)4\eta^2$. En la sección 3.1 se avanzó ya la discusión del caso del C^{35}Cl_4 , con el espectro obtenido por Murphy con resolución 0.1 cm^{-1} .

Como en el caso de las series en ν_2 , los niveles implicados en estas transiciones son múltiplemente degenerados. Las multiplicidades de los sucesivos niveles y la clasificación de sus subniveles según especies de simetría se presentaron con detalle en las secciones 2.3.1 y 2.3.2. Se han incluido también la figura 3.3, en la que se predice el espectro esperado, en torno a $[\nu_3, \nu_1 + \nu_4]$, para esta serie de bandas calientes. A la escala de esta figura coinciden todos los subniveles que son afectados del mismo modo por la resonancia de Fermi.

Todos estos niveles, sin embargo, se desdoblan adicionalmente por efecto de la anarmonicidad, de acuerdo con el tratamiento perturbativo de Hecht, que introduce las "constantes tetraédricas" G_{34} , S_{34} y T_{34} , según los resultados reproducidos en la Tabla 1.2. Consiguientemente, en el "espectro de $n = 1$ " ($\nu_3 + \nu_4 - \nu_4$, ó $\nu_1 + 2\nu_4 - \nu_4$) se tiene no una sino tres transiciones ($A_1 \leftarrow F_2$, $E \leftarrow F_2$, $F_2 \leftarrow F_2$, con distintas combinaciones de valores de las constantes tetraédricas) además de la $(\nu_3 + \nu_4 - \nu_4)$ $F_1 \leftarrow F_2$ no afectada por la resonancia. Los espectros de $n = 2$ y sucesivos son cada

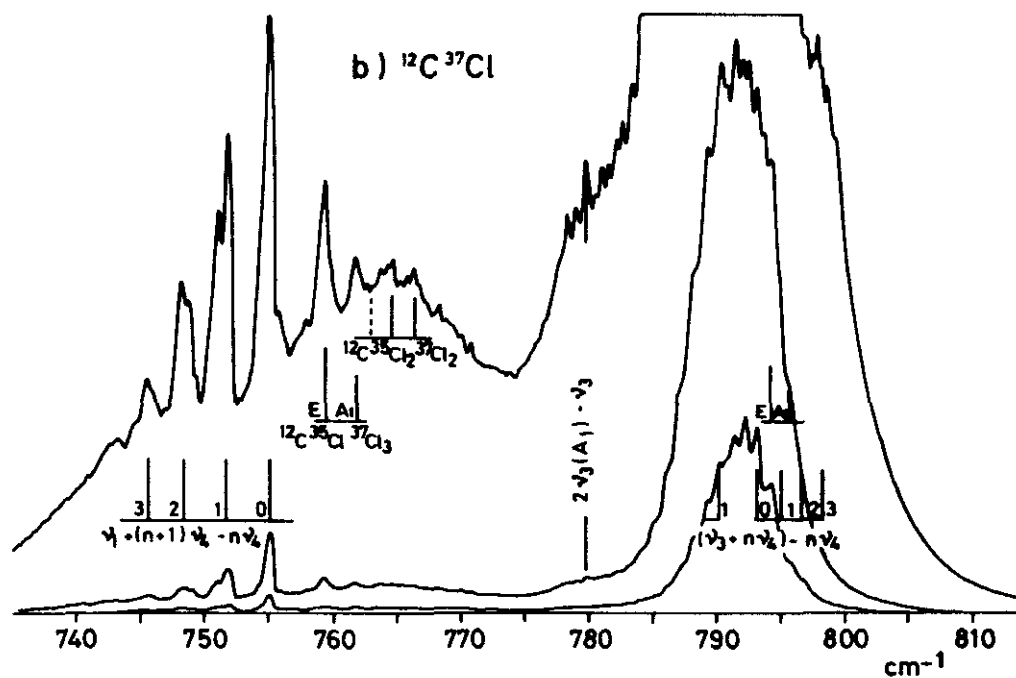
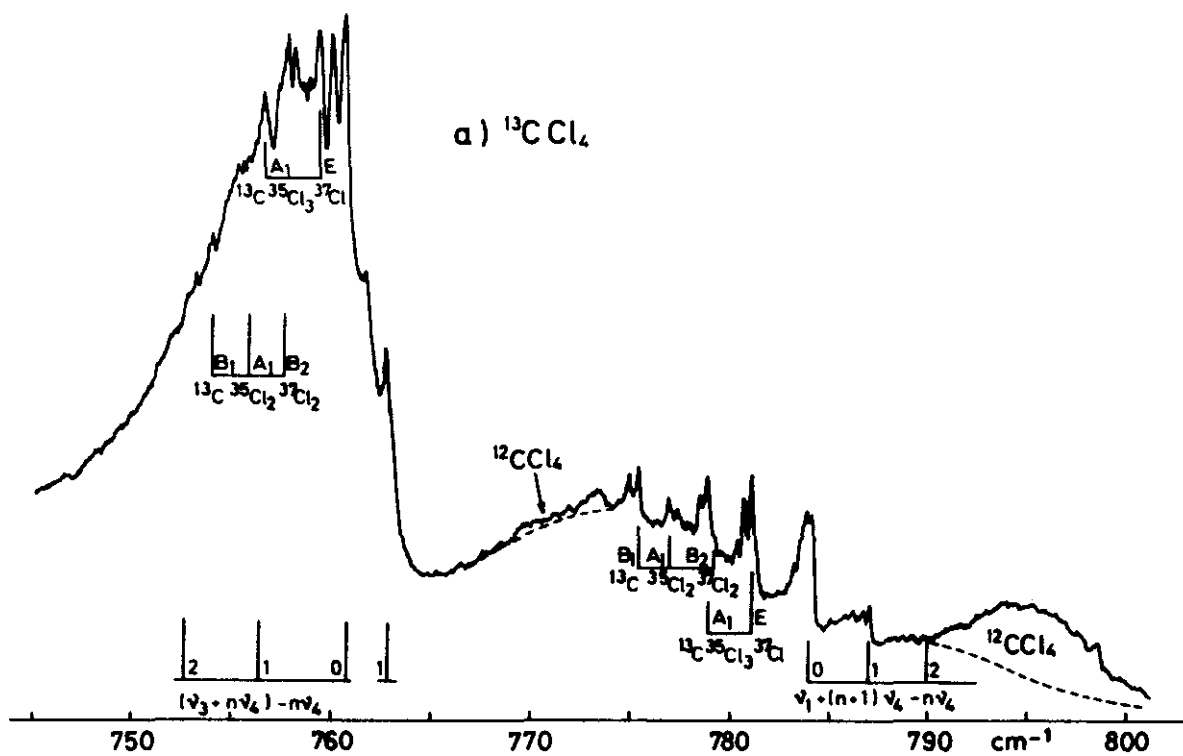


Figura 6.7: Asignación de impurezas y bandas calientes (secuencias en ν_4) en los espectros infrarrojos del doblete de Fermi $\nu_3, (\nu_1 + \nu_4)$ en $^{13}\text{CCl}_4$ y $^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}_4$.

vez más complicados por cuanto ahora son múltiples tanto los niveles superiores como el inferior. Si además se tienen en cuenta las "secuencias asociadas en ν_2 ", se comprende que el espectro puede ser bastante complicado.

Un tratamiento alternativo que conduce a conclusiones semejantes en cuanto al desdoblamiento de los niveles, con resultados adicionales respecto a los términos de vibración-rotación, fué planteado primeramente por Nielsen *et al.* [43, 44] como un caso de interacciones de Coriolis de primer orden. Tras considerar varios niveles y combinaciones incluyendo por separado a ν_3 y ν_4 , estudian con detalle el efecto de la interacción de Coriolis en los estados $2\nu_3$, $2\nu_4$ y la combinación $(\nu_3 + \nu_4)$. La estructura rovibracional predicha para los espectros correspondientes es muy compleja (puede haber hasta 15x3 ramas diferentes observables en infrarrojo cuando $L = 2$ para $(\nu_3 + \nu_4)$) y no puede ser considerada aquí. Notaremos que una de las conclusiones de estos trabajos es que esta interacción resonante de Coriolis se hace más importante para niveles más altos, de modo que cabe esperar que la estructura fina rotacional sea más prominente en los armónicos y bandas de combinación más altas.

A pesar de la creciente multiplicidad predicha, se distinguen bastante claramente en los espectros las secuencias $[\nu_3 + n\nu_4, \nu_1 + (n+1)\nu_4] - n\nu_4$, al menos hasta $n = 3$, como parejas (o tripletes) de bandas envolventes de las varias transiciones entre niveles implicados (o no) en la resonancia de Fermi. Las primeras transiciones de este tipo se han señalado ya en el apartado 3.1 y en la figura 3.3 relativa al espectro infrarrojo del $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$ en la región ν_3 . La figura 6.4 muestra su influencia en el contorno observado en la misma región para el $^{12}\text{CCl}_4$ con cloro natural (lo que ilustra la complicación isotópica consiguiente), y en la figura 6.7 se señala la posición de las mismas transiciones en los espectros infrarrojos de $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$ y $^{13}\text{CCl}_4$, junto con la asignación de algunas otras bandas presentes también en la región en torno a ν_3 . La Tabla 6.4 reúne los valores medios medidos para estas transiciones en los tres isotopómeros estudiados, incluyendo la transición $(\nu_3 + \nu_4) - \nu_4$, $F_1 \leftarrow F_2$, que, en principio, se supone no afectada por la resonancia de Fermi.

Tabla 6.4: Números de ondas correspondientes a las secuencias $[\nu_3+n\nu_4, \nu_1+(n+1)\nu_4]-n\nu_4$

	n = 0	n = 1	n = 2	$(\nu_3 + \nu_4)^0 - \nu_4$
$^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$	798.56, 773.57	801.60, 769.76	803.73, 765.18	793.90
$^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}_4$	793.34, 755.32	795.27, 752.26	796.80, 748.44	790.26
$^{13}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$	760.74, 784.13	756.5, 787.0	752.5, 789.6	762.6

Si se examinan las diferencias entre los tres isotopómeros de la suma de valores (en cm^{-1}) de cada pareja resonante, para $n = 1$ y $n = 2$, se ve que son, con bastante aproximación, las mismas que para $n = 0$, correspondientes a la suma de desplazamientos isotópicos $\Delta\nu_3 + \Delta(\nu_1 + \nu_4)$ (23.47 y 27.26 cm^{-1} para $n = 0$). Sin embargo se observan desviaciones en las transiciones $(\nu_3 + \nu_4)^0 - \nu_4$ ($F_1 \leftarrow F_2$), en donde para $^{37}\Delta\nu_3$ vale 3.6 cm^{-1} frente a 3.0 cm^{-1} (calculado) y, especialmente, $^{13}\Delta\nu_3$ que resulta valer 31.3 cm^{-1} frente a los 26.4 cm^{-1} esperados. Aparentemente, en el caso del $^{13}\text{CCl}_4$ hay alguna perturbación particular, más importante, que afecta al nivel $(\nu_3 + \nu_4) F_1$ de manera diferente que a los otros tres niveles $(\nu_3 + \nu_4)$.

En las figuras 3.3, 6.7 y más claramente en la 6.19 se ve que el conjunto de transiciones resonantes para $n = 1$ se extiende en realidad unos 3 cm^{-1} , para cada elemento del par, y que las sub-bandas componentes tienen contornos anchos a excepción de una muy fina a la frecuencia más alta, que aparece tanto en el lado de $(\nu_1 + \nu_4)$ como en el de ν_3 . Con $n = 1$ se prevén tres sub-bandas (A_1, E, F_2) $\leftarrow F_2$, para las que en el $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$ se pueden escoger tres posibles parejas resonantes, medidas en el espectro infrarrojo a $(801.60, 769.76)$, $(800.73, 768.93)$ y $(799.83, 768.16) \text{ cm}^{-1}$. Es inmediato asignar la primera de ellas a la transición desde los subniveles de simetría F_2 , dado que las combinaciones correspondientes activas en infrarrojo para $\nu_3 + \nu_4$ y $\nu_1 + 2\nu_4$, necesariamente de simetría F_2 , se miden a 1117.16 y 1085.55 cm^{-1} , que son justamente $801.60 + \nu_4$ y $769.76 + \nu_4$. Para las dos siguientes, ordenadas de mayor a menor, retenemos, por ahora, las dos asignaciones, $A_1 E$ ó $E A_1$. En el $^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}_4$ la correspondiente pareja de más alta frecuencia es: $(795.27, 752.26)$, cuyos

valores $+\nu_4$ dan 1102.97 y 1059.96 (con error ± 0.5), casi coincidentes con las bandas de combinación (F_2) medidas 1102.54 y 1059.09. Los otros dos pares, $A_1 E$, son (794.31, 751.85) y (794.03, 751.10). Como se ve, en estos dos isotopómeros se han emparejado los picos que parecen observarse, de manera que se tenga aproximadamente una separación constante entre los componentes de cada pareja: $\delta = 31.7 \pm 1. \text{ cm}^{-1}$ en $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$ y $\delta = 42.8 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ en el $^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}_4$; la única evidencia para esta hipótesis es la antes citada para la especie de simetría F_2 . Sin embargo, no parece posible hacer un emparejamiento análogo en el $^{13}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$, en el que son atribuibles a $(\nu_3 + \nu_4) - \nu_4$ máximos de banda aparentes a 756.53 (F_2) (correspondiente al pico a 1071.02 cm^{-1} en $\nu_3 + \nu_4$, infrarrojo), 757.7 y 758.7 cm^{-1} y a $(\nu_1 + 2\nu_4) - \nu_4$ los que se miden a 787.03, 786.16 y 785.0 cm^{-1} . Si el $\delta(F_2)$ es del mismo orden que el $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$, la pareja F_2 es (787.03, 756.53) con $\delta = 30.50$; cualquier otra pareja posible tiene separaciones δ sensiblemente menores. La figura 6.8 presenta los niveles de energía "experimentales" asignados así a las combinaciones $(\nu_3 + \nu_4)$, $(\nu_1 + 2\nu_4)$ (especies F_1 y F_2), junto con los "corregidos por efecto de la resonancia de Fermi". El diagrama incluye el valor de las sumas $[\nu_3 + (\nu_1 + \nu_4)] - \nu_1$ y $\nu_1 + (2\nu_4)$, no afectadas por la resonancia, a efectos de comparación con los niveles corregidos.

La banda, $[(\nu_3 + 2\nu_4), (\nu_1 + 3\nu_4)] - 2\nu_4$, como es de esperar, es más compleja, los estados no resonantes son ocho, F_1 , E y F_2 , y los pares de Fermi son diez, A_1 , $2F_2$ y F_1 . Además, el nivel origen, $2\nu_4$, tiene tantos estados como $(\nu_1 + 2\nu_4)$. Su intensidad se reduce a un 43% de la de la banda caliente en ν_4 , y no es posible observar claramente las numerosas transiciones. Las frecuencias identificadas son:

Tabla 6.5: Serie de bandas calientes en $2\nu_4$

	$[(\nu_1 + 3\nu_4)$	$(\nu_3 + 2\nu_4)$	$(\nu_3 + 2\nu_4)^0] - 2\nu_4$
C^{35}Cl_4	765.18	803.73	794.92
C^{37}Cl_4	748.44	796.80	791.53

Es interesante considerar con un poco más de detenimiento la situación presentada en la figura 6.8. Las líneas horizontales llenas corresponden a los niveles F_2

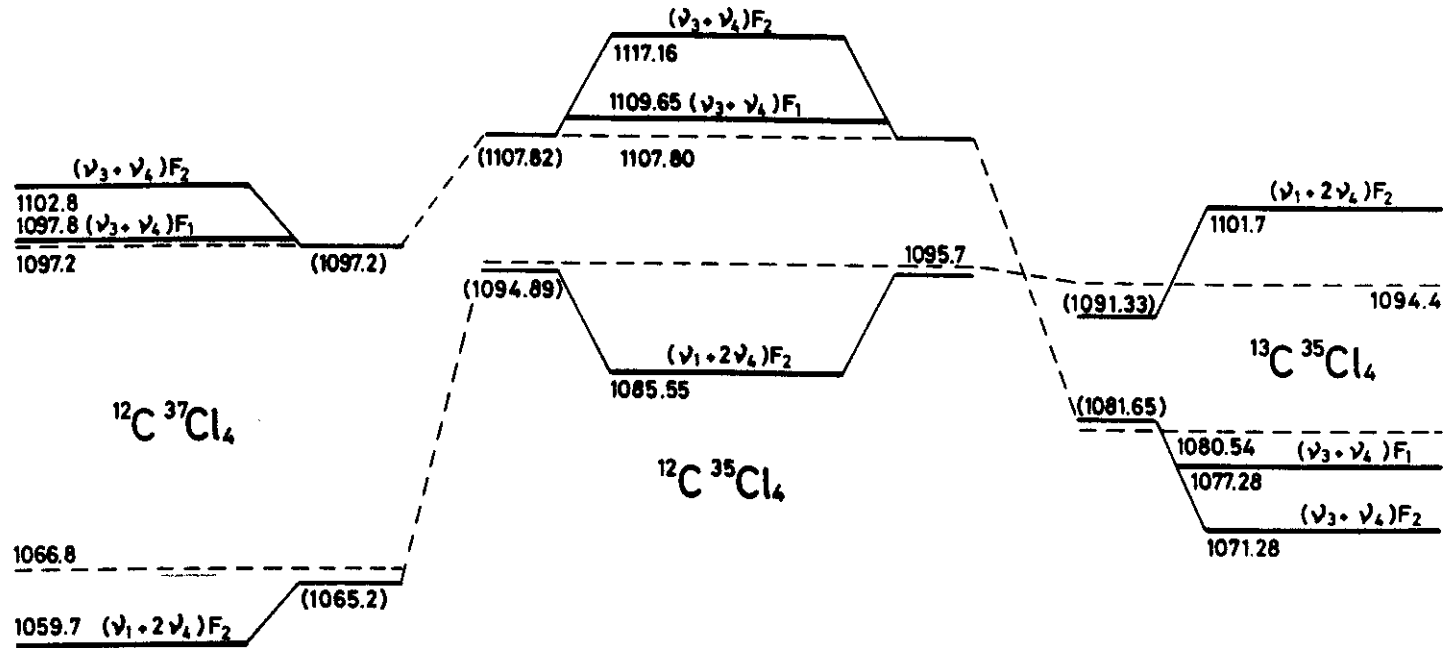


Figura 6.8: Esquema de la posición de los niveles $(\nu_3 + \nu_4)$ (F_1 , F_2) y $(\nu_1 + 2\nu_4)$ (F_2), experimentales y corregidos por la resonancia de Fermi. Los trazos discontinuos son referencia para la corrección de la resonancia: $[(\nu_1 + \nu_4) + \nu_3] - \nu_1$ el superior y $(2\nu_4) + \nu_1$ el inferior.

y F_1 experimentales, y las líneas de trazos a las sumas antes citadas, relacionadas con los niveles $(\nu_3 + \nu_4)_\Gamma$ y $(\nu_1 + 2\nu_4)_\Gamma$ no resonantes (el subíndice Γ se refiere a las varias posibles especies de simetría, con diferentes correcciones anarmónicas, de acuerdo con las fórmulas de Hecht). Los niveles trazados con líneas continuas más finas denotan las posiciones calculadas para $(\nu_3 + \nu_4)_{F_2}$ y $(\nu_1 + 2\nu_4)_{F_2}$ corregidas por la resonancia (usando el valor $4\eta^2 = 416 \text{ cm}^{-1}$). Como se ve, estos niveles coinciden prácticamente con los de referencia para $(\nu_3 + \nu_4)$ y casi también para $(\nu_1 + 2\nu_4)$ en el $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$ y $^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}_4$, pero se alejan apreciablemente en el $^{13}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$, para el que se obtendría un mayor ajuste con un valor más pequeño de $4\eta^2$ (del orden de 380 cm^{-1}). Las diferencias entre las líneas finas y las de trazos, calculadas de acuerdo con las fórmulas perturbativas serían: $g(F_2) - x_{14}^* + x_{34}^*$ para $(\nu_3 + \nu_4)_{F_2}$ y $2x_{14}^*$ para $(\nu_1 + 2\nu_4)_{F_2}$; Es claro que la imprecisión en el valor de $4\eta^2$ impide la estimación de estas constantes.

Desde un punto de vista fundamental, es más importante notar que que en la figura 6.8 se muestra claramente que el nivel $(\nu_3 + \nu_4)_{F_1}$, al que siempre hemos apostillado como "no afectado por la resonancia", está ciertamente afectado por ella. Como se ve, se desvía muy poco de la línea de trazos (0.6 cm^{-1}) en el $^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}_4$, y más apreciablemente (hasta 2 cm^{-1}) en el $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$, en ambos casos hacia energías (frecuencias) más altas, en tanto que en el $^{13}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$ se desvía en más de 3 cm^{-1} , ahora hacia energías más bajas, sigue paralelamente al nivel $(\nu_3 + \nu_4)_{F_2}$. Las fórmulas perturbativas de Hecht predicen, ciertamente, este tipo de comportamiento, ligado a la "resonancia" de las constantes anarmónicas x_{34} , G_{34} y S_{34} . Nuestro modo de "corregir" la resonancia, que podría denominarse apropiadamente como "el método de Horiuti en el caso de no coincidencia entre ν_3 y $(\nu_1 + \nu_4)$ ", tiene en cuenta sólo efectos de primer orden (o más exactamente, de segundo orden que se hacen en el primero por causa de la resonancia). El tratamiento de Hecht va hasta órdenes más altos, pero falla en el cálculo de los términos resonantes. El método de del Rio y Orza [21, 22], trata la resonancia exactamente, pero es de manejo más complicado y poco apropiado para una asignación vibracional inicial.

6.5 Contornos de banda a baja resolución

La interacción de resonancia de Fermi se manifiesta en notables alteraciones de la posición de los niveles vibracionales, y aun más notables de las intensidades de las correspondientes bandas. La relación de áreas de las bandas ligadas por la resonancia es una buena herramienta de análisis. Pero cuando las bandas calientes son una fracción considerable del espectro, como ocurre en el CCl_4 , se hace extremadamente difícil medir esta relación.

Cabe aproximar los contornos de banda en función de los parámetros rovibracionales conocidos o razonablemente estimados. Y, cuando la forma de banda obtenida para uno de los isotopómeros se considere aceptable, los parámetros utilizados en su cálculo, corregidos en lo que afecten los desplazamientos isotópicos, deben también justificar los contornos de los otros dos isotopómeros. De esta forma se incorporan las intensidades al análisis espectral.

La "estructura básica" de esta región, $750\text{-}800\text{ cm}^{-1}$, es decir, aquellas bandas que explican las principales características de los contornos registrados, se debe al fundamental ν_3 , a $(\nu_1 + \nu_4)$ y a las respectivas series en ν_2 , mientras la serie en ν_4 , de intensidad mucho menor, contribuye en las "alas" o extremos de las bandas anteriores, excepto por los niveles no desplazados).

Para realizar los gráficos utilizamos, en lo posible, datos publicados de las constantes rovibracionales ($B_0 = 0.0571\text{ cm}^{-1}$ y $D_0 = 5.76 \times 10^{-9}\text{ cm}^{-1}$ tomadas del trabajo de Yamamoto *et al.* [45]), aquellos parámetros para los que no existen valores en la bibliografía (B_3 y B_{14} por ejemplo, y la mayoría) se tomaron inicialmente iguales a los publicados y se modificaron sólo lo necesario para que el contorno que se calcula se aproxime al experimental. Los parámetros efectivos de los niveles finales con que se realizaron se dan en la tabla a continuación:

	ν_3^0	$(\nu_1 + \nu_4)^0$	B_3	B_{14}	D_3	D_{14}
$C^{35}Cl_4$	793.26	778.98	0.05697	0.05701	$5.76 \cdot 10^{-9}$	$4.00 \cdot 10^{-9}$
$C^{37}Cl_4$	790.60	758.43	0.05388	0.05394	$5.76 \cdot 10^{-9}$	$5.76 \cdot 10^{-9}$
$^{35}Cl_4^{13}C$	766.65	778.20	0.05711	0.05691	$5.76 \cdot 10^{-9}$	$5.76 \cdot 10^{-9}$

	ζ_3	ζ_{14}	M_3^0	M_{14}^0	B_0	D_0
$C^{35}Cl_4$	0.92	-0.42	1.	0.034	0.0571	$5.76 \cdot 10^{-9}$
$C^{37}Cl_4$	0.92	-0.42	1.	0.034	0.0539	$5.76 \cdot 10^{-9}$
$^{35}Cl_4^{13}C$	0.92	-0.42	1.	0.034	0.0571	$5.76 \cdot 10^{-9}$

Las constantes M_3^0 y M_{14}^0 de los momentos de transición son valores relativos, se escogieron también por comparación de los contornos calculados con el espectro partiendo de un valor arbitrario, y podemos concluir que M_3^0 es dos órdenes de magnitud mayor que M_{14}^0 , y que ambos tienen el mismo signo. Como es de esperar que estos parámetros sean muy semejantes para el conjunto de derivados isotópicos, los valores que damos se determinaron en el $^{12}C^{35}Cl_4$ y se aplicaron luego al $^{12}C^{37}Cl_4$ y al $^{13}C^{35}Cl_4$. El buen acuerdo entre espectro y cálculo que se puede observar en la figura 6.11 que reproduce los contornos del $^{12}C^{37}Cl_4$, muestra que la hipótesis de invariancia isotópica de los momentos de transición es aceptable, y que las diferencias de reparto de intensidades en los isotopómeros son debidas al "grado de resonancia", es decir, a la proximidad de los niveles $\nu_3^0, (\nu_1 + \nu_4)^0$.

Para calcular la compleja serie en ν_4 , se hizo una aproximación radical: considerar la misma estructura de transición que tienen los fundamentales, es decir, desdoblamiento de Coriolis tipo F_2 en el nivel superior, y nivel único de origen, corregido con la correspondiente degeneración. Las doce transiciones se reparten en tres grupos: tres no resonantes (F_1), dos grupos resonantes formados por cuatro y dos transiciones respectivamente, con los valores iguales de momento angular de transición (A_1, E y F_2).

n	$[(\nu_3 + n\nu_4)^0 - n\nu_4]$	$(\nu_1 + (n+1)\nu_4)^0$	B_{34}	B_{34}^0	B_{14^2}	M_{34}^0	$M_{14^2}^0$
$C^{35}Cl_4$	1	791.94	779.24	0.05693	0.05697	0.05702	0.33 0.011
		790.60	778.70	0.05695		0.05706	0.33 0.011
	2	791.47	777.49	0.05702	0.05697	0.05702	0.33 0.011
		790.56	777.95	0.05695		0.05706	0.33 0.011
	3	795.15	774.30	0.05705	0.05697	0.05702	0.33 0.011
$C^{37}Cl_4$	1	789.28	758.69	0.05388	0.05378	0.05393	0.33 0.011
		787.94	758.15	0.05388		0.05393	0.33 0.011
	2	788.81	756.94	0.05388	0.05378	0.05394	0.33 0.011
		787.90	757.40	0.05388		0.05393	0.33 0.011
	3	792.49	753.75	0.05388	0.05378	0.05394	0.33 0.011
$^{35}Cl_4^{13}C$	1	765.33	778.46	0.05702	0.05685	0.05705	0.33 0.011
		763.99	777.92	0.05702		0.05705	0.33 0.011
	2	764.86	776.71	0.05702	0.05685	0.05705	0.33 0.011
		763.95	777.17	0.05702	0.05685	0.05705	0.33 0.011
	3	768.54	773.52	0.05702	0.05685	0.05705	0.33 0.011

Los contornos Raman se calcularon con los parámetros efectivos ajustados en infrarrojo modificando sólo el valor del elemento de transición, cuya naturaleza es diferente: $\alpha_3^0 = -0.80$, $\alpha_{14}^0 = 0.001$.

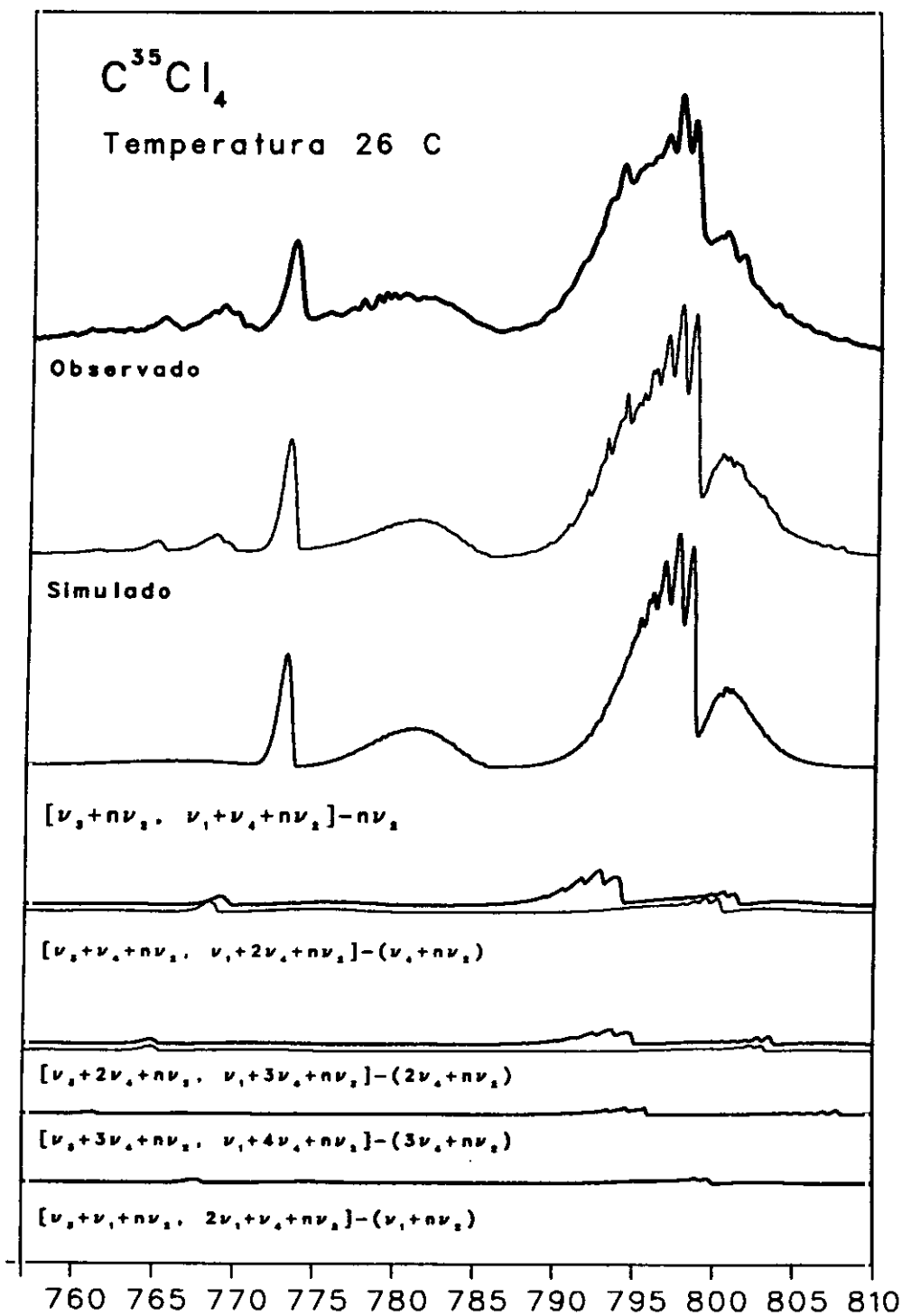


Figura 6.9: Espectro IR calculado del $^{12}C^{35}Cl_4$ a temperatura ambiente. La segunda figura comenzando por la parte superior es la suma de las bandas cuyo contorno se presenta debajo, las sucesivas transiciones de la serie en ν_4 y la primera de ν_1 , con su correspondiente serie en ν_2 . Todos los espectros IR se calculan a resolución 0.24 cm^{-1} .

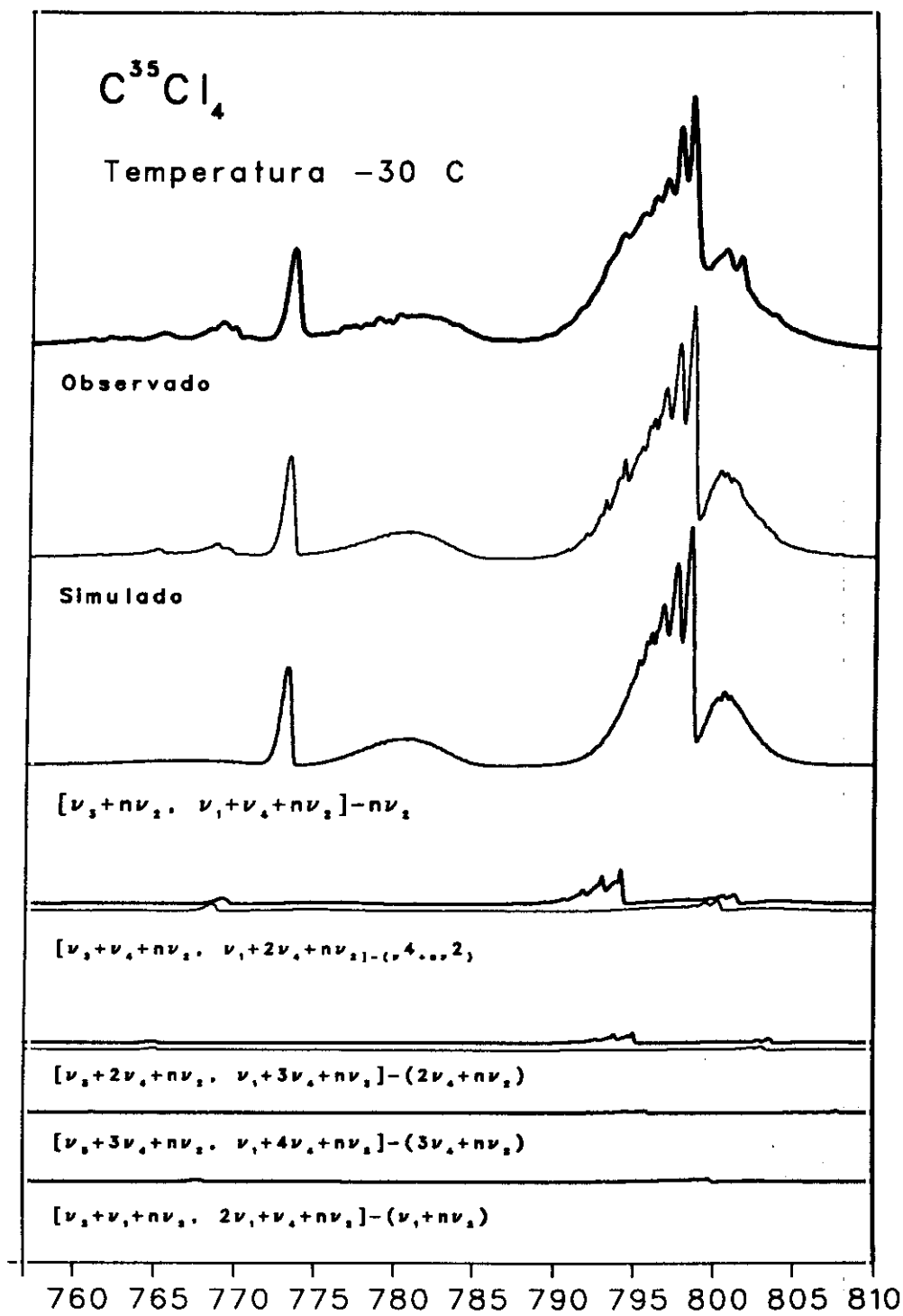


Figura 6.10: Espectro IR calculado del $^{12}C^{35}Cl_4$ a temperatura de -30 C. La segunda figura comenzando por la parte superior es la suma de las bandas cuyo contorno se presenta debajo, las sucesivas transiciones de la serie en ν_4 y la primera de ν_1 , con su correspondiente serie en ν_2 .

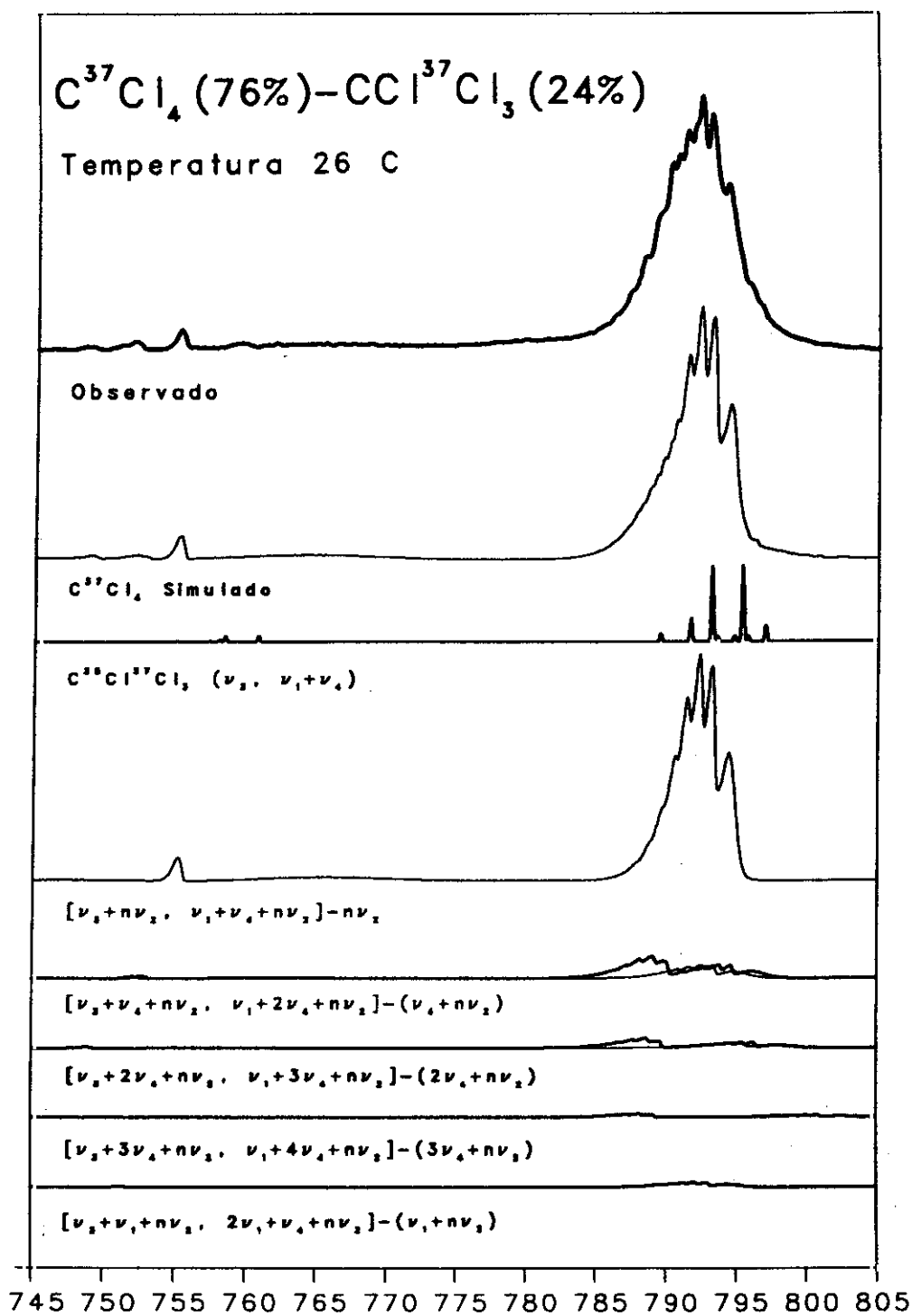


Figura 6.11: Espectro IR calculado del $^{12}C^{37}Cl_4$ a temperatura ambiente. La segunda figura comenzando por la parte superior es la suma de las cinco bandas inferiores; la tercera figura únicamente sitúa las frecuencias de la especie $^{12}C^{35}Cl^{37}Cl_3$.

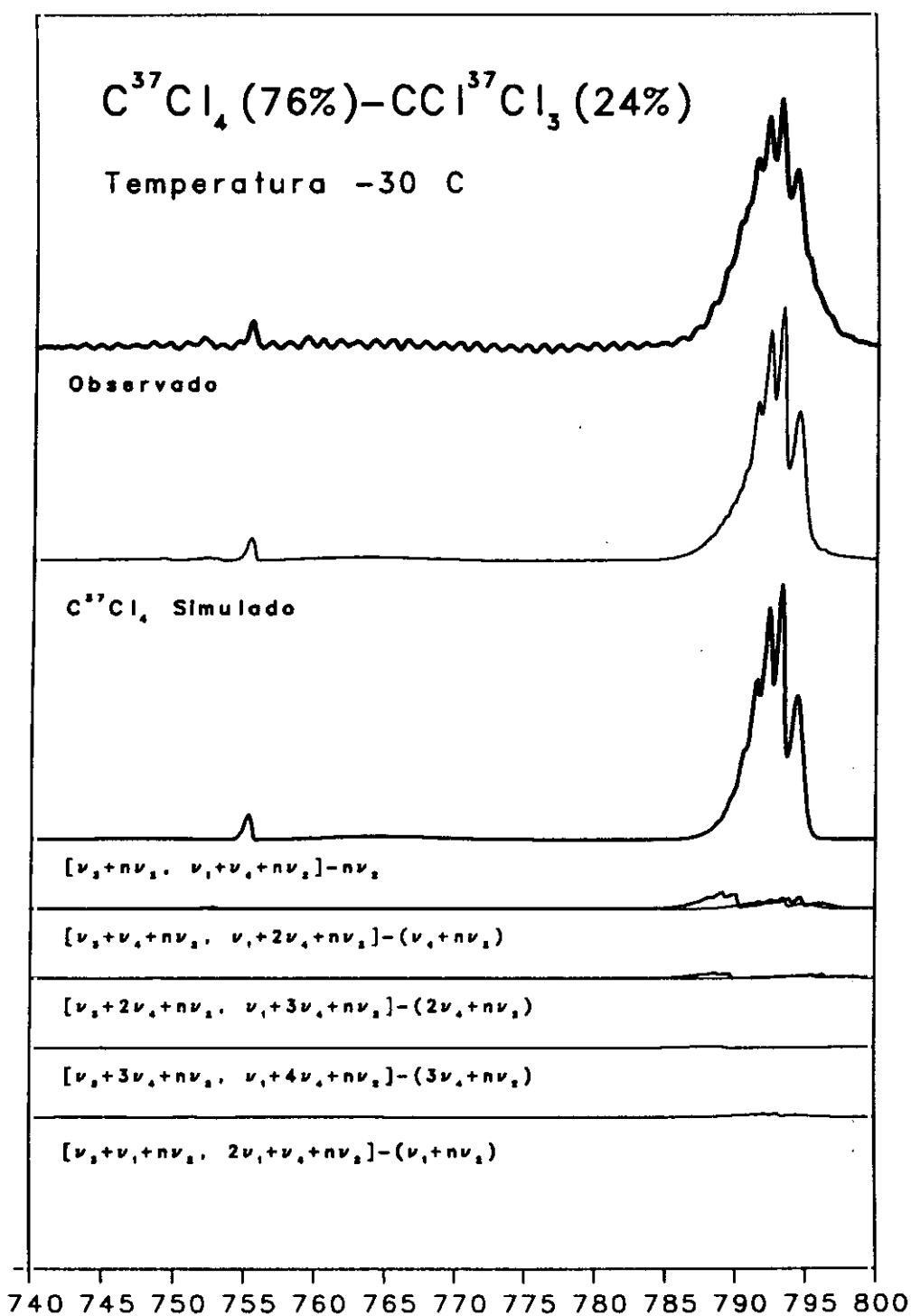


Figura 6.12: Espectro IR calculado del $^{12}C^{37}Cl_4$ a -30 C. La segunda figura comenzando por la parte superior es la suma de las bandas cuyo contorno se presenta debajo, las sucesivas transiciones de la serie en ν_4 y la primera de ν_1 , con su correspondiente serie en ν_2 .

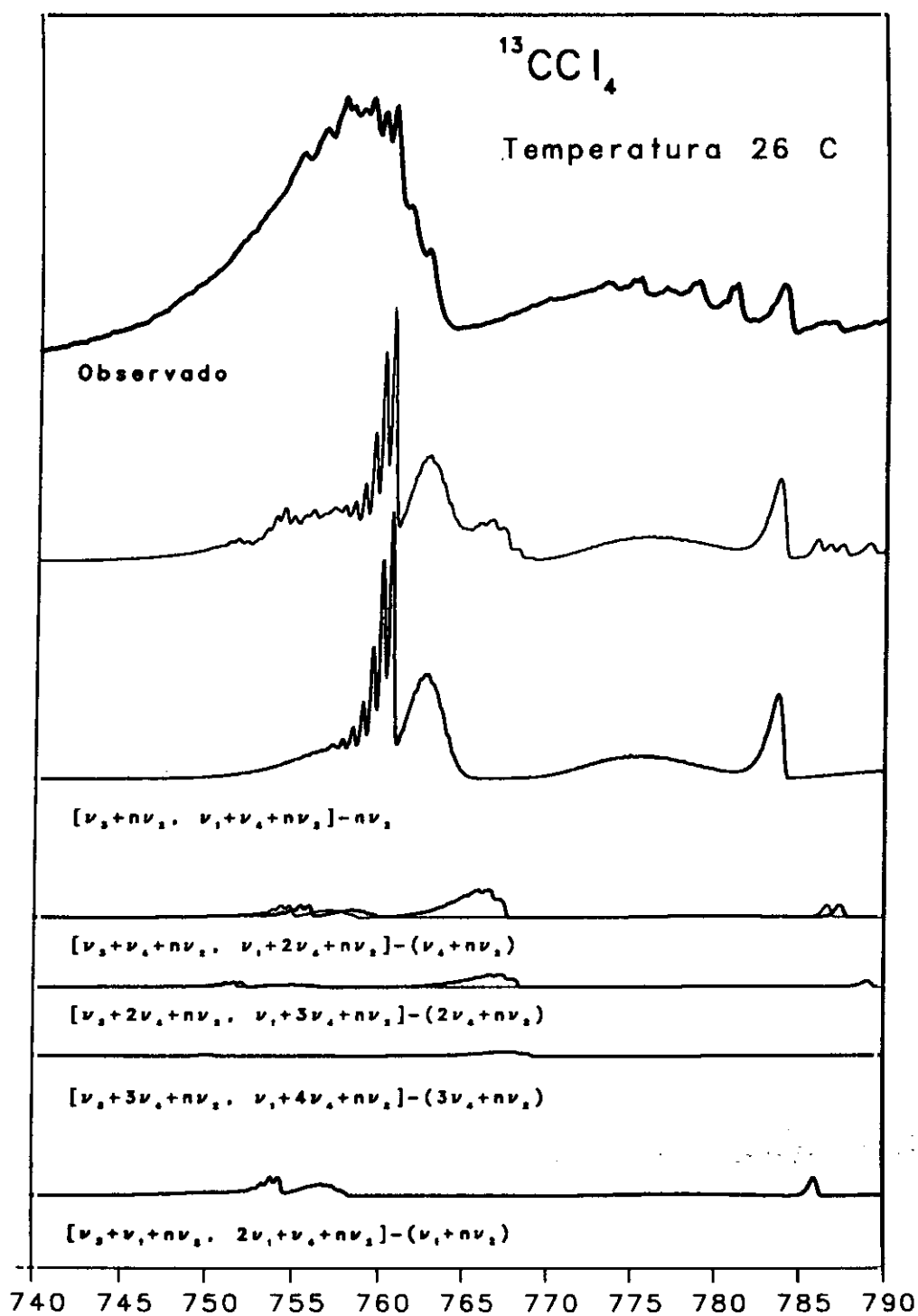


Figura 6.13: Espectro IR calculado del $^{13}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$ a temperatura ambiente. La segunda figura comenzando por la parte superior es la suma de las bandas cuyo contorno se presenta debajo. Hay que recordar que el espectro experimental con el que se compara es de $^{13}\text{CCl}_4$ con composición isotópica natural en Cl.

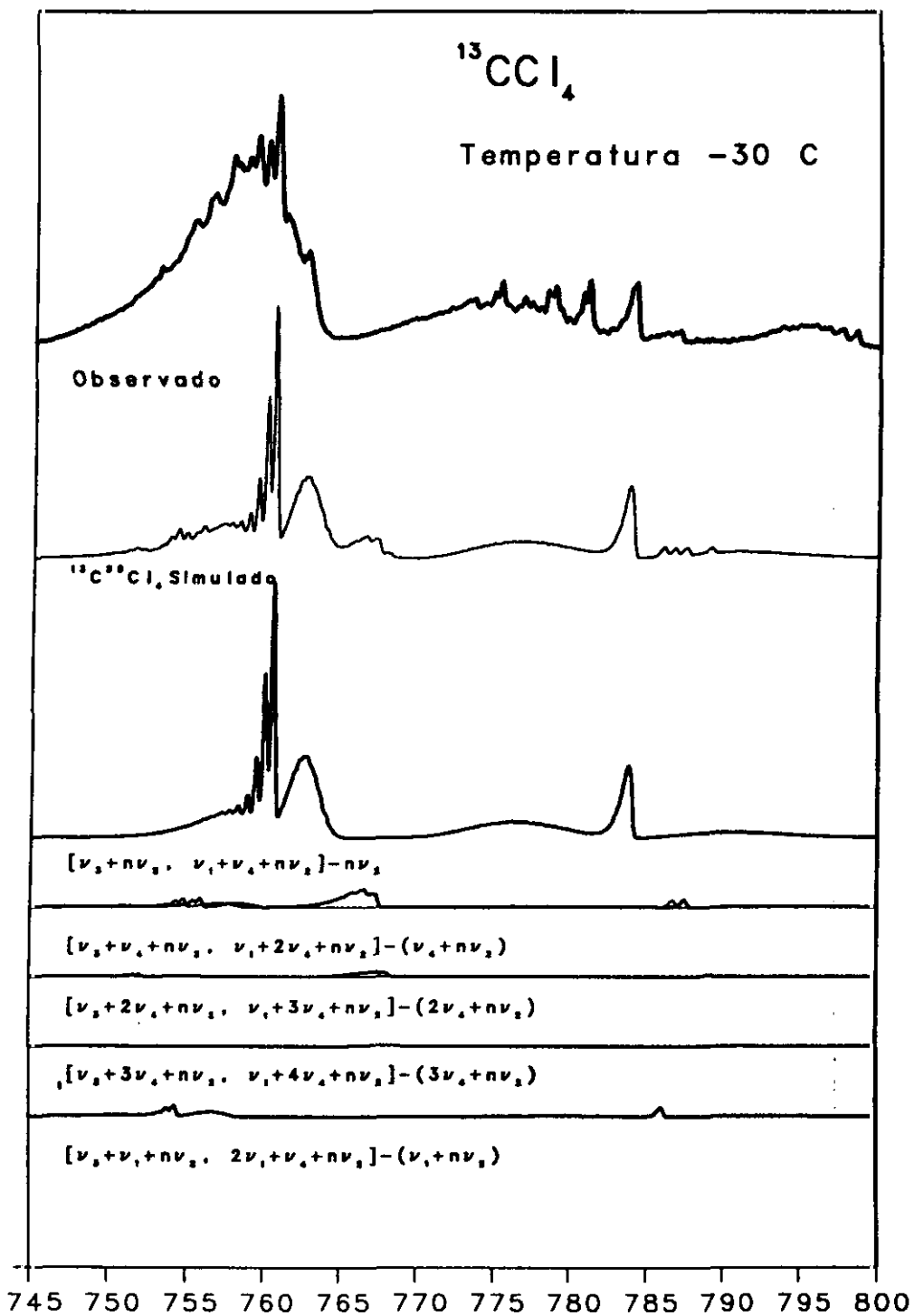


Figura 6.14: Espectro IR calculado del $^{13}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$ a -30 C. La segunda figura comenzando por la parte superior es la suma de las bandas cuyo contorno se presenta debajo.

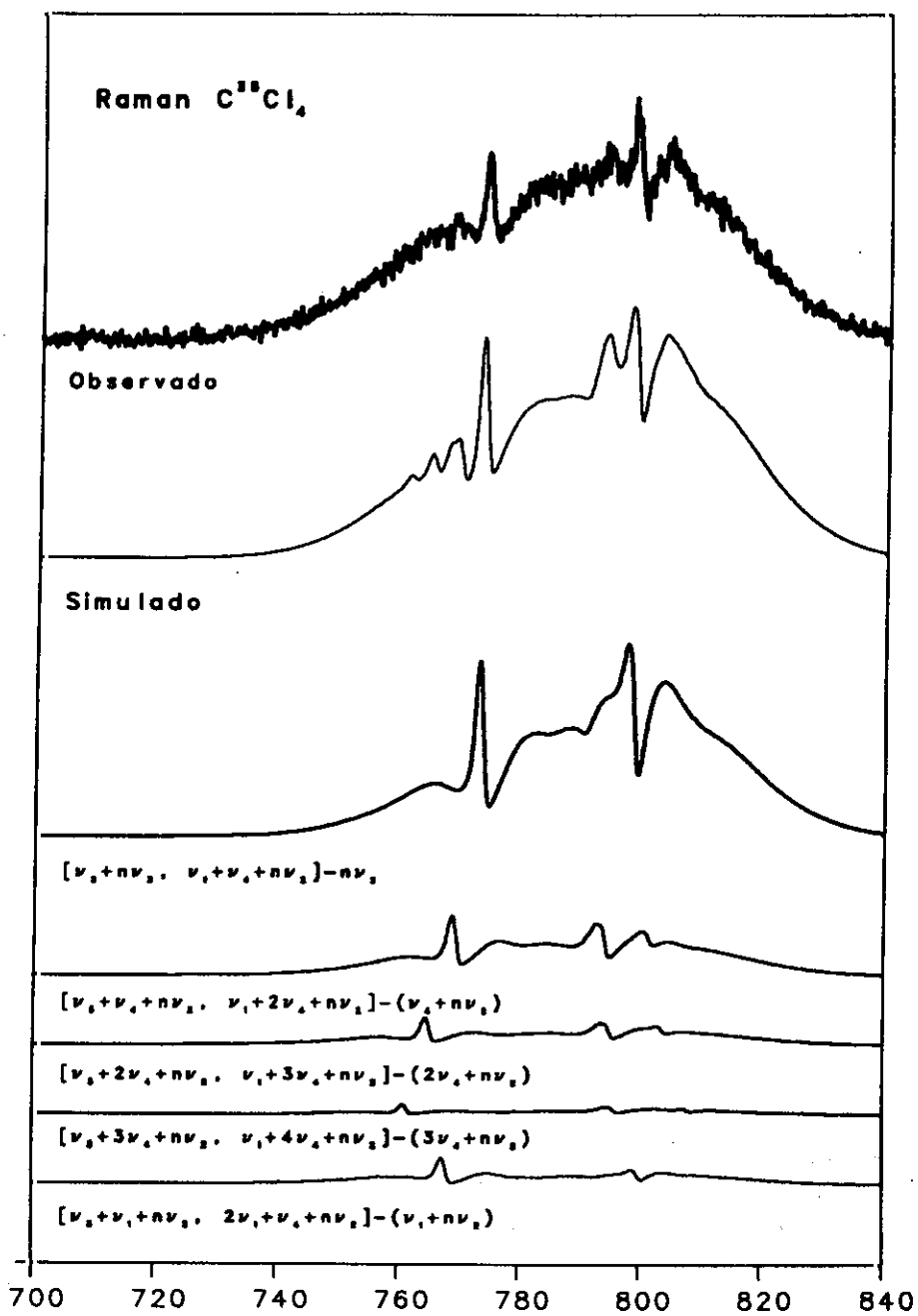


Figura 6.15: Espectro Raman calculado del $^{12}C^{35}Cl_4$. Como en las figuras anteriores, la segunda figura comenzando por la parte superior es la suma de las bandas cuyo contorno se presenta debajo, las sucesivas transiciones de la serie en ν_4 y la primera de ν_1 , con su correspondiente serie en ν_2 .

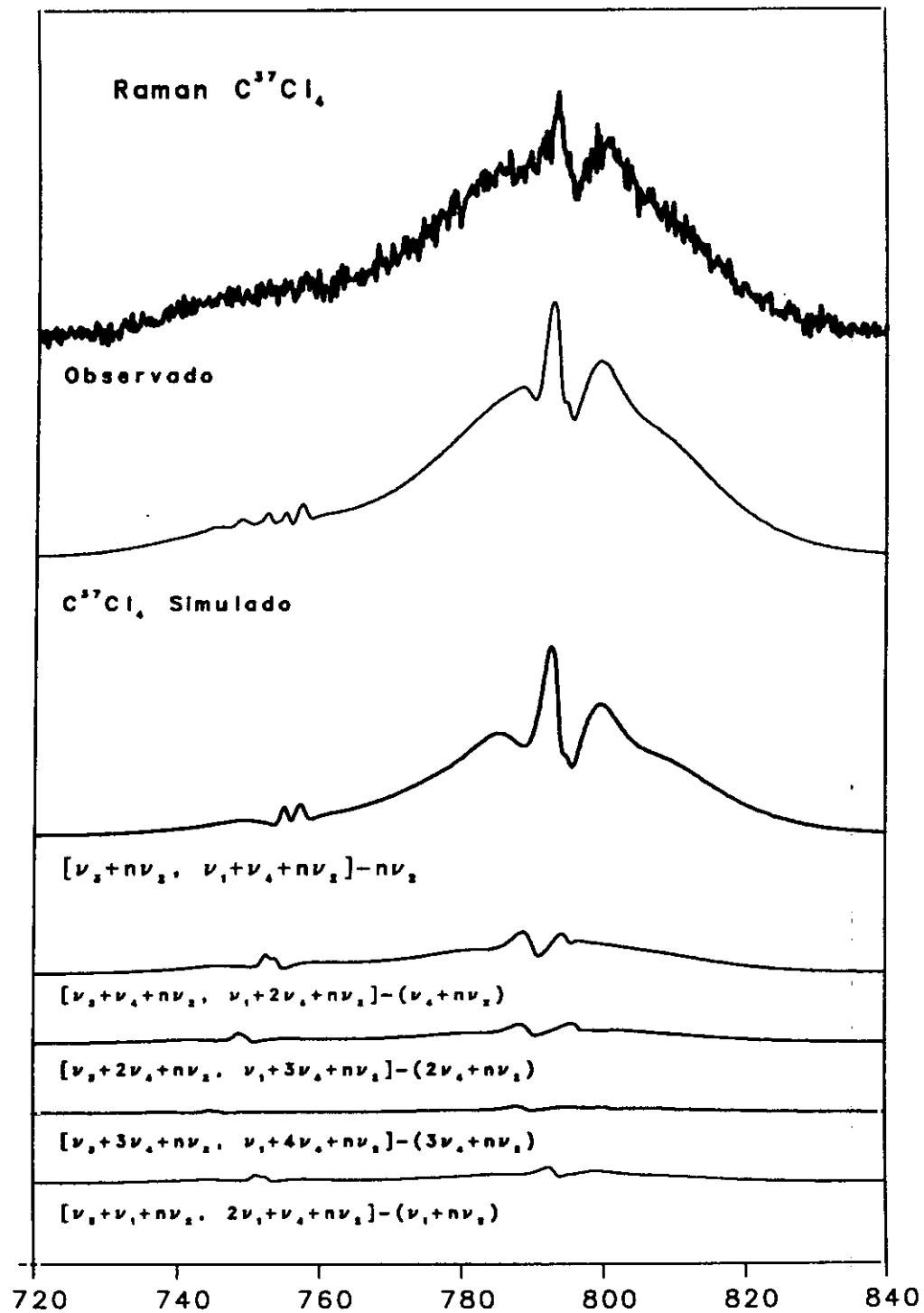


Figura 6.16: Espectro Raman del $^{12}C^{37}Cl_4$. Los espectros Raman se calculan a resolución 0.6 cm^{-1} .

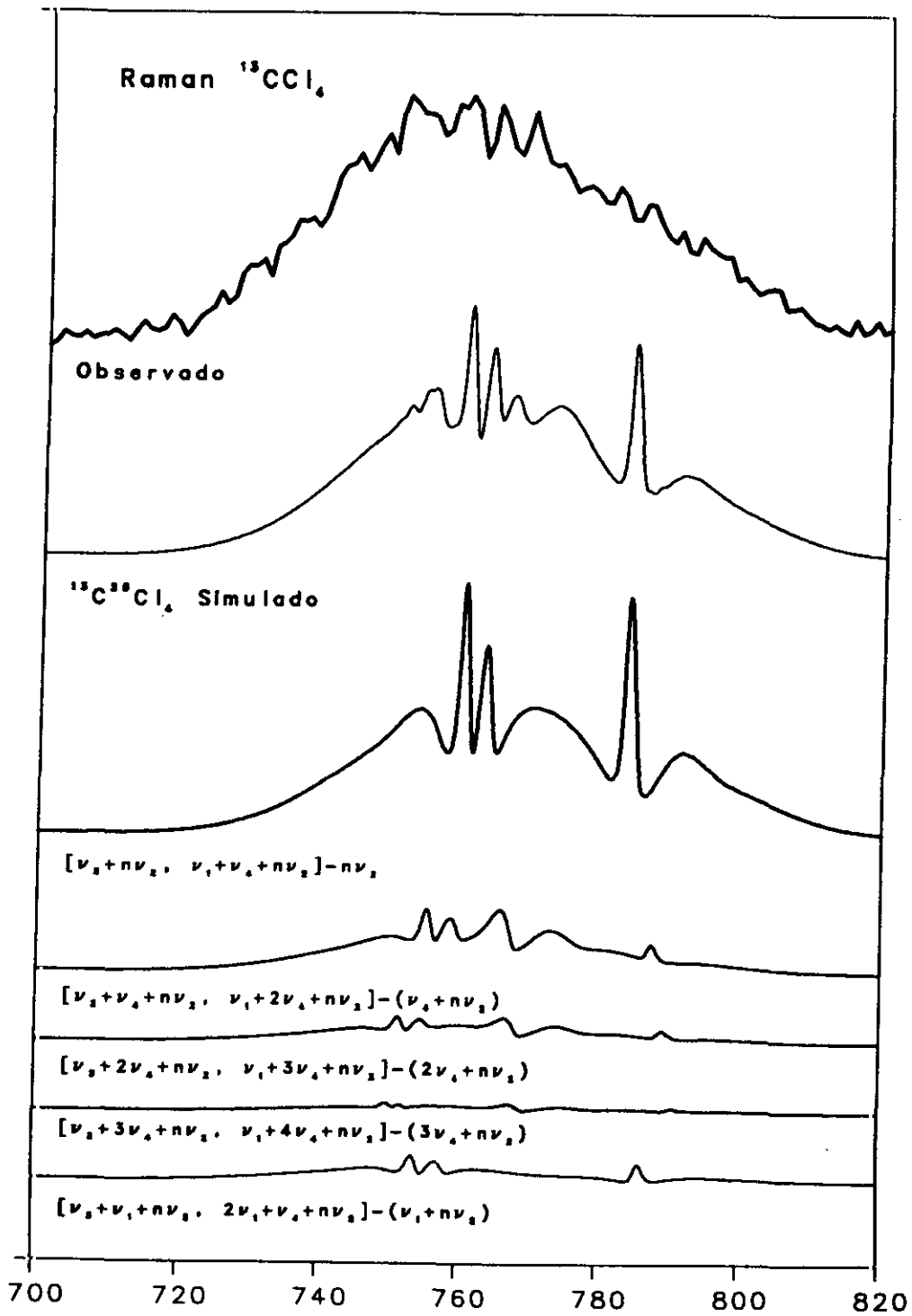


Figura 6.17: Espectro Raman calculado del $^{13}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$. La resolución con que se ha registrado el espectro observado es de 2 cm^{-1} , sin embargo el cálculo se realiza a resolución 0.6 cm^{-1} .

6.6 Asignación del espectro ro-vibracional de $\nu_3, (\nu_1 + \nu_4)$ del $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$ a 0.01 cm^{-1} de resolución.

La separación de las sucesivas líneas rovibracionales de una serie representada por la ecuación:

$$\nu = \nu_0 + (B' - B'' - 2B'\zeta)m + (B' - B'')m^2 \quad (6.2)$$

donde $m = J + 1$ para la rama R, y $m = -J$ para la rama P, es aproximadamente constante y viene dada por $2B(1 - \zeta_1)$ [7]. En el CCl_4 no considerando el efecto de la resonancia de Fermi, corresponde muy aproximadamente a una distancia entre líneas del orden de 0.01 cm^{-1} para el fundamental ν_3 y 0.1 cm^{-1} para $(\nu_1 + \nu_4)$. Efectivamente, en el espectro registrado a 0.01 cm^{-1} de resolución, se observa la estructura rovibracional del doblete de Fermi con una separación aproximada de 0.1 cm^{-1} en $(\nu_1 + \nu_4)$, pero no es posible reconocer las líneas rotacionales de ν_3 tanto por su mayor proximidad como, sobre todo, porque la intensidad de la serie en ν_2 es suficiente para enmascararla. Hasta el punto de que un aumento de la resolución al límite Doppler no bastaría para identificarlas [45].

No es posible hacer una asignación de las líneas rotacionales de $(\nu_1 + \nu_4)$ con un modelo simple como el empleado hasta el momento sin datos de las líneas de ν_3 , pues la posición de ambas está relacionada para cada J por la resonancia de Fermi, dependiente del parámetro k_{134} .

La banda ν_3 del tetracloruro de carbono fue estudiada con alta resolución por Yamamoto *et al.* [45], registrando el espectro del $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$ enfriado por expansión supersónica libre (jet) de una mezcla (siembra) de $^{12}\text{CCl}_4$ natural en argón. La temperatura vib-rotacional del chorro resultante se estimó en unos 20 K. En estas condiciones se despueblan los niveles vibracionales excitados, así como los rotacionales más altos (J grandes) haciendo posible la observación de transiciones rovibracionales con los J más bajos. Yamamoto *et al.* observaron e identificaron unas quince frecuencias de la rama P de ν_3 y otras tantas de la R.

El método seguido comienza con una asignación inicial de $(\nu_1 + \nu_4)$, que, con-

juntamente con los valores de las líneas de ν_3 , permite obtener las frecuencias no resonantes que responden a una ecuación del tipo:

$$\nu = \nu_0 + (B' + B - 2B'\zeta)m + (B' - B + D - D')m^2 - 2(D + D')m^3 + (D - D')m^4 \quad (6.3)$$

Del ajuste de los datos a este polinomio se obtienen los parámetros de la ecuación, a partir de ellos se calcula el espectro resonante y el proceso se repite hasta que los resultados sean satisfactorios. La primera dificultad en la asignación de $(\nu_1 + \nu_4)$ es que como los primeros valores de J son de difícil identificación, por su baja intensidad, las asignaciones de las ramas P y R son desplazables en ± 1 ó $2 J$ para que ajusten a la misma curva, es decir, varias asignaciones son posibles. Por otra parte la bondad del ajuste está limitada por el escaso número de líneas de ν_3 conocidas, unas treinta frente a unas ciento cuarenta de $(\nu_1 + \nu_4)$. Para poder asignar el máximo número de líneas de $(\nu_1 + \nu_4)$ se ajustan las frecuencias de ν_3 a una cuártica y se extrapolan hasta $J=35$, en la confianza de que su error será pequeño, y de que es un número suficiente de valores para asignar $(\nu_1 + \nu_4)$.

Como, según nuestros cálculos previos, las constantes de distorsión centrífuga, D , tienen para ν_3 y $(\nu_1 + \nu_4)$ un valor muy próximo al del nivel fundamental, y con $J = 35$ el término de grado 4 de la ecuación 6.3 es del orden de las milésimas, preferimos hacer ajustes cuadráticos. Las transiciones P y R de $(\nu_1 + \nu_4)$ asignadas junto con las de ν_3 dadas por Yamamoto *et al.*[45], se listan en la tabla 6.6. Los parámetros de ajuste de estos valores son: $\nu_3 = 793.186$, $(\nu_1 + \nu_4)^0 = 779.148$, $B_3^0 = 0.05697$, $B_{14}^0 = 0.05713$, $\zeta_3 = 0.922$, $\zeta_{14} = -0.453$ (en cm^{-1}). (La suma $\zeta_3 + \zeta_{14}$ es inferior a 0.5, pero esta condición sólo es de necesario cumplimiento en un sistema armónico.)

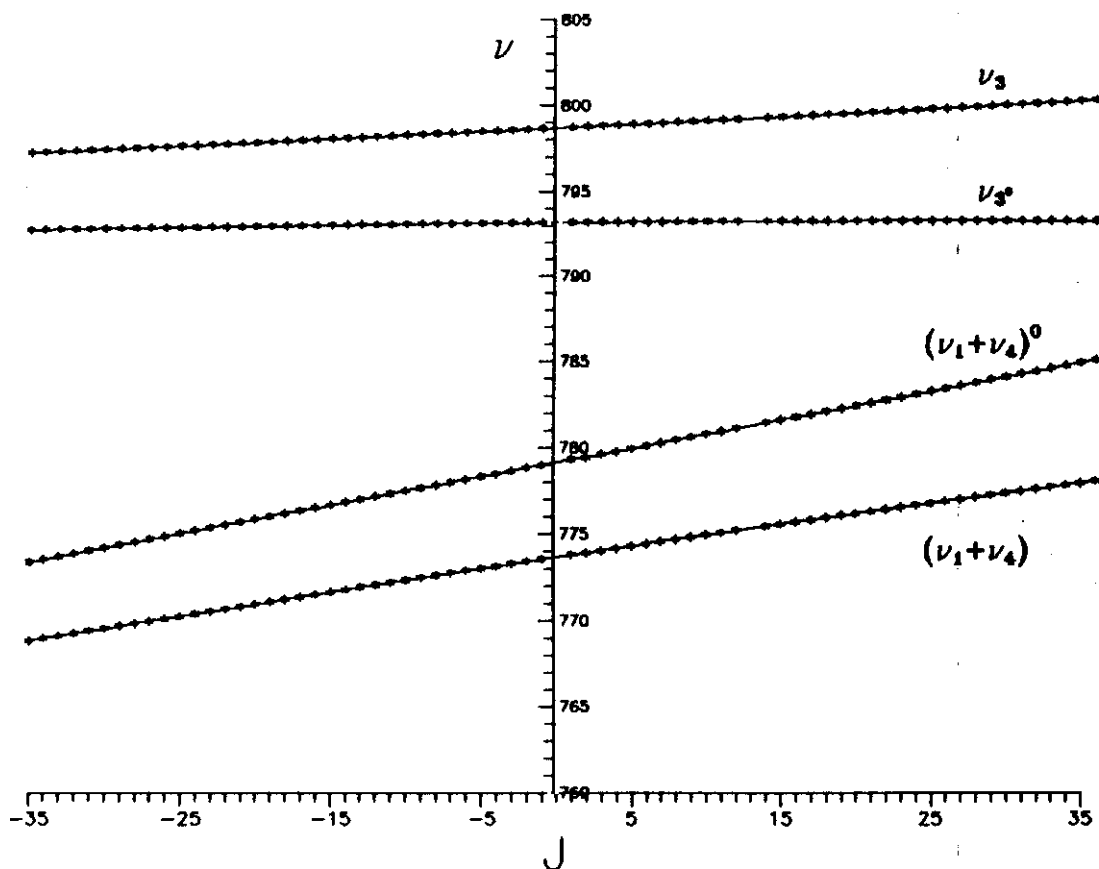
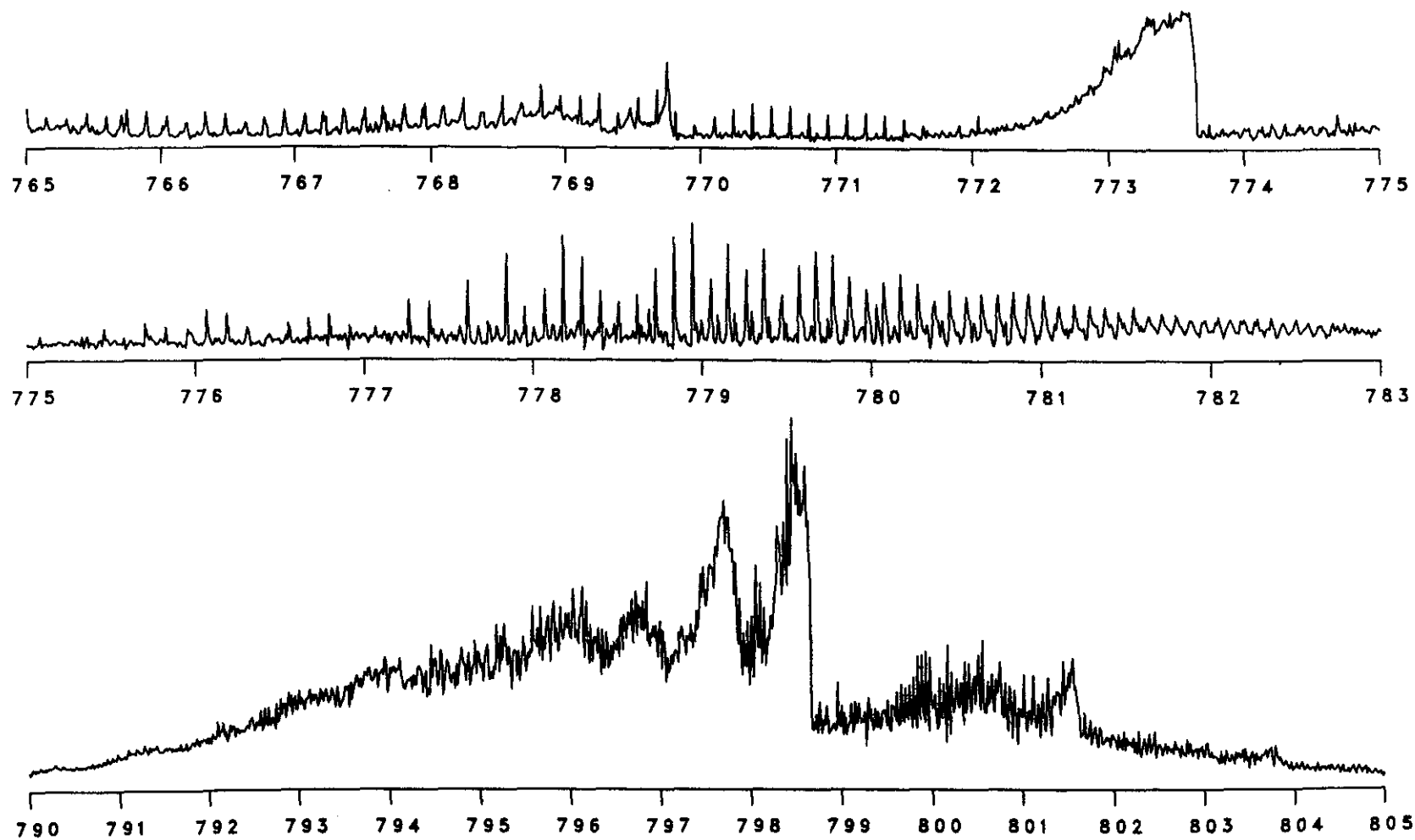


Figura 6.18: Gráfica de las frecuencias de las líneas rovibracionales medidas en el espectro de $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$, (ν_3 y $\nu_1 + \nu_4$), y de sus valores corregidos por resonancia (ν_3^0 , $(\nu_1 + \nu_4)^0$), frente a J .



138

Figura 6.19: Espectro infrarrojo de $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$ a temperatura de -30 C , resolución 0.01 cm^{-1} y longitud de paso óptico 20 cm.

Tabla 6.6: Transiciones P y R para ν_3 y $(\nu_1 + \nu_4)$. Unidades: cm^{-1} .

Transicion	ν_{3Obs}	$\Delta\nu_3$	$(\nu_1 + \nu_4)_{Obs}$	$\Delta\nu_{14}$
P(35)			768.8180	-2.051E-02
P(34)			768.9610	-2.014E-0
P(33)			769.1040	-1.959E-02
P(32)			769.2470	-1.880E-02
P(31)			769.3900	-1.770E-02
P(30)			769.5330	-1.636E-02
P(29)			769.6750	-1.575E-02
P(28)			769.8170	-1.489E-02
P(27)			769.9580	-1.471E-02
P(26)			770.0990	-1.428E-02
P(25)			770.2410	-1.257E-02
P(24)			770.3820	-1.160E-02
P(23)			770.5220	-1.135E-02
P(22)			770.6620	-1.074E-02
P(21)			770.8010	-1.086E-02
P(20)			770.9410	-9.766E-03
P(19)			771.0810	-8.240E-03
P(18)	797.8950	-8.118E-03	771.2190	-8.423E-03
P(17)	797.9381	-7.813E-03	771.3570	-8.362E-03
P(16)	797.9812	-7.507E-03	771.4950	-7.935E-03
P(15)	798.0246	-6.958E-03	771.6290	-1.111E-02
P(14)	798.0678	-6.531E-03	771.7710	-6.104E-03
P(13)	798.1112	-5.981E-03	771.9120	-1.648E-03
P(12)	798.1547	-5.371E-03	772.0450	-4.944E-03
P(11)	798.1982	-4.700E-03	772.1800	-5.798E-03
P(10)	798.2418	-4.028E-03	772.3250	3.662E-03
P(9)	798.2853	-3.479E-03	772.4560	-5.493E-04
P(8)	798.3290	-2.747E-03	772.5840	-7.385E-03
P(7)	798.3726	-2.075E-03	772.7260	1.221E-04
P(6)	798.4163	-1.465E-03	772.8640	4.028E-03
P(5)	798.4599	-1.038E-03	772.9920	-1.709E-03
P(4)	798.5038	-3.662E-04	773.1210	-6.104E-03
P(3)	798.5476	2.441E-04	773.2590	-1.038E-03
P(2)		6.104E-04	773.4010	8.423E-03
P(1)		1.160E-03	773.5190	-5.798E-03

Tabla 6.7: Transiciones P y R para ν_3 y $(\nu_1 + \nu_4)$. Unidades: cm^{-1} (Continuación)

Transicion	ν_{3Obs}	$\Delta\nu_3$	$(\nu_1 + \nu_4)_{Obs}$	$\Delta\nu_{14}$
R(0)			773.7990	1.111E-02
R(1)	798.7668	2.197E-03	773.8860	-3.284E-02
R(2)	798.8109	2.502E-03	774.0280	-2.136E-02
R(3)	798.8550	2.747E-03	774.1500	-2.948E-02
R(4)	798.8990	2.869E-03	774.2800	-2.911E-02
R(5)	798.9432	2.991E-03	774.4300	-8.362E-03
R(6)	798.9874	2.991E-03	774.5650	-2.197E-03
R(7)	799.0316	2.991E-03	774.6900	-5.493E-03
R(8)	799.0760	2.930E-03	774.8210	-2.380E-03
R(9)	799.1205	2.808E-03	774.9470	-3.784E-03
R(10)	799.1650	2.625E-03	775.0680	-9.766E-03
R(11)	799.2096	2.380E-03	775.2000	-4.211E-03
R(12)	799.2543	2.075E-03	775.3520	2.179E-02
R(13)	799.2991	4.688E-02	775.4510	1.208E-01
R(14)	799.3441	4.675E-02	775.5760	1.203E-01
R(15)	799.3893	4.651E-02	775.7010	1.203E-01
R(16)	799.4345	4.620E-02	775.8240	1.188E-01
R(17)	799.4800	4.596E-02	775.9480	1.188E-01
R(18)			776.0700	1.174E-01
R(19)			776.1920	1.164E-01
R(20)			776.3130	1.150E-01
R(21)			776.4330	1.131E-01
R(22)			776.5540	1.128E-01
R(23)			776.6750	1.130E-01
R(24)			776.7950	1.128E-01
R(25)			776.9130	1.111E-01
R(26)			777.0300	1.091E-01
R(27)			777.1500	1.106E-01
R(28)			777.2660	1.086E-01
R(29)			777.3830	1.083E-01
R(30)			777.4990	1.077E-01
R(31)			777.6140	1.066E-01
R(32)			777.7290	1.061E-01
R(33)			777.8420	1.042E-01
R(34)			777.9550	1.031E-01
R(35)			778.0680	1.025E-01

BANDAS DEBIDAS A LOS FUNDAMENTALES ν_4 y ν_1 , LAS COMBINACIONES $[\nu_3, (\nu_1 + \nu_4)] - [\nu_1, \nu_4]$ Y OTRAS BANDAS ASOCIADAS

7.1 Espectros de ν_4

La figura 7.1 muestra los espectros infrarrojos en la región de ν_4 (de 280 a 350 cm^{-1}) del $^{12}\text{CCl}_4$ y $^{13}\text{CCl}_4$ con composición isotópica natural en cloro, conjuntamente con el de $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$; todos ellos en fase vapor, a las presiones y recorridos de haz que se señalan. El primero se registró con resolución de 0.06 cm^{-1} . Los espectros Raman correspondientes se muestran en la figura 7.2.

Como se avanzó ya en la comparación inicial, entre teoría y espectros observados del Capítulo 3, en los espectros Raman aparece sobre todo la transición fundamental ν_4 , mientras que en infrarrojo, junto con ella, aparece con mayor intensidad toda una serie de bandas de diferencia asociadas con el doblete de Fermi ($\nu_3, \nu_1 + \nu_4$) - ν_1 y sus progresiones en ν_4 y ν_2 .

7.1.1 La banda ν_4 y desplazamientos isotópicos.

En el espectro infrarrojo de $^{12}\text{CCl}_4$ natural destaca la rama Q de $^{35}\nu_4$ a 315.603 cm^{-1} , mucho más alta que ningún otro pico en esa región, y en buen acuerdo con los desplazamientos isotópicos calculados se identifican los fundamentales A_1 y E de $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_3^{37}\text{Cl}$, a 311.56 y 314.27 cm^{-1} respectivamente. Los isotopómeros correspondientes con ^{13}C siguen un patrón semejante: 314.976 cm^{-1} para el fundamental F_2 , y 310.92, 313.77 cm^{-1} para los A_1 y E.

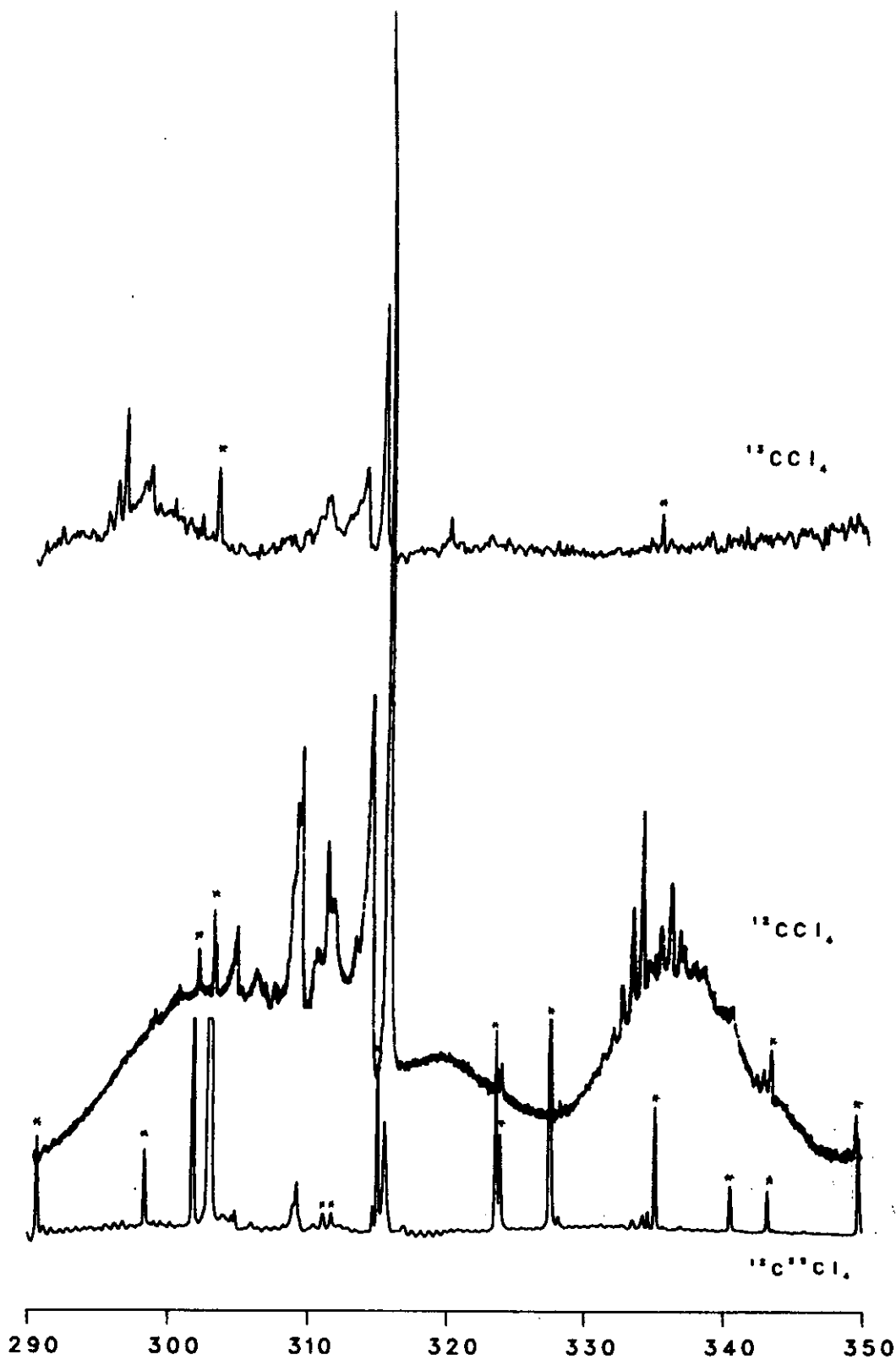


Figura 7.1: Espectros infrarrojos de: $^{12}\text{CCl}_4$ registrado a 0.06 cm^{-1} , longitud de paso óptico de 18 m y $P \leq 1\text{ Torr}$; $^{13}\text{CCl}_4$ a resolución de 0.01 cm^{-1} , paso óptico 18 m y $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$ a 0.01 cm^{-1} de resolución, P de vapor a 25 C (100 Torr), paso óptico 20 cm.

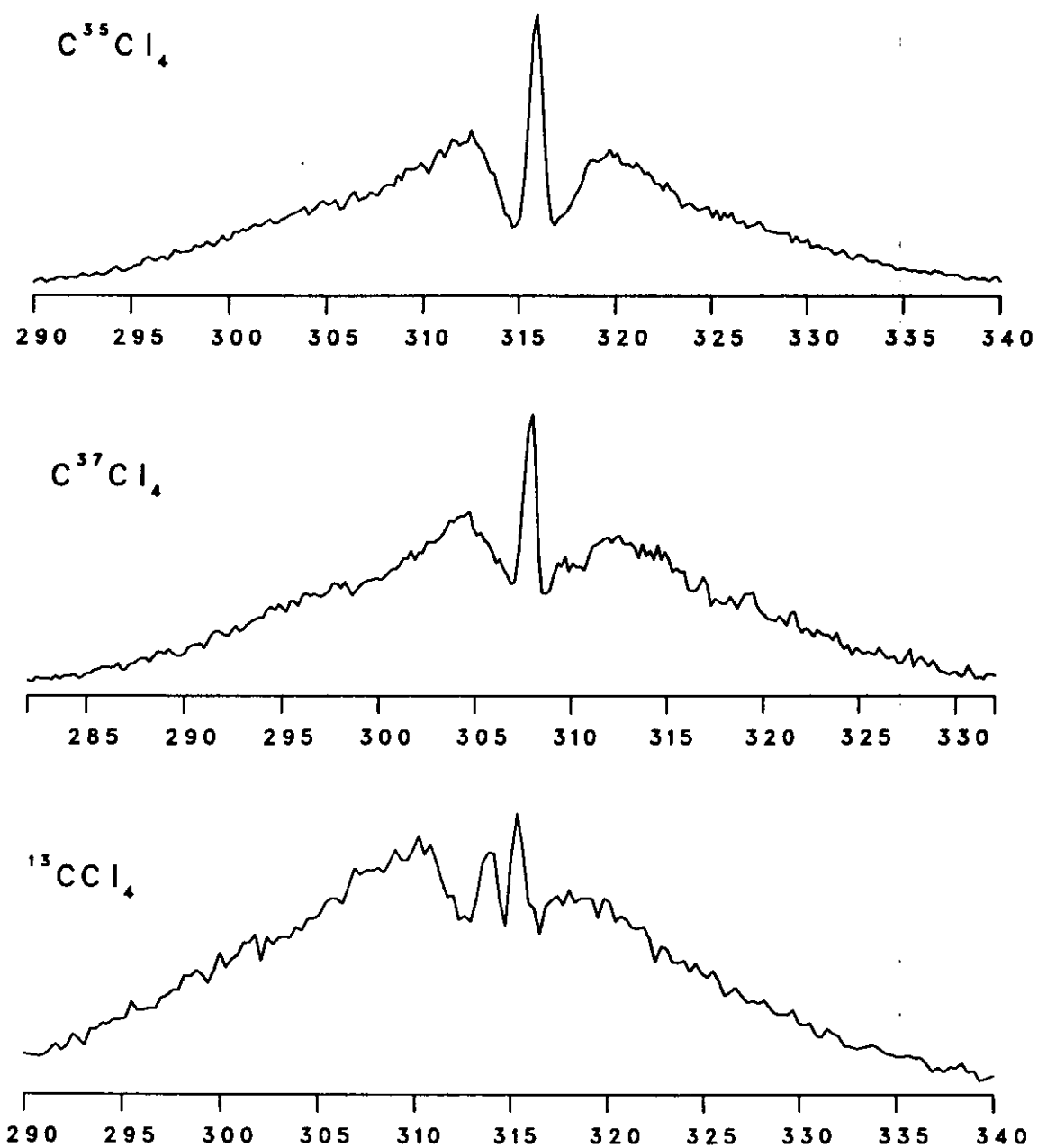


Figura 7.2: Espectros Raman fase gas a la P de vapor a 25 C (100 Torr), registrados con láser de Ar^+ : 514.5 nm, 6W, rendija: 60 μ , step: 0.2 cm^{-1} y 10 sg/step. Resolución 0.6 cm^{-1} .

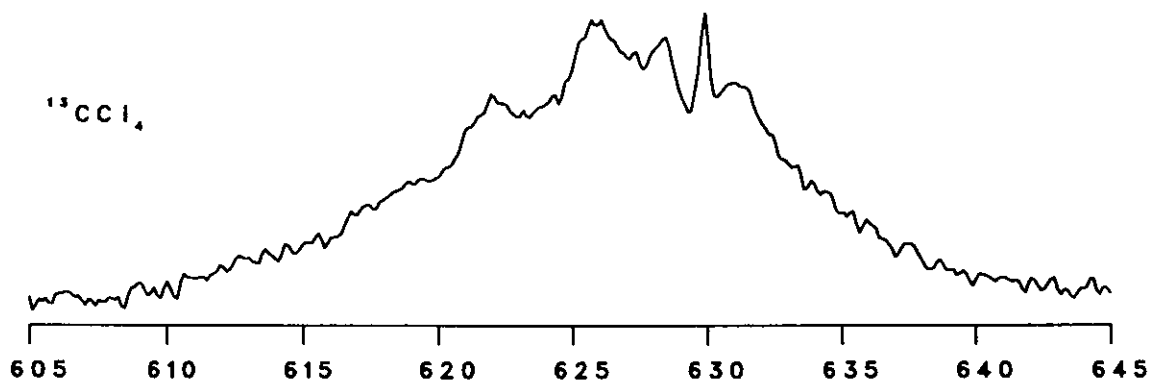
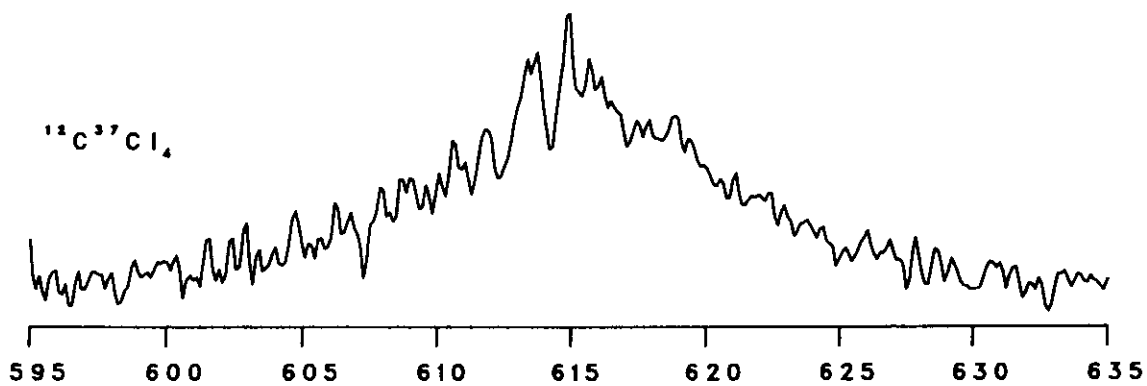
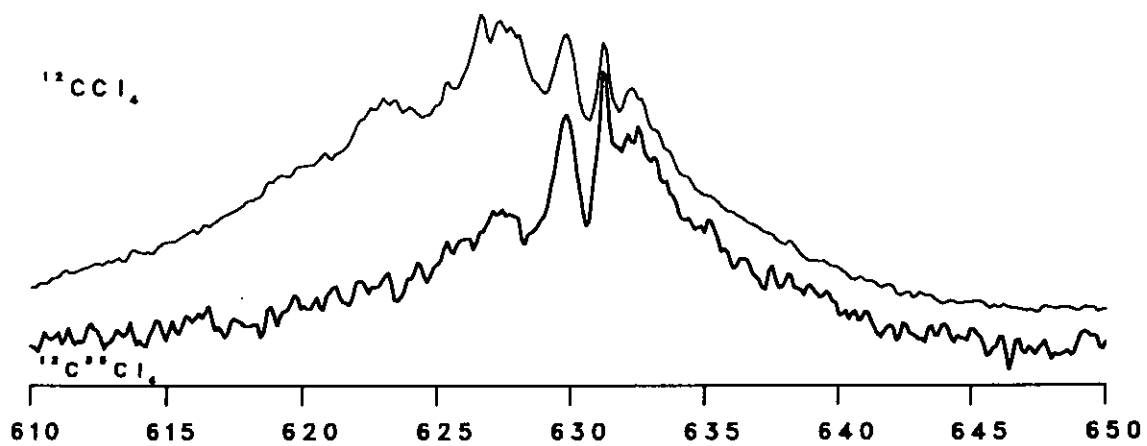


Figura 7.3: Espectros infrarrojos fase gas de la región de $2\nu_4$, a resolución 0.24 cm^{-1} , de las especies: $^{12}\text{CCl}_4$ junto con $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$, $^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}_4$ y $^{13}\text{CCl}_4$.

La figura 7.3 presenta el espectro infrarrojo de $2\nu_4$. De los tres sub-estados componentes, de simetrías A_1, E, F_2 , en principio [75], sólo el F_2 es activo en infrarrojo. La rama más alta y fina que se observa, tanto en el $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$ como en el $^{13}\text{C}\text{Cl}_4$, está muy aproximadamente al doble de ν_4 , lo que la señala como rama Q de $2\nu_4(F_2)$. Del $^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}_4$ en esta región sólo disponemos del registro Raman (con exactitud $\pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$), pero, asumiendo que $2\nu_4$ sea tan poco anarmónico como en los dos casos que acabamos de mencionar, puede obtenerse un valor con menos incertidumbre, de: $\frac{1}{2} \cdot 2\nu_4 = 307.39 \pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$.

Tabla 7.1:

	ν_4			$2\nu_4$ IR
	Calc.	IR	Raman	
C^{35}Cl_4	315.57	315.603	315.8	631.17
$\text{C}^{35}\text{Cl}_3^{37}\text{Cl}$ (E)	314.37	314.27		
(A_1)	311.68	311.56		
C^{37}Cl_4	307.08	307.39	307.7	614.78
$\text{C}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_3$ (A_1)	$\frac{310.81}{308.45}$		309.4	
$^{13}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$	314.68	314.976	315.3	629.91
$^{13}\text{C}^{35}\text{Cl}_3^{37}\text{Cl}$ (E)	313.46	313.68	313.8	
(A_1)	310.93	310.92		

Datos calculados con un potencial armónico (Capítulo 4).

La forma de la rama central de ν_4 en infrarrojo es asimétrica (figura 7.4) y degrada hacia bajas frecuencias, efecto propio de la aparición de bandas calientes. Destacan dos picos a 315.466 cm^{-1} y 315.341 cm^{-1} en el $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$ y 314.85 cm^{-1} , 314.73 cm^{-1} en el $^{13}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$. Cabe la duda de que pertenezcan a la serie en ν_2 o en ν_4 , pero teniendo en cuenta que $(2\nu_4) - \nu_4$, restando los máximos de las ramas Q de cada banda, es 315.57 cm^{-1} para $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$ y 314.94 cm^{-1} para $^{13}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$, se puede descartar que los mencionados picos sean transiciones desde ν_4 , pues están dentro del ancho de la rama principal, en ambos casos. Como se conoce $(\nu_2 + \nu_4)_{F_2}$ (pues la componente F_1 no es activa en infrarrojo), situada a 533.37 cm^{-1} en C^{35}Cl_4 y a 532.71 cm^{-1} en $^{13}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$, bastaría con la frecuencia de ν_2 para localizar al menos una de las transiciones $(\nu_2 + \nu_4) - \nu_2$. La exactitud con que se registró ν_2 en Raman es insuficiente para este propósito, pero puede mejorarse $^{35}\nu_2$ a partir de las frecuencias

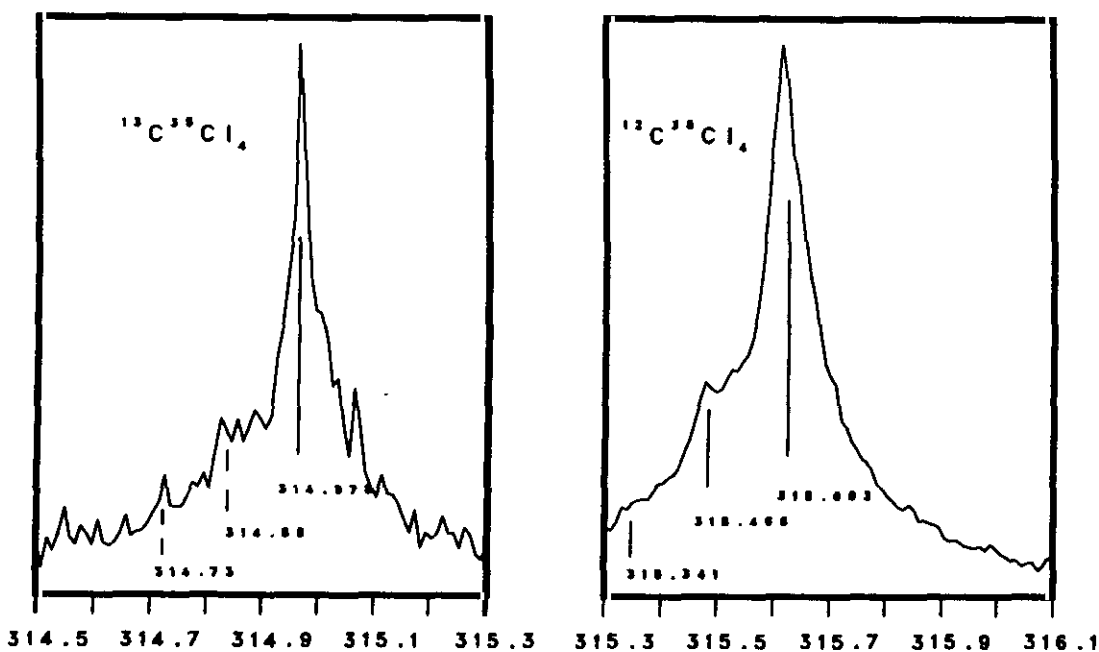


Figura 7.4: Ramas Q de ν_4 en $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$ y $^{13}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$.

de $^{35}\nu_3$ y de $^{35}(\nu_3 - \nu_2)$, banda de diferencia observable en el espectro de $^{12}\text{CCl}_4$ a 580.62 cm^{-1} : $^{35}\nu_2 = (798.56 \pm 0.005 - 580.62 \pm 0.05) \text{ cm}^{-1} = 217.94 \pm 0.05 \text{ cm}^{-1}$. Con estos números, $^{35}[(\nu_4 + \nu_2) - \nu_2] = 315.43 \pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$, en el entorno del medido, 314.466 cm^{-1} , y separado de la rama Q de ν_4 . Según Hecht [10], $\nu_2 + \nu_4 = x_{24} \pm 8T_{24}$ (F_2 y F_1 , respectivamente), y según hemos discutido en la sección 6.3, $16T_{24}$ vale aproximadamente 0.1 cm^{-1} . La distancia entre los dos picos que nos ocupan es, en el $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$, 0.125 cm^{-1} , así que podemos asignar $^{35}[(\nu_4 + \nu_2)_{F_1} - \nu_2]$ a 315.341 cm^{-1} , lo que implica $T_{24} = 0.008 \text{ cm}^{-1}$, y $x_{24} = -0.20 \text{ cm}^{-1}$.

No disponemos de un espectro del $^{13}\text{CCl}_4$ a suficiente presión para medir $\nu_3 - \nu_2$, pero por analogía con el $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$ asignamos las bandas calientes de ν_4 como el primer elemento de su serie en ν_2 . La diferencia entre componentes F_2 y F_1 es 0.120 cm^{-1} , de donde $x_{24} = -0.19 \text{ cm}^{-1}$ y T_{24} igual que en el $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$.

	$(\nu_4 + \nu_2) - \nu_2$	$\nu_2 + \nu_4$	$\nu_3 - \nu_2$
$C^{35}Cl_4$	315.466 (F_2) 315.341 (F_1)	533.37	580.62
$C^{37}Cl_4$		519.20	
$^{13}C^{35}Cl_4$	314.85 (F_2) 314.73 (F_1)	532.71	

7.1.2 Banda calientes en resonancia de Fermi

En el espectro infrarrojo una parte considerable de la intensidad total se sitúa a ambos lados de la rama Q fundamental. Esta contribución se debe a transiciones a niveles en resonancia de Fermi, comenzando por $(\nu_3, \nu_1 + \nu_4) - \nu_1$, e incluso desde niveles en resonancia, en general: $[(n\nu_3 + n\nu_4), (n\nu_1 + (n+1)\nu_4)] - [(n\nu_3 + (n-1)\nu_4), (n\nu_1 + n\nu_4)]$, $n = 1, 2, \dots$

Con las asignaciones realizadas en la regiones de ν_3 y $\nu_3 + \nu_4$, se puede hacer un diagrama de las posiciones de estas bandas (figuras 7.5, para el $^{12}C^{35}Cl_4$ y 7.6 para el $^{13}C^{35}Cl_4$). Los números dados para los niveles ν_3 y $\nu_1 + \nu_4$ son experimentales, y las diferencias de frecuencias calculadas coinciden muy bien con los picos que pueden asignarse en los espectros del $^{12}C^{35}Cl_4$ y $^{13}C^{35}Cl_4$ para $(\nu_3, \nu_1 + \nu_4) - \nu_1$, en la tabla que sigue se dan, junto con ellos, las asignaciones de algunos otros isotopómeros de estos espectros con composición natural en cloro. Es señalable que, aunque

	$\nu_3 - \nu_1$	$(\nu_1 + \nu_4) - \nu_1$
$^{12}C^{35}Cl_4$	334.266	309.263
$^{12}C^{35}Cl_3^{37}Cl$ A ₁	334.66	306.30
E	336.31	308.72
$^{12}C^{35}Cl_2^{37}Cl_2$ B ₂	338.72	308.4
A ₁	337.8	306.64
B ₁	335.94	304.96
$^{13}C^{35}Cl_4$	296.391	319.798
$^{13}C^{35}Cl_3^{37}Cl$ A ₁	294.04	
E	298.2	

las distancias entre parejas resonantes (δ) en esta región espectral se esperarían, en principio, exactamente iguales a las halladas en la región de ν_3 , pues los niveles superiores implicados son los mismos, se obtienen valores ligeramente distintos: para el $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$, $\delta = 25.00 \text{ cm}^{-1}$ en lugar de 24.99, y para el $^{13}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$, 23.41 cm^{-1} y no el $\delta = 23.39 \text{ cm}^{-1}$ anterior. Estas pequeñas diferencias se atribuyen al efecto de las constantes rotacionales, pues los máximos de banda dependen de ΔB . Aun con esta limitación, pueden obtenerse valores para ν_1 por debajo del límite de precisión Raman ($\pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$) de las diferencias $\nu_3 - (\nu_3 - \nu_1)$, y $(\nu_1 + \nu_4) - [(\nu_1 + \nu_4) - \nu_1]$. Son, para el $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$, $\nu_1 = 464.30 \pm 0.01 \text{ cm}^{-1}$, y para el $^{13}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$, $464.34 \pm 0.01 \text{ cm}^{-1}$.

La serie de bandas $(\nu_3 + n\nu_2) - (\nu_1 + n\nu_2)$ se observan bien resueltas (lo mismo en $(\nu_3 + n\nu_2) - n\nu_2$) tanto en los isotopómeros con ^{12}C como ^{13}C . La tabla 7.2 lista las correspondientes frecuencias.

Tabla 7.2: Serie de bandas en ν_2 .

	$^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$	$^{13}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$
n	$(\nu_3 + n\nu_2)$ $-(\nu_1 + n\nu_2)$	$(\nu_3 + n\nu_2)$ $-(\nu_1 + n\nu_2)$
0	334.266	296.391
1	333.488	295.87
2	332.677	295.18
3	332.033	
4	331.266	

El siguiente grupo de transiciones es $[(\nu_1 + 2\nu_4), (\nu_3 + \nu_4)^0, (\nu_3 + \nu_4)] - [(\nu_1 + \nu_4), \nu_3]$. Todas las combinaciones de transiciones son permitidas en infrarrojo de acuerdo con la simetría de esos niveles: $[(A_1, E, F_2), F_1, (A_1, E, F_2)] \leftarrow [F_2, F_2]$. En la figura 7.5 se calculan estas transiciones (en el $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$) a partir de diferencias de frecuencias entre niveles establecidos por asignaciones previas. Evidentemente, la bondad de la asignación es función de la certeza con que se conozcan las frecuencias de los niveles implicados. Los componentes F_2 del nivel superior son medidos directamente como bandas de combinación; $\nu_3 + \nu_4$ (F_1) es activo como banda de diferencia sobre ν_3

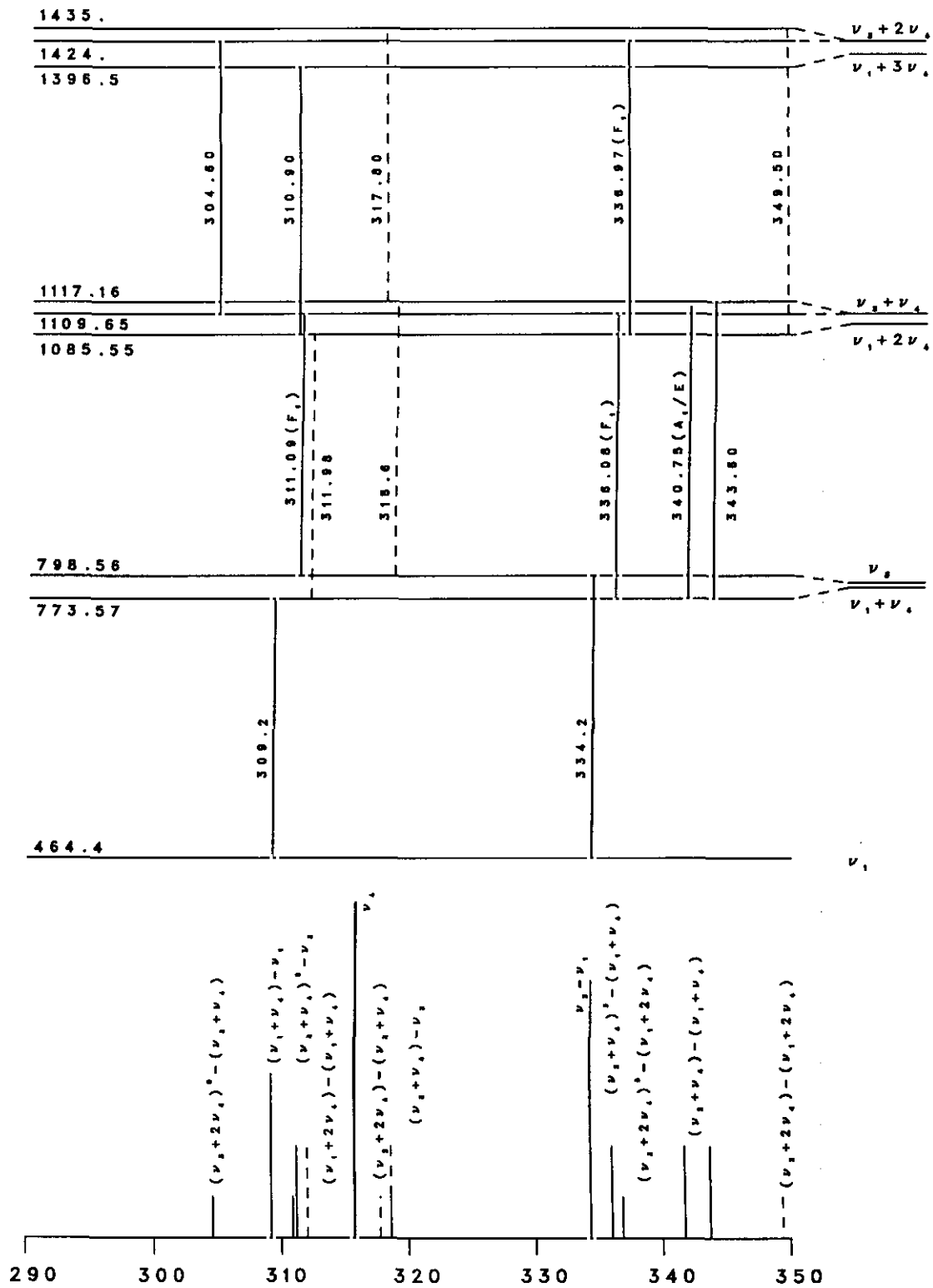


Figura 7.5: Diagrama de niveles de ¹²C³⁵Cl₄ con las principales transiciones a niveles en resonancia de Fermi en la región de ν₄.

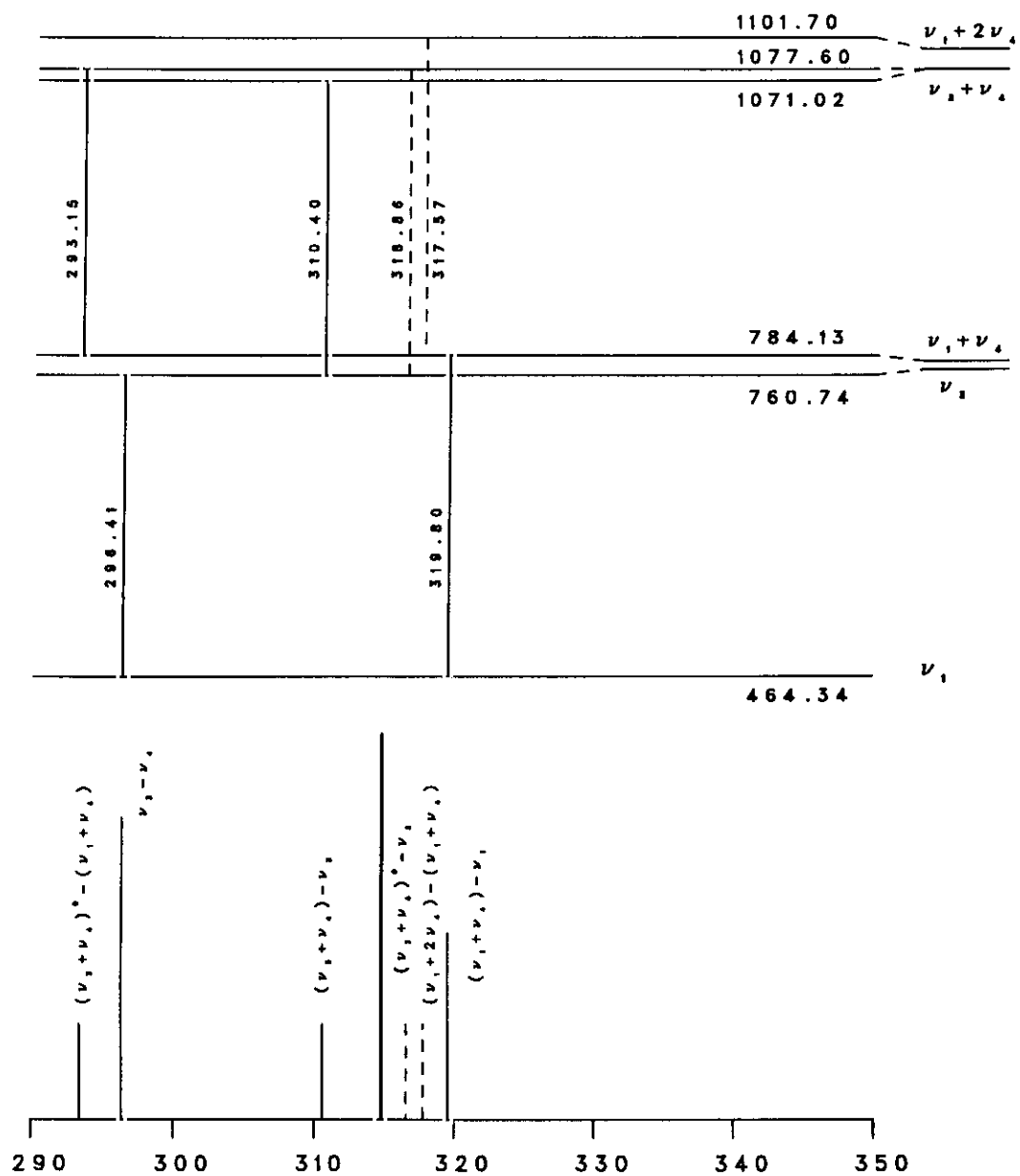


Figura 7.6: Diagrama de niveles de $^{13}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$ con las transiciones a niveles en resonancia de Fermi que pueden observarse en el espectro de $^{13}\text{CCl}_4$.

y se calcula: $[(\nu_3 + \nu_4)(F_1) - \nu_4] + \nu_4 = 793.90 + 315.603 = 1109.50 \text{ cm}^{-1}$. Las diferencias con ν_3 y $\nu_1 + \nu_4$, que se dan en la figura 7.5, coinciden muy bien con máximos de banda en la región de ν_4 (Tabla 7.3). Los componentes A₁ y E se situaron tentativamente a 800.73 y 799.83 cm^{-1} (sin que sea posible saber quien es quien), y los correspondientes niveles $\nu_3 + \nu_4$ deben de ser próximos a su suma con ν_4 : 1116.33 y 1114.32 cm^{-1} . Este último desde $\nu_1 + \nu_4$ da lugar a una transición a 340.75 cm^{-1} , donde aparece una banda notable.

Encadenando con esta secuencia aparece $[(\nu_1 + 3\nu_4), (\nu_3 + 2\nu_4)^0, (\nu_3 + 2\nu_4)] - [(\nu_1 + 2\nu_4), (\nu_3 + \nu_4)^0, (\nu_3 + \nu_4)]$, cuyos componentes de simetría son: $[(A_1, F_1, 2F_2), (E, F_1, F_2), (A_1, F_1, 2F_2)] \leftarrow [(A_1, E, F_2), F_1, (A_1, E, F_2)]$, son un total de 57 transiciones permitidas en infrarrojo. Las frecuencias de los niveles superiores solo pueden aproximarse como $[(\nu_3 + 2\nu_4), (\nu_1 + 3\nu_4)] - 2\nu_4 + 2 \cdot \nu_4$, y no hay datos sobre la separación entre los varios componentes, aun así, las diferencias de frecuencias que se calculan (gráfico 7.5) son directamente coincidentes con bandas del espectro para $(\nu_1 + 3\nu_4) - (\nu_1 + 2\nu_4)$ y $(\nu_3 + 2\nu_4)^0 - (\nu_3 + \nu_4)$ y próximas en otros casos.

Tabla 7.3: $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$

n	$(\nu_3 + n\nu_4)$	$(\nu_3 + n\nu_4)^0$ - $(\nu_1 + n\nu_4)$	$(\nu_1 + (n+1)\nu_4)$	$(\nu_3 + (n+1)\nu_4)^0$ - $(\nu_3 + n\nu_4)$
0	334.266		309.263	311.092
1	343.60 (F_2) 340.746 (A_1/E)	335.56	310.36	304.65
2		336.967	310.70	

En el espectro de $^{13}\text{CCl}_4$ se asignan dos bandas de $^{13}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$ de las transiciones desde ν_3 y $\nu_1 + \nu_4$ (el primero de los grupos mencionados). Sólo se conoce experimentalmente la frecuencia de $(\nu_1 + 2\nu_4)$ de entre los niveles superiores, 1071.02 cm^{-1} ; las de $(\nu_3 + \nu_4)$, F_1 y F_2 , se calculan de las asignaciones de la región ν_3 : $[(\nu_3 + \nu_4)(F_1, F_2) - \nu_4] + \nu_4$. La coincidencia con los números de la figura 7.6 es bastante buena, pero la intensidad del espectro es débil para que se observen todas.

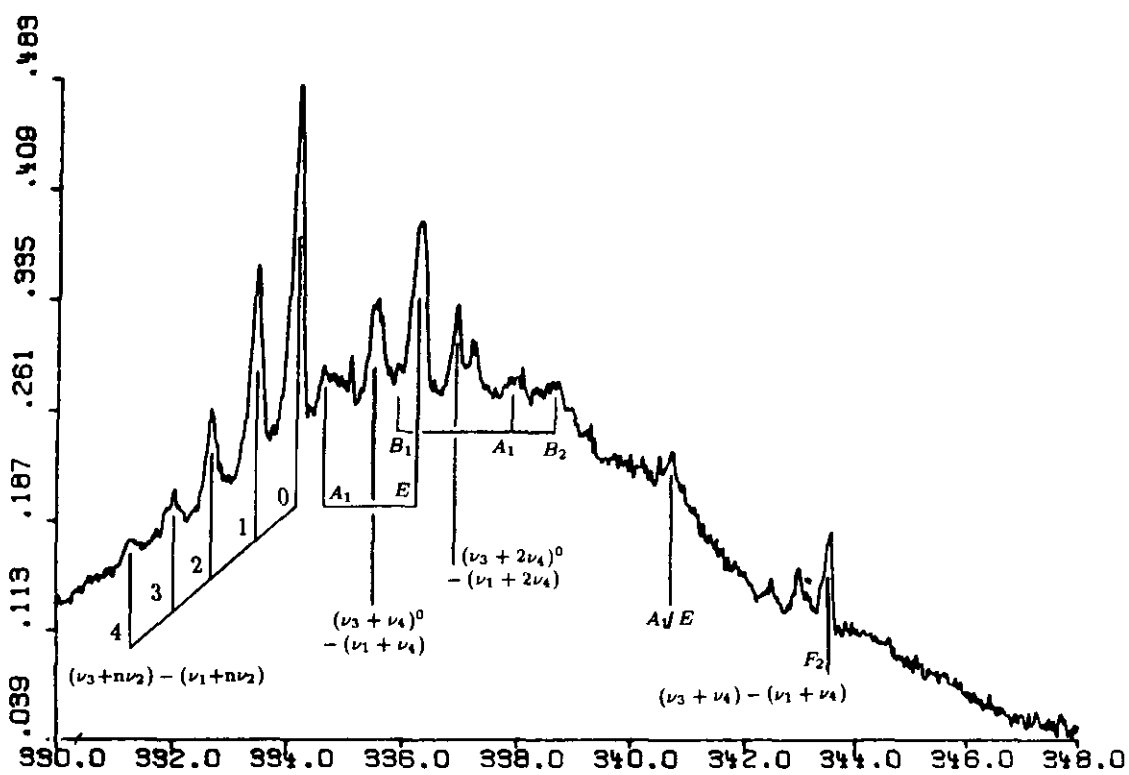
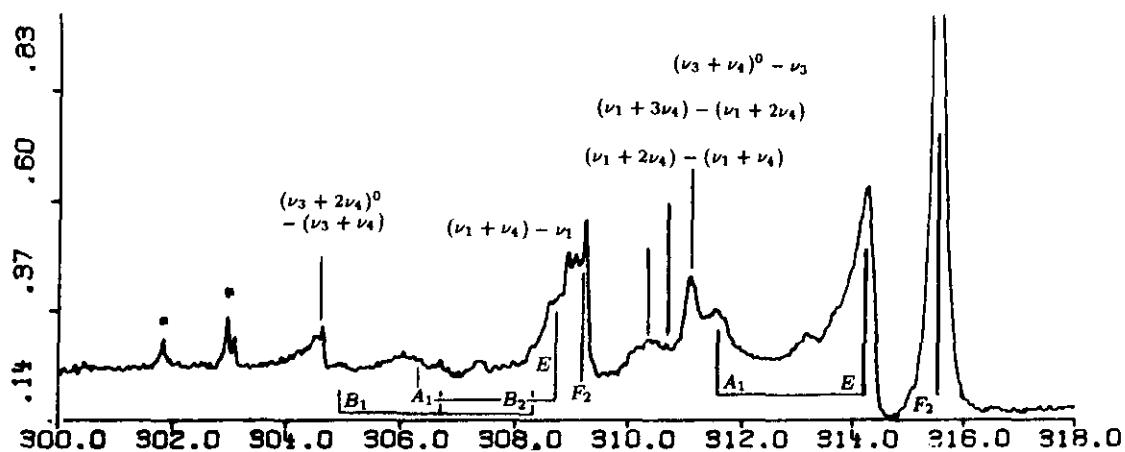


Figura 7.7: Detalle del espectro infrarrojo de $^{12}\text{CCl}_4$ donde se indican las asignaciones establecidas. El * señala bandas de agua.

Tabla 7.4: $^{13}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$

n	$(\nu_3+n\nu_4)$	$(\nu_3+n\nu_4)^0$ - $(\nu_1+n\nu_4)$	$(\nu_1+(n+1)\nu_4)$	$(\nu_3+(n+1)\nu_4)$ - $(\nu_3+n\nu_4)$
0	296.386		319.798	310.40
1		293.25		

Momentos de transición

En el espectro infrarrojo de $^{12}\text{CCl}_4$ (figura 7.1) llama la atención que la relación entre las intensidades a frecuencias por encima de los 327 cm^{-1} respecto a la de frecuencias menores es bastante grande, 0.42, considerando que esta última incluye la transición fundamental. Básicamente la primera zona es $\nu_3 + \nu_1$ de los cinco isotómeros, y la otra los fundamentales ν_4 y $(\nu_1 + \nu_4) - \nu_1$. Parece que el momento de transición $\nu_3 \leftarrow \nu_1$ (M_{31}), fuera mayor que $\nu_4 \leftarrow 0$ (M_4). Para tener una idea de la relación entre ambos hay que hacer una simplificación radical, considerar que toda la intensidad en el intervalo $290\text{-}327\text{ cm}^{-1}$ se debe a $^{35}\nu_4$ y $^{35}[(\nu_1 + \nu_4) - \nu_1]$ y a frecuencias mayores de 327 cm^{-1} a $^{35}[\nu_3 - \nu_1]$. En este caso, llamando I^+ e I^- a las intensidades del par de Fermi, e I_4 a la del fundamental: $\frac{f_B \cdot I^+}{I_4 + f_B \cdot I^-} = 0.42$, donde

$$I^+ = (a \cdot M_{31}^0 + b \cdot M_{141}^0)^2$$

$$I^- = (b \cdot M_{31}^0 - a \cdot M_{141}^0)^2$$

f_B es el cociente de los factores de Boltzman del nivel ν_1 respecto del nivel (0000), 0.11; a y b son los elementos de los vectores propios del hamiltoniano de resonancia, cuyo valor, con $4\eta^2 = 420\text{ cm}^{-1}$, es $a = 0.884$ y $b = 0.467$ ($J = 0$). M_{141}^0 es el momento de transición de $(\nu_1 + \nu_4) \leftarrow \nu_1$, que consideramos igual a M_4 .

Tomando como referencia un valor unidad para M_4 , se llega a una ecuación de segundo grado en M_{31}^0 :

$$\frac{f_B \cdot (a \cdot M_{31}^0 + b)^2}{f_B \cdot (b \cdot M_{31}^0 - a)^2 + 1} = 0.42$$

que nos lleva a una relación $M_{31}^0 : M_4 = -3.5 : 1$. Es conveniente recordar que, clásicamente, el momento de transición $\nu_3 \leftarrow \nu_1$ es el mismo que el de $(\nu_1 + \nu_3) \leftarrow 0$, la banda de combinación más fuerte que se observa en infrarrojo.

7.2 Espectros de ν_1

El modo ν_1 de una molécula de simetría tetraédrica es totalmente simétrico, A_1 , y por tanto no da lugar a una variación del momento dipolar, no es activo en infrarrojo. La absorción en esta zona procede de bandas calientes. En estas bandas no se destacan ramas netas diferenciadas, además la región espectral es el límite del infrarrojo medio, el nivel de energía es bajo y hay absorción de agua, por todo ello es difícil extraer alguna información. En Raman el único elemento de la matriz de transición no nulo es el que corresponde a la parte totalmente simétrica del operador, origen del scattering isotrópico; La transición $A_1 \leftarrow A_1$ es totalmente polarizada. Es de esperar sólo una rama Q bastante estrecha. Efectivamente, la transición más sobresaliente del espectro Raman es una rama Q, pero además aparecen varias bandas alrededor que hay que interpretar como bandas calientes, y todas ellas son totalmente polarizadas.

Se dispone de espectros Raman, de resolución 0.6 cm^{-1} y P de vapor a 25 C con una exactitud estimada de $\pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ (Figuras 7.8, 7.9), e infrarrojo de resolución 0.24 cm^{-1} (Figura 7.11), de las especies $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$, $^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}_4$, $^{12}\text{C}\text{Cl}_4$ y $^{13}\text{C}\text{Cl}_4$, ambos con composición isotópica natural en cloro. Se pueden identificar, por su intensidad, las ramas Q de los fundamentales de varios isótopos:

	$\nu_1 (^{12}\text{C})$	$\nu_1 (^{13}\text{C})$
C^{35}Cl_4	464.4	464.4
$\text{C}^{35}\text{Cl}_3^{37}\text{Cl}$	461.4	461.4
$\text{C}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}_2$	458.3	458.2
$\text{C}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_3$	454.9	455.2
C^{37}Cl_4	451.6	

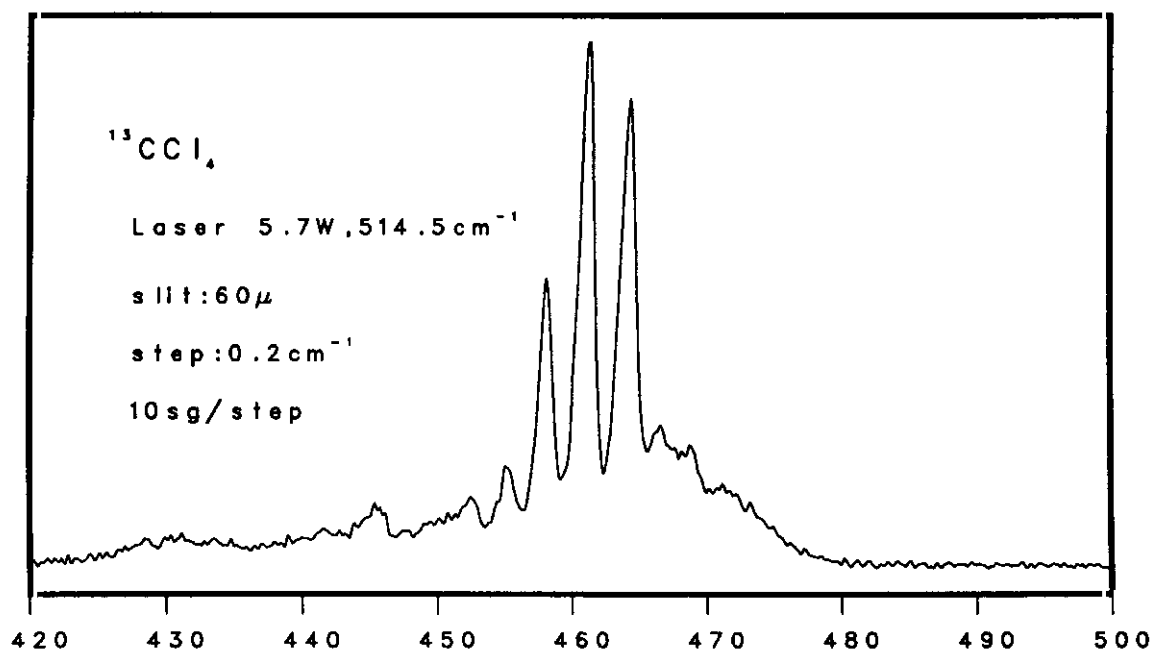
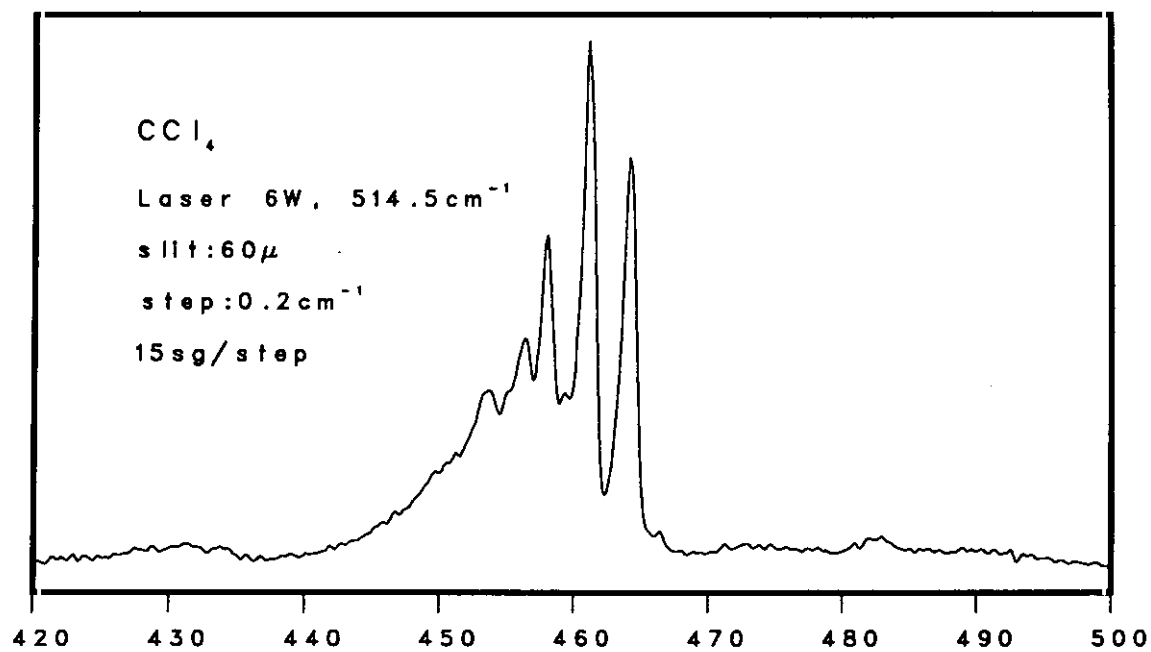


Figura 7.8: Espectros Raman de $^{12}\text{CCl}_4$ y $^{13}\text{CCl}_4$ de composición isotópica natural en cloro, a resolución 0.6 cm^{-1} .

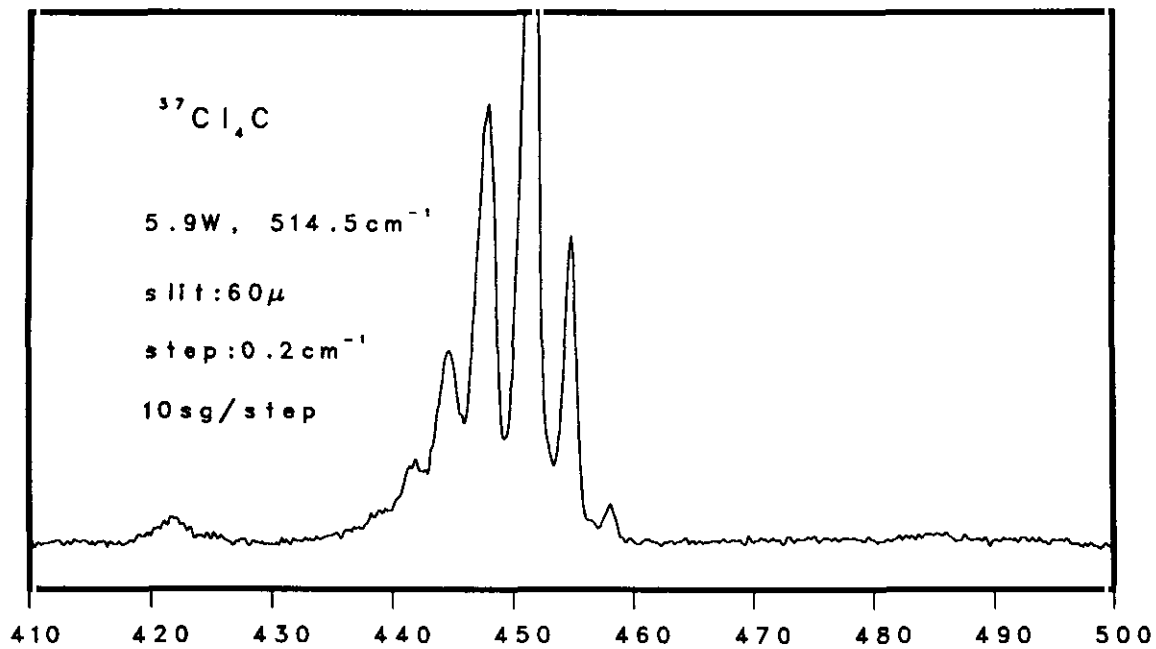
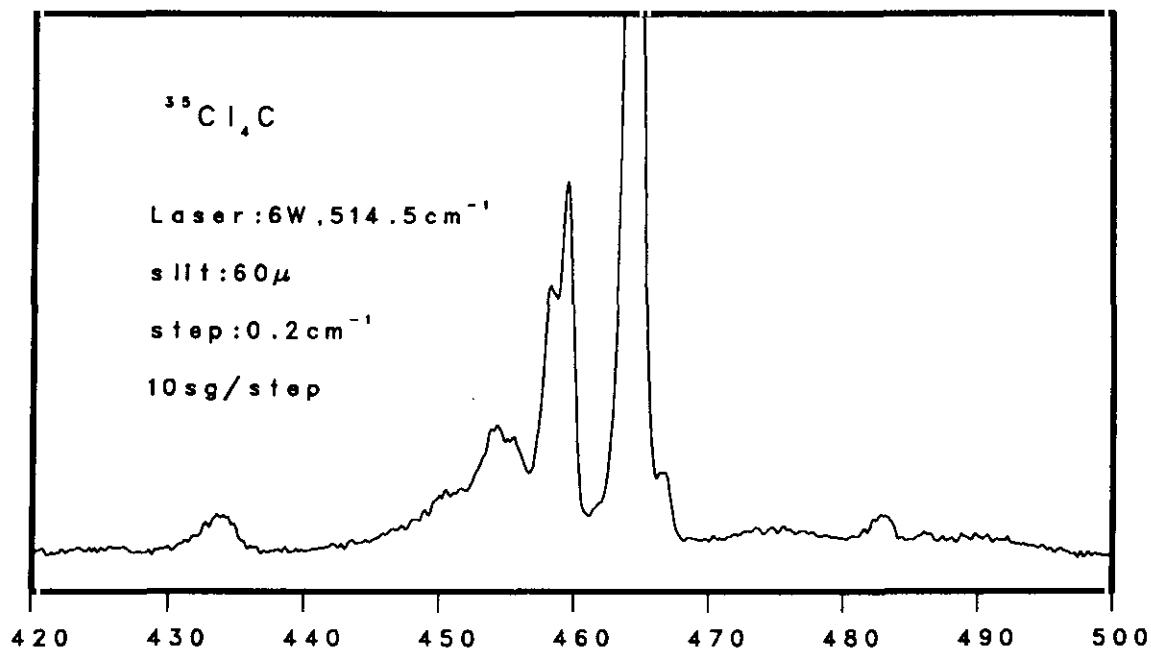


Figura 7.9: Espectros Raman de $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$ y $^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}_4$, a resolución 0.6 cm⁻¹.

En todos los espectros se observa una banda hacia 430 cm^{-1} separada del grupo de transiciones alrededor de ν_1 . Coincide aproximadamente con el primer sobretono de ν_2 , y, ya que la intensidad de los sobretonos en Raman es normalmente demasiado pequeña para su detección, parece indicio de una resonancia entre $2\nu_2$ y ν_1 , del mismo tipo que la del CO_2 tratada en la sección 2.2. Los vectores y valores propios del hamiltoniano de perturbación vienen dados por la diagonalización del siguiente determinante:

$$\begin{vmatrix} E_{\nu_1}^0 & -\frac{K_{122}}{\sqrt{2}} \\ -\frac{K_{122}}{\sqrt{2}} & E_{2\nu_2}^0 \end{vmatrix}$$

Las intensidades son combinación de las integrales de polarizabilidad de cada nivel, P_1, P_{22} (en orden cero), con los elementos de los vectores propios, a y b ($a^2 + b^2 = 1$):

$$I^+ = (a \cdot P_1 + b \cdot P_{22})^2$$

$$I^- = (b \cdot P_1 - a \cdot P_{22})^2$$

Si se hace la hipótesis de que toda la intensidad que presenta $2\nu_2$ proviene de ν_1 , es decir, $P_{22} = 0$, se simplifican mucho estas expresiones: $I^+ = (a \cdot P_1)^2$ y $I^- = (b \cdot P_1)^2$. En definitiva, de la medida de la relación de áreas del par de bandas resonante son determinables a y b ; Dando a P_1 un valor de referencia unidad: $\frac{a}{b} = \sqrt{\frac{I^+}{I^-}}$. La constante de interacción, k_{122} , se puede expresar en función de los elementos de los vectores propios: $k_{122} = \sqrt{2} a \cdot b \cdot \delta$ (donde δ es la separación medida entre los pares de Fermi), y $\delta_0 = \sqrt{1 - 4(ab)^2} \cdot \delta$.

Para que la relación de intensidades sea fiable, es preciso que las bandas estén suficientemente aisladas, condición que se cumple relativamente bien en el espectro del $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$ y algo menos en el del $^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}_4$, por la interferencia isotópica. Los valores de $\frac{I^+}{I^-}$ son 4.4 y 4.3 respectivamente, y los coeficientes $a = 0.9$ y $b = 0.2$, iguales para ambos. Para cada especie se calcula una constante de interacción ligeramente distinta:

	ν_1	$2\nu_2$	δ	k_{122}	ν_1^0	$2\nu_2^0$
$^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$	464.4	433.8	30.6	7.8	463.3	434.9
$^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}_4$	451.6	421.8	29.8	7.6	450.6	422.8

La resonancia es pequeña, las frecuencias se desplazan sólo 1 cm^{-1} aproximadamente. Con un valor promedio de $k_{122} = 7.7$, se plantea el procedimiento complementario del anterior: averiguar las frecuencias no resonantes a partir de los valores propios del determinante (las frecuencias medidas) y no de sus vectores propios, a y b : $\delta_0 = \sqrt{\delta^2 - 2k_{122}^2}$ y $\nu_i^0 = \nu_i \pm \frac{\delta - \delta_0}{2}$, en las especies $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_3^{37}\text{Cl}$ y $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}_2$:

	ν_1	$2\nu_2$	δ	ν_1^0	$2\nu_2^0$
$^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_3^{37}\text{Cl}$	461.4	431.2	30.2	460.4	432.2
$^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}_2$	458.3	428.6	29.7	457.3	429.6

Con las frecuencias "cero" o no resonantes se obtienen los valores de los desplazamientos isotópicos de ν_1 y $2\nu_2$ respecto al $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$:

	Δ_{ν_1}	$\Delta_{2\nu_2}$
$^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_3^{37}\text{Cl}$	2.9	2.8
$^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}_2$	6.0	5.3
$^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}_4$	12.7	12.0

El corrimiento de frecuencias que origina k_{122} es muy pequeño, aproximadamente 1 cm^{-1} en todos los casos, la interacción se hace notable precisamente por su efecto sobre las intensidades que, como mencionamos anteriormente, son más sensibles a la resonancia.

7.2.1 Bandas Calientes en ν_2 y ν_1

Las bandas calientes en ν_2 y en ν_1 , sólo activas en Raman, aparecen muy próximas al fundamental, tanto que no son separables a resolución 0.6 cm^{-1} ; en el espectro registrado a 0.4 cm^{-1} se observa claramente que el tronco principal de la región ν_1 degrada hacia bajas frecuencias, con un pico a 0.77 cm^{-1} del máximo. Por su intensidad parece más una banda caliente en ν_1 que en ν_2 , pues la relación de factores de Boltzman indica que las dos primeras bandas en ν_2 deben ser un 70% y 37% respectivamente, del área de la fundamental, mientras a $(2\nu_1) - \nu_1$ le corresponde un 11%, más acorde con lo observado en la figura 7.10. Por otra parte, $(2\nu_1) - \nu_1 =$

$\nu_1 + 2x_{11}$, y el cálculo de x_{11} (con $k_{111} = -6.1$ [45, 10]) da un valor de -0.3 cm^{-1} , bastante próximo a $x_{11} = -0.4 \text{ cm}^{-1}$ que implica esta asignación.

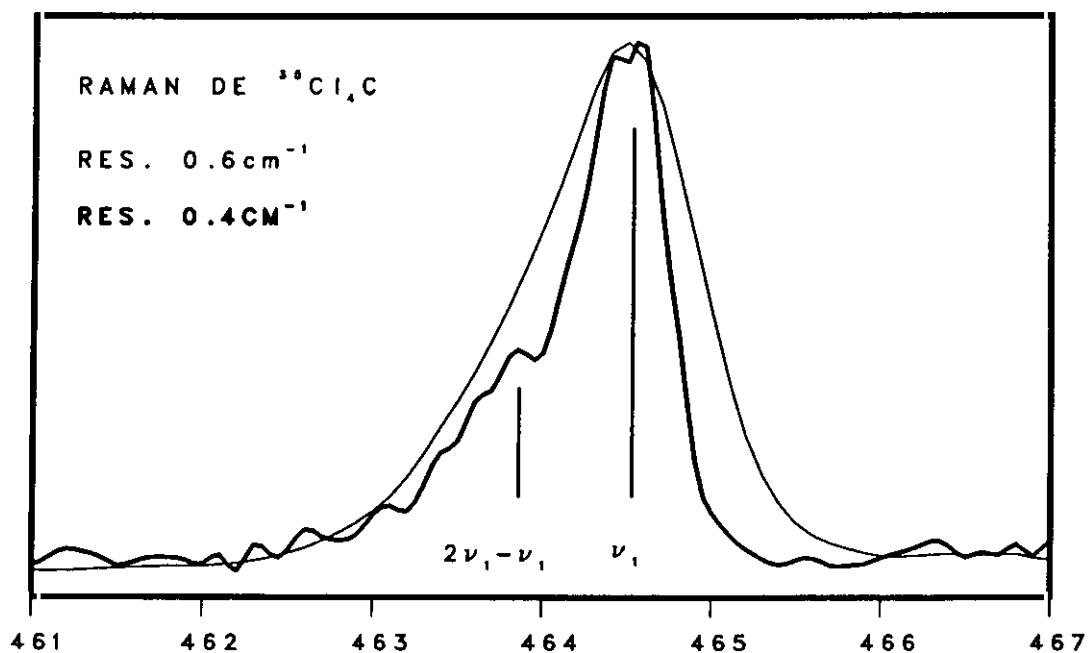


Figura 7.10: Rama Q de C^{35}Cl_4 a resoluciones 0.6 cm^{-1} y 0.4 cm^{-1} . La distancia entre los máximos señalados es 0.77 cm^{-1} .

7.2.2 Bandas Calientes en resonancia de Fermi

Las bandas tratadas hasta aquí sólo suponen aproximadamente el 40% de la intensidad total del Raman de $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$. El resto se atribuye a bandas calientes que impliquen niveles en resonancia de Fermi, pues están notablemente desplazadas a ambos lados del fundamental. La serie en ν_4 : $[(\nu_3 + n\nu_4), (\nu_3 + n\nu_4)^0, (\nu_1 + (n+1)\nu_4)] - (n+1)\nu_4$ es la primera que puede esperarse.

Como hemos visto, entre $(\nu_1 + \nu_4)$ y $(2\nu_2 + \nu_4)$ existe una resonancia que se añade a la previamente estudiada con ν_3 . El sistema es una tríada cuyos valores y vectores

propios proceden de la diagonalización del determinante:

$$\begin{vmatrix} E_{\nu_3}^0 & \frac{k_{134}}{\sqrt{8}} & 0. \\ \frac{k_{134}}{\sqrt{8}} & E_{(\nu_1+\nu_4)}^0 & -\frac{k_{122}}{\sqrt{2}} \\ 0. & -\frac{k_{122}}{\sqrt{2}} & E_{(2\nu_2+\nu_4)}^0 \end{vmatrix}$$

Las constantes cúbicas son de magnitud bastante distinta ($k_{134} = 29 \text{ cm}^{-1}$ y $k_{122} = 7.7 \text{ cm}^{-1}$), y se comprueba que la posición de los niveles $(001n)$, $(100, n+1)$ es determinada básicamente por k_{134} , y que k_{122} tiene una influencia menor, sólo implica un desplazamiento de frecuencias de $\pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$ aproximadamente. La exactitud de las medidas en Raman es inferior a eso, y por tanto la exactitud de k_{122} es probablemente mayor que el desplazamiento de frecuencias inducido. Los niveles $(\nu_3+n\nu_4)$, $(\nu_1+(n+1)\nu_4)$, hasta un valor de $n=3$, no son afectados apreciablemente por la interacción con $(2\nu_2+n\nu_4)$.

El diagrama de niveles del $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$ en la figura 7.5, dado para explicar las transiciones de la región de ν_4 , es aplicable a la región de ν_1 sin más que incluir ν_4 como nivel origen. Una representación de las diferencias $\nu_i - \nu_j$ en gráfica de barras aproxima la distribución de frecuencias en el espectro; en la figura 7.11 se compara este diagrama de transiciones con los registros en infrarrojo. No es posible hacer ninguna asignación fiable porque hay pocos picos que destaquen del ruido. Pero sí puede apreciarse una notable disparidad de intensidades entre las bandas $\nu_3 - \nu_4$ y $(\nu_3 + \nu_4)$ (y respectivas parejas de Fermi), de hecho, se observa que $\nu_3 - \nu_4$ es de 1.5 a 2 veces mayor que $(\nu_3 + \nu_4)$, aunque, en principio, el momento de transición para una combinación o una diferencia es el mismo, sólo corregido por el factor de Boltzman apropiado (que implica una relación de 0.6 entre ambas bandas). Como la intensidad de $(\nu_3 + \nu_4)$ es sorprendentemente menor que la de otras transiciones de su zona, parece estar afectada por alguna interacción no considerada previamente. Dado que los niveles de la banda de diferencia no son los de la banda de combinación, $(\nu_3 + \nu_4)$, se podría estimar un valor de M_{34} no perturbado, si fuese posible asignar estas transiciones en infrarrojo.

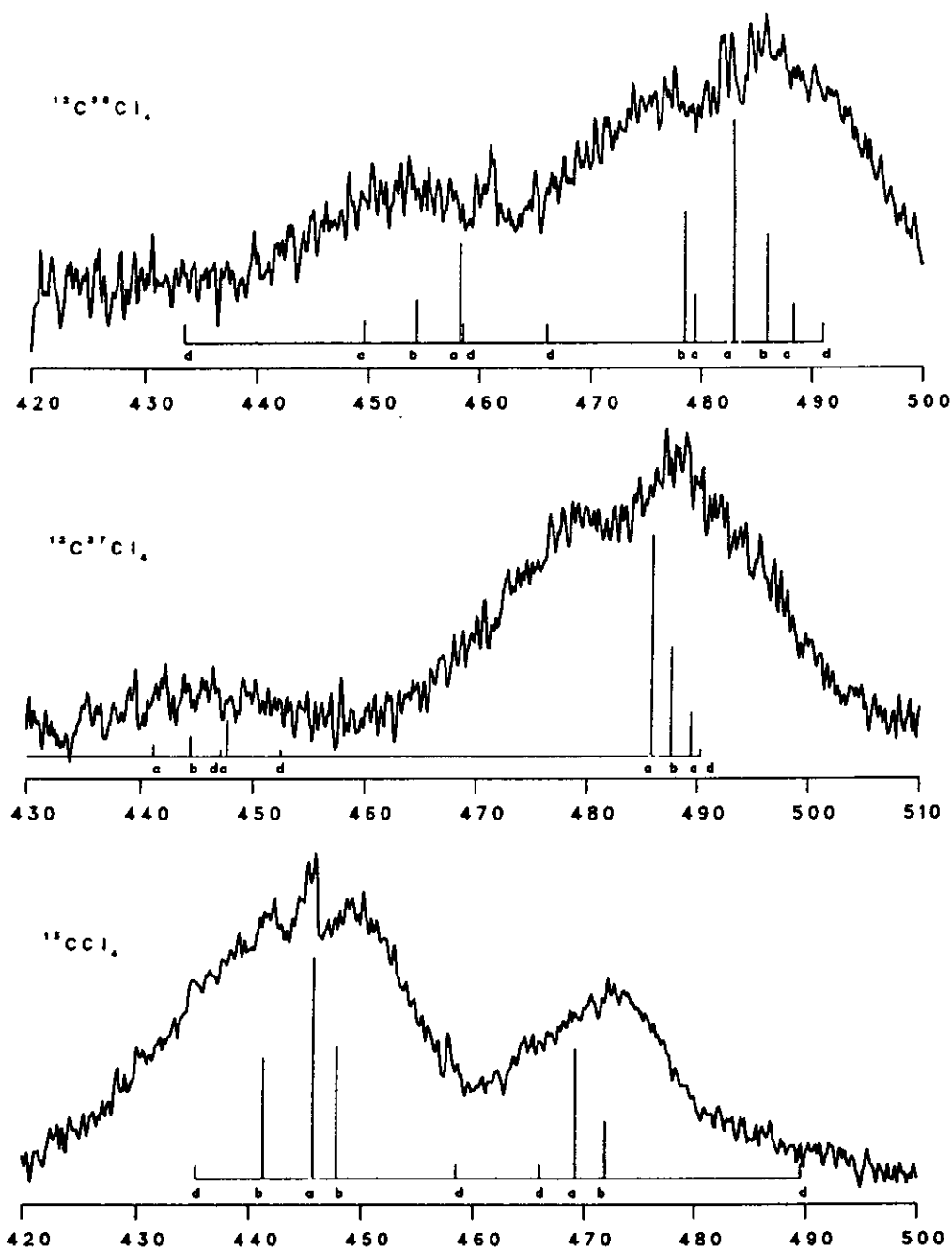


Figura 7.11: Espectros infrarrojos de los tres isótopos a resolución 0.24 cm^{-1} y diagrama de las transiciones calculadas por diferencia de niveles previamente asignados. En orden decreciente de frecuencias los rótulos son: a) $[\nu_3, (\nu_1 + \nu_4)] - \nu_4$; b) $[(\nu_3 + \nu_4), (\nu_3 + \nu_4)^0, (\nu_1 + 2\nu_4)] - 2\nu_4$; c) $[(\nu_3 + 2\nu_4), (\nu_3 + 2\nu_4)^0, (\nu_1 + 3\nu_4)] - 3\nu_4$; d) $(\nu_3 + \nu_1) - (\nu_1 + \nu_4)$, $(\nu_3 + \nu_1) - \nu_3$, $(2\nu_1 + \nu_4) - (\nu_1 + \nu_4)$, $(2\nu_1 + \nu_4) - \nu_3$. Para el $^{13}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$ el orden es el inverso.

Por el contrario, en el espectro Raman aparecen exclusivamente ramas Q, que se superponen relativamente poco, y se encuentran a frecuencias cercanas a las calculadas por diferencia de niveles. Las tablas siguientes resumen las asignaciones de los espectros.

	n	$(\nu_3 + (n-1)\nu_4)$	$(\nu_1 + n\nu_4)$ $-(n\nu_4)$
$^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$	1	482.8	459.4
	2	486.2	454.8
	3	489.8	450.6
$^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}_4$	1	485.4	447.9
	2	488.6	444.7
$^{13}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$	1	445.61	467.91
	2	441.61	471.54

	$(\nu_3 + \nu_1)$ $-\nu_3$	$(\nu_3 + \nu_1)$ $-(\nu_1 + \nu_4)$	$(2\nu_1 + \nu_4)$ $-\nu_3$	$(2\nu_1 + \nu_4)$ $-(\nu_1 + \nu_4)$
$^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$	466.6	492.6	436.9/433.4	461.6/458.4
$^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}_4$	453.0	491.0		446.7

7.2.3 Contornos de banda de $[\nu_3, (\nu_1 + \nu_4)] - \nu_4$ en Raman

Las bandas $[\nu_3, (\nu_1 + \nu_4)] - \nu_4$, al ser transiciones $F_2 \leftarrow F_2$ (cada uno de los F_2 con tres subniveles desdoblados por interacción de Coriolis), son la suma de nueve transiciones para cada elemento del par. Además de las reglas de selección rotacionales (en el caso isotrópico: $\Delta J=0$, $J+J' > 0$ y $\Delta K = 0$), para calcular su contorno hay que conocer la intensidad relativa de cada una de ellas, es decir, las integrales de polarizabilidad: $\langle \Psi_{\nu_1=1} \Psi_{\nu_4=1}^i | \mathbf{P} | \Psi_{\nu_1=0} \Psi_{\nu_4=1}^j \rangle = \langle \Psi_{\nu_1=1} | \mathbf{P} | \Psi_{\nu_1=0} \rangle \langle \Psi_{\nu_4=1}^i | \mathbf{P} | \Psi_{\nu_4=1}^j \rangle = P_1 \langle \Psi_{\nu_4=1}^i | \mathbf{P} | \Psi_{\nu_4=1}^j \rangle$, ($i, j = +, 0, -$).

Nielsen [46] da una base para estados F_2 con interacción de Coriolis,

$$\Psi_{\nu_4=1}^i = \sum_{m=1,0,-1} C_m(J K) \Psi(l m) R(K):$$

$$\Psi^+ = \left\{ \frac{(J-K)(J-K+1)}{2(J+1)(2J+1)} \right\}^{\frac{1}{2}} \Psi(1, 1) R(K+1) + \left\{ \frac{(J-K+1)(J+K+1)}{(J+1)(2J+1)} \right\}^{\frac{1}{2}} \Psi(1, 0) R(K) -$$

$$- \left\{ \frac{(J+K)(J+K+1)}{2(J+1)(2J+1)} \right\}^{\frac{1}{2}} \Psi(1, -1) R(K-1)$$

$$\Psi^0 = \left\{ \frac{(J-K)(J+K+1)}{2J(J+1)} \right\}^{\frac{1}{2}} \Psi(1, 1) R(K+1) + \left\{ \frac{K^2}{J(J+1)} \right\}^{\frac{1}{2}} \Psi(1, 0) R(K) +$$

$$+ \left\{ \frac{(J+K)(J-K+1)}{2J(J+1)} \right\}^{\frac{1}{2}} \Psi(1, -1) R(K-1)$$

$$\Psi^- = \left\{ \frac{(J+K)(J+K+1)}{2J(2J+1)} \right\}^{\frac{1}{2}} \Psi(1, 1) R(K+1) - \left\{ \frac{(J+K)(J-K)}{J(2J+1)} \right\}^{\frac{1}{2}} \Psi(1, 0) R(K) -$$

$$- \left\{ \frac{(J-K)(J-K+1)}{2J(2J+1)} \right\}^{\frac{1}{2}} \Psi(1, -1) R(K-1)$$

Las integrales de transición se reducen a una suma de productos de los coeficientes de las funciones base: $P_1 C_{J,K}$. Las nueve transiciones permitidas tienen un momento de transición igual al del fundamental, P_1 , modificado por un factor que depende de J y de K . Los coeficientes $C_{J,K}$ distintos son seis:

$$C_{J,K}^{+,+} = \frac{(J-K)(J-K+1) + 2(J-K+1)(J+K+1) + (J+K)(J+K+1)}{2(J+1)(2J+1)}$$

$$C_{J,K}^{0,0} = \frac{(J-K)(J+K+1) + 2K^2 + (J+K)(J-K+1)}{2J(J+1)}$$

$$C_{J,K}^{-,-} = \frac{(J+K)(J+K+1) + 2(J+K)(J-K) + (J-K)(J-K+1)}{2J(2J+1)}$$

$$C_{J,K}^{+,0} = \frac{(J-K)}{2(J+1)} \sqrt{\frac{(J-K+1)(J+K+1)}{J(2J+1)}} + \frac{1}{(J+1)} \sqrt{\frac{K^2(J-K+1)(J+K+1)}{J(2J+1)}} - \frac{(J+K)}{2(J+1)} \sqrt{\frac{(J+K+1)(J-K+1)}{J(2J+1)}}$$

$$C_{J,K}^{+,-} = -\frac{1}{(2J+1)} \sqrt{\frac{(J-K+1)(J+K+1)(J+K)(J-K)}{J(J+1)}}$$

$$C_{J,K}^{0,-} = -\frac{1}{J} \sqrt{\frac{K^2(J+K)(J-K)}{(2J+1)(J+1)}}$$

La transición $\nu_3 - \nu_4$ depende de órdenes más altos del tensor de polarizabilidad, y toda la intensidad que manifiesta en el espectro se debe a la resonancia de Fermi de ν_3 con $(\nu_1 + \nu_4)$.

El contorno de esta banda caliente puede reproducirse de forma bastante satisfactoria, aunque las frecuencias calculadas son ligeramente más bajas que las regis-

tradas. La frecuencia del máximo de la banda depende conjuntamente de los valores de las frecuencias armónicas (ν_3^0 , $(\nu_1 + \nu_4)^0$ y ν_4) y de las constantes rotacionales B de cada nivel, se les ha dado los valores efectivos determinados en las correspondientes regiones espectrales sin que se considere que sea significativo intentar ajustar las frecuencias con este método, pues hay múltiples conjuntos de parámetros que podrían ser válidos.

	ν_3^0	$(\nu_1 + \nu_4)^0$	B_3	B_{14}	D_3	D_{14}	ζ_3	ζ_{14}
$^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$	793.26	778.98	0.0569	0.0570	$5.76 \cdot 10^{-9}$	$5.76 \cdot 10^{-9}$	0.92	-0.42
$^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}_4$	790.60	758.43	0.0539	0.0539	$5.76 \cdot 10^{-9}$	$4.0 \cdot 10^{-9}$	0.92	-0.42
$^{13}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$	766.65	778.20	0.0570	0.0571	$5.0 \cdot 10^{-9}$	$3.0 \cdot 10^{-9}$	0.92	-0.42

	ν_4	B_4	D_4	P_{31}	P_{144}
$^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$	315.60	0.0571	$5.0 \cdot 10^{-9}$	0.	1
$^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}_4$	307.70	0.0540	$5.76 \cdot 10^{-9}$	0.	1
$^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$	314.96	0.0571	$5.76 \cdot 10^{-9}$	0.	1

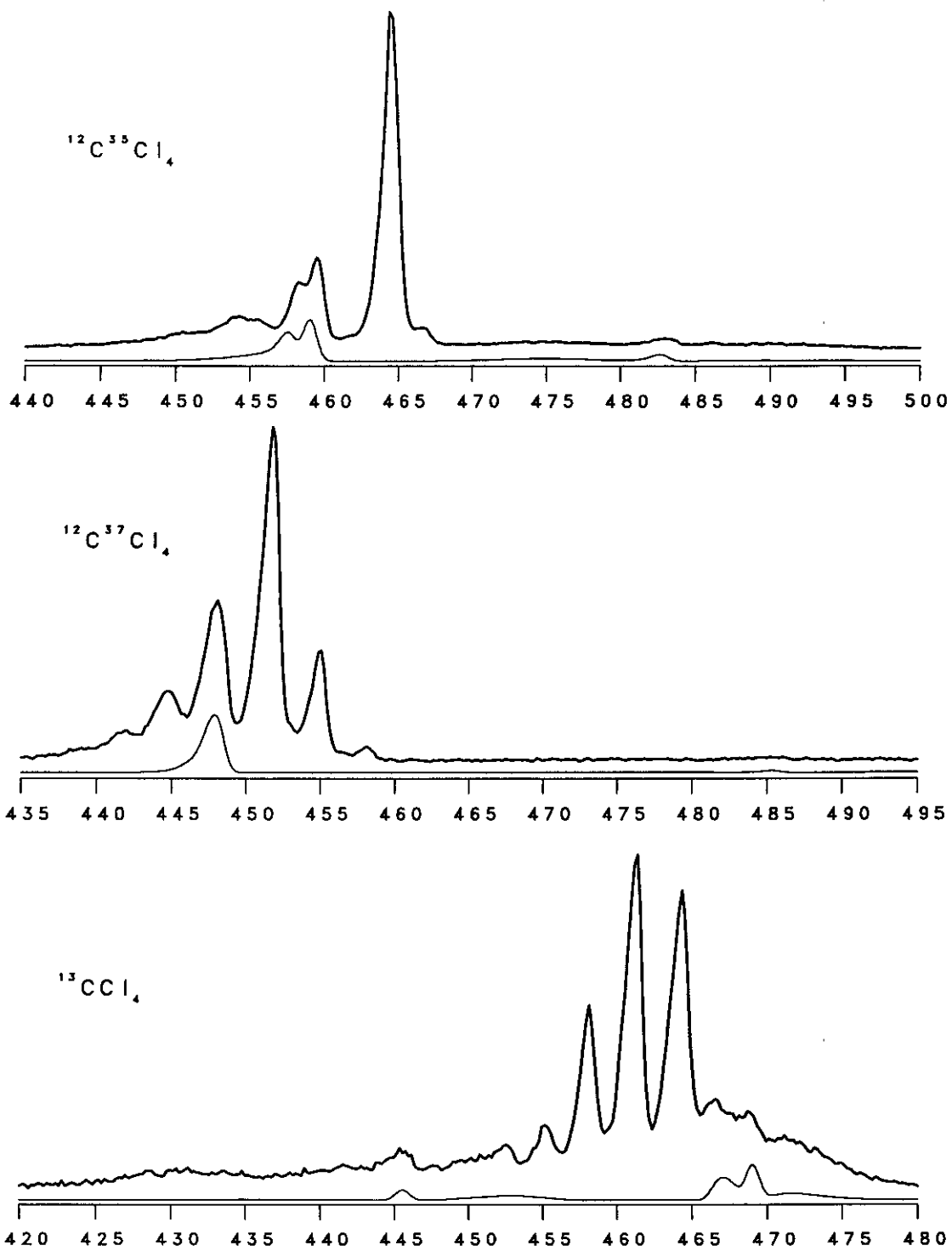


Figura 7.12: Espectros Raman de los tres isótopos a resolución 0.6 cm^{-1} y contorno de la banda $[\nu_3, (\nu_1 + \nu_4)] - \nu_4$ para cada uno de ellos.

EL SOBRETONO $2\nu_3$ Y BANDAS ASOCIADAS

Con la denominación $2\nu_3$, nos referimos aquí a la triada $2\nu_3, \nu_1 + \nu_3 + \nu_4, 2\nu_1 + 2\nu_4$ y a las progresiones de bandas calientes asociadas a ella, principalmente a las de ν_4 . Su espectro ha sido citado previamente, a propósito de la teoría de Horiuti (figura 3.1) y del efecto de la resonancia de Fermi sobre los varios niveles componentes en las secciones 2.3.1 y 2.3.2. La figura 8.1 resume las predicciones hechas en estas secciones previas que ignoran la influencia de efectos anarmónicos, excepto el debido a la resonancia $\nu_3 \simeq \nu_1 + \nu_4$. Sin embargo, como se ha apuntado ya en la sección 1.5, los sobretonos y combinaciones de ν_3 son especialmente anarmónicos, lo que complica considerablemente el esquema de niveles. Obsérvese, en este sentido, la multiplicidad creciente de los sucesivos niveles y recuérdese que, de acuerdo con los cálculos de Hecht, a las distintas especies de simetría de cada nivel corresponden contribuciones anarmónicas diferentes, compendiadas en la Tabla 1.2.

A partir de la función potencial cúbica propuesta por Yamamoto et al. [45] y mediante las fórmulas dadas por Hecht [10], se pueden estimar, con los datos de frecuencias reunidos en la Tabla 4.2, las siguientes constantes anarmónicas para el $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$:

$$x_{33} = -6.10; \quad G_{33} = 4.33; \quad T_{33} = 1.10 \text{ cm}^{-1}$$

Con ellas se predice una escisión de los niveles de sobretonos $2\nu_3$ y $3\nu_3$ del tipo y cuantía indicados en la figura 8.2 (compárese esta figura con la figura 20.1 del texto de Papousek y Aliev [11], en la que se supone $G_{33} = -T_{33} = 1 \text{ cm}^{-1}$). En el caso de moléculas como CH_4 , a la que resulta aplicable la teoría de modos locales [47], se tiene, con bastante buena aproximación:

$$x_{11} = \frac{1}{4}x_{13} = \frac{5}{9}x_{33} = \frac{1}{4}x_m; \quad G_{33} = 3T_{33} = \frac{-3}{20}x_m$$

en donde x_m es la llamada anarmonicidad de Morse de enlace sencillo. El esquema de niveles resultante es bastante próximo al estimado en la figura 8.2 para el $^{12}\text{CCl}_4$, con diferencias en sentido contrario a las de la ilustración de Papousek y Aliev.

Nótese que en el $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$, con un δ_0 del orden de 10 cm^{-1} , $2\nu_3(A_1)$ puede situarse a una frecuencia muy próxima e incluso inferior a la de $(\nu_1 + \nu_3 + \nu_4)$ con lo que el cuadro correspondiente al espectro esperado para las vibraciones A_1 (activas y polarizadas en Raman) se parecerá más a las predichas por Horiuti, figura 8.1a), que a las de la figura 8.1b). Esta última, en cambio, debe ajustarse más al espectro infrarrojo, en el que se observan las transiciones F_2 .

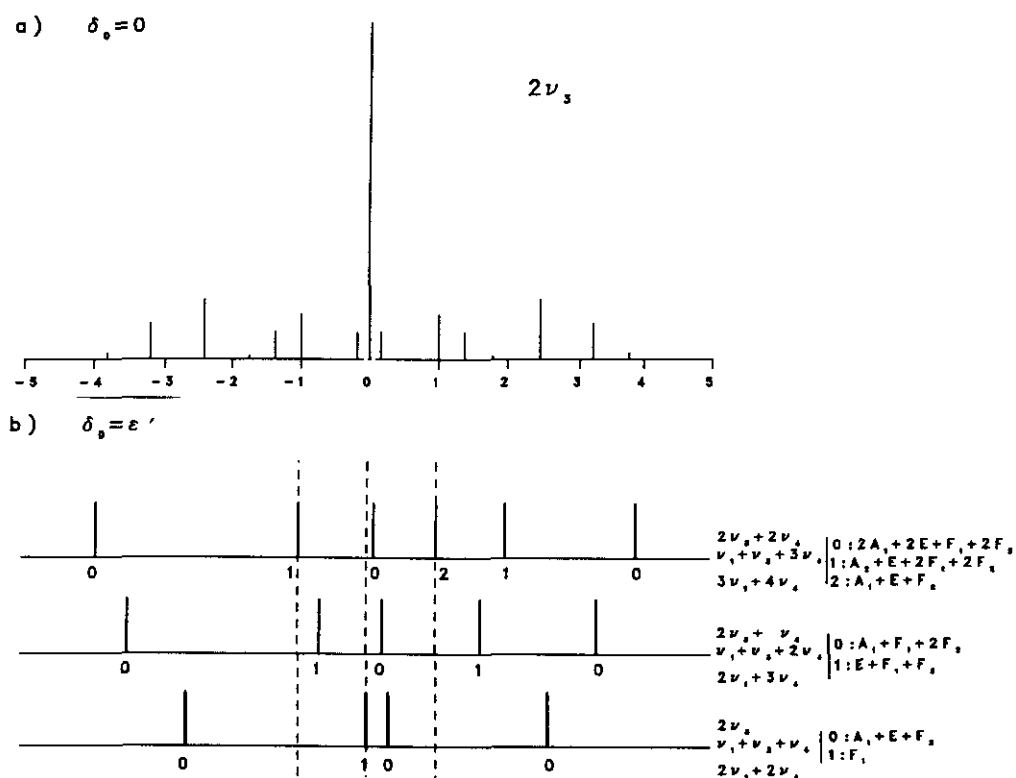


Figura 8.1: a) Espectro calculado por Horiuti para $2\nu_3$ y bandas anexas. Intensidades relativas evaluadas a temperatura ambiente; a muy baja temperatura sólo serían observables las transiciones a $\varepsilon' = 0, \pm\sqrt{6}$. b) Efecto de la resonancia de Fermi sobre los niveles de energía señalados, en el caso $\delta_0 = \varepsilon'$. La escala de abscisas (frecuencias) es la misma que en el gráfico de Horiuti y las líneas de trazos, equidistantes, señalan: $2\nu_3 > \nu_1 + \nu_3 + \nu_4 > 2\nu_1 + 2\nu_4$. Los dos grupos de niveles más altos intervienen en bandas calientes del tipo $(2\nu_3 + 2\nu_4) - 2\nu_4$, $(2\nu_3 + \nu_4) - \nu_4$, etc.

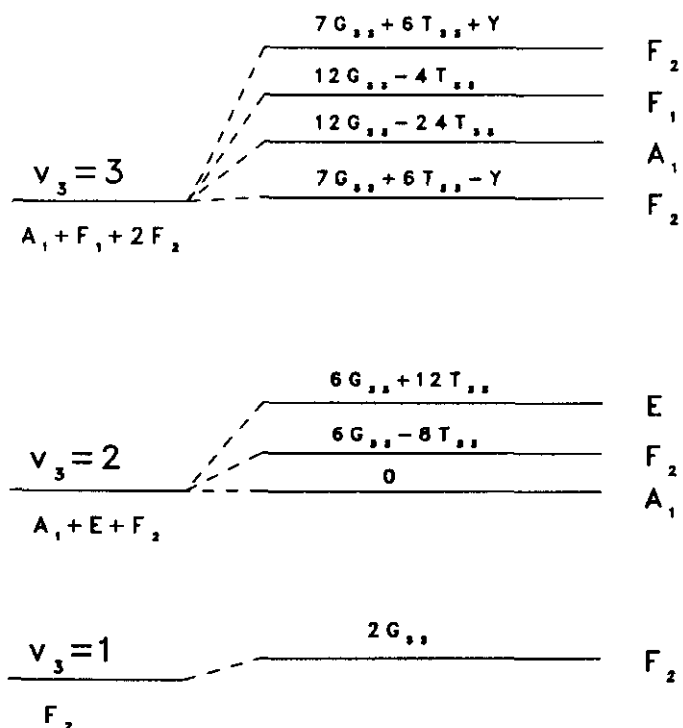


Figura 8.2: Esquema de la posición relativa de los estados componentes de los niveles $\nu_3, 2\nu_3$ y $3\nu_3$ con $G_{33} = 4.33$ y $T_{33} = 1.10 \text{ cm}^{-1}$. ($Y = [(5G_{33} + 6T_{33})^2 + 384T_{33}^2]^{1/2}$).

8.1 Espectros Raman e infrarrojo del CCl_4 gas en la región de $2\nu_3$

Las figuras 8.3 y 8.5 presentan estos espectros para los tres compuestos, $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$, $^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}_4$ y $^{13}\text{CCl}_4$. En ambos casos hemos trazado sobre los espectros, a modo de referencia interna, la línea que corresponde a la suma $\nu_3 + (\nu_1 + \nu_4)$: 1572.13, 1548.66 y 1544.87 cm^{-1} , respectivamente, para esos compuestos (considerando en el último caso el isotópomo $^{13}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$). Si no hubiese complicaciones anarmónicas, las posiciones de las bandas que forman las triadas serían simétricas respecto de esa línea. No así las intensidades que, en principio, se asocian principalmente a $2\nu_3$ y, en menor cuantía con $\nu_1 + \nu_3 + \nu_4$. La línea sirve también para indicar el desplazamiento isotópico entre los tres isotópomos de interés: la diferencia entre la suma de los tres niveles de la tríada de cada uno de los isotópomos es tres veces la diferencia

de las sumas $\nu_3 + (\nu_1 + \nu_4)$, o sea 70.41 cm^{-1} para $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4 - ^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}_4$ y 81.78 cm^{-1} para $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4 - ^{13}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$.

8.1.1 Espectros Raman: transiciones A_1 desde el estado fundamental

Consideremos primero los espectros Raman, de los que en la figura 8.3 se dan, separadamente las componentes isotrópica y anisotrópica. La primera de ellas identifica, sin dudas, las ramas Q de transiciones con simetría A_1 ; a la parte anisotrópica, en cambio, contribuyen todas las demás transiciones, de todas las demás especies de simetría que, en general, tienen varias ramas (O, P, Q, R, S y más).

Comenzando por los espectros de $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$ y $^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}_4$, resulta inmediato seleccionar como transiciones A_1 de su triada principal, señalada con el índice 0 en la parte inferior de la figura 8.1*b*), las siguientes:

$$^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4: \quad 1592.1, \quad 1561.8, \quad 1536.9 \text{ cm}^{-1}$$

$$^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}_4: \quad 1572.9, \quad 1547.1, \quad \cong 1503.? \text{ cm}^{-1}$$

La diferencia entre las respectivas sumas, $4690.8 - 4623. = 68. \text{ cm}^{-1}$, es algo menor que la teórica, 70.4 cm^{-1} . Si se utiliza el valor teórico para estimar la más baja de las transiciones del $^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}_4$, se obtiene para ella el valor 1500.3 cm^{-1} . En ese contexto no debe olvidarse que la precisión de medida en estos espectros Raman es, como mucho, de $\pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$; no obstante, veremos más adelante que algunos de los niveles A_1 pueden también intervenir en bandas de diferencia observadas en la región de $\nu_1 + \nu_3$ en el espectro infrarrojo, lo que puede permitir una mayor precisión en su medida. En el caso del $^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}_4$ hemos señalado previamente en la sección 6.4, figura 6.7, la presencia de un "pico" a 779.5 cm^{-1} atribuido a $2\nu_3(A_1) - \nu_3$; si esta atribución es correcta, se tiene para $2\nu_3(A_1)$ la frecuencia $779.5 + 793.3 = 1572.8 \text{ cm}^{-1}$, en buena concordancia con la medida del espectro Raman.

El espectro del $^{13}\text{CCl}_4$ corresponde a la mezcla de isotopómeros que resulta de la abundancia natural de los isótopos del cloro. Sólo es posible aquí señalar la posición

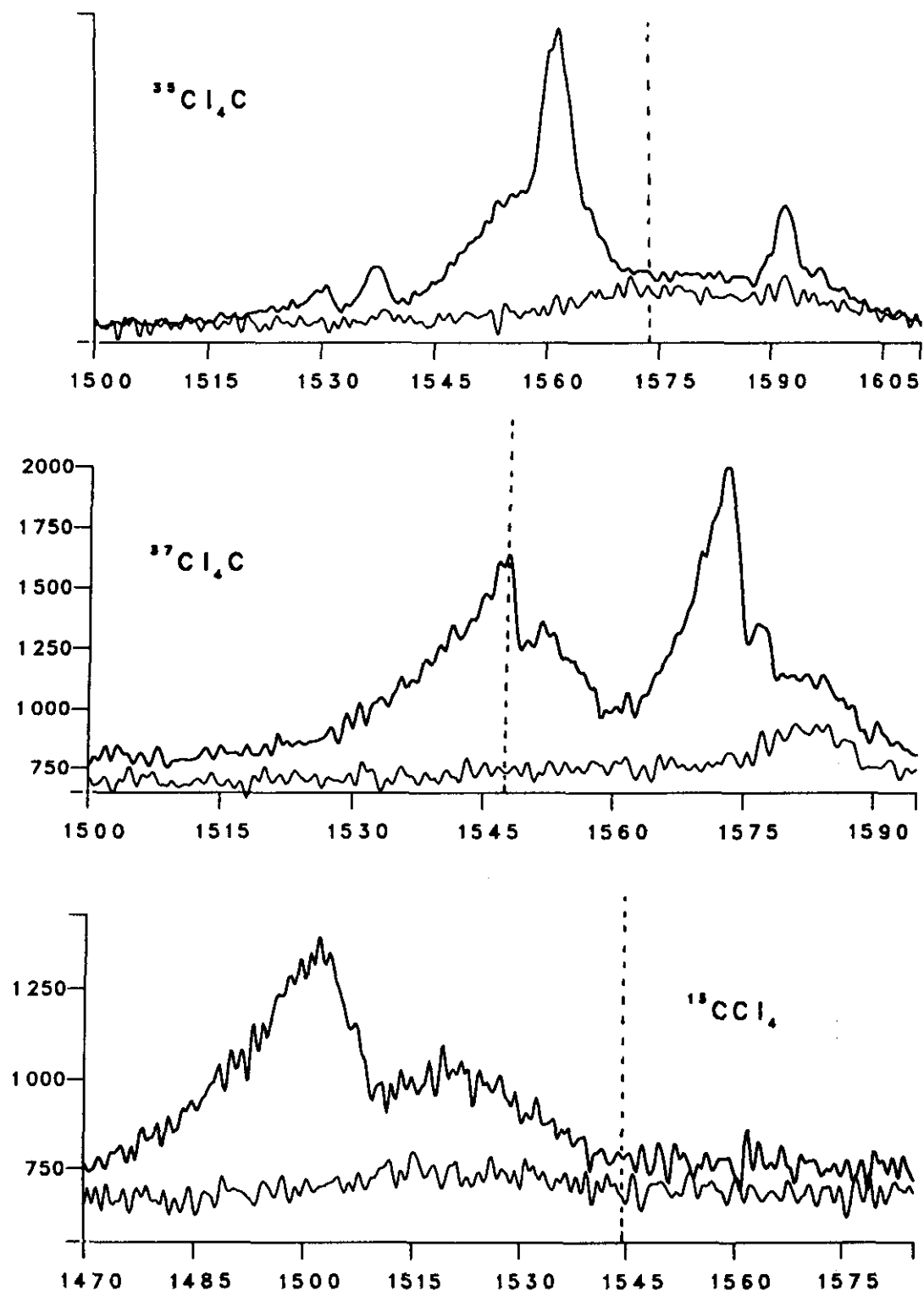


Figura 8.3: Espectros Raman registrados con polarizador en paralelo (espectros superiores) y en perpendicular (inferiores) para cada especie isotópica. El $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$ es excepción porque el espectro más intenso se registró sin polarizador, el correspondiente I_{\perp} aparece a la escala que proporcionalmente le corresponde. Las líneas de puntos son las "líneas de referencia", $\nu_3 + (\nu_1 + \nu_4)$, a 1572.13, 1548.66 y 1544.87 cm^{-1} , respectivamente.

que se calcula para los niveles resonantes a partir de los correspondientes niveles de orden cero que, a su vez, pueden ser calculados a partir de los del $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$ y de los desplazamientos isotópicos respectivos. Conviene pues examinar primero la cuestión de los posibles niveles de orden cero para $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$ y también (a efectos de verificación, etc) para $^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}_4$. Tomaremos el valor previamente adoptado para el parámetro de resonancia: $4\eta^2 = 420 \text{ cm}^{-1}$. (Recuérdese que $\eta = \varepsilon' = k_{134}/\sqrt{8}$).

Necesitamos, en primer lugar, una "buena asignación" de las frecuencias resonantes observadas, que viene a significar su "identificación preferente" con $2\nu_3, \nu_1 + \nu_3 + \nu_4$ ó $2\nu_1 + 2\nu_4$. En términos del problema inverso, escribiendo $a = (2\nu_3)^0, b = (\nu_1 + \nu_3 + \nu_4)^0$ y $c = (2\nu_1 + 2\nu_4)^0$ necesitamos saber si $a > b$ o al contrario a efectos de asignar correctamente los elementos no diagonales de la matriz de perturbación: en este caso es $\langle a\mathbf{H}'b \rangle = \sqrt{2}\eta$ y $\langle b\mathbf{H}'c \rangle = 2\eta$. Dado el notable efecto isotópico de ν_1 , en el caso de $^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}_4$ no cabe duda de que $a > b > c$ pero, como hemos avanzado en la introducción, en el $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$, muy probablemente $b > a$. La posible duda se resuelve del mejor modo en dos o tres tanteos, examinando, sobre todo, el reparto de intensidades: si se admite que la intensidad total del espectro Raman isotrópico (de la triada principal) proviene esencialmente de $2\nu_3$, es necesario aceptar que en el $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$, $b > a$. Considerando que los momentos de transición $(2\nu_3, \nu_1 + \nu_3 + \nu_4, 2\nu_1 + 2\nu_4)^0 \leftarrow 0$ son invariantes isotópicos, se han hallado los valores relativos de estos momentos de transición (iguales para los tres isotopómeros) que, al ser mezclados por la resonancia de Fermi, se aproximan al reparto de intensidad que se observa en los espectros. Encontramos que $\alpha_{(2\nu_3)^0,0}$ es 12 veces mayor que $\alpha_{(\nu_1 + \nu_3 + \nu_4)^0,0}$, ambos del mismo signo, y $\alpha_{(2\nu_1 + 2\nu_4)^0,0}$ es prácticamente nulo. En la figura 8.4 se muestran los resultados. Aceptando así que $b > a$, el cálculo de las frecuencias A_1 de orden cero, a partir de las resonantes (observadas), conduce a los resultados dados a continuación, en la tabla 8.1 (todos en cm^{-1}). Se han incluido, con las frecuencias calculadas, los correspondientes desplazamientos isotópicos que, como se ve, concuerdan muy bien con los "teóricos" (discutidos previamente en las secciones 6.2.1 y 6.2.2), confirmando así las asignaciones hechas para ambos compuestos.

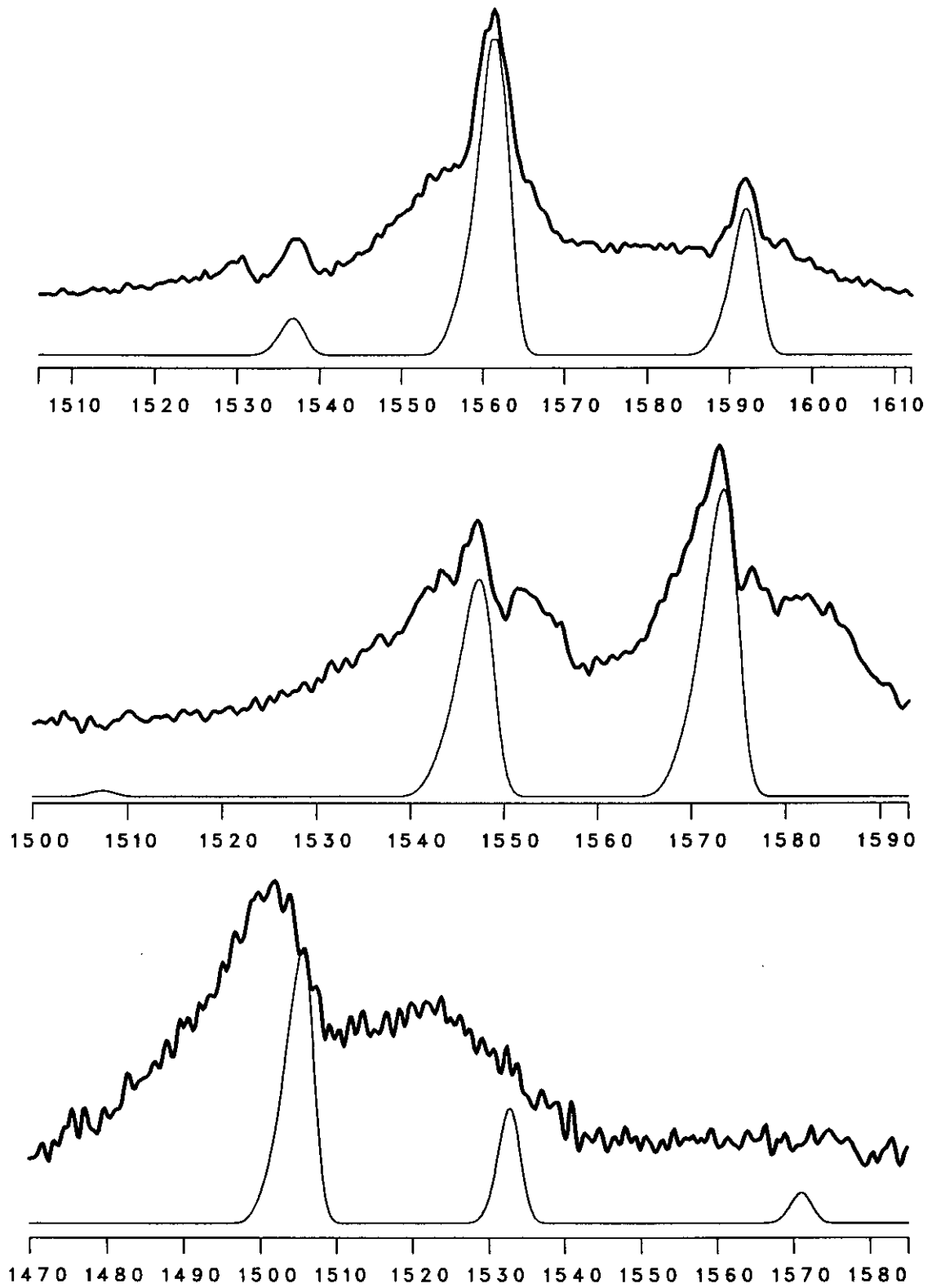


Figura 8.4: Espectros Raman, sin polarizador, a resolución 2 cm^{-1} de $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$, $^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}_4$ y $^{13}\text{CCl}_4$. Bajo cada espectro se presenta las ramas Q de las transiciones desde el estado fundamental calculadas con $\alpha_{(2\nu_3)^0,0} = 12 \cdot \alpha_{(\nu_1+\nu_3+\nu_4)^0,0}$ y $\alpha_{(2\nu_1+2\nu_4)^0,0} \simeq 0$.

Tabla 8.1:

A_1	$^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$	$^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}_4$	$^{37}\Delta$; (teórico)
$(2\nu_3)^0$	1565.91	1560.03	5.88 (5.82)
$(\nu_1 + \nu_3 + \nu_4)^0$	1573.86	1550.79	23.07 (23.47)
$(2\nu_1 + 2\nu_4)^0$	1551.04	1509.48	41.56 (41.4)

A partir de las frecuencias de orden cero del $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$ y los $^{13}\Delta$; se calcula para el $^{13}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$:

$$\begin{aligned}
 A_1 : \quad (2\nu_3)^0 &= 1565.91 - 53.14 = 1512.77 \\
 (\nu_1 + \nu_3 + \nu_4)^0 &= 1573.86 - 27.26 = 1546.60 \\
 (2\nu_1 + 2\nu_4)^0 &= 1551.04 - 1.30 = 1549.74
 \end{aligned}$$

que, resolviendo la correspondiente ecuación, conducen a las frecuencias resonantes: A_1 : 1506.00, 1532.63, y 1570.48 cm^{-1} , indicadas sobre el espectro Raman igual que en los casos anteriores.

Otras posibles transiciones A_1 observables en los espectros de $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$ y $^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}_4$ correspondientes probablemente a bandas de diferencia $[(2\nu_3 + \nu_4) - \nu_4, \text{etc}]$ serán consideradas más adelante. Por otra parte, la información adicional derivable de la parte anisotrópica de los espectros Raman es, en el caso presente, difícilmente utilizable si no es en relación con la que se puede deducir del estudio de otros espectros.

8.1.2 Espectro infrarrojo: transiciones F_2 desde el estado fundamental

Pasamos pues a considerar los espectros infrarrojos de la figura 8.5, recordando que en ellos sólo son activas transiciones de la especie de simetría F_2 ; nos interesan en primer lugar las correspondientes a la triada resonante $[2\nu_3, \nu_1 + \nu_3 + \nu_4, 2\nu_1 + 2\nu_4](F_2)$.

Los espectros de $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$ y $^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}_4$ presentan el aspecto global esperado para esa triada. A la vista de ellos resulta prácticamente inmediato proponer los centros de bandas atribuibles a las correspondientes transiciones desde el estado fundamental (especie de simetría F_2), en la manera siguiente: $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$: $\simeq 1596., 1571.04, 1538.33$; $^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}_4$: $1582.58, 1549.96, \simeq 1500?$ cm^{-1} . Como se ve, la banda central se sitúa en todos los casos muy próxima a la "línea de referencia" $\nu_3 + (\nu_1 + \nu_4)$.

El espectro de ambos compuestos en la zona en que se espera hallar la banda a más alta frecuencia $2\nu_3$ es bastante complejo. En la figura, para el $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$, parecen verse al menos ocho picos entre 1596 y 1589 cm^{-1} , de los cuales los dos "dobles" hacia 1596 y 1594 presentan una forma bastante inusual. En este caso disponemos además de un espectro registrado con mayor resolución (0.01 cm^{-1}) en el que se ve que la componente a más alta frecuencia de estos aparentes dobletes no es una banda simple, sino que tiene una marcada estructura, probablemente relacionada con la multiplicidad de bandas posibles para transiciones del tipo $(2\nu_3 + \nu_2) - \nu_2$ y términos superiores de secuencias en ν_2 . Es curioso, sin embargo, que esta estructura se sitúa sólo a frecuencias más altas que las respectivas ramas Q, medidas en el espectro a mayor resolución una a 1595.33 y la otra un doblete real a 1593.93 y 1593.84 cm^{-1} .

Resulta de todo ello que la banda elegible como $2\nu_3(F_2)$ del $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$ es la que presenta una rama Q bien definida (con una anchura media inferior a 0.1 cm^{-1} a la temperatura ambiente) y con máximo a 1595.33 cm^{-1} . Si se ajusta la más baja de las frecuencias de la triada del $^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}_4$ para tener un desplazamiento isotópico global $\Delta = 3 \times 23.47 = 70.41 \text{ cm}^{-1}$, se obtiene para ella el valor 1501.75 cm^{-1} .

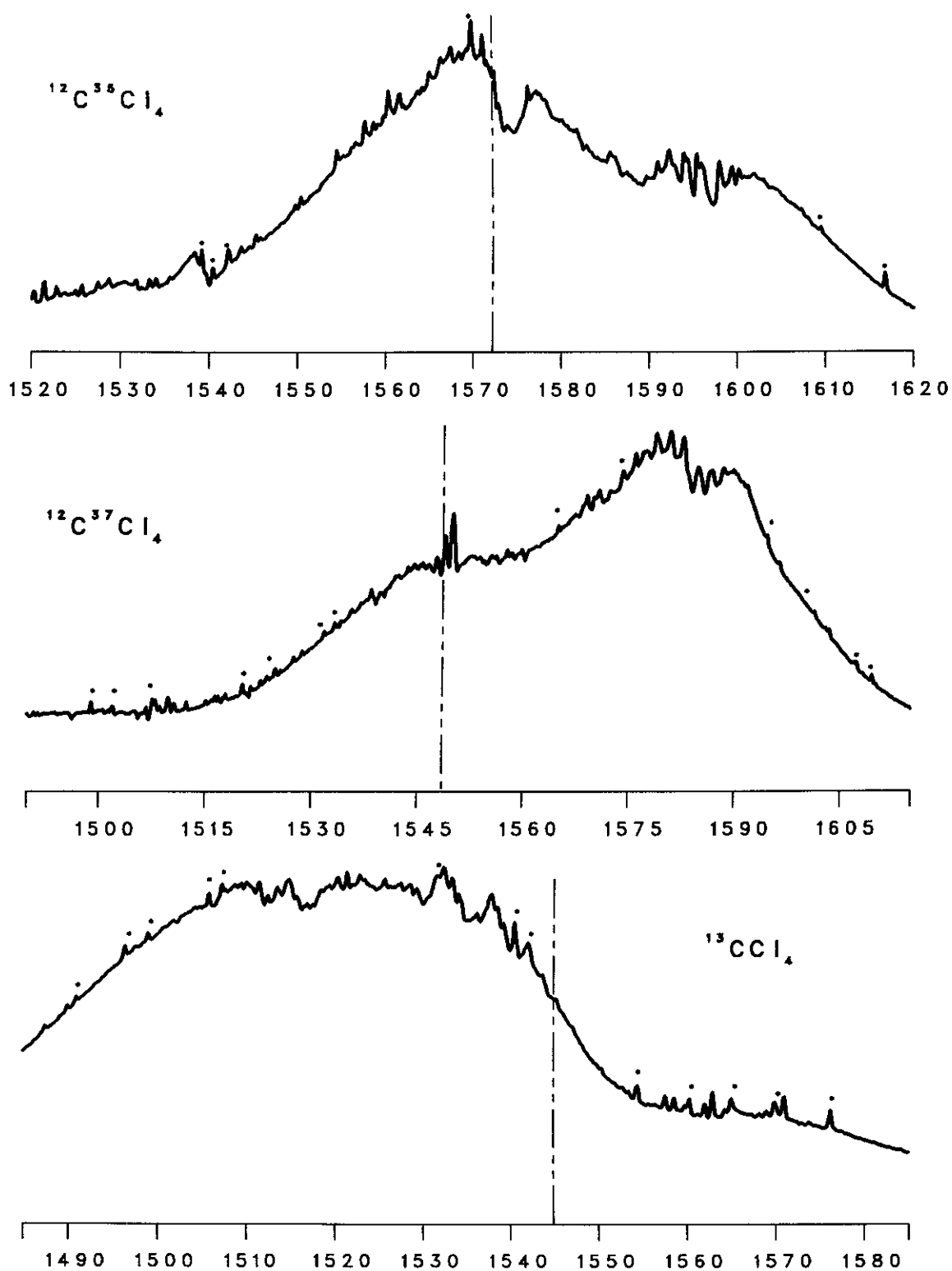


Figura 8.5: Espectros infrarrojos de la región $2\nu_3$ de $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$, $^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}_4$ y $^{13}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$. Resolución 0.24 cm^{-1} y paso óptico 1.27 m. Las líneas de puntos son las "líneas de referencia", $\nu_3 + (\nu_1 + \nu_4)$, a 1572.13 , 1548.66 y 1544.87 cm^{-1} , respectivamente.

Y procediendo de la misma manera que para la triada de la especie A_1 , con $4\eta^2 = 420 \text{ cm}^{-2}$, se obtienen los valores de la siguiente tabla para las frecuencias F_2 observadas y de orden cero, en cm^{-1} .

Tabla 8.2: F_2 obs.: $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$: 1595.33, 1571.04, 1538.33; $^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}_4$: 1582.58, 1549.96, 1501.75

F_2	$^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$	$^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}_4$	Δ_j	(teórico)
$(2\nu_3)^0$	1579.70	1575.04	4.66	(5.80)
$(\nu_1 + \nu_3 + \nu_4)^0$	1571.97	1547.96	24.01	(23.47)
$(2\nu_1 + 2\nu_4)$	1553.03	1511.29	41.74	(41.14)

Los desplazamientos isotópicos resultantes de estos valores son también bastante próximos a los teóricos, lo que confirma la corrección de la asignación propuesta.

A partir de esas frecuencias de orden cero pueden también calcularse las del $^{13}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$, utilizando los mismos $^{13}\Delta_j$ que anteriormente para A_1 . Se obtiene: F_2 : $(2\nu_3)^0 = 1526.56$, $(\nu_1 + \nu_3 + \nu_4)^0 = 1544.71$, $(2\nu_1 + 2\nu_4)^0 = 1551.73$ y, de nuevo con $4\eta^2 = 420 \text{ cm}^{-2}$, las frecuencias resonantes: 1515.04, 1536.86 y 1571.10 cm^{-1} . En este caso, a diferencia del espectro Raman, es posible la comparación precisa de las frecuencias calculadas y las experimentales; se asignan como tales las observadas, centradas a: 1570.98 ($2\nu_1 + \nu_4$); 1537.73 ($\nu_1 + \nu_3 + \nu_4$) y 1514.65 ($2\nu_3$) cm^{-1} . Todas ellas, como se ve, muy próximas a las calculadas. Si se procede a la inversa, calculando las frecuencias de orden cero a partir de las resonantes observadas, se obtienen los valores resumidos en la tabla 8.3.

Es posible aun mejorar algo más el ajuste "afinando" el valor del parámetro de referencia; con $4\eta^2 = 422$ los Δ_j resultantes son: 52.88, 27.48 y 1.34 cm^{-1} . La figura 8.6 presenta gráficamente las correlaciones entre las frecuencias observadas y calculadas, de los tres compuestos, para transiciones A_1 y F_2 desde el estado fundamental.

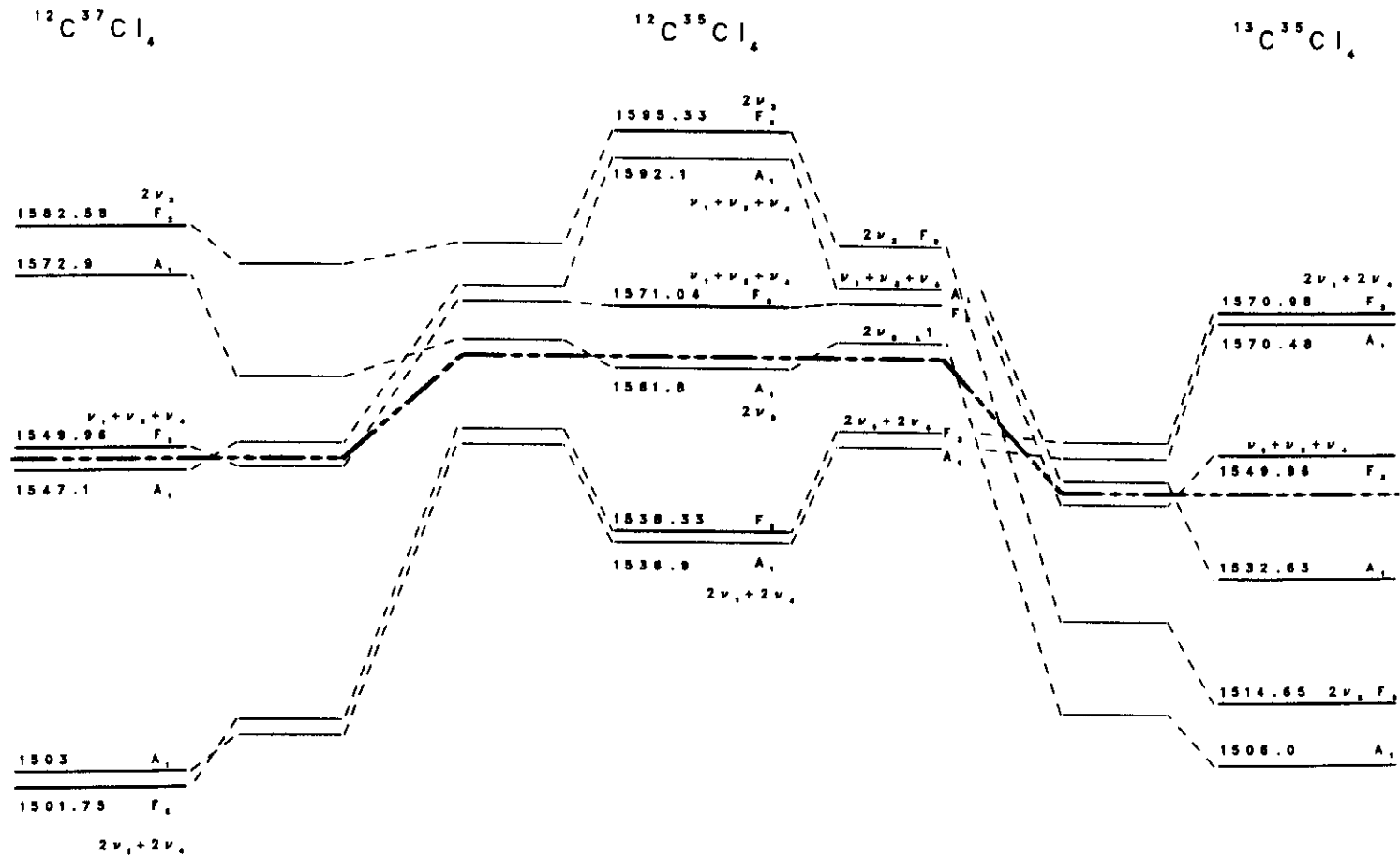


Figura 8.6: Diagrama de los niveles en resonancia de Fermi: $2\nu_3$, $\nu_1 + \nu_3 + \nu_4$, $2\nu_1 + 2\nu_4$, componentes A_1 y E , de $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$, $^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}_4$ y $^{13}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$ de acuerdo con la asignación establecida. La línea de trazo grueso es el "nivel de referencia", $\nu_3 + (\nu_1 + \nu_4)$: 1572.13, 1548.66 y 1544.87 cm^{-1} , respectivamente.

Tabla 8.3: F_2 obs.: $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$: 1595.33, 1571.04, 1538.33; $^{13}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$: 1570.98, 1537.73, 1514.65

F_2	$^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$	$^{13}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$	Δ_j	(teórico)
$(2\nu_3)^0$	1579.70	1526.67	53.03	(53.14)
$(\nu_1 + \nu_3 + \nu_4)^0$	1571.97	1544.36	27.61	(27.26)
$(2\nu_1 + 2\nu_4)$	1553.03	1551.97	1.06	(1.30)

8.2 Transiciones de diferencia, del tipo $2\nu_3 - \nu_4$, etc. detectables junto a $(\nu_1 + \nu_3, 2\nu_1 + \nu_4)$

Los niveles recién considerados son activos también en transiciones de absorción desde el estado excitado ν_4 ; Las correspondientes "bandas calientes" son observables junto a las debidas a transiciones desde el estado fundamental a la diada $(\nu_1 + \nu_3, 2\nu_1 + \nu_4)$. La figura 8.7 reproduce los espectros infrarrojos de $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$, $^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}_4$ y $^{13}\text{CCl}_4$ en la región correspondiente a estas transiciones, entre 1180 y algo más de 1300 cm^{-1} ; Sobre estos espectros hemos señalado, además de las posiciones de $(\nu_1 + \nu_3)$ y $(2\nu_1 + \nu_4)$, aludidas ya previamente en el Capítulo 6, las bandas calientes del tipo $[2\nu_3, \nu_1 + \nu_3 + \nu_4, 2\nu_1 + 2\nu_4] - \nu_4$, cuando los niveles superiores son los de las especies de simetría A_1 y F_2 , ya discutidas, así como una posible localización de bandas de diferencia para las que la triada superior es la de la especie de simetría E , que será discutida en la presente sección.

La identificación de la triada $[2\nu_3, \nu_1 + \nu_3 + \nu_4, 2\nu_1 + 2\nu_4]_E$ y del nivel $(\nu_1 + \nu_3 + \nu_4)_{F_1}$, conjuntamente con las ya conocidas de las especies A_1 y F_2 , permite calcular los parámetros anarmónicos asociados con todos los sobretonos y combinaciones posibles de ν_1 , ν_3 y ν_4 , implicados además todos ellos en resonancias de Fermi. Probablemente a la altura del sobretono $2\nu_3$ se está en el punto idóneo para plantear ese cálculo: el grado de complicación es justo el suficiente para que intervengan, a la vez, todos los parámetros, sin que la multiplicidad de niveles y la inactividad espectral de muchos de ellos haga prácticamente imposible algo más que una verificación parcial

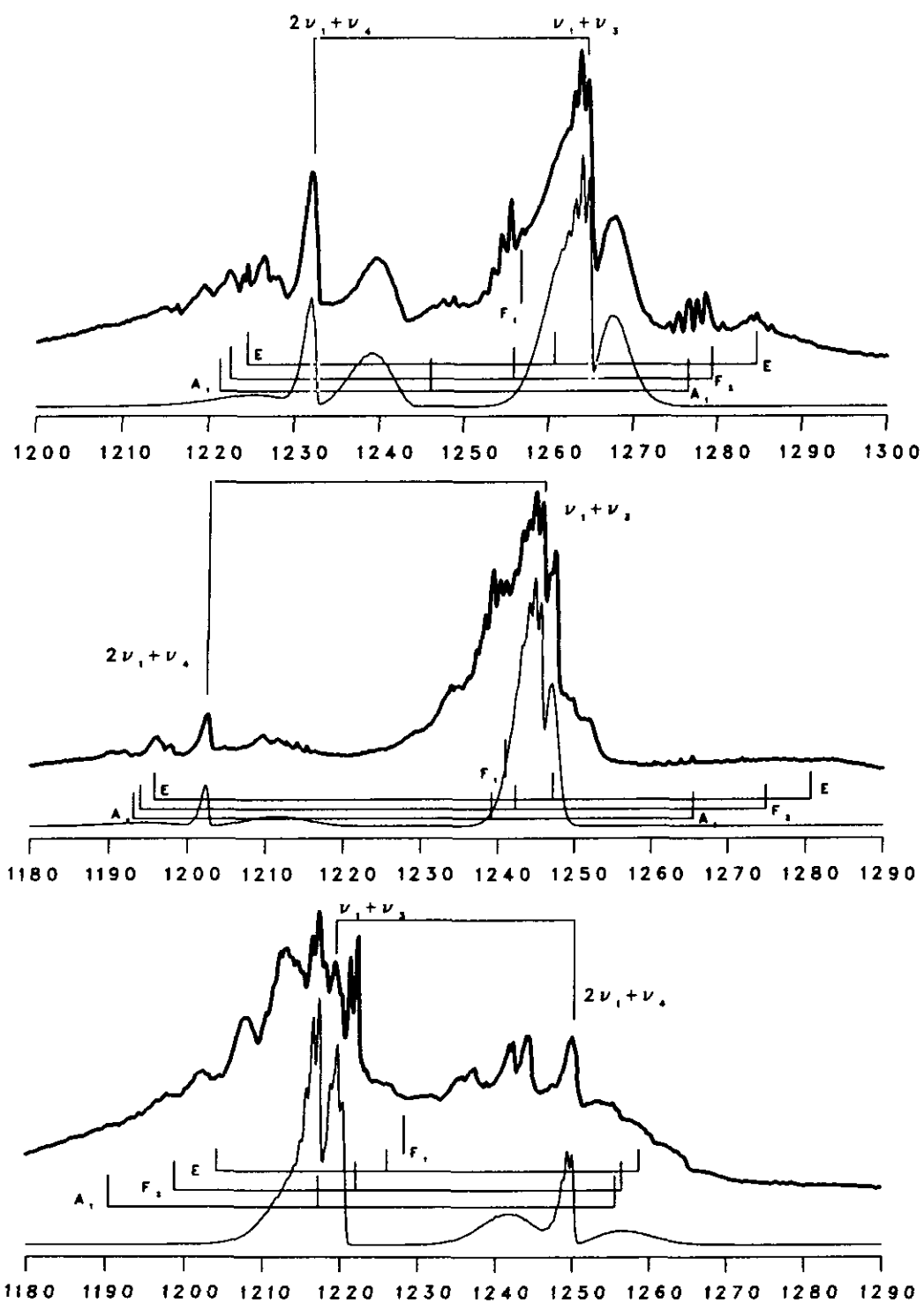


Figura 8.7: Espectros infrarrojos a 0.24 cm^{-1} de resolución de la región $\nu_1 + \nu_3$. Especies isotópicas $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$, $^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}_4$ y $^{13}\text{CCl}_4$.

a través de una combinación particular de parámetros. Es pues importante tratar de detectar esos niveles. Aparte de las relaciones isotópicas, que han sido la clave de todas las asignaciones realizadas previamente, trataremos de hallar confirmaciones adicionales suficientes a través de un método de prueba y error: una propuesta $A_1 + E + F_2$ razonable conduce, a través del cálculo de los parámetros anarmónicos, a predicciones sobre nuevos niveles. Estas predicciones se pueden verificar, aunque sea sólo parcialmente, comparando los espectros calculado y observado en distintas regiones espectrales. Así, transiciones F_2 desde el estado fundamental tienen actividad infrarroja y deben ser visibles en $2\nu_3 + \nu_1$, $2\nu_3 + \nu_4$ y $3\nu_3$ y bandas asociadas, de los que se poseen espectros infrarrojos para $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$ y $^{12}\text{CCl}_4$ natural (aunque con relación señal/ruido muy pobre). Otras transiciones, desde ν_4 , $2\nu_4$, ... son visibles como bandas de diferencia $(2\nu_3 + \nu_4) - \nu_4$, etc. sobre los espectros de $2\nu_3$ y de $\nu_1 + \nu_3$.

Si las hipótesis sobre la anarmonicidad de $2\nu_3$ en las que se basa la figura 8.2 son aproximadamente correctas, cabría esperar que $(2\nu_3)_E^0$ estuviese a una energía superior a $(2\nu_3)_{F_2}^0$, en una cuantía equivalente, al menos, a unos 15 cm^{-1} . Supongamos $(2\nu_3)_E^0 \simeq 1580 + 15 = 1595 \text{ cm}^{-1}$. Dado que la escisión de $\nu_3 + \nu_4$ en componentes de diferentes especies de simetría ha quedado relativamente ambigua, dejamos de momento $(\nu_1 + \nu_3 + \nu_4)_E^0 \simeq (\nu_1 + \nu_3 + \nu_4)_{F_2}^0$, y respecto a $(2\nu_1 + 2\nu_4)^0$ recordemos que una interpretación posible de $2\nu_4$ nos conducía a suponer $(2\nu_4)_{F_2} - (2\nu_4)_E \simeq 1.24 \text{ cm}^{-1}$, lo que debe valer también para la combinación con $2\nu_1$. En resumen, planteamos como hipótesis de partida $(2\nu_3)_E^0 = 1595$, $(\nu_1 + \nu_3 + \nu_4)_E^0 = 1571.97$ y $(2\nu_1 + \nu_4)_E^0 = 1554.27 \text{ cm}^{-1}$.

Introduciendo estos valores en la ecuación secular se calculan los "niveles resonantes" que, tras restar ν_4 , deben dar valores comparables con los observables junto al espectro de $\nu_1 + \nu_3$ en el $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$. Picos observados, razonablemente próximos a los estimados de ese modo, están situados a 1288.79 , 1262.18 y 1224.44 cm^{-1} . Este último, que corresponde a la única rama Q realmente visible entre 1220 y 1230 cm^{-1} , es el único asignable con cierta seguridad como perteneciente a la especie de simetría E . Las otras dos asignaciones son sólo "tentativas". Los niveles

de orden cero resultantes de esta asignación, para $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$, son: $(2\nu_3)_E^0 = 1595.8$, $(\nu_1 + \nu_3 + \nu_4)_E^0 = 1570.8$ y $(2\nu_1 + \nu_4)_E^0 = 1555.6$. A partir de ellos, introduciendo para los desplazamientos isotópicos los mismos valores que usamos antes para las especies A_1 y F_2 , podemos estimar los correspondientes niveles para los isotopómeros $^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}_4$ y $^{13}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$; listados en el mismo orden que los anteriores: para $^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}_4$: 1590.0, 1547.3 y 1513.8 cm^{-1} y para $^{13}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$: 1542.6, 1543.5 y 1554.3 cm^{-1} . Los niveles resonantes que resultan de estas estimaciones, para los tres compuestos, se compendian en la tabla siguiente, junto con los valores calculados para transiciones de diferencia desde el nivel ν_4 y las frecuencias de algunos picos observados que podrían corresponder a esas transiciones:

E(I)	$^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$			$^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}_4$			$^{13}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$		
	calc.	calc.- ν_4	obsv.	calc.	calc.- ν_4	obsv.	calc.	calc.- ν_4	obsv.
$2\nu_3$	1604.2	1288.6	1288.79	1594.9	1287.5	1283.9?	1521.2	1206.2	1204.46
$\nu_1 + \nu_3 + \nu_4$	1577.9	1262.3	1262.18?	1552.5	1245.1	1247.29	1546.4	1231.4	1226.6?
$2\nu_1 + 2\nu_4$	1540.0	1224.44	1224.44	1503.6	1196.2	1195.94	1573.0	1258.0	1264.5?

Los signos "?" junto a algunos valores observados señalan desviaciones excesivas entre observados y calculados o picos dudosos.

Alternativamente, se puede hacer una conjetura un poco diferente suponiendo que la diferencia entre los niveles de especies E y F_2 de $(2\nu_3)_E^0$ es menor de la antes supuesta. Una terna resonante posible para el $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$ que, prácticamente, se diferencia de la previa sólo en la asignación de $2\nu_3 - \nu_4$, es: 1284.56, 1260.55, 1224.44. Con el mismo parámetro de resonancia ($4\eta^2 = 420 \text{ cm}^{-2}$) y desplazamientos isotópicos que en el párrafo anterior, se obtiene para los parámetros de orden cero:

E(II)	$(2\nu_3)_E^0$	$(\nu_1 + \nu_3 + \nu_4)_E^0$	$(2\nu_1 + 2\nu_4)_E^0$
$^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$	1587.87	1574.11	1554.25
$^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}_4$	1582.07	1550.64	1512.51
$^{13}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$	1534.76	1546.88	1552.98

y, para todo el conjunto de frecuencias resonantes, el cálculo y asignación siguientes:

E(II)	$^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$			$^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}_4$			$^{13}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$		
	calc.	calc.- ν_4	obsv.	calc.	calc.- ν_4	obsv.	calc.	calc.- ν_4	obsv.
$2\nu_3$	1600.23	1284.67	1284.56	1588.55	1281.16	-	1519.97	1205.00	1204.46
$\nu_1 + \nu_3 + \nu_4$	1575.92	1260.36	1260.55?	1553.52	1246.13	1247.29	1541.49	1226.52	1226.63
$2\nu_1 + 2\nu_4$	1540.08	1224.52	1224.44	1503.14	1195.75	1195.94?	1573.16	1258.19	1256.75

Es claro que, por ahora, no damos a estas asignaciones más valor que el de conjeturas provisionales que deben ser justificadas (o modificadas) en función de datos adicionales. A ellas se debe aún añadir la asignación del nivel de especie F_1 de $(\nu_1 + \nu_3 + \nu_4)$, no implicado, en principio, en la resonancia de Fermi; análogamente a los de la especie de simetría E , cabe esperar que sea visible como banda de diferencia, $(\nu_1 + \nu_3 + \nu_4) - \nu_4$, sobre el espectro infrarrojo de $\nu_1 + \nu_3$. Si este nivel se comporta de modo análogo al observado en el caso de la diada $(\nu_3 + \nu_4, \nu_1 + 2\nu_4)$ se debería hallar próximo a la "línea de referencia" $\nu_1 + \nu_3 + \nu_4$, desviado ligeramente de ella en la misma dirección que los niveles resonantes. A falta de información más precisa, suponemos provisionalmente, que coincide con la línea de referencia citada.

Tras completar la asignación para las varias especies de simetría comprendidas en las triadas asociadas a $2\nu_3$ se tienen, justo, los datos necesarios para estimar todos los parámetros anarmónicos que afectan a ν_3 y a ν_4 y a sus sobretonos y combinaciones (incluyendo a ν_1), de acuerdo con las expresiones tabuladas por Hecht (Tabla 1.2). Se dan a continuación los resultados obtenidos partiendo de las asignaciones previamente propuestas en este capítulo, incluyendo las dos propuestas para la especie de simetría E distinguidos como E(I) y E(II); se dan también, a efectos comparativos, los valores calculados a partir de la función potencial de Yamamoto et al. [45], prescindiendo en su caso de los términos resonantes (con denominadores $\nu_3 - (\nu_1 + \nu_4)$).

Tabla 8.4: Parámetros anarmónicos estimados para la triada de niveles asociados con $2\nu_3$.

	Conjunto(I)	Conjunto(II)	Potenc. cúbico
G_{33}	3.37	2.84	4.34
T_{33}	0.805	0.41	1.10
G_{34}^*	-0.57	0.00	-0.14
S_{34}^*	0.116	0.17	-0.32
T_{34}^*	-0.13	0.21	-0.25
G_{44}	0.50	0.41	0.042
T_{44}	0.13	0.06	-0.004

8.3 Estimación de las energías y espectros infrarrojos de los niveles de combinación $2\nu_3 + \nu_4$ y asociados, y de $3\nu_3$ y asociados, en resonancia de Fermi

Como se ha indicado esquemáticamente en la figura 8.1, en la triada ($2\nu_3 + \nu_4$), ($\nu_1 + \nu_3 + 2\nu_4$), ($2\nu_1 + 3\nu_4$) los tres grupos de niveles comparten las especies de simetría A_1 , F_1 (con $l = 3$) y $2F_2$ (con $l = 3, 1$), en tanto que los dos primeros grupos comparten además E , F_1 ($l = 1$) y F_2 ($l = 1$), es decir, se tienen realmente cuatro triadas y dos diadas. En el espectro infrarrojo, considerando sólo transiciones desde el estado fundamental, esperamos encontrar dos triadas y una diada, todas ellas F_2 . Hay que notar aquí que las interacciones tetraédricas que hacen intervenir a las constantes G , S y T en las energías de los niveles, pueden dar lugar a que el número cuántico L (suma de l_3 y l_4) deje de estar bien definido. Las correcciones tetraédricas a $(2\nu_3 + \nu_4)^0$ se deben calcular ahora como los valores propios de la matriz:

$2\nu_3 + \nu_4$	$\begin{pmatrix} 3F_2 \\ l_3 = 2 \\ l = 3 \end{pmatrix}$	$2G_{44} + 6G_{33} + 2G_{34} + 4T_{33} + \frac{4}{3}S_{34} + 4T_{34}$	$-4\sqrt{6} [T_{33} + \frac{1}{6}T_{34}]$	$\frac{4\sqrt{10}}{\sqrt{3}} T_{34}$
$l_4 = 1$	$\begin{pmatrix} l_3 = 2 \\ l = 1 \end{pmatrix}$	$-4\sqrt{6} [T_{33} + \frac{1}{6}T_{34}]$	$2G_{44} + 6G_{33} - 3G_{34} + \frac{14}{3}S_{34}$	$-\frac{8}{3}\sqrt{5} S_{34}$
	$\begin{pmatrix} l_3 = 0 \\ l = 1 \end{pmatrix}$	$\frac{4\sqrt{10}}{\sqrt{3}} T_{34}$	$-\frac{8}{3}\sqrt{5}S_{34}$	$2G_{44}$

Para los subniveles de $(\nu_3 + 2\nu_4)$ se tienen fórmulas análogas, resultantes de in-

tercambiar los subíndices 3 y 4. En principio, debería plantearse ahora la resonancia de Fermi al mismo tiempo que las demás interacciones anarmónicas, conjuntamente, para los ocho subniveles de especie F_2 (de $(2\nu_3 + \nu_4)$, $(\nu_1 + \nu_3 + 2\nu_4)$, $(2\nu_1 + 3\nu_4)$). Así lo hemos hecho, comprobando que realmente no hay gran diferencia entre este modo de resolver el problema y el de plantearlo separadamente, tomando sólo los elementos diagonales para las energías de orden cero junto con los elementos de matriz de resonancia de Fermi: $\langle (2\nu_3 + \nu_4) | \mathbf{H}' | (\nu_1 + \nu_3 + 2\nu_4) \rangle = 2\eta$ (si $p = 0$), η (si $p = 1$), y $\langle (\nu_1 + \nu_3 + 2\nu_4) | \mathbf{H}' | (2\nu_1 + 3\nu_4) \rangle = \sqrt{6}\eta$ ($p = 0$).

Para todas las especies de simetría, se puede estimar la posición de los niveles de orden cero a partir de los previamente calculados para el grupo de $2\nu_3$, mediante las fórmulas: en donde las $g(\Gamma)$ representan la combinación de correcciones anarmónicas

$$\begin{aligned} (2\nu_3 + \nu_4)_{\Gamma}^0 &= (2\nu_3)_{A_1}^0 + \nu_4 + 2x_{34}^* + g_1(\Gamma) - 2G_{44} \\ (\nu_1 + \nu_3 + 2\nu_4)_{\Gamma}^0 &= (\nu_1 + \nu_3 + \nu_4)_{A_1}^0 + \nu_4 + (x_{14}^* + x_{34}^* + x_{44}) + g_2(\Gamma) - g'(A_1) - 2G_{44} \\ (2\nu_1 + 3\nu_4)_{\Gamma}^0 &= (\nu_1 + 2\nu_4)_{A_1}^0 + \nu_4 + (x_{14}^* + 2x_{44}) + g_3(\Gamma) - 2G_{44} \end{aligned}$$

para cada especie de simetría (Γ), según la tabla de Hecht.

Despreciando, como aproximación inicial, los valores de las constantes x_{44} y x_{ij}^* que son probablemente bastante menores que las incertidumbres introducidas con las constantes S, G, T , se obtienen los resultados que se dan en la tabla 8.5.

Se pueden ahora comparar las frecuencias calculadas para la especie F_2 con las observadas. En la figura 8.8 se muestran dos espectros en esta zona para la especie molecular $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$; se trata de transiciones muy débiles, interferidas además por bandas atmosféricas de vapor de agua. Para facilitar la búsqueda se ha incluido el espectro del CCl_4 , con composición isotópica natural, en la misma zona. En la Tabla 8.6 se dan las frecuencias medidas en estos espectros (que más bien podríamos calificar como estimadas), así como las de las bandas de diferencia $(2\nu_3 + \nu_4) - \nu_4$, ..., que pueden aparecer como transiciones A_1 , polarizadas, sobre el espectro Raman de $2\nu_3, \dots$ y como transiciones F_2 sobre el correspondiente espectro infrarrojo.

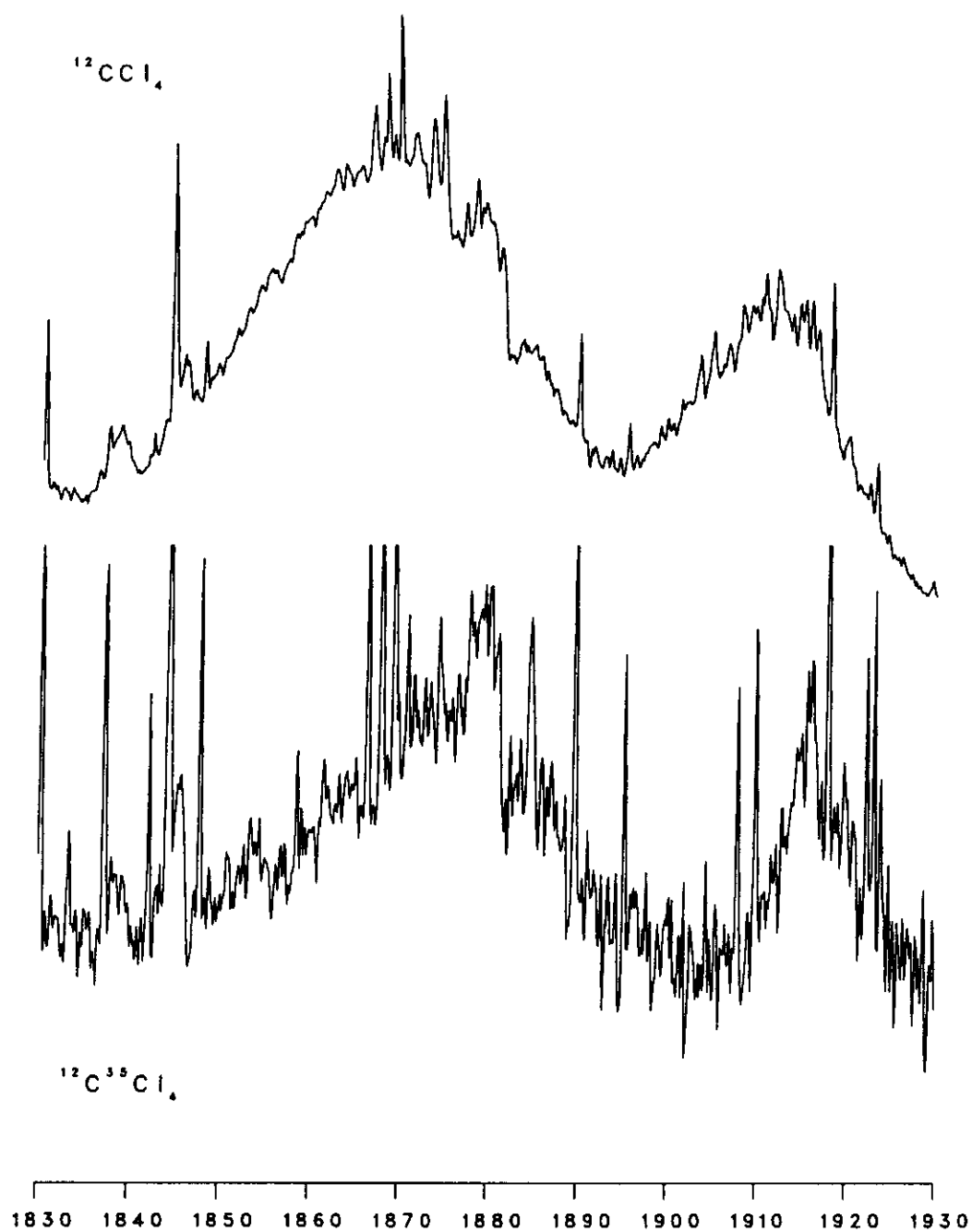


Figura 8.8: Espectros infrarrojos de $^{12}\text{CCl}_4$ y $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$ en la región $2\nu_3 + \nu_4$, a resolución 0.24 cm^{-1} y longitud de paso 1.27 m .

Tabla 8.5: Frecuencias calculadas para el grupo de niveles asociados a $(2\nu_3 + \nu_4)$ usando los parámetros de los conjuntos (I) y (II).

Simetría $\Gamma(L)$	Frecuencias de orden cero			Frecuencias resonantes calculadas		
	$(2\nu_3 + \nu_4)^0$	$(\nu_1 + \nu_3 + 2\nu_4)^0$	$(2\nu_1 + 3\nu_4)^0$	$(2\nu_3 + \nu_4)$	$(\nu_1 + \nu_3 + 2\nu_4)$	$(2\nu_1 + 3\nu_4)$
Conjunto (I)						
$F_2(3)$	1903.0	1887.5	1874.0	1922.3	1890.8	1851.4
$F_2(1)$	1904.0	1890.9	1865.7	1923.4	1889.2	1847.9
$F_2(1)$	1881.5	1885.4		1873.0	1894.0	
$A_1(3)$	1895.3	1887.5	1868.5	1918.3	1845.0	1848.0
$F_1(3)$	1911.6	1890.3	1871.1	1927.6	1894.0	1851.4
$F_1(2)$	1894.1	1886.3		1897.4	1862.9	
$E(2)$	1895.5	1886.6		1902.0	1880.0	
Conjunto (II)						
$F_2(3)$	1898.5	1888.0	1870.5	1920.8	1888.1	1849.5
$F_2(1)$	1881.4	1883.9	1867.2	1911.5	1875.6	1844.4
$F_2(1)$	1881.1	1884.6		1872.3	1893.1	
$A_1(3)$	1896.7	1885.0	1869.1	1917.8	1885.6	1847.4
$F_1(3)$	1917.6	1886.8	1870.3	1930.3	1894.6	1849.8
$F_1(2)$	1889.3	1886.7		1898.3	1877.6	
$E(2)$	1897.0	1885.2		1902.9	1879.3	

Cualesquiera combinaciones del tipo $(2\nu_3 + \nu_4)(\Gamma) - \nu_4(F_2)$ son activas sobre el espectro infrarrojo de $2\nu_3$, y también en el Raman, pero en este último son polarizadas sólo las del tipo $(2\nu_3 + \nu_4)(F_2) - \nu_4(F_2)$. Por ello, la presencia de bandas de diferencia polarizadas es uno de los criterios de mayor peso de que se dispone para realizar las atribuciones señaladas en la última columna de la tabla 8.6. En este sentido, es interesante notar la secuencia de bandas polarizadas (desgraciadamente no resueltas en nuestros espectros) entre 1560 y 1540 cm^{-1} para $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$ que, extrapolando estos resultados, son asignables como $(2\nu_3 + n\nu_4) - n\nu_4$. Como se ve, estas atribuciones difieren apreciablemente de las predichas por los conjuntos I y II (aunque, sin duda, están guiadas por ellas), estando en todo caso más próximas al conjunto II. Partiendo de ellas, y considerándolas como dos triadas y una diada independientes, se pueden estimar las correspondientes frecuencias de orden cero. Con $4\eta^2 = 420 \text{ cm}^{-2}$, se obtiene:

Tabla 8.6: Atribución tentativa de bandas F_2 en el espectro infrarrojo de $(2\nu_3 + \nu_4)$ y combinaciones asociadas.

$(2\nu_3 + \nu_4), \dots$ ν obs.	$-\nu_4$	Bandas de diferencia sobre $2\nu_3, \dots$		Atribuciones en $(2\nu_3 + \nu_4), \dots$	
		Raman (A_1)	IR (F_2)		
$\simeq 1930$	1614				
$\simeq 1923(*)?$	1607	1607 ?			
1919.9	1604.3	1602.3	1604.23	$F_2(3)$	$(2\nu_3 + \nu_4)$
$\simeq 1916$	1600	1599.6	1599.50	$F_2(1)$	$(2\nu_3 + \nu_4)$
		1596.5	1596.0		
		?	1578.2?	$F_2(1)'$	$(\nu_1 + \nu_3 + 2\nu_4)$
1884.6(*)	1569.0		1569.8	$F_2(3)$	$(\nu_1 + \nu_3 + 2\nu_4)$
1880.8	1565.2	1565.7	1565.0	$F_2(1)$	$(\nu_1 + \nu_3 + 2\nu_4)$
1874.3(*)	1558.7	1560 ?			
			1556.6		
1871.0	1555.4	1553.3		$F_2(1)'$	$(2\nu_1 + 3\nu_4)$
1845.6	1530.0	1530	1530.26	$F_2(3)$	$(2\nu_1 + 3\nu_4)$
1838.4	1522.8		1523.65	$F_2(1)$	$(2\nu_1 + 3\nu_4)$

(*) Bandas solapadas por "líneas" de vapor de agua.

F_2	$(2\nu_3 + \nu_4)^0$	$(\nu_1 + \nu_3 + 2\nu_4)^0$	$(2\nu_1 + 3\nu_4)^0$
$L = 3$	1897.5	1890.1	1862.9
$L = 1$	1897.2	1880.7	1856.3
$L = 1$	1881.2	1883.6	

Si se tiene en cuenta la complejidad de las correcciones anarmónicas para los dos niveles más altos, así como las aproximaciones introducidas en el cálculo, estos resultados son de poca utilidad para la determinación precisa de las constantes anarmónicas. Son, sin embargo, de interés en otro sentido: para la predicción del espectro de los niveles F_2 de $3\nu_3$ y niveles asociados, y su comparación con el espectro infrarrojo. Las frecuencias de orden cero de estos niveles asociados son, muy aproximadamente, el resultado de sumar ν_1 a $(2\nu_3 + \nu_4)_{F_2}^0$, $(\nu_1 + \nu_3 + 2\nu_4)_{F_2}^0$ y $(2\nu_1 + 3\nu_4)_{F_2}^0$. En cuanto a $(3\nu_3)_{F_2}^0$, tenemos también aquí dos subniveles correspondientes a $L = 3$ y $L = 1$, representados, con los de otras simetrías, en la figura 8.2 en la introducción al presente capítulo. Su valor se puede estimar escribiendo:

$$(3\nu_3)_{F_2}^0 = 3 \cdot (\nu_3)^0 + 6x_{33} + g(F_2) - 6G_{33}$$

en donde $g(F_2)$ representa el correspondiente término W de Hecht (Tabla 1.2) para $L = 3, 1$. Numéricamente, tomando $\nu_3^0 = 793.22 \text{ cm}^{-1}$ y los correspondientes valores de la Tabla 8.4 se tiene:

$(3\nu_3)_{F_2}^0$	Conjunto I	Conjunto II
$L = 3$	2393.6	2375.9
$L = 1$	2339.9	2349.0

Calculadas las correspondientes frecuencias resonantes, se comprueba una mejor concordancia con las experimentales para el conjunto (I). En la Tabla 8.7 se presentan los valores calculados y los que se asignan del espectro observado para $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$. Desgraciadamente, el espectro de que disponemos, reproducido en la figura 8.9, es de poca calidad y está fuertemente interferido por las líneas rovibracionales del CO_2 atmosférico. Por ello, también aquí, presentamos junto con él un espectro del mismo grupo de bandas en el $^{12}\text{CCl}_4$ de composición isotópica natural, para facilitar la localización de las bandas del isotopómero con ^{35}Cl , aunque con ambigüedades. En cualquier caso es de notar que nunca hasta ahora se habían mostrado estos espectros, ni siquiera para el CCl_4 natural, en fase gaseosa, con resolución 0.24 cm^{-1} .

Tabla 8.7: Comparación de frecuencias calculadas y observadas para $2\nu_3$ y bandas asociadas del $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$ en fase gaseosa.

F_2	Calculados (I)			Observados		
	$L = 3$	$L = 1$	$L = 1$	$L = 3$	$L = 1$	$L = 1$
$3\nu_3$	2394.4	2387.2		2396.8	2388.5	
$\nu_1 + 2\nu_3 + \nu_4$	2371.0	2348.3	2332.4	?	2352.0	2326.9
$2\nu_1 + \nu_3 + 2\nu_4$	2327.4	2320.8	2361.4	2330.6	2322.7	2335.9
$3\nu_1 + 3\nu_4$	2327.1	2320.4		2328.8	2321.2	

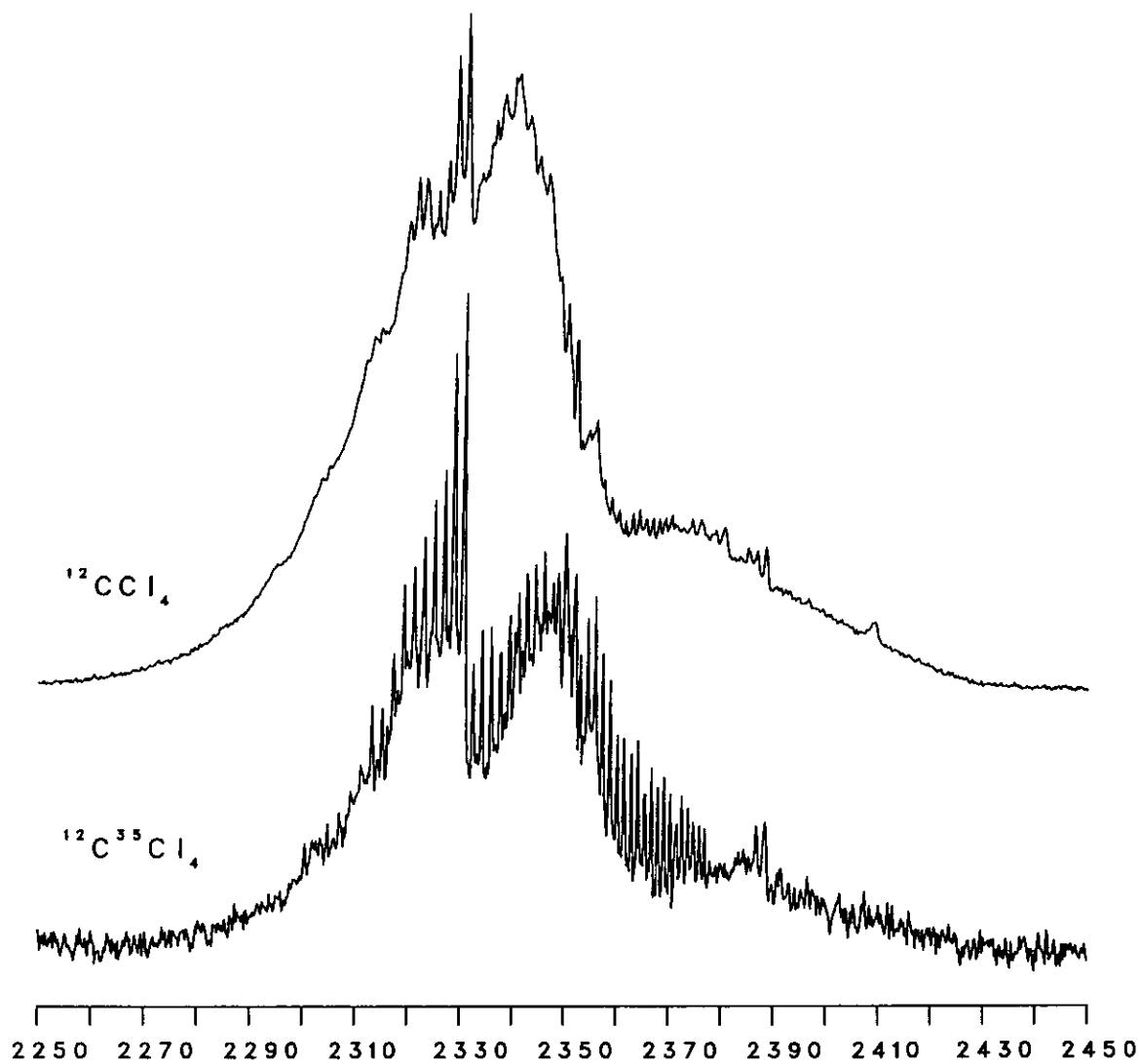


Figura 8.9: Espectros infrarrojos de $^{12}\text{CCl}_4$ y $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$ en la región $3\nu_3$, a resolución 0.24 cm^{-1} y longitud de paso 1.27 m. El espectro presenta interferencia de CO_2 .

8.4 Estimación del espectro infrarrojo de $\nu_1 + 2\nu_3$ y asociadas

En transiciones desde el estado fundamental sólo son activas en este espectro las que van a los niveles de simetría F_2 de $(\nu_1 + 2\nu_3)$, $(2\nu_1 + \nu_3 + \nu_4)$ y $(3\nu_1 + 2\nu_4)$, cuya disposición general debe ser muy análoga a la que se observa en el espectro de $2\nu_3$, pero con separaciones mayores, puesto que los dos elementos de la matriz de perturbación son ahora 2η y $\sqrt{6}\eta$, en lugar de los $\sqrt{2}\eta$ y 2η que eran en la triada encabezada por $2\nu_3$.

Una aproximación razonable a las energías de orden cero se puede obtener partiendo de $(2\nu_3)^0$, y niveles asociados, y sumando ν_1 (ignorando inicialmente efectos de anarmonicidad ligados con x_{13}^* y x_{14}^* fundamentalmente). La Tabla 8.8 presenta esos valores en su primera columna y, en la segunda, los niveles resonantes calculados a partir de ellos.

En la figura 8.10 se reproduce un espectro infrarrojo de $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$, con mucho ruido, junto con otro, bastante mejor, de CCl_4 natural. A partir de estos espectros es un tanto azaroso seleccionar y asignar "bandas observadas", más aún si se tiene en cuenta que, a estas frecuencias, se hallan también un buen número de bandas de diferencia del tipo $3\nu_3$ (y asociadas) $-\nu_4$ y sus secuencias en ν_2 y ν_4 . En cualquier caso, basándonos en la analogía antes citada, proponemos una asignación tentativa de la que se deducen los niveles de orden cero calculados, que se dan a la derecha, en la misma Tabla 8.8. Creemos preferible esperar a disponer de nuevos espectros, de mejor calidad, antes de extendernos en especulaciones adicionales.

Tabla 8.8: Estimaciones y propuestas en torno a $(\nu_1 + 2\nu_3)$.

F_2	Estimación de orden cero	Niveles resonantes calculados	Asignación tentativa	Frecuencias de orden cero
$\nu_1 + 2\nu_3$	2044.20	2067.31	$\simeq 2062$	2040.8
$2\nu_1 + \nu_3 + \nu_4$	2036.47	2033.94	2031.2	2029.2
$3\nu_1 + 2\nu_4$	2017.53	1996.96	1992.7	2015.8

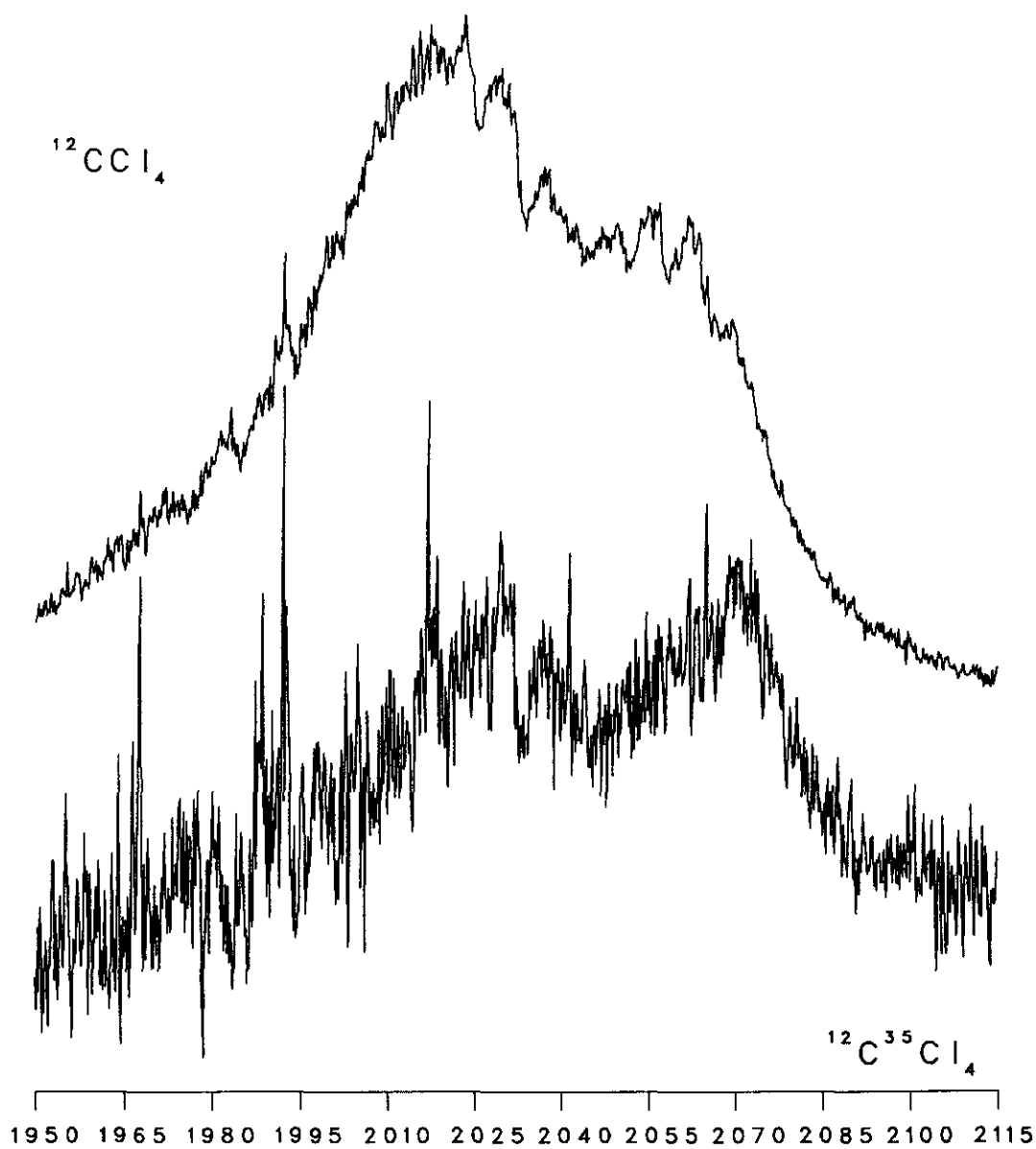


Figura 8.10: Espectros infrarrojos de $^{12}\text{CCl}_4$ y $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$ en la región $\nu_1 + 2\nu_3$, a resolución 0.24 cm^{-1} y longitud de paso 1.27 m .

OTROS DETALLES ESPECTRALES

9.1 Banda ν_2

El nivel $\nu_2 = 1$ es el más bajo en frecuencia de los estados fundamentales del CCl_4 , es doblemente degenerado, de la especie E, y en principio, no es activo en infrarrojo. No posee momento angular vibracional ni presenta interacción de Coriolis de primer orden, $\zeta_2 = 0$.

Se han registrado los espectros Raman en fase gas a resolución 0.6 cm^{-1} de las especies $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$, $^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}_4$ y $^{13}\text{CCl}_4$, que se presenta en la figura 9.1. Se observa una fuerte rama Q que debe incluir la serie de bandas calientes en ν_2 y en ν_4 , $(\nu_2 + n\nu_4) - n\nu_4$, pues no se observa ningún hombro de la banda principal atribuible a estas transiciones. Las frecuencias de los centros de las ramas Q identificadas se dan en la tabla que sigue (la exactitud en frecuencias de los espectros Raman es $\pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$).

	ν_2
$^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$	217.8
$^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}_4$	212.1
$^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_3$	213.6
$^{13}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$	218.3
$^{13}\text{C}^{35}\text{Cl}_3^{37}\text{Cl}$	216.9
$^{13}\text{C}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}_2$	215.7

La frecuencia de ν_2 para el $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$ se puede obtener de la diferencia $\nu_3 - (\nu_3 - \nu_2) = 217.94 \pm 0.05 \text{ cm}^{-1}$ en infrarrojo (Capítulo 7).

No aparecen en los espectros señales atribuibles a otras transiciones, salvo una pequeña banda a 228.5 cm^{-1} en el $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$ y a 226.2 cm^{-1} en el $^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}_4$. Ya que parece una rama Q y está bastante separada de la fundamental, podría pensarse en alguna banda caliente de niveles en resonancia de Fermi: $[\nu_3 + \nu_2, \nu_1 + \nu_2 + \nu_4] - [\nu_3, \nu_1 + \nu_4]$. Hay cuatro transiciones posibles: $2X(F_2, F_1) \leftarrow F_2$, los estados F_2 fueron identificados en los espectros infrarrojos correspondientes, y sus diferencias no se aproximan a los números que buscamos. Cabe pensar que sean una transición a un estado F_1 (cuyas posiciones no conocemos), que, para el C^{35}Cl_4 , debería estar a $1027. \text{ cm}^{-1}$ si procede de ν_3 , o a $1002. \text{ cm}^{-1}$ si procede de $(\nu_1 + \nu_4)$.

La teoría de la estructura de niveles para el estado $\nu_2 = 1$ de moléculas XY_4 fue dada por Herranz y Thyagarajan [48], quienes calcularon la distribución de niveles y la intensidad de sus transiciones en infrarrojo debida a la interacción de Coriolis de ν_2 con los niveles ν_3 y/o ν_4 . Varios autores han estudiado, tanto en infrarrojo como en Raman, el efecto de la interacción ν_2/ν_4 , en el CH_4 [17, 10, 49, 50, 51], CD_4 [52, 49, 53], SiH_4 [54, 55] y GeH_4 [55]. En todos los casos se produce un desdoblamiento de los niveles en ambas bandas, un desplazamiento de frecuencias normalmente pequeño e intercambio de intensidad, que en infrarrojo se manifiesta con la aparición de la transición ν_2 , prohibida en aproximación de primer orden. En Raman se observa una alteración de las formas de banda esperadas y las ramas OP de ν_4 se hacen más intensas que las RS.

El hamiltoniano de interacción es $\mathbf{H}_{24} = -2B\zeta_{24}\mathbf{P}\mathbf{l}_{24}$ [17], y los elementos de matriz no nulos de este operador, según Gray, Robiette y Brodersen [52], son:

$$\begin{aligned}
 \langle 2a, J, K + 2 | \mathbf{H}_{24} | 4+, J, K + 1 \rangle &= \sqrt{2} R_{24} f(J, K + 1) \\
 \langle 2b, J, K | \mathbf{H}_{24} | 4+, J, K + 1 \rangle &= \sqrt{6} R_{24} f(J, K) \\
 \langle 2b, J, K | \mathbf{H}_{24} | 4c, J, K \rangle &= \sqrt{\frac{4}{3}} R_{24} K \\
 \langle 2b, J, K | \mathbf{H}_{24} | 4-, J, K - 1 \rangle &= -\sqrt{6} R_{24} f(J, K - 1) \\
 \langle 2a, J, K - 2 | \mathbf{H}_{24} | 4+, J, K - 1 \rangle &= -\sqrt{2} R_{24} f(J, K - 2)
 \end{aligned}$$

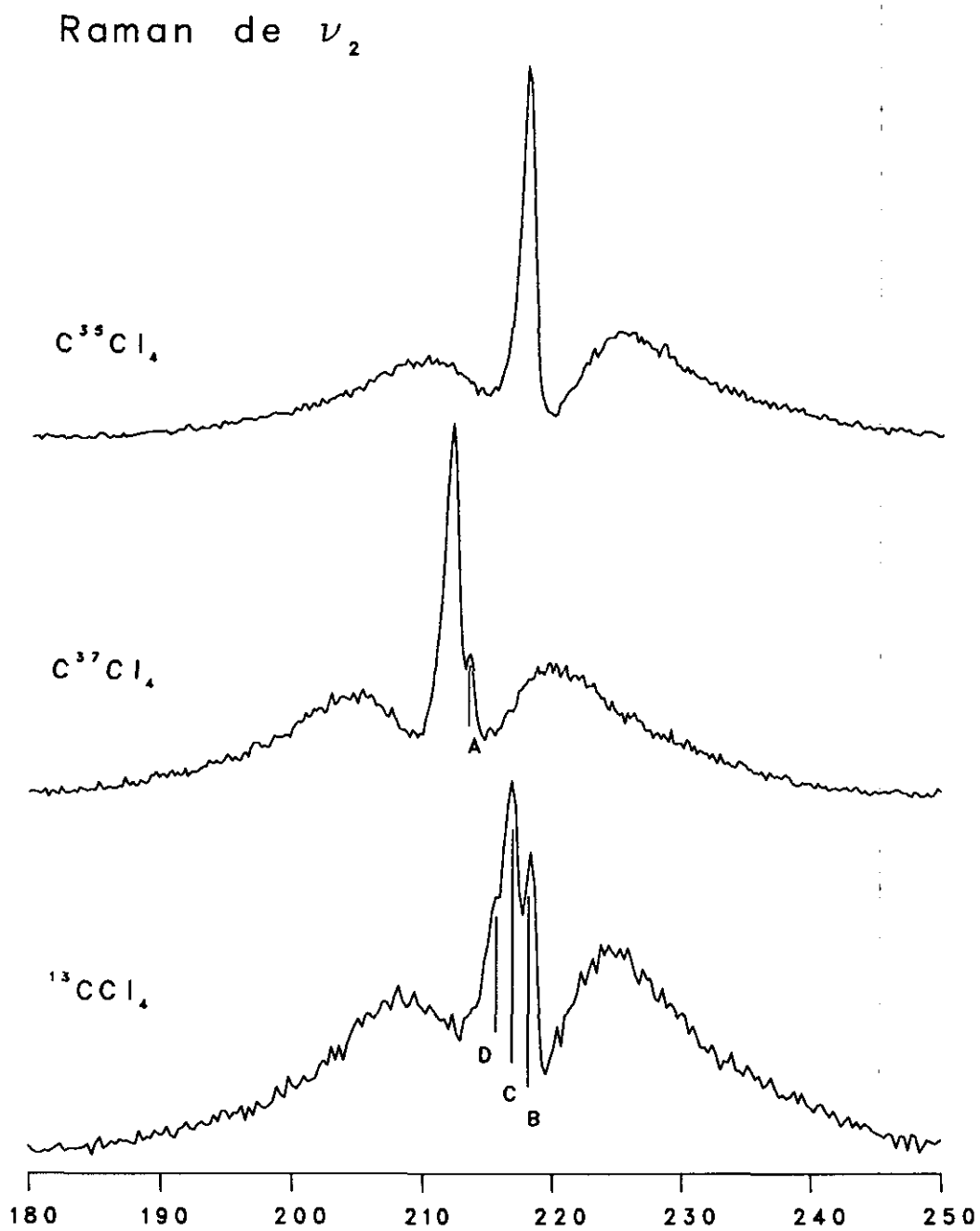


Figura 9.1: Espectros Raman de ν_2 ; Condiciones de registro: láser de Ar^+ : 514.5 nm, 5-6W, rendija: 60μ , step: 0.2 cm^{-1} y 10 sg/step . Resolución 0.6 cm^{-1} ; A: $^{12}C^{35}Cl^{37}Cl_3$, B: $^{13}C^{35}Cl_4$, C: $^{13}C^{35}Cl_3^{37}Cl$, D: $^{13}C^{35}Cl_2^{37}Cl_2$.

donde $2a$, $2b$, $4+$, $4-$ y $4c$ son las funciones de onda implicadas y R_{24} es el factor que contiene la interacción: $R_{24} = B\zeta_{2a,4b}^{(y)}[\sqrt{\frac{\omega_2}{\omega_4}} + \sqrt{\frac{\omega_4}{\omega_2}}]$ y $f(J, K) = (J(J+1) - K(K+1))^{\frac{1}{2}}$.

Para el $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$, con $\zeta_{24} = -0.68$ (cálculo armónico, Capítulo 4), se tiene $R_{24} = -0.08 \text{ cm}^{-1}$. Siguiendo a Gray, Robiette et al., la magnitud de la interacción puede cuantificarse en función de algunos parámetros: la proximidad de los niveles mutuamente perturbados, $\nu_2 - \nu_4$; el cociente $\frac{R_{24}^2}{\nu_2 - \nu_4}$ [54], que da una medida comparativa del efecto de H_{24} ; $\frac{\nu_2 - \nu_4}{2B\zeta_4}$ [52] da una estimación del valor de J al que se cruzan los niveles rotacionales de ν_2 y ν_4 .

Molécula	$\nu_2 - \nu_4$ (cm^{-1})	$\frac{R_{24}^2}{\nu_2 - \nu_4}$ (cm^{-1})	$\frac{\nu_2 - \nu_4}{2B\zeta_4}$ (cm^{-1})
CH_4	222.6	0.136	46
CD_4	93.8	0.098	51
SiH_4	57.5	0.144	20
C^{35}Cl_4	-97.7	-6.4×10^{-5}	2038

Se observa que la resonancia del silano es la más fuerte, y que la del CCl_4 es órdenes de magnitud más débil, hasta el punto de que no se espera que se pueda apreciar su efecto sobre ν_2 ni ν_4 .

9.2 Banda ($\nu_3 + \nu_2, \nu_1 + \nu_2 + \nu_4$)

El nivel de combinación ($\nu_3 + \nu_2$) consta de dos estados vibracionales de simetrías F_1 y F_2 (sólo el segundo activo en IR), en resonancia de Fermi con los estados F_1 y F_2 de ($\nu_1 + \nu_2 + \nu_4$). Su separación de resonancia, δ , debe ser prácticamente la de $\nu_3, (\nu_1 + \nu_4)$ pues su parámetro de resonancia es el mismo, $4\eta^2$, y la anarmonicidad de los niveles de combinación con ν_2 es pequeña.

Los espectros del $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$, $^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}_4$ y $^{13}\text{CCl}_4$ que se muestran en la figura 9.2 fueron registrados a resolución 0.24 cm^{-1} y longitud de paso 12.75 m .

Se observa que para todos los isotopómeros y en toda la región $940\text{-}1040\text{ cm}^{-1}$, las ramas Q son pequeñas y en escaso número, además esta banda es más intensa que la correspondiente banda de diferencia, $\nu_3 - \nu_2$ (situada hacia 580 cm^{-1}), la relación de áreas es 50:1 (medido en el CCl_4 natural) mientras la de factores de Boltzman de los niveles de partida es 1,4:1. Todo esto hace pensar que ($\nu_3 + \nu_2$) esté sometida a interacciones rovibracionales fuertes, del tipo resonancia de Coriolis de segundo orden. En el Capítulo 6 se utilizaron ya las frecuencias de ($\nu_3 + \nu_2$) y ($\nu_1 + \nu_2 + \nu_4$) en los tres isotopómeros mencionados para confirmar y precisar un valor de la constante de resonancia de Fermi, $4\eta^2$. Transiciones a estos niveles aparecieron en la región de ν_3 , $[(\nu_3 + n\nu_2), (\nu_1 + n\nu_2 + \nu_4)] - n\nu_2$, y la separación entre ellos, δ , debe coincidir medida en ambas zonas del espectro (salvo por la influencia de las constantes rotacionales).

En el $^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}_4$, es notable una banda a 968.88 cm^{-1} , la más intensa de la zona de baja frecuencia, que a primera vista, por comparación con el espectro del $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$, se asignaría inmediatamente como $\nu_1 + \nu_2 + \nu_4$, pero restándole ν_2 (Raman), da un valor por encima de ($\nu_1 + \nu_4$), es decir claramente inconsistente con la asignación de la región ν_3 , y también con las relaciones isotópicas que se pueden comprobar con las frecuencias corregidas por resonancia de Fermi. Es posible que sea la rama R de la transición $\nu_1 + \nu_2 + \nu_4$.

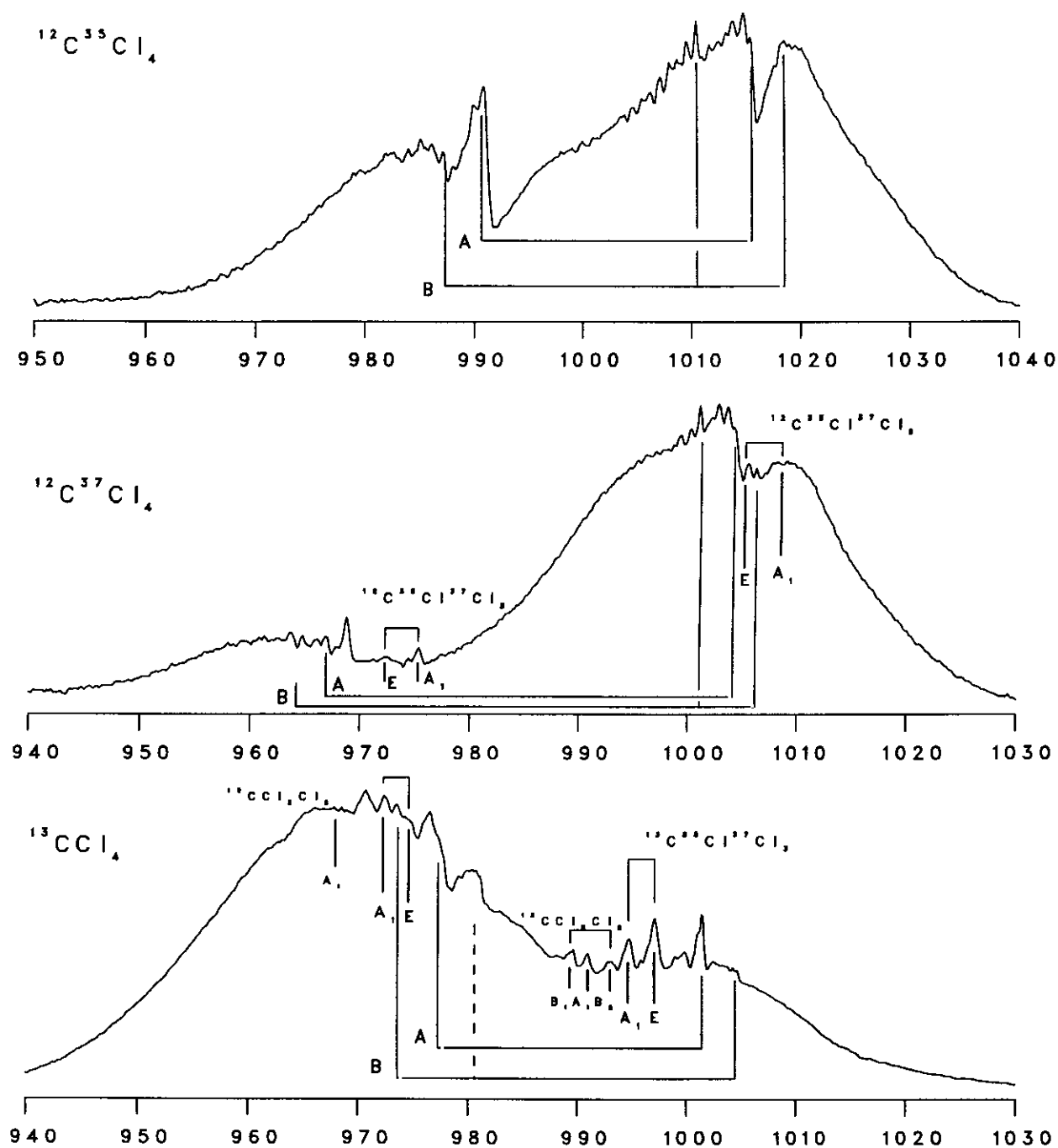


Figura 9.2: Espectros infrarrojos de la región de $(\nu_3 + \nu_2)$ en $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$, $^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}_4$ y $^{13}\text{CCl}_4$, con resolución 0.24 cm^{-1} y 12.75 m de paso óptico. **A:** $(\nu_1 + \nu_2 + \nu_4, \nu_3 + \nu_2)$; **B:** $[(\nu_1 + \nu_2 + 2\nu_4), (\nu_3 + \nu_2 + \nu_4)^0, (\nu_3 + \nu_2 + \nu_4)] - \nu_4$.

La Tabla 9.1 lista las transiciones desde el nivel fundamental y las procedentes de niveles $n\nu_2$ que pueden identificarse:

Tabla 9.1:

	n	$[(\nu_3 + (n+1)\nu_2)$	$(\nu_1 + \nu_4 + (n+1)\nu_2)] - n\nu_2$
$C^{35}Cl_4$	0	1015.40	990.84
	1	1014.79	989.98
	2	1013.81	989.04
$C^{37}Cl_4$	0	1004.10	966.86
	1	1003.47	
	2	1002.62	
$^{13}C^{35}Cl_4$	0	977.51	1001.45
	1	976.58	1001.19

Se han asignado también las frecuencias principales del $^{12}C^{35}Cl^{37}Cl_3$, presente en un 24% en el espectro del $^{12}C^{37}Cl_4$, y de los isotopómeros $^{13}C^{35}Cl_3^{37}Cl$ y $^{13}C^{35}Cl_2^{37}Cl_2$:

Tabla 9.2:

	$(\nu_3 + \nu_2)$	$(\nu_1 + \nu_2 + \nu_4)$
$^{12}C^{35}Cl^{37}Cl_3$ A_1	1008.92	975.34
E	1005.38	972.34
$^{13}C^{35}Cl_3^{37}Cl$ A_1	972.36	994.75
E	974.75	997.11
$^{13}C^{35}Cl_2^{37}Cl_2$ B_2	971.98	992.98
A_1	968.44	990.97
B_1		989.69

9.3 Banda ($\nu_3 + \nu_4, \nu_1 + 2\nu_4$)

Las características del nivel ($\nu_3 + \nu_4$), en resonancia de Fermi con ($\nu_1 + 2\nu_4$) se trataron en el capítulo referido a ν_3 , pues es la primera banda caliente de la serie en ν_4 . Recordamos que se trata de un sistema con quince estados, doce en resonancia de Fermi (A_1, E, F_2) y tres (F_1) "no perturbados". En principio, en infrarrojo, desde el estado fundamental sólo son activas las transiciones a F_2 .

Llama la atención, en primer lugar, que la intensidad de [$\nu_3 + \nu_4, \nu_1 + 2\nu_4$] es anormalmente baja (comparándola con sus vecinas: $\nu_3 + \nu_2$ y $\nu_3 + \nu_1$), y los momentos de transición que combina la resonancia de Fermi son tales que el reparto de intensidades es próximo al 50%, en contraste con las demás regiones espectrales donde las transiciones a niveles con $\nu_3 \geq 1$ son siempre más fuertes. Es particularmente notable (como ya se mencionó en el capítulo de ν_1), que la correspondiente banda de diferencia, [$\nu_3, (\nu_1 + \nu_4)$] - ν_4 , sea de una intensidad de 1.5 a 2 veces mayor que la que nos ocupa, caso inverso al que se presenta en $\nu_3 + \nu_2$. Parece lógico pensar, como se ha dicho en la sección anterior, que [($\nu_3 + \nu_4$), ($\nu_1 + 2\nu_4$)] interaccionan con algún otro nivel próximo, ($\nu_3 + \nu_2$), ($\nu_3 + \nu_1$), al que le "ceden" intensidad, aunque la perturbación no sea tan fuerte como para ser observada como un desplazamiento de frecuencias.

La figura 9.3 presenta los espectros infrarrojos en la región $1040 - 1130 \text{ cm}^{-1}$ de $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$, $^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}_4$ y $^{13}\text{CCl}_4$, registrados con 0.24 cm^{-1} de resolución.

Sumando ν_4 a las componentes F_2 de las bandas asignadas en ν_3 (Capítulo 7), [$\nu_3 + \nu_4, \dots$] - ν_4 , se tienen las transiciones desde el nivel fundamental (salvo por el distinto valor de la constante rotacional B en (0000) y en (0001)). Solamente ($\nu_3 + \nu_4$) en el $^{13}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$ se aleja significativamente de esta suma, pues la banda más cercana a este número está a 1.07 cm^{-1} , y para las demás la diferencia es inferior a $\pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$. En todo caso hay interferencia de una impureza en esa zona y no puede darse una asignación definitiva.

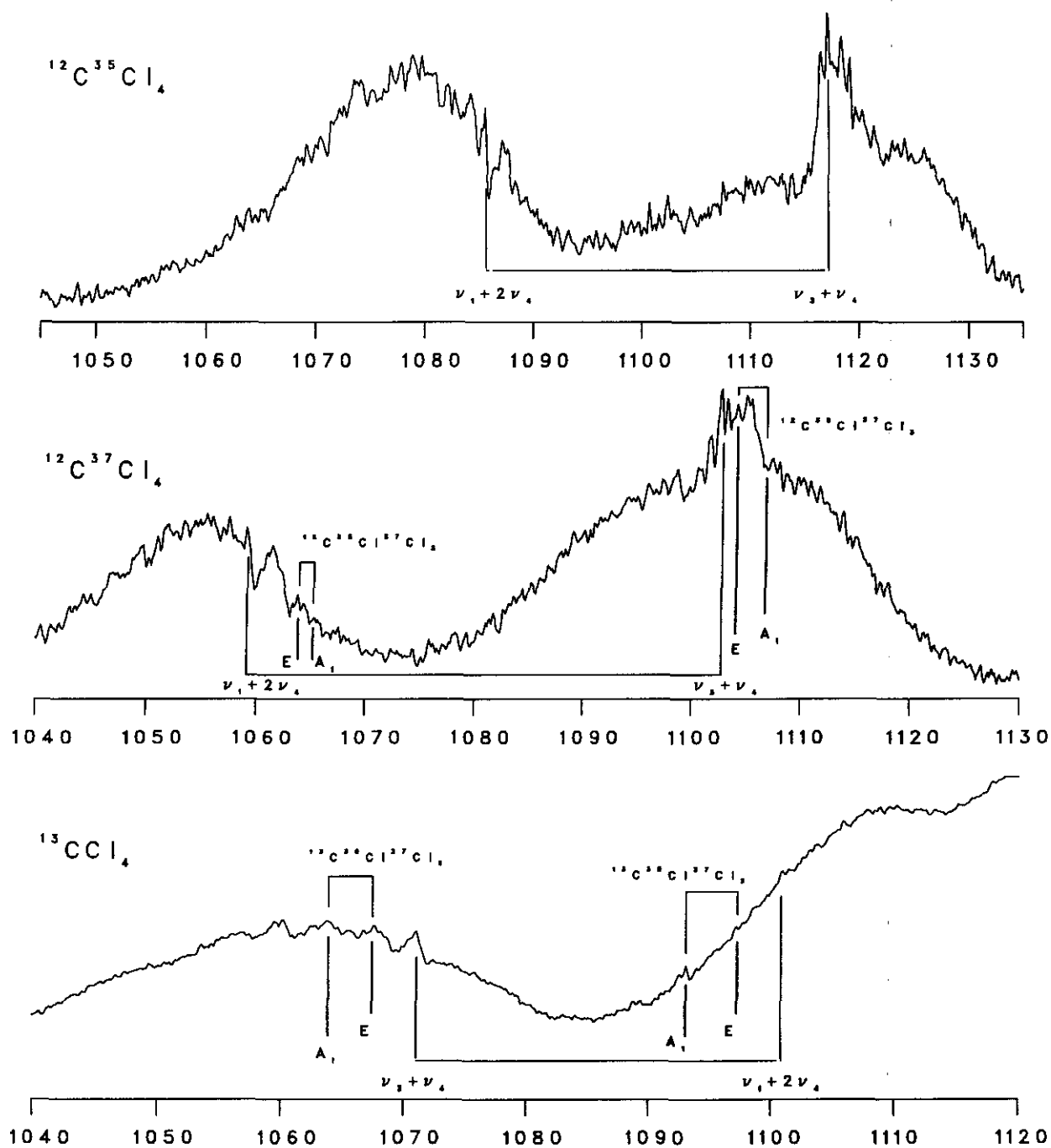


Figura 9.3: Espectros infrarrojos de la región de $(\nu_3 + \nu_4)$ en $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$, $^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}_4$ y $^{13}\text{CCl}_4$, con resolución 0.24 cm^{-1} y 12.75 m de paso óptico. Las bandas de los isotopómeros $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_3$, en el espectro central, y $^{13}\text{C}^{35}\text{Cl}_3^{37}\text{Cl}$, $^{13}\text{C}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}_2$, en el inferior, son señaladas con la especie de simetría de la vibración correspondiente.

Tabla 9.3:

	n	$[(\nu_3 + \nu_4 + n\nu_2) - (\nu_1 + 2\nu_4 + n\nu_2)] - n\nu_2$
$C^{35}Cl_4$	0	1117.16
	1	1116.45
$C^{37}Cl_4$	0	1102.54
	1	1101.59
$^{13}C^{35}Cl_4$	0	1071.02
	1	1070.49

Los elementos de la serie en ν_2 que se dan en la tabla, tienen los niveles superiores de transición en común con las bandas calientes en ν_4 de la región $\nu_3 + \nu_2$: $(\nu_3 + \nu_2 + \nu_4), (\nu_3 + \nu_2 + \nu_4)^0, (\nu_1 + 2\nu_4 + \nu_2)] - \nu_4$. Ambas series se diferencian en $\nu_4 - \nu_2$ (recordamos que ν_2 se conoce con precisión de $\pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$). En el $^{12}C^{35}Cl_4$ pueden identificarse con claridad las bandas calientes en ν_2 y, consecuentemente, las que proceden de ν_4 , que se dan en la Tabla 9.3. La disparidad en $(\nu_4 - \nu_2)$, según proceda de $[(\nu_3 + \nu_2 + \nu_4) - \nu_2] - [(\nu_3 + \nu_2 + \nu_4) - \nu_4]$ o de diferencias que impliquen a $(\nu_1 + 2\nu_4 + \nu_2)$, es 0.13 cm^{-1} , que nos parece aceptable.

En el $^{12}C^{37}Cl_4$, $(\nu_1 + 2\nu_4 + \nu_2) - \nu_2$ no se distingue, y si se intenta asignar $(\nu_1 + 2\nu_4 + \nu_2) - \nu_4$, en la región $\nu_3 + \nu_2$, la frecuencia de $(\nu_1 + 2\nu_4 + \nu_2) - \nu_2$ que se obtiene está por encima de $\nu_1 + 2\nu_4$. En definitiva, no hay criterios para asignarla. También en el $^{13}CCl_4$, $(\nu_3 + \nu_4 + \nu_2) - \nu_2$ es la única banda que se puede medir con bastante seguridad, y, aproximadamente a $(\nu_4 - \nu_2) = 97.2 \text{ cm}^{-1}$, aparece una banda que bien podría ser $(\nu_3 + \nu_4 + \nu_2) - \nu_4$, 973.52 cm^{-1} . La posición de su pareja de Fermi está relacionada con los desplazamientos isotópicos, $\Delta = \Delta_3 + \Delta_2$, y la asignación del $^{12}C^{35}Cl_4$:

$$^{13}[(\nu_1 + \nu_2 + 2\nu_4) - \nu_4] = ^{35}[(\nu_3 + \nu_2 + \nu_4) - \nu_4] + ^{35}[(\nu_1 + \nu_2 + 2\nu_4) - \nu_4] - \Delta - ^{13}[(\nu_3 + \nu_2 + \nu_4) - \nu_4]$$

se obtiene 1005.05 , parece más apropiado 1004.65 cm^{-1} , el extremo, hacia frecuencia creciente, de una banda con varios componentes. La correspondencia con la banda caliente en ν_2 no puede discutirse por la mencionada presencia de una impureza en esa zona.

	$[(\nu_3 + \nu_2 + \nu_4)$	$(\nu_3 + \nu_2 + \nu_4)^0$	$(\nu_1 + 2\nu_4 + \nu_2)] - \nu_4$
$C^{35}Cl_4$	1018.52	1010.34	987.14
$C^{37}Cl_4$	1005.37	1000.91	
$^{13}C^{35}Cl_4$	973.52		1004.65

Las transiciones a componentes F_1 , $(\nu_3 + \nu_2 + \nu_4)^0 - \nu_4$, no tienen correspondencia en la región $\nu_3 + \nu_4$, donde sólo son activas las F_2 . Su asignación se basa en la establecida en la región de ν_3 , ya que los picos señalados están próximos a $[(\nu_3 + \nu_4)^0 - \nu_4] + \nu_2$. En el $^{13}C^{35}Cl_4$, es difícil dar un número, pues otras bandas coinciden en esa zona.

Junto con las transiciones hasta ahora estudiadas se superponen las procedentes de $n\nu_4$: $[\nu_3 + 2\nu_4, \nu_1 + 3\nu_4] - \nu_4$, la primera de ellas, con componentes (A_1, F_1, F_2, F_2) comunes a los dos niveles superiores y (E, F_2, F_1) pertenecientes sólo a $\nu_3 + 2\nu_4$. Entre los estados de la misma simetría existen interacciones de Coriolis que pueden ser de magnitud comparable a la de la resonancia de Fermi, por lo tanto el tratamiento del problema no puede abordarse con los métodos que hemos venido empleando hasta aquí. Apuntamos solamente el distinto efecto de estas interacciones en el $^{12}C^{35}Cl_4$ y el $^{12}C^{37}Cl_4$, pues la intensidad de zona central, donde probablemente se sitúan los componentes de $\nu_3 + 2\nu_4$ sin pareja resonante, es bastante mayor en el $^{12}C^{37}Cl_4$, lo que parece indicio de una más estrecha interacción de estados (con el consiguiente reparto de intensidad) en la especie de ^{35}Cl .

Las parejas $(\nu_3 + \nu_4, \nu_1 + 2\nu_4)$ de otros isotopómeros del CCl_4 que contribuyen al espectro, tienen las siguientes frecuencias:

	$(\nu_3 + \nu_4)$	$(\nu_1 + 2\nu_4)$
$^{12}C^{35}Cl^{37}Cl_3$ A_1	1106.63	1065.53
E	1104.11	1064.01
$^{13}C^{35}Cl_3^{37}Cl$ A_1	1063.87	1093.12
E	1067.63	1097.20

RESUMEN Y CONCLUSIONES

1. Se ha realizado un tratamiento teórico de la resonancia de Fermi en el CCl_4 (Capítulo 2), causada por la incidencia de una degeneración accidental, bastante estrecha, entre las energías de los modos vibracionales fundamental ν_3 y de combinación $(\nu_1 + \nu_4)$, ambos triplemente degenerados. La interacción correspondiente se debe al término cúbico de la función de energía potencial $V'_{134} = k_{134} q_1 (\mathbf{q}_3 \cdot \mathbf{q}_4)$. La perturbación V' , isotrópica, no altera las situaciones de degeneración entre los niveles de orden cero, sólo los desplaza; pero el desplazamiento es diferente según que los niveles en cuestión sean compartidos por todos los miembros de la poliada o constituyan "subgrupos", adicionales a los anteriores, que son compartidos por sólo parte de ellos. Introduciendo un índice p , igual al menor valor de ν_3 en cada grupo o subgrupo, con distinta multiplicidad ($p = 0, 1, 2, \dots$), hemos podido mostrar que el elemento de matriz entre dos niveles generales $\langle a | = \langle \nu_1, \nu_3, \nu_4 |$ y $| b \rangle = | \nu_1 + 1, \nu_3 - 1, \nu_4 + 1 \rangle$, es:

$$\langle a | V' | b \rangle = [(\nu_1 + 1)(\nu_3 - p)(\nu_4 + 1 - p)]^{\frac{1}{2}} \cdot \eta$$

con $\eta = k_{134}/\sqrt{8}$.

2. Esta es una generalización del tratamiento original, que Horiuti había hecho nivel a nivel, y en la hipótesis de una coincidencia exacta entre las energías de orden cero de ν_3 y $(\nu_1 + \nu_4)$, a partir de la que predecía una estructura vibracional simétrica para las bandas principales: ν_3 , ν_1 , ν_4 y $2\nu_3$. Esta predicción, que parece estar de acuerdo con el espectro observado en el CCl_4 líquido, está claramente en desacuerdo con el espectro del vapor, especialmente en infrarrojo (Capítulo 3), también con el obtenido en dispersiones de $^{12}\text{CCl}_4$ en matrices inertes sólidas, a baja temperatura. En todos ellos la frecuencia y la intensidad de ν_3 son claramente mayores que la de $\nu_1 + \nu_4$.

3. Con datos más recientes de $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$ y $^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}_4$, en fase gaseosa, se comprueba (Capítulo 3) que la diferencia entre los niveles de orden cero de ν_3 y $(\nu_1 + \nu_4)$ es, aproximadamente, $\delta_0 = 13.5$ y que $\eta = 10.3 \text{ cm}^{-1}$. Asimismo, la secuencia en ν_4 asociada al doblete de Fermi (formada por las transiciones $[\nu_3 + n\nu_4, \nu_1 + (n+1)\nu_4] - n\nu_4$, con $n=0,1,2,\dots$) también asimétrica, se puede ajustar a una relación de la forma $\delta_n^2 = \delta_0^2 + n4\eta^2$, siendo δ_n la diferencia entre los sucesivos niveles resonantes con, prácticamente, los mismos valores que antes para δ_0 y η . Los espectros infrarrojos de CCl_4 natural en matrices inertes a baja temperatura, pueden interpretarse cuantitativamente, en cuanto a los desplazamientos isotópicos de los cinco posibles isotopómeros de cloro, con los parámetros $\delta_0 = 7.45 \text{ cm}^{-1}$ y $\eta = 10.2 \text{ cm}^{-1}$.
4. La asimetría del doblete se traslada, en forma de bandas de diferencia, a los espectros de ν_1 y de ν_4 . A temperatura ordinaria en infrarrojo predominan en intensidad sobre ν_1 y ν_4 las bandas de diferencia $\nu_3 - \nu_4$ y $\nu_3 - \nu_1$; en Raman son más intensas (pero menos acusadas que en infrarrojo) $(\nu_1 + \nu_4) - \nu_4$ y $(\nu_1 + \nu_4) - \nu_1$. Todas ellas acompañadas de secuencias en ν_2 y en ν_4 (estas últimas relativas a niveles resonantes adicionales).

La situación es más compleja en niveles más altamente excitados, como los asociados con $2\nu_3$ y $3\nu_3$; la resonancia implica ahora a triadas y tetradas que son, además, múltiples (con diferencias notables entre las posiciones correspondientes a diferentes especies de simetría) por la incidencia de los efectos anarmónicos usuales, que también aumentan con el grado de excitación vibracional.

5. Tras una presentación crítica de cálculos previos, se ha calculado una función potencial de vibración cuadrática, completa, usando como datos las frecuencias fundamentales observadas, en fase gaseosa, de $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$, $^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}_4$ y $^{13}\text{CCl}_4$, con ν_3 corregido del efecto de la resonancia de Fermi. A causa de la anarmonicidad de las frecuencias experimentales la desviación standard entre las frecuencias observadas y calculadas es del orden de 0.14

cm^{-1} . Esta función potencial se extendió después a los diez derivados isotópicos posibles, para disponer de una buena aproximación inicial de valores de desplazamientos isotópicos, coordenadas normales, momentos de inercia, constantes de Coriolis y de distorsión centrífuga y otras, para todos los isotopómeros.

6. Para un estudio más detallado hemos sintetizado los isotopómeros $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$ y $^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}_4$ y hemos registrado sus espectros infrarrojo y Raman, así como los de una muestra comercial de $^{13}\text{CCl}_4$ y otras de CCl_4 natural, en fase gaseosa, a varias longitudes y presiones, a temperatura ordinaria y a -30 C en infrarrojo en la región del doblete de Fermi. La pureza isotópica de los compuestos preparados se corresponde con la de la sal de partida (certificada como del 99.6% en ^{35}Cl en el Na^{35}Cl y del 92.1% en ^{37}Cl en el Na^{37}Cl), de la que resultan impurezas isotópicas inapreciables para el $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$ en tanto que la muestra enriquecida en ^{37}Cl contiene 71.6% de $^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}_4$ y 24.9% de $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_3$, con cantidades menores de otros derivados. Aparte de las varias regiones espectrales reproducidas en esta Memoria se dispone de más amplios registros, varios con la más alta resolución (hasta 0.01 cm^{-1}), obtenidos con los instrumentos FTIR: Bruker 120HR (LENS, Florencia) y Bomen DA3 (NRC, Ottawa), grabados en disquette y accesibles fácilmente mediante un PC.
7. La segunda parte de la Memoria (capítulos 6 a 8), dedicada al examen detallado de estos nuevos espectros y a su asignación vibracional, se inicia con la región del doblete de Fermi. La comparación de los registros infrarrojos a temperatura ambiente (26 C) y a -30 C permite identificar sin ambigüedad las ramas Q correspondientes a ν_3 y $\nu_1 + \nu_4$ en los tres isotopómeros y asignar a la vez las series de bandas de diferencia que los acompañan como términos sucesivos de secuencias $(\nu_3 + n\nu_2) - n\nu_2$ y $(\nu_3 + n\nu_4) - n\nu_4$, y sus parejas de resonancia en $\nu_1 + \nu_4$. Para una determinación precisa del parámetro de resonancia, η , se le considera invariante isotópico y se plantean y resuelven simultáneamente las ecuaciones de resonancia para los dobletes asociados a ν_3 , $\nu_1 + \nu_3$ y $\nu_2 + \nu_3$, con

los isotopómeros relacionados entre si por sus desplazamientos isotópicos respecto del $C^{35}Cl_4$. Se obtiene $\eta = 10.25 \pm 0.15 \text{ cm}^{-1}$ ($k_{134} = 29.0 \pm 0.4 \text{ cm}^{-1}$).

8. Se utilizan para este cálculo las frecuencias observadas, anarmónicas; las armónicas son todavía desconocidas. Dado que la resonancia afecta a todos los niveles vibracionales, excepto aquellos en los que sólo $\nu_2, \nu_4 \neq 0$, las constantes de anarmonicidad, $x_{ij}, G_{i,j}$, etc.. se han de calcular a partir de las energías de los "niveles de orden cero", es decir, corregidos por el efecto de la resonancia de Fermi (salvo cuando $i, j = 2, 4$). Son especialmente afectadas las constantes $x_{13}, x_{14}, x_{34}, G_{34}$ y S_{34} que en el desarrollo perturbativo habitual tienen un término con un denominador resonante, casi nulo; el asterisco, en x_{13}^* , etc. indica que la constante ha sido evaluada después de corregir el efecto de la resonancia. El análisis de los varios niveles citados y de las secuencias en ν_2 y en ν_4 (sólo parcial debido a su creciente complejidad) proporciona valores aproximados de varias de esas constantes anarmónicas.
9. Más aún que a las frecuencias, la resonancia de Fermi afecta a las intensidades; las de ν_3 y $(\nu_1 + \nu_4)$ están más próximas en el $^{12}C^{35}Cl_4$ (con $I_3 > I_{14}$) que en el $^{12}C^{37}Cl_4$ ($I_3 \gg I_{14}$). El efecto puede medirse convenientemente mediante relaciones de áreas, sin embargo, esta medición está dificultada en nuestro caso por la acumulación de bandas de diferencia. Hemos preferido hacer una simulación del contorno global del doblete sumando contornos de dobletes parciales: ν_3 y $\nu_1 + \nu_4$ y las secuencias en ν_2 y, separadamente, las secuencias en ν_4 . Además de constantes rotacionales efectivas, se introducen aquí los momentos de transición (de momento dipolar o de polarizabilidad) de orden cero que son *mezclados* por la interacción. Se ha hecho esta simulación para los espectros infrarrojo y Raman de los tres isotopómeros; la concordancia entre los contornos estimados y los observados es muy satisfactoria, confirmando las asignaciones realizadas, y dando las relaciones $M_3^0/M_{14}^0 \simeq 30$ y $\alpha_3^0/\alpha_{14}^0 \simeq -800$.

10. En los espectros infrarrojos con mayor resolución (0.01 cm^{-1}), en $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$ (y también en otros), se ha podido observar la estructura rotacional de $\nu_1 + \nu_4$ de la que hemos podido medir unas 140 líneas, correspondientes a las bandas P y R. Tomándolas conjuntamente con unas 30 líneas de ν_3 , registradas por Yamamoto y otros en una expansión supersónica de una mezcla de CCl_4 en Ar ($T = 20 \text{ K}$), hemos podido hacer una asignación de las líneas de $\nu_1 + \nu_4$ resonantes con las de ν_3 y estimar las frecuencias de orden cero para ambas series, determinando las correspondientes constantes rotacionales.
11. El espectro infrarrojo de ν_4 en el CCl_4 en fase vapor, al que se superpone el más intenso de $(\nu_3, \nu_1 + \nu_4) - \nu_1$ y bandas asociadas, que no han sido publicadas nunca hasta ahora (que sepamos nosotros) es especialmente notable por lo nítidas que aparecen en él un buen número de ramas Q sobre un fondo suave, cuasi-contínuo a la resolución de 0.06 cm^{-1} , máxima utilizada en esta región. De su consideración se derivan desplazamientos isotópicos para ν_4 (tanto en el $^{12}\text{CCl}_4$ como en el $^{13}\text{CCl}_4$), constantes anarmónicas (prácticamente todas las x_{2j} con $j = 1 \dots 4$), valores más precisos que los medidos en el espectro Raman para los fundamentales ν_1 y ν_2 , componentes adicionales de $\nu_3 + \nu_4$ y un valor para la relación de los momentos de transición dipolar de $\nu_3 - \nu_1$ y ν_4 : $M_{31}/M_4 = -3.5$.
12. En contraste con el anterior, el espectro infrarrojo en la región de ν_1 , debido enteramente a transiciones $(\nu_3, \nu_1 + \nu_4) - \nu_4$ y secuencias asociadas en ν_2 y en ν_4 , que tampoco ha sido publicado previamente, apenas ofrece detalles que permitan hacer algo más que verificar las asignaciones previamente establecidas al estudiar el doblete de Fermi. El espectro Raman en esta región es totalmente polarizado y es más rico en detalles. Con las tres muestras estudiadas, se han medido los máximos de las ramas Q de todas las posibles especies isotópicas, excepto $^{13}\text{C}^{37}\text{Cl}_4$.
- El sobretono $2\nu_2$ que se observa a unos 30 cm^{-1} por debajo de ν_1 en los varios compuestos, es probable que deba su intensidad a una interacción resonante con ν_1 ; Si toda su intensidad proviene de ν_1 , se calcula

para la constante de interacción: $k_{122} = 7.7 \text{ cm}^{-1}$, y desplazamientos de frecuencia del orden de 1 cm^{-1} para ν_1 y $2\nu_2$.

13. Más del 50% de la intensidad Raman global en esta región es atribuible a transiciones del tipo $(\nu_1 + n\nu_4) - n\nu_4$ (que implican a su vez las $(\nu_3 + (n-1)\nu_4) - n\nu_4$). Las frecuencias de los máximos observados corresponden bien con los resultantes de las asignaciones previas del doblete y de ν_4 . Para $n=1$, las bandas A_1 observadas que corresponden a transiciones $F_2 \leftarrow F_2$, son suma de nueve sub-bandas (desdobladas por la interacción de Coriolis). Se han calculado, teórica y numéricamente, los factores de proporcionalidad que determinan la contribución de cada sub-banda a la intensidad global. Mediante la simulación del espectro vibracional se calcula una estructura de doblete aparente para $(\nu_1 + \nu_4) - \nu_4$ en $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$ y $^{13}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$ que coinciden con las observadas en los espectros. Se confirma así también que la intensidad de $\nu_3 - \nu_4$ proviene enteramente de $(\nu_1 + \nu_4) - \nu_4$ a través de la interacción.
14. Se han obtenido buenos espectros, infrarrojo y Raman, en la región de la triada $2\nu_3, (\nu_1 + \nu_3 + \nu_4), (2\nu_1 + 2\nu_4)$ de $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4, ^{12}\text{C}^{37}\text{Cl}_4$ y $^{13}\text{CCl}_4$, en fase de vapor. Hasta ahora sólo se conocían los espectros del CCl_4 líquido. Mediante consideraciones de intensidades, polarización (y contornos) en el espectro Raman y relaciones isotópicas, se asignan sin ambigüedad las transiciones A_1 y F_2 desde el estado fundamental. La detección de los niveles correspondientes a las simetrías E y F_1 es posible a través de su identificación como bandas de diferencia (desde ν_4) sobre los espectros de $(\nu_1 + \nu_3, 2\nu_1 + \nu_4)$. Partiendo de valores razonables de los parámetros anarmónicos se han planteado dos conjeturas, ligeramente diferentes, de las que concluimos dos posibles asignaciones $E + F_1$, a expensas de confirmación o modificación ulterior.
15. Completada la asignación de las triadas asociadas a $2\nu_3$, se pueden estimar todas las "correcciones anarmónicas" relativas a ν_3 y ν_4 y sus sobretonos y combinaciones, incluyendo a ν_1 . Se ha hecho así, considerando separadamente las dos propuestas de simetría E , lo que da lugar a dos

conjuntos de parámetros diferentes. A su vez, se han utilizado estos parámetros para asignar los espectros infrarrojos relativos a (las dos triadas y una diada, todas F_2) $2\nu_3 + \nu_4$ y a (las dos tetradas y una diada, también F_2) $3\nu_3$, en $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$. La calidad de estos espectros era insuficiente para fundamentar una asignación completa, aunque se han podido asignar varias de las líneas espectrales observadas. Un estudio inambiguo de esta región requiere el registro de nuevos espectros para los isotopómeros puros.

16. En el último capítulo se presentan espectros Raman de ν_2 para los tres isotopómeros del estudio y se examina la posibilidad de de una interacción de Coriolis de segundo orden de ν_2 con ν_4 , el nivel más próximo, tal como ocurre en otras moléculas de esta simetría, CH_4 , CD_4 , etc, y porque en el espectro Raman de ν_4 la intensidad de las ramas OP es mayor que la de las ramas RS, sin que pueda justificarse por las constantes rotacionales B . Según nuestros cálculos, en el CCl_4 esta interacción es demasiado débil para ser alterar apreciablemente el contorno de las bandas.

Se dan también en este capítulo detalles y asignaciones adicionales para $(\nu_2 + \nu_3, \nu_1 + \nu_2 + \nu_4)$ y $(\nu_3 + \nu_4, \nu_1 + 2\nu_4)$, consideradas sólo parcialmente en capítulos precedentes.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. Horiuti, *Z. Physik* **84**,380 (1933).
- [2] E. Fermi, *Z. Physik* **71**,250 (1931).
- [3] E. Teller, *Hand. und Jahrb. der Chem. Phys.* vol.9 II,43 (1934).
- [4] H.C. Allen, P.C. Cross, *Molecular Vib-rotors*, John Wiley & Sons, New York, 1963.
- [5] D.A. Long, *Raman Spectroscopy*, McGraw-Hill International Book Company, London, 1977.
- [6] J.A. Koningstein, *Introduction to the Theory of the Raman effect*, D. Reidel P.C., Dordrecht-Holland, 1972.
- [7] G. Herzberg, *Infrared and Raman spectra*, Krieger P.C., Florida 1991.
- [8] H.A. Jahn, *Phys. Rev.* **56**,680 (1939).
- [9] R.J.H. Clark y D.M. Rippon, *J. Mol. Spectrosc.* **44**, 479-503 (1972).
- [10] K.T. Hecht, *J. Mol. Spectrosc.* **5**,355-389 (1960).
- [11] D. Papousek y M.R. Aliev, *Molecular Vibrational Rotational Spectra*, Czechoslovak Academy of Sciences, Prague, 1982.
- [12] B.T. Darling y D.M. Dennison, *Phys. Rev.* **57**,128 (1940).
- [13] J.L. Duncan, *Spectrochim. Acta* **47A**,1-27 (1991).
- [14] H.R. Dübal y M. Quack, *Molec. Phys.* **53**,257 (1984).
- [15] A. Amrein, H.R. Dübal y M. Quack, *Molec. Phys.* **56**,727 (1985).
- [16] P. Barchewitz, *Spectroscopie infrarouge. I. Vibrations Moleculaires.*, Gautier-Villars, Paris 1961.
- [17] H.A. Jahn, *Proc. Roy. Soc. London* **168**,495 (1938).
- [18] H. Berger, *J. Mol. Spectrosc.* **55**,48 (1975).

- [19] W.H. Shaffer y B.J. Krohn, *J. Mol. Spectrosc.* **63**,323 (1976).
- [20] L.D. Landau y E.M. Lifshitz *Mecánica Cuántica*, Reverté, Barcelona 1967.
- [21] J.M. Orza y G.del Rio, Comunicación a Congreso.
- [22] G.del Rio, *Nuevas técnicas operacionales para el estudio de resonancias de Fermi entre niveles degenerados de moléculas poliatómicas*, No publicado.
- [23] I.W. Levin y W.C. Harris, *J.Chem.Phys.* **57**, 7, 2715 (1972).
- [24] S.T. King, *J.Chem.Phys.* **49**,1321 (1968).
- [25] H.J. Becher, H.G. Schnöckel, H. Willner, *Z. Physik. Chem., Neue Folge* **92**,83 (1974).
- [26] S. Abramowitz y J.J. Comeford, *Spectrochim. Acta* **21**,1479 (1964).
- [27] W.F. Murphy, *On the Vibrational Spectra of Isotopically Enriched Carbon Tetrachloride Vapor*, Comunicación a la Conferencia Raman de Reims, 1972.
- [28] H. Hacker y H.W. Schrötter, *J.Chem.Phys.* **49**, 3325 (1968).
- [29] G. Hochenbleicher y H.W. Schrotter, *App.Spectrosc.* **25**,360 (1961).
- [30] D.M. Gates, *J.Chem.Phys.* **17**,393 (1949).
- [31] H. Yoshinaga, *J.Chem.Phys.* **23**,2206 (1955).
- [32] E.B. Wilson, J.C. Decius y P.C. Cross, *Molecular Vibrations, The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra.*, McGraw-Hill, 1955.
- [33] D.A.
Long, T.V. Spencer, D.N. Waters y L.A. Woodward, *Proc.Roy.Soc.London* **240A**, 499 (1957).
- [34] T. Shimanouchi, *Physical Chemistry, an Advanced Treatise*, Ed. D. Henderson, Ed. Academic Press, New York 1970, vol.IV, pag.283.
- [35] L.H. Jones, B.I. Swanson y S.A. Eckberg, *J.Phys.Chem.* **88**,5560-5563 (1984).

- [36] L.H. Jones y B.I. Swanson, *J.Chem.Phys.* **80** (7) (1984).
- [37] H.G. Schnöckel y H.J. Becher *Z. Physik. Chem., Neue Folge* **97**,171 (1975).
- [38] W.H. Beamer, *J.Am.Chem.Soc.* **70**,3900 (1948).
- [39] Myint Than y L.C. Leitch, *J.Labelled Compounds* **7**, n4 557 (1970).
- [40] M. Blau y J.E. Willard, *J.Am.Chem.Soc.* **73**,442 (1951).
- [41] C.H. Wallace y J.E. Willard, *J.Am.Chem.Soc.* **65**,317 (1961).
- [42] Alfons Klemenc, *Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen*, pag.153, Springer-Verlag, Wien 1948.
- [43] W.H. Shaffer, H.H. Nielsen y L.H. Thomas, *Phys.Rev.* **56**,895 (1939).
- [44] W.H. Shaffer, H.H. Nielsen, L.H. Thomas, *Phys.Rev.* **56**,1051 (1939).
- [45] S. Yamamoto, M. Takami, K. Kuchitsu, *J.Chem.Phys.* **81** (9) (1984).
- [46] K. Fox, *J.Mol.Spectrosc.* **9**,381 (1962).
- [47] Harald H. Nielsen, *Rev.Mod.Phys.* **23**,90 (1951).
- [48] I.M. Mills, A.G. Robiette, *Mol.Phys.* **56** n4, 743 (1985).
- [49] J. Herranz y G. Thyagarajan, *J.Mol.Spectrosc.* **19**,247 (1966).
- [50] J. Herranz J. Morcillo y A. Gomez, *J.Mol.Spectrosc.* **19**,266 (1966).
- [51] D.L. Gray y A.G. Robiette, *Mol.Phys.* **32**, No.6, 1609 (1976).
- [52] A. G. Robiette, *J.Mol.Spectrosc.* **86**,143 (1981).
- [53] D.L. Gray, A.G. Robiette y S. Brodersen, *J. Mol. Phys.* **36**,1741 (1978).
- [54] H.M. Kaylor y A.H. Nielsen, *J.Chem.Phys.* **23** n 11, 2139 (1955).
- [55] J.W.C. Johns, W.A. Kreiner y J. Susskind, *J.Mol.Spectrosc.* **60**,400 (1976).
- [56] G.M. Murphy, *J.Chem.Phys.* **8**,71 (1940).

- [57] H.A. Jahn, *Proc. Roy. Soc. London* **168**, 469 (1938).
- [58] H.A. Jahn, *Proc. Roy. Soc. London* **171**, 450 (1939).
- [59] W.F. Edgell y R.E. Moynihan, *J. Chem. Phys.* **27**, 155 (1957).
- [60] D.M. Dennison, *Rev. Mod. Phys.* **12**, 175 (1940).
- [61] F. Brown, A. Gillies y W.H. Stevens, *Can. J. Chem.* **31**, 768 (1953).
- [62] Georg Brauer, *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry*, vol.1, pag.272, Academic Press, N.Y., London, 1963.
- [63] W.F. Giaque y T.M. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 1970 (1939).
- [64] M.C. Sneed, J.L. Maynard y R.C. Brasted, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, vol.III, *The halogens*, pag.50, D. Van Nostrand C. Inc. 1954.
- [65] F.J. Johnston y J.E. Willard, *J. Phys. Chem.* **65**, 317 (1961).
- [66] G. Placzek, Marx, *Handb. der Radiologie*, vol.VI, 2, p.205 (1934).
- [67] A. Anderson, *The Raman Effect*, Vol.1, pag.3, Ed. Marcel Dekker N.Y., 1971.
- [68] B. Schrader, *Raman/Infrared Atlas of Organic Compounds*, VCH-Verl.Ges., 1989.
- [69] G. Placzek y E. Teller, *Z. Phys.* **81**, 209 (1933).
- [70] M. Johnston y D.M. Dennison, *Phys. Rev.* **48**, 868-883 (1935).
- [71] R.S. McDowell, *J. Chem. Phys.* **43**, 319 (1965).
- [72] F.N. Masri y W.H. Fletcher, *J. Chem. Phys.* **52**, 5759 (1970).
- [73] S. Sportouch y R. Gaufres, *J. Chem. Phys.* **69**, 470 (1972).
- [74] J.P. Champion, *Can. J. Phys.* **55**, 1802 (1977).
- [75] S. Brodersen, *High-Resolution Rotational-Vibrational Raman Spectroscopy en Raman Spectroscopy of Gases and Liquids*, Ed. A. Weber, Springer-Verlag 1979.