

Tesis de Posgrado

Estudio del espectro de microondas del meta-cloro-fluor-benceno

Rachman, Abraham

1962

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Físico-matemáticas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Rachman, Abraham. (1962). Estudio del espectro de microondas del meta-cloro-fluor-benceno. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1131_Rachman.pdf

Cita tipo Chicago:

Rachman, Abraham. "Estudio del espectro de microondas del meta-cloro-fluor-benceno". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1962. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1131_Rachman.pdf

1134

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

ESTUDIO DEL ESPECTRO DE MICROONDAS DEL META-CORO-FLUOR-BENCENO

A. RACHMAN

RESUMEN DE

TESIS PRESENTADO PARA OPTAR AL TITULO DE DOCTOR

EN CIENCIAS FISICO-MATEMATICAS

A Ñ O 1962

R. de Tesis: 1131

RESUMEN DE TESIS

El trabajo de esta tesis consistió en el estudio del espectro de rotación del meta-cloro-flúor-benceno por medio de la técnica de espectroscopia de microondas de absorción en gases.

Se obtuvieron informaciones previas de las estructuras de moléculas se milares, flúor-benceno y cloro-benceno, en la bibliografía indicada en la tesis. Además es conocida la constante de acoplamiento cuadrupolar de la unión carbono-cloro en aquel último compuesto. Con estos datos fué posible iniciar el estudio de la molécula citada.

El espectro de absorción fué medido en el espectrómetro de microondas con modulación Stark de 100 Khz del Instituto de Física de la Universidad de Estocolmo. Se describe el método de medición utilizado y se analizano meramente las condiciones correctas de medición con técnica de osciloscopio; en particular, las deformaciones producidas en la forma de la línea de absorción por el trabajo en condiciones dinámicas (barrido de la tensión del reflector del klystron) y por la existencia de un sistema de detección con circuito integrador RC de salida.

Se observaron y fueron medidas con patrón de frecuencias unas 300 líneas de absorción con una precisión de $\pm 0,2$ Mhz. El espectro resultó ser complicado, distribuido en líneas agrupadas y líneas aisladas y presentaba una estructura de satélites: con líneas de intensidades mayores y líneas más débiles a sus costados; esto se podía deber a las siguientes razones: por poseer la molécula una simetría C_{1h} , pueden presentarse componentes activas del momento dipolar eléctrico μ_a y μ_b , sobre las direcciones de menor e intermedio momentos principales de inercia ($I_a < I_b < I_c$), respectivamente; por ser la molécula más bien pesada, se excitan a temperatura ambiente estados vibracionales de bajo número cuántico, pudiendo producirse transicio nes rotacionales observables entre esos estados que se mezclan con la tran sición rotacional del estado vibracional fundamental.

Por este hecho y por la baja intensidad de las líneas no fué posible con números cuánticos J pequeños, resolver componentes de efectos Stark. Por tanto el análisis del espectro observado fué más bien complejo. Con los datos estructurales de las moléculas análogas se construyó un modelo y se intentó interpretar con él las zonas agrupadas que presentaba el espectro como líneas μ_a . Esto no resultó pues sus frecuencias centrales no cumplen ciertas relaciones sencillas típicas de las líneas del tipo μ_a .

Se concentró entonces el esfuerzo sobre líneas del tipo μ_b y con el modelo dado se estudiaron las intensidades de líneas; se vió que las intensidades mayores correspondían a líneas de la rama R, tipo μ_b , cuyos números cuánticos están relacionados de la manera siguiente:

$$J_{0,J} \quad \text{---} \quad (J+1)_{1, J+1}$$

$$J_{1,J} \quad \text{---} \quad (J+1)_{0, J+1}$$

Se encontraron, con diferencias de algunos KHz, las líneas predichas en las dos series con números cuánticos rotacionales J que variaban entre 4 y 13 y cuyas frecuencias estaban repartidas a lo largo de todo el espectro observado. Se ajustaron las constantes rotacionales por medio del método de cuadrados mínimos, usando un programa para la computadora electrónica Besk. Con este primer ajuste se lograron identificar 23 líneas de la rama R, μ_b indicadas en la tabla III de la tesis y se hicieron asignaciones preliminares de líneas de la rama Q, μ_b , usando un programa de energía de moléculas asimétricas para computadora Besk.

Se afinaron el parámetro de asimetría y las constantes rotacionales usando la representación de líneas Q, por medio de tablas de energías reducidas usando la máquina Besk alrededor del valor del parámetro de asimetría obtenido de las líneas de la rama R. Se identificaron así 32 líneas de la rama

Q, μ_b calculando energías hasta $J=25$ y que están indicadas en la tabla IV de la tesis.

Se calcularon con las constantes rotacionales determinadas el desdoblamiento cuadrupolar relativo de líneas R, μ_b (sección III - 4 y tabla V de la tesis) aplicando la teoría de estructura hiperfina en moléculas asimétricas debido a la existencia del momento cuadrupolar eléctrico del núcleo de Cl (spin $3/2$). Se encontró que en la medida que se suponga que la constante de acoplamiento cuadrupolar de la unión carbono-cloro sea del mismo orden de magnitud que la de la misma unión en el cloro-benceno, la estructura de satélites no puede ser atribuida a la interacción del momento cuadrupolar eléctrico del núcleo de Cl con el campo electrostático creado por el resto de la molécula.

A pesar de no haberse podido resolver las componentes Stark de líneas de bajo número cuántico J , fué posible observar los sentidos de los desplazamientos y estudiarlos con diferentes tensiones Stark en dos series de líneas de la rama R, μ_b , cuyos registros están indicados en las figuras de la tesis, 3 hasta la 10, inclusive. Se compararon dichos sentidos con los coeficientes Stark, calculados en base a la teoría de efecto Stark para moléculas asimétricas y se encontró un acuerdo correcto entre los sentidos observados y calculados (sección III-5 y tabla VI de la tesis).

Se determinaron con las constantes rotacionales los momentos principales de inercia y el defecto de inercia. (sección IV-1 de la tesis). Queda confirmada la planaridad de la molécula. Se determinaron las distancias de las uniones carbono-flúor y carbono-cloro, que presentan acuerdo con valores normales de las mismas obtenidas con iguales o diferentes métodos. Se tiene así una primera estructura de la molécula meta-cloro-flúor-benceno.

Nota: se ha agregado un apéndice en el que se da un resumen de la teoría de la cuantificación del rotor rígido asimétrico, con bibliografía detallada, con el motivo de justificar y explicar las fórmulas y la nomenclatura utilizadas en la tesis.

A. Rabinovich

THE UNIVERSITY OF STOCKHOLM.

Institute of Physics
Vanadsvägen 9
STOCKHOLM—SWEDEN

U.S.A.-BA

Stockholm

3.9.1962

University of Buenos Aires
Faculty of Science
BUENOS AIRES
ARGENTINA

Re Scientific research work done by Abraham Rachman.

During the time from February 1960 till October 1961 mr Abraham Rachman was working under my supervision in the laboratory of microwave spectroscopy at the University of Stockholm. For the major part of the time mentioned he was engaged in an investigation of the rotational spectrum of meta chloro-fluorobenzene. He has also followed and studied the development of new electronic equipment for the microwave spectrometers and taken part in preparatory work for new research projects.

The investigation of the chloro-fluorobenzene spectrum was a complicated work requiring large amounts of careful measurements and registrations. The analysis of the spectrum involved the practical application of the theory of the rigid asymmetric rotor and the theories of Stark-effects and nuclear quadrupole-moment energies in such rotors. A major part of the work, experimental as well as theoretical was performed by mr Rachman himself.

A preliminary report on the chloro-fluorobenzene investigation has been published in the Journal of Molecular Spectroscopy by mr Rachman in collaboration with H.Selén, who started this work, and P.Köckeritz who made certain structure computations in the Besk computer. A more complete report covering also Stark-effect and hyperfine structure considerations has been prepared by mr Rachman alone for the swedish Arkiv för Fysik.

F. E. A. B. A.

During his work here mr Rachman has certainly improved his abilities in the field of experimental investigations quite considerably above the level at which he received his licentiate degree. He has also studied theoretically the rather complex problems of asymmetric rotor spectra and has applied these theories successfully to practical spectroscopy. It is therefore a pleasure for me to recommend that mr Abraham Rachman should be awarded the degree of doctor of philosophy.

Sincerely yours

Gunnar Erlandsson

Gunnar Erlandsson
Dr. phil.

FCEN-BA

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

ESTUDIO DEL ESPECTRO DE MICROONDAS DEL META-CLORO-FLUOR-BENCENO

A. R A C H M A N

TESIS PRESENTADA PARA OPTAR AL TITULO DE DOCTOR
EN CIENCIAS FISICO-MATEMATICAS

A Ñ O 1962

TESIS: 1131

I N D I C E

	Página
I - INTRODUCCION	1
II - PARTE EXPERIMENTAL	
1.- Generalidades	2
2.- Medición de frecuencias	7
3.- Espectro observado	10
III - ANALISIS	
1.- Espectro esperado	11
2.- Estudio de intensidades	12
3.- Constantes rotacionales	14
4.- Cálculos de estructura hiperfina	18
5.- Cálculos de efecto Stark	21
IV - 1. CONSTANTES MOLECULARES Y DISTANCIAS INTERATOMICAS	25
AGRADECIMIENTOS	26
TABLAS	
Tabla I	27
Tabla II	28
Tabla III	29
Tabla IV	31
Tabla V	33
Tabla VI	35
APENDICE	
Niveles de energía del rotor rígido asimétrico	39
Clasificación de los niveles de energía	47
Reglas de selección	52
REFERENCIAS	54

I - INTRODUCCION

El objeto de esta tesis ha sido estudiar el espectro de rotación de un bi-sustituido del benceno con técnica de espectroscopia de microondas de absorción en gases.

Investigaciones previas sobre los mono-sustituidos cloro y flúor benceno respectivamente, [1], [2], [3], [4] ofrecen información útil en lo que respecta a las distancias de las uniones C-F y C-Cl, aplicable a esta molécula. La constante de acoplamiento cuadrupolar de la unión cloro-carbono en el mono-cloro-benceno fué también determinada en un trabajo anterior [5].

Con esta información aplicada al estudio del meta-cloro-flúor benceno es posible calcular un posible espectro de rotación como primer paso para el análisis. El espectro de esta molécula está definido fundamentalmente por las siguientes tres características estructurales:

1.- La molécula pertenece al grupo puntual C_{2h} desde el punto de vista de la simetría y por tanto puede tener las componentes activas μ_b y μ_a del momento dipolar eléctrico.

2.- Posible planaridad de la molécula y por tanto carencia de la componente activa μ_o del momento dipolar eléctrico en la dirección del eje de mayor momento de inercia.

3.- La molécula es comparativamente pesada y puede presentar transiciones rotacionales detectables a temperatura ambiente pertenecientes a estados vibracionales de bajo número cuántico.

Estas características estructurales sugieren la existencia de un espectro complicado, hecho que fué plenamente confirmado por las observaciones realizadas* y que hizo dificultoso el análisis. La probabilidad de coincidencias casuales es algo elevada en líneas agrupadas y por tanto las identificaciones deben ser cuidadosas. Se aplicó la teoría de la cuantificación del rotor rígido

*Se utilizó el espectrómetro de microondas del Instituto de Física de la Universidad de Estocolmo. [3]

asimétrico; no se pudo resolver efectos Stark por la débil intensidad de las transiciones de bajo número cuántico rotacional J y por el agrupamiento que presentaban las líneas en diversas zonas del espectro, pero en cambio se observaron claramente las direcciones de los desplazamientos Stark y que pudieron ser usados en el análisis, de acuerdo a la teoría de efecto Stark en moléculas rígidas asimétricas. Las asignaciones fueron confirmadas por el hecho de que en general sólo transiciones de intensidad relativamente elevada pudieron ser identificadas con cierta facilidad.

Fueron identificadas transiciones de las ramas R y Q; los desdoblamientos relativos debido al momento cuadropolar eléctrico nuclear (el núcleo de cloro tiene $^s\text{pin } 3/2$) calculados de acuerdo a la teoría de estructura hiperfina en rotores rígidos asimétricos en las transiciones de la rama R de bajo número cuántico resultaron ser de pequeña magnitud. Las constantes rotacionales, los momentos principales de inercia y las distancias de las uniones C-H y C-Cl fueron determinados. Los resultados muestran un buen acuerdo con la supuesta planaridad de la molécula y con valores normales de las distancias en las uniones citadas.

II - PARTE EXPERIMENTAL

1- Generalidades

La investigación fué realizada con el espectrómetro de microondas con modulación Stark descrito en [3]. Detalles de un espectrómetro análogo están dados en [6], en cuya construcción intervino el autor de esta tesis. Se analizarán algunos aspectos del espectrómetro en forma general, por considerar que en los trabajos citados aspectos particulares están descritos con cierta detención.

Una de las características esenciales del espectrómetro es el trabajo del klystron en condiciones dinámicas (barrido).

La necesidad de trabajar en condiciones dinámicas, es decir, superponer a la tensión del reflector del klystron una tensión variable, por ejemplo, en forma de diente de sierra, introduce una deformación en la forma de la línea de absorción. Observando el diagrama en bloque del espectrómetro (fig. 1) se puede considerar a la célula de absorción con el cristal detector como un cuádrupolo alimentado por una fuente de potencia aproximadamente constante (klystron). Un segundo cuádrupolo corresponde a los circuitos de amplificación sintonizados a la frecuencia de la modulación Stark más el de detección sensible a fase. Analicemos el primer cuádrupolo, según [7, cap. 4]. Si se hace variar linealmente la tensión del reflector del klystron (diente de sierra) la pulsación instantánea ω en el factor de fase de la onda electromagnética emitida será $\omega = \omega_0 + \nu t$ donde ω_0 = pulsación central en radianes /seg.

ν = velocidad de variación de la pulsación

Entonces la variación de la fase en función del tiempo de la señal emitida por el klystron será:

$$\exp [j\beta] = \exp \left[j \left(\omega_0 t + \frac{\nu t^2}{2} \right) \right] \quad (1)$$

tomando la fase igual a cero a $t = 0$.

Se puede suponer que la célula de absorción se comporta como un circuito de respuesta gaussiana, sin alejarse mucho de la curva real de absorción, a pesar que el efecto Doppler no es el fenómeno fundamental que interviene en la forma de línea ([8] y [9]), pero es una hipótesis que simplifica los cálculos. Entonces se puede expresar la absorción de la célula por medio de:

$$P(\omega) = a \exp \left[-\ln 2 \left(\frac{\omega - \omega_0}{\Delta\omega} \right)^2 \right] \quad (2)$$

en la que "a" es un coeficiente proporcional a la absorción máxima y que evidentemente depende de la transición estudiada; ω_0 , además de ser la pulsación central del klystron, puede ser considerada sin perder generalidad como

la pulsación en la que se produce la máxima absorción; $\Delta\omega$ es el ancho de línea.

La señal disponible a la salida del cristal detector (detección de alta frecuencia) en función del tiempo t se obtiene usando la antitransformada de Fourier:

$$R(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} p(\omega) P(\omega) e^{j\omega t} d\omega \quad (3)$$

en la que $p(\omega)$ es el espectro en frecuencia de (1) obtenido por medio de la transformada de Fourier.

Tomando solamente la parte real de la amplitud de $R(t)$, que es la que interesa, se tiene

$$A(t) = a \left[\frac{1 + \sqrt{1 + \delta^2}}{2(1 + \delta^2)} \right]^{\frac{1}{2}} \cdot \exp \left\{ -\frac{\nu \delta t^2}{2(1 + \delta^2)} \right\} \quad (4)$$

en la que $\delta = \frac{2\nu}{(\Delta\omega)^2} \cdot \ln 2 \quad (4a.)$

Si en $P(\omega)$ se reemplaza $(\omega - \omega_0)$ por νt , se obtiene:

$$P(t) = a \exp \left\{ -\frac{\delta \nu t^2}{2} \right\} \quad (5)$$

Comparando $A(t)$ y $P(t)$ se ve que las dos señales tienen la misma forma, pero sus amplitudes máximas y anchos de línea son diferentes. Relacionando sus amplitudes máximas se tiene:

$$\left[\frac{A(t)}{P(t)} \right]_{A.Máx.} = \left[\frac{1 + \sqrt{1 + \delta^2}}{2(1 + \delta^2)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

La expresión (6) es una función par de δ que presenta un máximo igual a 1 para $\delta = 0$ y decrece para δ crecientes. Haciendo lo mismo con los anchos de línea de $A(t)$ y $P(t)$, es decir, comparando los intervalos de frecuencias correspondientes al ancho de línea en ambos casos se tiene:

$$\left[\frac{A(t)}{P(t)} \right]_{\Delta\omega} = (1 + \delta^2)^{\frac{1}{2}} = \left(1 + \frac{2\nu}{(\Delta\omega)^2} \cdot \ln 2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

Se ve claramente de las fórmulas (6) y (7) que la deformación de líneas es menor en la medida que v disminuye; en particular para obtener la forma real de línea habría que relevarla por puntos. Se pueden confirmar cualitativamente las fórmulas (6) y (7) por observaciones en el osciloscopio.

Para investigar la deformación introducida en la forma de línea por el segundo cuadripolo se estudia su respuesta por medio del teorema de Duhamel. No se trata la deformación introducida por circuitos de amplificación (pre-amplificador, amplificación principal) pues se considera que se trabaja en la parte lineal de las características de las válvulas. Esta es una suposición en acuerdo con la experiencia pues en general se evita saturar las etapas de amplificación por medio de un potenciómetro de entrada en el amplificador principal.

Por tanto se estudia solamente la respuesta del circuito de detección sensible a fase y se considera que la señal de referencia está en fase con la señal principal y por ende hay máxima tensión de salida. El circuito de salida del detector actúa como un circuito integrador RC. El teorema de Duhamel da la tensión de salida $f_{sal}(t)$ de un circuito conociendo su respuesta $i(t)$ frente al impulso escalón y la tensión de entrada $f_{ent}(t)$ en la siguiente forma:

$$f_{sal}(t) = f_{ent}(0) i(t) + \int_0^{x=t} \frac{d}{dx} \left[f_{ent}(x) \right] i(t-x) dx \quad (8)$$

La respuesta del circuito integrador RC frente al impulso escalón está dado por:

$$U_0(t) = 1 - \exp\left(-\frac{t}{RC}\right) \quad (9)$$

La señal de entrada al segundo cuadripolo está dada por $A(t)$ de la fórmula (4); si se lleva el origen al valor $x = \alpha$, se tiene:

$$f_{sal}(t) = A(\alpha) \cdot U_0(t) + \int_0^{x=t} \frac{d}{dx} \left[A(x - \alpha) \right] U_0(t-x) dx$$

Introduciendo las substituciones $t - x = \psi$ y $x - \alpha = t' - \psi$:

$$f_{sal}(t') = A(\alpha) \cdot U_0(t' + \alpha) + \int_0^{t'+\alpha} \frac{d}{d\psi} [A(t' - \psi)] \cdot U_0(\psi) d\psi$$

Integrando por partes y tomando un valor de α para el cual $A(\alpha)$ prácticamente se anula se tiene finalmente

$$f_{sal}(t') = A(t') - A(t') \cdot \int_0^{t'+\alpha} A(t' - \psi) \left[1 - e^{-\psi/RC} \right] d\psi$$

Si se estudia f_{sal} entre dos valores límites de la constante de tiempo RC, cero (0) e infinito, se tiene que para RC=0:

$$\left[f_{sal}(t') \right]_{RC=0} = A(t') - \int_0^{t'+\alpha} A(t' - \psi) \cdot d\psi$$

Si se hace tender el intervalo de integración a infinito y llamando en

$$A(t) \quad \delta = \left[\frac{1 + \sqrt{1 + \gamma^2}}{2(1 + \gamma^2)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \varepsilon = \frac{v\gamma}{2(1 + \gamma^2)}$$

$$\left[f_{sal}(t') \right]_{RC=0} = A(t') - \int_0^{\infty} a \delta \exp \left[-\varepsilon(t' - \psi)^2 \right] \cdot d\psi$$

y recordando que $\int_0^{\infty} \exp(-\alpha^2 x^2) dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2\alpha}$

$$\left[f_{sal}(t') \right]_{RC=0} = A(t') - \frac{a\delta}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\varepsilon}} = A(t') - \frac{a\sqrt{\pi}}{2} \left[\frac{1 + \sqrt{1 + \gamma^2}}{v\gamma} \right]^{\frac{1}{2}}$$

y por (4a.) finalmente se tiene:

$$\left[f_{sal}(t') \right]_{RC=0} = A(t') - \frac{a\sqrt{\pi}}{2} \cdot \left[\frac{(\Delta\omega)^2 + \sqrt{(\Delta\omega)^4 + 4v^2 \cdot (\ln 2)^2}}{2v^2 \cdot \ln 2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (10)$$

Es decir que se reproduce la forma de línea a menos de una constante, fijando en este caso la velocidad de barrido y la presión en la célula de absor

ción.

Para el otro valor límite, al hacer tender la constante de tiempo a infinito es:

$$\left[f_{\text{sal}}(t') \right]_{RC \rightarrow \infty} = 0 \quad (11)$$

Es decir que para valores de RC grandes con respecto a las condiciones particulares de trabajo la señal de salida se anula, en completo acuerdo con la experiencia. Por tanto se ve que la deformación de la forma de línea es función continua de RC, pudiendo disminuirla para valores pequeños de RC, compatibles con las condiciones de detección. En este análisis no se consideró la deformación producida por la modulación Stark.

II - 2 - Medición de frecuencias

Las mediciones fueron realizadas a temperatura ambiente y se varió la presión de vapor en la célula de absorción entre 0,01 y 0,03 mmHg. La muestra era comercial y de alta pureza. Las frecuencias de las líneas de absorción fueron medidas comparándolas con señales (markers) resultado del batido de las ondas electromagnéticas emitidas por el klystron y las armónicas de la oscilación de un cristal, mantenido en un horno termostático y previo pasaje por las etapas de multiplicación (patrón de frecuencias). Parte de la potencia del klystron es desviada (Fig.1) por medio de un acoplador direccional (10 db ó 20 db) y mezclada con las armónicas de alta frecuencia en un cristal mezolador que a la vez actúa como multiplicador. La señal de batido es llevada a un receptor de radiocomunicaciones que responde con un transitorio siempre y cuando la diferencia instantánea entre la frecuencia del klystron y una de las armónicas caiga dentro del rango de sintonía del radioreceptor. Moviendo convenientemente el dial del receptor es posible hacer coincidir la línea y la señal de batido y en ese momento la frecuencia ν de la línea está dada por

$$\nu = n\nu_0 + \Delta\nu \quad (12)$$

Siendo ν_0 la frecuencia del cristal patrón, "n" orden de la armónica de la

señal de coincidencia y Δ la indicación del dial del radio-receptor. Se determinó ν_0 en este caso calibrando al cristal patrón contra líneas conocidas y muy bien medidas (Tabla I). La determinación de n es algo más complicada; como el patrón de frecuencias del espectrómetro usado producía armónicas aproximadamente cada 10 MHz., la precisión de los ondámetros no era suficiente para la fijación unívoca de n en la así llamada medición previa ó "gruesa". Para lograr esto se decidió siguiendo a [10] y [11], agregar en la medición gruesa un generador de radiofrecuencia variable en un circuito tal como está indicado en la fig.2. El método consiste, tal como se puede ver de la fórmula (12), en aumentar la separación entre armónicas ν_0 , y realizar dos mediciones sucesivas de la frecuencia de la línea de absorción con dos valores próximos de radiofrecuencia; de esta manera es posible en general obtener una ecuación con las dos lecturas Δf_i en el dial del receptor de radiocomunicaciones, (usando la nomenclatura de [10]) tal que:

$$n f_1 + \Delta f_1 = (n + 1) \cdot f_2 + \Delta f_2 = \nu \quad (13)$$

donde ν es la frecuencia de la línea de absorción, f_1 y f_2 son las dos radiofrecuencias próximas que se eligieron en este caso alrededor de los 150 MHz. La armónica n es obtenida de la ecuación como:

$$n = \frac{f_2 + \Delta f_2 - \Delta f_1}{f_1 - f_2} \quad (14)$$

Se midieron los f_i con un calibrador a cristal que produce armónicas de 10, 1 y 0,1 MHz y posee estabilidad de 1 en 10^5 . Tomando batido mínimo con teléfonos y siendo el generador de radiofrecuencia suficientemente estable es posible medir los f_i con una precisión de ± 1500 Hz; por tanto el denominador $f_1 - f_2$ que es del orden de 1 MHz. se lo puede asegurar dentro del 0,1%. En el numerador los Δf_i pueden ser medidos fácilmente con el radio-receptor a $\pm 0,1$ MHz y por tanto todo el numerador dentro del 0,1%. Entonces la

armónica n puede ser determinada con máximo error del 0,2 % y como oscila en general entre números enteros de 70 hasta 150, aquélla puede ser fijada unívocamente. En caso que falte una de las coincidencias, es posible efectuar una de las mediciones "gruesas" con el ondámetro, teniendo así:

$$n = \frac{\lambda_{\text{ond}} - \Delta f_1}{f_1} \quad (15)$$

Evidentemente en esta fórmula el error mayor está dado por la medición del ondámetro que es del orden del 0,1% y que, asimismo, permite la determinación unívoca de n . En la práctica se usaron los dos métodos descriptos. En general tomando ciertas precauciones en lo que respecta a la deformación de línea y sentidos del barrido, las diferencias entre mediciones con el generador y el patrón de frecuencias no superaron a | 1 | KHz.

En la figura 2 está indicado el diagrama en bloque del circuito utilizado. Las frecuencias usadas del generador fueron del orden 150 KHz; con ésta se alimentaba dos etapas de amplificación de banda angosta y luego una etapa triplicadora de 450 KHz, que finalmente conducía a un cristal mezclador y multiplicador. Sintonizando con precauciones al generador y a las etapas de amplificación-multiplicación era siempre posible obtener dos marcadores en el osciloscopio cuyas frecuencias orígenes diferían aproximadamente en un 1 KHz,

Se puede observar experimentalmente que la coincidencia del transitorio de batido (marcador) y la línea de absorción no conducen a resultados iguales en la medición de la frecuencia al usar sucesivamente los dos sentidos de barrido del reflector del klystron. Esto se debe a que ambas señales pasan por diferentes circuitos con tiempos de tránsito totalmente distintos, por tanto coincidencia en el osciloscopio no significa igualdad de frecuencias. Si son τ y τ' los tiempos de tránsito de la línea y del transitorio, respectivamente y $v = \frac{d\omega}{dt}$ la velocidad del barrido de la tensión de reflector,

se puede escribir que:

$$\nu_1 = \nu_0 + (\tau - \tau') \frac{v}{2\pi} \quad (16)$$

donde ν_1 y ν_0 son las frecuencias del transitorio con barrido directo y de la línea, respectivamente. Cambiando el sentido del barrido es

$$\nu_2 = \nu_0 + (\tau' - \tau) \frac{v}{2\pi}$$

Evidentemente es

$$\nu_0 = \frac{\nu_1 + \nu_2}{2} \quad (17)$$

Teniendo en cuenta el análisis hecho en este paragrafo y en (II-1) sobre deformación de línea, se usaron las siguientes precauciones para la medición de frecuencias con marcadores con técnica de osciloscopio:

- 1°) mínima velocidad de barrido de la tensión del reflector.
- 2°) mínimo valor de la constante de tiempo RC a la salida del detector sensible a fase, compatible con las condiciones de medición.
- 3°) Realizar la medición barriendo al reflector en ambas direcciones y promediar los dos resultados.

En estas condiciones fueron realizadas las mediciones de las líneas de absorción, así como la calibración del cristal patrón, tal como se indica en tabla I; el máximo error hallado en sucesivas repeticiones de la misma medición fué de $\pm 0,2$ MHz, explicable por el ancho medio de línea algo elevado que es del orden de 2 MHz.

II - 3 - Espectro observado

El espectro observado, medido entre 10,5 y 26,3 KHz, mostró una gran cantidad de líneas. Alrededor de 300 líneas fueron observadas y medidas con técnica de osciloscopio; muchas más fueron registradas. Las intensidades son en general relativamente bajas y los anchos medios de línea son del orden de 2 KHz. La mayoría de las líneas se presentan en grupos de un ancho que no pasa de unos pocos cientos de KHz. y con una separación media de unos 2000

Mhz entre grupos. El extremo de más alta frecuencia en la región observada forma un grupo relativamente denso y prolongado, que va desde 24,5 hasta 26,3 KHz, presenta 126 líneas con intensidades que permitieron medirlas.

Muchas líneas presentan una estructura característica, a saber, una línea más intensa acompañada por satélites más débiles a ambos costados. Esta especie de estructura fina combinada con la baja intensidad de la mayoría de ellas impidieron resolver las componentes del efecto Stark; en general estos se presentaron con las características de efectos de segundo orden. En la mayoría de los casos las componentes Stark están en la parte de alta frecuencia (efecto Stark regular) pero en varios de ellos se las pudo observar en la parte de baja frecuencia con respecto a la línea (efecto Stark invertido).

III - ANALISIS

Por las razones indicadas en los capítulos I y II no se logró resolver componentes Stark de bajo número cuántico rotacional, es decir no se contó con lo que comúnmente se denomina la "mayor ayuda" en este tipo de análisis. Por tanto se vió la necesidad de usar otro camino que fué el de utilizar datos estructurales de moléculas semejantes, aplicar diversas teorías de aspectos diferentes del rotor rígido asimétrico y el uso intensivo de los métodos de computación electrónicos.

III - 1 - Espectro esperado

Se obtiene un espectro esperado construyendo un modelo molecular con las siguientes hipótesis:

- 1°) Planaridad de la molécula, 2°) Estructura exagonal del anillo de los carbonos del benceno, tomándose por tanto como 120° el valor de los ángulos de valencia. 3°) En base a los trabajos [3] y [4] se toman las siguientes distancias de uniones: $d_{CC} = 1,400 \text{ \AA}$, $d_{CH} = 1,084 \text{ \AA}$, $d_{CF} = 1,305 \text{ \AA}$

$$d_{CO1} = 1,706 \text{ \AA}.$$

Este modelo presenta componentes activas del momento dipolar eléctrico sobre los ejes principales de inercia de momentos menor e intermedio, μ_a y μ_b respectivamente ($I_a < I_b < I_c$), no así sobre el de mayor momento de inercia, μ_c . El espectro calculado con el modelo para la componente μ_a contiene en la región observada líneas de la rama R con valores del número cuántico rotacional J que van desde 5 hasta 13 y una o dos sub-ramas de líneas Q para cada $J > 8$. Las líneas μ_a de la rama R forman grupos espaciados regularmente aproximadamente a unos 2000 Mhs, cosa ^{que} en general coincidiría con el espectro observado. Sin embargo las frecuencias centrales de los grupos debiesen satisfacer la relación sencilla $\nu = (B + C) J$ y asimismo para grupos sucesivos $\frac{\nu_1}{\nu_2} = \frac{J_1}{J_2}$ que definen secuencias regulares compatibles con secuencias de números enteros. Los grupos observados están espaciados más irregularmente y las frecuencias centrales no corresponden a dichas secuencias. Por lo tanto los grupos observados no pudieron ser explicados como cabezas de banda de líneas μ_a de la rama R.

El espectro esperado debido a la componente μ_b contiene líneas de las ramas R y P con valores de J razonables y no elevados y espaciados irregularmente a lo largo de toda la región observada. Además contiene algunas líneas de la rama Q para cada J y que incluso en varias sub-ramas forman grupo, los que en general están espaciados más irregularmente que aquellos formados de líneas μ_a de la rama R. Puesto que esta clase de distribución coincide en forma general con el espectro observado, se concentró la atención en el espectro μ_b .

III - 2 - Estudio de intensidades

Como ya bien se conoce, la intensidad de una línea espectral puede ser calculada aplicando la teoría cuántica de Einstein de probabilidades de transi-

ción. Como en este caso interesa comparar intensidades de líneas en iguales condiciones físicas (estado gaseoso y mismas temperatura y presión) lo que realmente se evalúan son los cuadrados de los elementos de matriz de los cosenos directores de las componentes del momento dipolar eléctrico sobre los ejes principales de inercia con respecto a una terna ortogonal fija en el espacio, en la representación de las autofunciones del rotor asimétrico. Esto se infiere inmediatamente observando que [21]:

$$\int \Psi_{n''}^* \mu_F \Psi_{n'} dq = \sum_g \int \Psi_{R''}^* \bar{\Phi}_{F_g} \Psi_{R'} dq \int \Psi_{v'',e''}^* \mu_g \Psi_{v',e'} dq \quad (18)$$

aproximación válida para todo tipo de molécula y en la que $n'' \rightarrow n'$ es la transición considerada, las Ψ_R se refieren a estados rotacionales, las $\Psi_{v,e}$ estados vibracionales-electrónicos, μ_g es una de las componentes del momento dipolar sobre los ejes principales a, b, c y $\bar{\Phi}_{F_g}$ coseno director de una de las μ_g referido a la terna fija en el espacio X, Y, Z. Evidentemente las μ_g no dependen de los estados rotacionales, siempre y cuando se consideren transiciones de números cuánticos R no excesivamente elevados, es decir, que se pueda despreciar la distorsión centrífuga. Por tanto, en estas aproximaciones, para el caso solamente se evalúa el cuadrado de la primera integral del segundo miembro de (18). Según [21] para una dada transición,

$J_{K_{-1}, K_{+1}} \rightarrow J'_{K'_{-1}, K'_{+1}}$ (ver apéndice), es posible escribir que

$$\sum_{J, M, M'} \left| \bar{\Phi}_{F_g}^A \right|_{J, K_{-1}, K_{+1}, M; J', K'_{-1}, K'_{+1}, M'}^2 = 3 \left| \bar{\Phi}_{F_g}^A \right|_{J, J'}^2 \cdot \left| \bar{\Phi}_{F_g}^A \right|_{J, K_{-1}, K_{+1}; J', K'_{-1}, K'_{+1}}^2 \cdot \sum_{M, M'} \left| \bar{\Phi}_{F_g}^A \right|_{J, M; J', M'}^2 \quad (19)$$

sumando sobre todas las componentes suman M, M' y sobre las tres direcciones equivalentes X, Y, Z, logrando esto último al multiplicar por 3 al cuadrado de los elementos de matriz para una cualquiera de las direcciones.

Es justamente la expresión ⁽¹⁹⁾ que comúnmente se llama un espectroscopia de microondas la "intensidad de línea" de la transición considerada para la componente μ_g del momento dipolar, en la representación de rotor asimétrico.

Se hizo un estudio de intensidades con el modelo dado en el parágrafo (III-1) basado en las tablas Schwendeman y Laurie [22], donde está tabulada la expresión (19). Se encontró que las líneas más intensas con valores de $J \leq 12$ deberían pertenecer a la rama R y ser transiciones del tipo μ_b y que la relación entre los números J, K_{-1} y K_1 debería ser la siguiente según las reglas de selección (ver apéndice):

$$J_{0,J} \rightarrow (J+1)_1, J+1 \quad (20)$$

$$J_{1,J} \rightarrow (J+1)_0, J+1$$

Se encontró que las frecuencias de tales líneas con valores de J entre 4 y 13 entraban a lo largo de toda la región estudiada. Estas frecuencias calculadas con el modelo adoptado, coincidían a diferencia de pocos megahertz con líneas medidas. Comparando las intensidades observadas y calculadas en aquéllas se vio que podían ser observables algunas líneas más del tipo R, μ_b , cosa que efectivamente ocurrió.

En cambio para la rama Q se llegó a la conclusión que en general solamente se podrían encontrar líneas de intensidades observables para valores de $J > 12$.

III - 3 - Constantes rotacionales

Los ajustes de las constantes rotacionales fueron hechos usando el parámetro de asimetría b (ver Apéndice, 22[§]). Los niveles de energía con este

[§] Se designan con A las fórmulas del Apéndice.

parámetro están dados por la fórmula (23A) del Apéndice:

$$E = \frac{1}{2} (B + C) J (J+1) + \frac{1}{2} (2A - B - C) E (b) \quad (21)$$

y en la que $b = - \frac{B - C}{2A - B - C}$ (22)

y las constantes rotacionales están expresadas por (véase fór.16A):

$$A = \frac{\hbar^2}{2I_a} \quad B = \frac{\hbar^2}{2I_b} \quad C = \frac{\hbar^2}{2I_c} \quad (23)$$

Es posible expresar las frecuencias de las transiciones de la rama R en la forma siguiente, por diferencia, usando (21):

$$= (B + C) J'' + \frac{1}{2} (2A - B - C) \Delta E (b) \quad (24)$$

en la que $\Delta E (b) = E'' (b) - E' (b)$, J'' y E'' se refieren al nivel de energía superior y E' al inferior.

Se hizo un primer ajuste de las constantes rotacionales sobre la base de las líneas de la rama R mencionadas en la sección previa. Para ello se usó el método de los cuadrados mínimos con un programa para computadora electrónica descrito en [3]²². El método consiste en tomar valores de b en una zona suficientemente acotada y calcular los correspondientes $\Delta E (b)$. Luego se los introduce en el sistema de ecuaciones.

$$\nu_1 = (B + C) J_1'' + \frac{1}{2} (2A - B - C) \Delta E_1 (b) \quad (25)$$

en las que ν_1 se refieren a las frecuencias medidas de las líneas; se determinan $(B+C)$ y $\frac{1}{2} (2A-B-C)$ por el método de los cuadrados mínimos. Se repite esto con diversos valores de b en la zona acotada y finalmente se elige aquel b que da valor mínimo a la suma $\sum |\delta_1|$ siendo δ_1 la diferencia entre una frecuencia observada y su correspondiente calculada.

En la tabla siguiente se indican las variaciones de $(B+C)$, $\frac{1}{2} (2A-B-C)$ y $\sum |\delta_1|$, en MHz, para valores b en la zona acotada, ensayando con 17 líneas R^b .-

²² Nota. En estos cálculos y los sucesivos se utilizó la computadora Besk de la Corporación Sueca de Computadoras Electrónicas, Estocolmo.

b	B + C	$\frac{1}{2} (2A - B - C)$	$\sum \delta_i $
-0,06260	2051,555	2396,585	10,86
6262	2051,683	2397,080	9,95
6264	2051,810	2397,568	9,18
6266	2051,939	2398,060	8,45
6268	2052,066	2398,553	7,71
6270	2052,194	2399,043	7,14
6272	2052,322	2399,533	7,41
6274	2052,450	2400,026	7,75
6276	2052,575	2400,517	8,06
6278	2052,704	2401,007	8,90
-0,06280	2052,832	2401,498	9,89

El valor de $\sum | \delta_i |$ resultó ser mínimo para $b = - 0,06270$ y las diferencias entre frecuencias observadas y calculadas fueron correctas excepto en la asignación $l_{2_{0,12}} - l_{3_{1.13}}$ que resultó ser de 2,14 MHz; se ^{re} hizo esta medición y efectivamente se encontró la frecuencia predicha. Con las constantes así halladas $b = - 0,06270$, $B+C = 2052,194$ MHz. y $\frac{1}{2} (2A-B-C) = 3299,043$ MHz. se calcularon todos los niveles de energía hasta $J=25$, usando un programa para la computadora Besk de fracción continua, de acuerdo al método de diagonalización de la matriz del hamiltoniano indicado en el Apéndice. Se identificaron entonces algunas líneas más del tipo R^b y se hicieron asignaciones preliminares para varias líneas de la rama Q, tipo μ_b .

Usando la fórmula (21) las frecuencias de las líneas de la rama Q pueden ser expresadas en función del parámetro b en la forma siguiente:

$$\nu_i = \frac{1}{2} (2A - B - C) \Delta E_i (b) \quad (26)$$

con ΔE (b) definido en la misma forma que en (24) pero aquí con $\Delta J = 0$. La fórmula (26) fué usada para determinar b y $\frac{1}{2}(2A-B-C)$ por el método gráfico descrito por Cunningham et al. [23]. Para este propósito se usó la computadora Besk para calcular las energías reducidas para varios valores de b alrededor del obtenido con las líneas de la rama R. Al representar $\frac{1}{2}(2A-B-C)$ en función de b, en cada una de las líneas de frecuencias medidas y cuyas asignaciones preliminares se habían hecho, se encontró una intersección bien definida para los valores $b = -0,062705$ y $\frac{1}{2}(2A-B-C) = 2399,465$ MHz; los valores de J de las líneas estudiadas oscilaban entre 12 y 15 y repartidas a lo largo del espectro observado. Se eligieron J no elevados para evitar la influencia creciente de la distorsión centrífuga que no hubiese permitido definir una buena intersección.

Los valores de b y $\frac{1}{2}(2A-B-C)$ obtenidos de la representación de líneas Q presentaron una buena concordancia con los resultados de las de la rama R, pero eran más exactas. Se recalculó la constante (B+C) sobre todas las líneas R identificadas y las variaciones individuales se indican en la tabla II de las cuales se tomó el valor promedio (Ver hoja N° 28)

Las constantes resultaron ser:

$$b = -0,062705; \frac{1}{2}(2A - B - C) = 2399,465 \text{ MHz}; (B+C) = 2052,246 \text{ MHz.}$$

$$A = 3425,59 \pm 0,09; \quad B = 1176,58 \pm 0,05 \quad C = 875,66 \pm 0,05 \text{ MHz}$$

Se dan las frecuencias calculadas con estas constantes en las tablas III y IV, contrastadas con las frecuencias medidas. Se obtuvo una concordancia entre líneas calculadas y medidas de ± 1 MHz para 23 líneas de la rama R y de $\pm 2,5$ MHz para 32 líneas de la rama Q. Las diferencias en estas últimas es algo elevada, fundamentalmente en las líneas de alto valor de J, tal como se observa en la tabla IV, y ello seguramente se debe al fenómeno de distorsión centrífuga.

III - 4 - Cálculos de estructura hiperfina

Como se mencionó en la sección II muchas líneas mostraban una estructura fina característica, e inclusive la presentaban las transiciones de la rama R de bajo número cuántico. Como ya es bien conocido, los niveles rotacionales de moléculas se desdoblan, cuando existe en ella un núcleo con spin $I > \frac{1}{2}$, debido a la interacción del momento cuadrupolar eléctrico de dicho núcleo y el campo electrostático originado por el resto de la molécula, lo que causa la llamada estructura hiperfina en espectroscopía de microondas.

Justamente en este caso el núcleo de Cl tiene spin $I = 3/2$ y por tanto presenta momento cuadrupolar eléctrico distinto de cero. Para averiguar si dicha estructura "fina" ó "de satélites" observada en el espectro se debía a la interacción cuadrupolar, se realizó una investigación numérica de ella para este caso particular.

La teoría de esta interacción está desarrollada en [24], [25] y [26]. Siendo en general la separación entre niveles rotacionales mucho mayor que entre los niveles hiperfinos es posible aplicar la teoría de perturbaciones de primer orden. El número de niveles en el cual se desdobra un nivel rotacional con momento angular J es determinado con ayuda del modelo vectorial, definiendo el vector $\vec{F} = \vec{J} + \vec{I}$, suma del momento angular total de la molécula y del spin nuclear. El número cuántico F puede tomar los valores $(J + I), (J + I - 1), \dots, |J - I|$. Como en este caso $I = 3/2$, cada nivel rotacional J se desdobra en cuatro niveles hiperfinos $(3/2, 1/2, -1/2, -3/2)$.

La energía cuadrupolar ΔW_Q en el primer orden de perturbación está expresada por ([26], pag 736), con respecto al nivel no perturbado:

$$\Delta W_Q = e q \left\{ \left(\frac{\partial^2 V}{\partial a^2} \right) \cdot \left[J(J+1) + E(\kappa) - (k+1) \left(\frac{\partial E(\kappa)}{\partial \kappa} \right) \right] + 2 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial b^2} \right) \cdot \left(\frac{\partial E(\kappa)}{\partial \kappa} \right) \right\}$$

$$+ \left(\frac{\partial^2 V}{\partial c^2} \right) \left[J(J+1) - E(\kappa) + (\kappa-1) \left(\frac{\partial E(\kappa)}{\partial \kappa} \right) \right] \left\{ \left(\frac{1}{J(J+1)} \right) Y(F) \right\} \quad (27)$$

en la que Q es el momento cuadrupolar eléctrico del núcleo de oro, $\frac{\partial^2 V}{\partial a^2}$, $\frac{\partial^2 V}{\partial b^2}$, $\frac{\partial^2 V}{\partial c^2}$, las derivadas del potencial electrostático producidas por todas las cargas moleculares fuera de un entorno infinitesimal alrededor del núcleo en cuestión en las direcciones de los ejes principales de inercia, $E(\kappa)$ y κ energía reducida y parámetro de asimetría respectivamente definidos en el Apéndice (21A). $Y(F)$ es la función de desdoblamiento tabulada en ([27], tabla A.10.a) y definida por:

$$Y(F) = \frac{3/4 C(C+1) - I(I+1)J(J+1)}{2(2J+3)(2J-1)I(2I-1)} \quad (28)$$

en la que:

$$C = F(F+1) - I(I+1) - J(J+1) \quad (29)$$

y el significado de F está explicado en esta misma sección.

El problema que se plantea es la evaluación en la expresión (27) de las tres derivadas del potencial electrostático. Para ello se puede introducir una simplificación importante sugerida por C.H.Townes ([25], pag. 536), en la que se supone "que las derivadas del potencial a lo largo de la unión de los átomos en cuestión serían las mismas que las observadas experimentalmente en una molécula lineal que posea una unión análoga," es decir, con los mismos átomos". Además si se supone que el potencial electrostático posee simetría cilíndrica alrededor de la dirección de la unión considerada, hipótesis ya válida para moléculas lineales, al aplicar la ecuación de Laplace $\nabla^2 V = 0$, se llega a que;

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x_u^2} = \frac{\partial^2 V}{\partial y_u^2} = = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V}{\partial z_u^2} \quad (30)$$

² En este caso la unión en cuestión es la de carbono-oro.

en la que se indica con subíndice "u" una terna ortogonal en que Z_u es justamente la dirección de la unión C-Cl. Entonces con una simple transformación de coordenadas (rotación de ejes ortogonales) es posible hallar las expresiones de las derivadas del potencial en las direcciones de los ejes principales de inercia, en función de la derivada en la dirección de la unión C-Cl :

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 V}{\partial a^2} &= \frac{\partial^2 V}{\partial Z_u^2} \left(\frac{3 \cos^2 \alpha_{ua} - 1}{2} \right) \\ \frac{\partial^2 V}{\partial b^2} &= \frac{\partial^2 V}{\partial Z_u^2} \left(\frac{3 \cos^2 \alpha_{ub} - 1}{2} \right) \\ \frac{\partial^2 V}{\partial c^2} &= \frac{\partial^2 V}{\partial Z_u^2} \left(\frac{3 \cos^2 \alpha_{uc} - 1}{2} \right) \end{aligned} \quad (31)$$

en las que α_{ua} , α_{ub} y α_{uc} son los ángulos entre la unión y los ejes principales. Substituyendo en (27) y llamando $\frac{\partial^2 V}{\partial Z_u^2} = q_{uu}$ se obtiene el desdoblamiento cuadrupolar relativo definido por:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta W_q}{e q_{uu}} &= \left\{ \left[\frac{3 \cos^2 \alpha_{ua} - 1}{2} \right] \left[J(J+1) + E(\kappa) - (\kappa+1) \left(\frac{\partial E(\kappa)}{\partial \kappa} \right) \right] + 2 \left[\frac{3 \cos^2 \alpha_{ub} - 1}{2} \right] \right. \\ &\cdot \left. \left(\frac{\partial E(\kappa)}{\partial \kappa} \right) + \left[\frac{3 \cos^2 \alpha_{uc} - 1}{2} \right] \left[J(J+1) - E(\kappa) + (\kappa-1) \left(\frac{\partial E(\kappa)}{\partial \kappa} \right) \right] \right\} \cdot \\ &\cdot \left[\frac{1}{J(J+1)} \right] \cdot Y(F) \end{aligned} \quad (32)$$

que es solamente función de J, I y parámetros de estructura. La expresión (32)

fué calculada numéricamente para las líneas R, μ_B , identificadas con las constantes rotacionales A, B y C indicadas en la sección (III-3) para las transiciones cuadrupolares $F \rightarrow F + 1$ que son las más intensas. En la tabla V (ver hoja N° 35), están indicadas dichos cálculos para las dos series de líneas R, μ_B , de la tabla III hasta $J = 9$.

La columna de la tabla V con encabezamiento "máxima separación" significa la distancia relativa entre los extremos de los cuádrupletes $F \rightarrow F + 1$. Se observa claramente que dichos valores disminuyen rápidamente con J crecientes. Si se admite que la constante de acoplamiento cuadrupolar $|e Q q_{uu}|$ en el meta-flúor-cloro-benceno de la unión C-Cl tiene la misma magnitud que la de la misma unión en el cloro-benceno, que es de 66,4 MHz. según [5], hipótesis admisible por la similitud de las moléculas, se ve inmediatamente que las cuádrupletes tendrían que observarse dentro de intervalos de frecuencias pequeños. Por ejemplo, para el caso de mayor "máxima separación" en la línea $5_{1.5} \rightarrow 6_{0.6}$ correspondería a un intervalo de frecuencias del orden de 1,3 MHz, que ya está fuera del poder de resolución del espectrómetro usado. Por lo tanto se puede inferir que la estructura de satélites observada no puede ser debida a la interacción de momento cuadrupolar eléctrico nuclear.

III - 5 - Cálculos de efecto Stark

Tal como se indicó la sección I no se pudieron resolver las componentes Stark de transiciones de bajo número cuántico J. Pero si se pudo observar claramente los sentidos del desplazamiento de las líneas Stark con diferentes tensiones eléctricas, en una serie de registros de líneas identificadas como del tipo R, μ_B . Se compararon estos resultados con los deducidos de la teoría de efecto Stark en moléculas asimétricas dada en [28], en ocho transiciones de bajo número cuántico J. Las observaciones, en el registrador, de dichas transiciones permitieron inferir que se trataba de efecto Stark de

segundo orden en todas ellas. Esto está de acuerdo con la teoría pues: 1°) la molécula es asimétrica y por tanto sus niveles de energía no presentan degeneraciones intrínsecas, como ocurre en el caso del rotor simétrico. 2°) los niveles de energía involucrados en las transiciones estudiadas no presentan degeneraciones accidentales. No puede por tanto presentar efecto Stark de primer orden y en consecuencia se aplicó la teoría de perturbaciones de segundo orden.

La energía en dicha aproximación, referida al nivel no perturbado, está dada por (form. 14, [28]), despreciando el término de polarizabilidad:

$$\begin{aligned}
 [W_g^{(2)}]_{J,K_{-1},K_{+1},M} = & \mu_g^2 E^2 \left[\frac{(J^2 - M^2)}{4J^2(4J^2 - 1)} \sum_{K' \neq K} \left\{ \frac{[(\Phi_Z)_g]_{J,K_{-1},K_{+1}; J-1,K'_{-1},K'_{+1}}^2}{W^a_{J,K_{-1},K_{+1}} - W^o_{J-1,K'_{-1},K'_{+1}}} \right\} \right. \\
 & + \frac{M^2}{4J^2 (J+1)^2} \sum_{K'} \left\{ \frac{[(\Phi_Z)_g]_{J,K_{-1},K_{+1}; J,K'_{-1},K'_{+1}}^2}{W^o_{J,K_{-1},K_{+1}} - W^o_{J,K'_{-1},K'_{+1}}} \right\} + \\
 & \left. + \frac{(J+1)^2 - M^2}{4(J+1)^2(2J+1)(2J+3)} \sum_{K'} \left\{ \frac{[(\Phi_Z)_g]_{J,K_{-1},K_{+1}; J+1,K'_{-1},K'_{+1}}^2}{W^o_{J,K_{-1},K_{+1}} - W^o_{J+1,K'_{-1},K'_{+1}}} \right\} \right] \quad (33)
 \end{aligned}$$

en la que E es el campo eléctrico cuya dirección se toma como eje Z fijo en el espacio, μ_g es la componente del momento dipolar eléctrico en una de las direcciones a, b, c, correspondientes a los ejes principales de inercia y Φ_Z es el coseno director de una de las direcciones principales con respecto al campo eléctrico (ver sección III-2). Si se ponen en evidencia los términos en M^2 , la fórmula (33) se puede escribir de la manera siguiente:

$$[W_g^{(2)}]_{J,K_{-1},K_{+1},M} = \mu_g^2 E^2 (A_{J,K_{-1},K_{+1}} + M^2 B_{J,K_{-1},K_{+1}}) \quad (34)$$

Se ve que los niveles Stark son doblemente degenerados en el número cuántico M y por tanto la presencia del campo eléctrico remueve parcialmente la degeneración $2J + 1$, típica del momento angular y solamente aparecen $J + 1$ niveles, es decir, para

$$M = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J.$$

Los términos de (33) en que aparecen los elementos de matriz de los cosenos directores se pueden expresar en función de la intensidad de línea definida por la fórmula (19) (véase apéndice C, [28]). Entonces los coeficientes A y B de (34) toman las formas siguientes:

$$A_{J, K_{-1}, K_{+1}} = \frac{J^2}{J(2J-1)(2J+1)} \sum_{K' \neq K} \frac{\lambda(J, K_{-1}, K_{+1}; J-1, K'_{-1}, K'_{+1})}{W^{\circ}_{J, K_{-1}, K_{+1}} - W^{\circ}_{J-1, K'_{-1}, K'_{+1}}} +$$

$$+ \frac{(J+1)^2}{(J+1)(2J+1)(2J+3)} \sum_{K'} \frac{\lambda(J, K_{-1}, K_{+1}; J+1, K'_{-1}, K'_{+1})}{W^{\circ}_{J, K_{-1}, K_{+1}} - W^{\circ}_{J+1, K'_{-1}, K'_{+1}}} \quad (35)$$

$$B_{J, K_{-1}, K_{+1}} = - \frac{1}{J(2J-1)(2J+1)} \sum_{K' \neq K} \frac{\lambda(J, K_{-1}, K_{+1}; J-1, K'_{-1}, K'_{+1})}{W^{\circ}_{J, K_{-1}, K_{+1}} - W^{\circ}_{J-1, K'_{-1}, K'_{+1}}} +$$

$$+ \frac{1}{J(J+1)(2J+1)} \sum_{K'} \frac{\lambda(J, K_{-1}, K_{+1}; J, K'_{-1}, K'_{+1})}{W^{\circ}_{J, K_{-1}, K_{+1}} - W^{\circ}_{J, K'_{-1}, K'_{+1}}} -$$

$$- \frac{1}{(J+1)(2J+1)(2J+3)} \sum_{K'} \frac{\lambda(J, K_{-1}, K_{+1}; J+1, K'_{-1}, K'_{+1})}{W^{\circ}_{J, K_{-1}, K_{+1}} - W^{\circ}_{J+1, K'_{-1}, K'_{+1}}} \quad (36)$$

en la que λ es la intensidad de línea definida en (19) y tabulada en [22], y W° son los niveles de energía no perturbados obtenidos con métodos de com

putación electrónico con las constantes rotacionales halladas. Los coeficientes de las transiciones Stark para las líneas de la rama R son entonces:

$$\frac{\Delta W^{(2)}}{\mu_B^2 E^2} = (A_{J+1} - A_J) + M_J^2 (B_{J+1} - B_J) \quad (37)$$

La regla de selección adoptada es $\Delta M=0$ pues el campo eléctrico Stark es paralelo al campo eléctrico de microondas. Evidentemente la expresión (37) predice el sentido del desplazamiento Stark y fué calculada para todas las componentes M, suponiendo que las componentes del momento dipolar eléctrico se encuentran en la relación $\mu_b \gg \mu_a$, hipótesis aceptable debido a la imposibilidad de hallar transiciones del tipo $\mu_a \neq 0$, lo que implicaría que las intensidades de estas últimas líneas serían mucho menores que las del tipo $\mu_b \neq 0$. Los resultados observados y calculados fueron comparados y están indicados en la tabla VI. En las figuras 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 y 10 se muestran registros de las ocho líneas estudiadas.

Sentido regular y signo positivo significan efecto Stark en la posición de frecuencia mayor que la de la línea fundamental; sentido invertido y signo negativo significan efecto Stark en la de frecuencia menor. Es posible observar un acuerdo cualitativo entre efectos observados y calculados. En particular se explica satisfactoriamente los cambios en los sentidos del efecto Stark en las líneas $8_{0.8} - 9_{1.9}$ y $9_{1.9} - 10_{0.10}$ en ambas series.

Las intensidades en transiciones Stark para las líneas de las ramas R ó P, $|\Delta J| = 1$, están dadas por la expresión

$$I_M = Q (J'^2 - M^2)$$

en la que Q es un parámetro que depende los números cuánticos involucrados, excepto M, y del parámetro de asimetría; J' es el mayor de los dos números cuánticos involucrados en la transición. Se verifica que aquellas componentes, indicadas en la tabla VI y cuyos signos son opuestos al sentido observado,

no pesan fundamentalmente en los sentidos Stark debido a que pertenecen a los números M mayores.

IV - 1 - Constantes moleculares y distancias interatómicas

Con las constantes rotacionales indicadas en la sección (III-3) se calcularon los momentos principales de inercia de la molécula 1-3 C₆ H₄ Cl³⁵ F con las expresiones (23) de la misma sección, usando la constante de conversión dada en [9]:

$$\frac{h}{8\pi^2} = 5,05531 \pm 0,0003 \times 10^5 \frac{\text{MHz}}{\text{u.m.a.}\text{\AA}^2}$$

y resultaron ser:

$$I_a = 147,575 \pm 0,013 \text{ u.m.a. } \text{\AA}^2$$

$$I_b = 429,661 \pm 0,042 \text{ u.m.a. } \text{\AA}^2$$

$$I_c = 577,312 \pm 0,060 \text{ u.m.a. } \text{\AA}^2$$

$$D.I = 0,076 \text{ u.m.a. } \text{\AA}^2$$

El defecto de inercia D.I. está definido por $I_c - I_a - I_b$; por su magnitud la molécula resulta ser plana, teniendo en cuenta los errores absolutos en la determinación de los momentos de inercia.

Con los momentos principales de inercia hallados, se calcularon las distancias interatómicas C - F y C - Cl, suponiendo que el anillo bencénico es un exágono regular y que las distancias interatómicas son

$$d_{CQ} = 1,397 \text{ \AA} \quad d_{CH} = 1,084 \text{ \AA} \quad [29, M 196]$$

Las distancias interatómicas buscadas resultaron ser:

$$d_{CF} = 1,329 \text{ \AA} \quad d_{CCl} = 1,699 \text{ \AA} \quad [33]$$

que presentan un buen acuerdo con valores normales de dichas uniones determinados con iguales o diferentes métodos [3], [4] y [29]. Para hallar estas distancias se usaron métodos de computación electrónica. Se comparan las

constantes rotacionales deducidas de este último modelo molecular y las halladas experimentalmente:

Valores experimentales	Valores del modelo
A = 3425,59 ± 0,09 MHz	A = 3425,7 MHz
B = 1176,58 ± 0,05 MHz	B = 1176,6 MHz
C = 875,66 ± 0,05 MHz	C = 875,8 MHz

Se ha determinado de esta manera una primera estructura de la molécula meta-cloro-flúor-benceno. Se puede comparar el defecto de inercia obtenido con los del C_6H_5F , [3], [4], C_6H_5CN [30] y C_6H_5OH [31] que son respectivamente 0,027, 0,073 y 0,08 una Å^2 .

Agradecimientos

La realización de esta tesis fué posible gracias a una beca externa que me fué otorgada por la Universidad de Buenos Aires durante el período 1960-1961 en el Instituto de Física de la Universidad de Estocolmo.

Deseo hacer notar que durante la ejecución de este trabajo fueron puestos a mi disposición todos los elementos necesarios del Instituto de Física de la Universidad de Estocolmo y que asimismo se me concedió uso libre de la computadora Beak de la Corporación Sueca de Computadoras Electrónicas.

Quiero expresar mi gratitud al Dr. Gunnar Erlandsson, de la Universidad de Estocolmo, por su dirección y valiosa ayuda brindada en este trabajo de investigación durante mi estadía en Suecia.

Manifiesto mi agradecimiento al profesor Dr. J.F. Westerkamp, de la Universidad de Buenos Aires, por haberme iniciado en el tema de espectroscopía de microondas cuando comencé la realización del Doctorado en Ciencias Físicas en el año 1958. En esto he contado además con la amplia colaboración del personal docente y no docente del Departamento de Física de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de Buenos Aires, y en particular, expreso mi agradecimiento a su Jefe, Dr. Juan José Giambiagi.

Buenos Aires, Julio de 1962.-

GAS	FRECUENCIA MHZ	PUNTO SIGN	ANCHO DE BANDA(1)	VELOCIDAD DE BARRIDO	M E S E S	INDICACION radio-receptor BARR.+ BARR.-	FRECUENCIA DEL CRISTAL		FRECUENCIA MEDIA DEL CRISTAL
							BARR.+ MHZ	BARR.- MHZ	
H ₂ O	22.235,22	BAJA	NO MAXIMO	NO MINIMA	100	2,20 -	10,003333	-	10,003333
FORMALDEHIDO	22.965,71	"	"	"	100	6,30 -	10,003228	-	10,003228
FORMALDEHIDO	22.965,71	"	"	"	100	-1,83 -1,86	10,003283	10,003297	10,003290
ACIDO FORMICO	22.471,15 ± 0,01	"	"	"	100	4,00 3,83	10,003183	10,003259	10,003221
FORMALDEHIDO	14.488,65	"	MAXIMO	MINIMA	100	3,80 3,73	10,003349	10,003397	10,003378
ACIDO FORMICO	22.471,15	"	"	"	100	3,85 3,83	10,003250	10,003259	10,003254
H ₂ O	22.235,22	"	"	NO MINIMA	100	-2,26 -2,37	10,003364	10,003414	10,003389
ALCOHOL METILICO	25.018,12 ± 0,02	"	"	MINIMA	100	-10,15 -10,20	10,003305	10,003325	10,003315
"	25.124,88	"	"	"	100	-13,18 -13,44	10,003207	10,003310	10,003258
"	25.018,12	"	"	"	10	+9,90 9,87	10,003288	10,003300	10,003294
"	25.124,88	"	"	"	10	-13,30 13,39	10,003255	10,003290	10,003273
ACIDO FORMICO	22.471,15	"	"	"	10	3,73 3,75	10,003303	10,003294	10,003298

(1) Ancho de banda efectivo fijado por la constante de tiempo RC del detector sensible a fase.

T A B L A I

CALIBRACION DEL CRISTAL PATRON

T A B L A I I

ASIGNACION	B + C MHs	FRECUENCIA MEDIDA MHs
5 _{0.5} - 6 _{1.6}	2052,200	12103,5
6 _{0.6} - 7 _{1.7}	2052,267	13618,6
7 _{0.7} - 8 _{1.8}	2052,282	15194,7
8 _{0.8} - 9 _{1.9}	2052,323	16826,9
9 _{0.9} - 10 _{1.10}	2052,273	18502,4
10 _{0.10} - 11 _{1.11}	2052,180	20206,3
11 _{0.11} - 12 _{1.12}	2052,233	21930,6
12 _{0.12} - 13 _{1.13}	2052,229	23665,8
13 _{0.13} - 14 _{1.14}	2052,268	25408,4
5 _{1.5} - 6 _{0.6}	2052,258	10641,6
6 _{1.6} - 7 _{0.7}	2052,244	12661,4
7 _{1.7} - 8 _{0.8}	2052,313	14596,5
8 _{1.8} - 9 _{0.9}	2052,251	16465,5
9 _{1.9} - 10 _{0.10}	2052,244	18289,8
10 _{1.10} - 11 _{0.11}	2052,225	20084,6
11 _{1.11} - 12 _{0.12}	2052,205	21861,1
12 _{1.12} - 13 _{0.13}	2052,208	23626,9
13 _{1.13} - 14 _{0.14}	2052,228	25386,5

Determinación de la constante (B + C)

T A B L A I I I - Líneas de la rama R de 1-3 C₆ H₄ Cl³⁵ F [32]

TRANSICION	MEDIDO	CALCULADO	MED. -CALC.
	MHz	MHz	MHz
4 _{0.4} - 5 _{1.5}	10636.8 ^a	10635.8	1.0
5 _{0.5} - 6 _{1.6}	12103.5	12103.8	-0.3
6 _{0.6} - 7 _{1.7}	13618.6	13618.4	0.2
7 _{0.7} - 8 _{1.8}	15194.7	15194.4	0.3
8 _{0.8} - 9 _{1.9}	16826.9	16826.7	0.2
9 _{0.9} - 10 _{1.10}	18502.4	18502.1	0.3
10 _{0.10} - 11 _{1.11}	20206.3	20207.0	-0.7
11 _{0.11} - 12 _{1.12}	21930.6	21930.8	-0.2
12 _{0.12} - 13 _{1.13}	23665.8 ^a	23666.0	-0.2
13 _{0.13} - 14 _{1.14}	25408.4	25408.1	0.3
4 _{1.4} - 5 _{0.5}	- ^b	8524.8	-
5 _{1.5} - 6 _{0.6}	10641.6	10641.5	0.1
6 _{1.6} - 7 _{0.7}	12661.4	12661.4	0
7 _{1.7} - 8 _{0.8}	14596.5	14596.0	0.5
8 _{1.8} - 9 _{0.9}	16465.5	16465.4	0.1
9 _{1.9} - 10 _{0.10}	18289.8	18289.8	0
10 _{1.10} - 11 _{0.11}	20084.6	20084.8	-0.2
11 _{1.11} - 12 _{0.12}	21861.1	21861.6	-0.5
12 _{1.12} - 13 _{0.13}	23626.9	23627.4	-0.5
13 _{1.13} - 14 _{0.14}	25386.5	25386.7	-0.2
9 _{1.8} - 10 _{2.9}	21886.8	21886.3	0.5
10 _{1.9} - 11 _{2.10}	-	23130.1	-

T A B L A I I I (continuación)

TRANSICION	MEDIDO MHz	CALCULADO MHz	MED. - CALC. MHz
$11_{1.10} - 12_{2.11}$	24483.9	24483.6	0.3
$12_{1.11} - 13_{2.12}$	25945.4	25945.6	-0.2
$11_{2.10} - 12_{1.11}$	22904.2	22903.2	1.0

^a Valor incierto: línea débil.

^b Línea observada muy débil y ancha.

T A B L A I V - Líneas de la rama Q de $1 - 3 C_6 H_4 Cl^{35} F$

TRANSICION	MEDIDO MHz	CALCULADO MHz	MED. - CALC. MHz
11 _{1.10} - 11 _{2.9}	-	11058.4	-
12 _{1.11} - 12 _{2.10}	13026.2	13026.1	0.1
13 _{1.12} - 13 _{2.11}	15156.3	15156.2	0.1
14 _{2.12} - 14 _{3.11}	11694.9	11694.8	0.1
15 _{2.13} - 15 _{3.12}	-	13360.9	-
16 _{2.14} - 16 _{3.13}	-	15356.3	-
17 _{2.15} - 17 _{3.14}	17577.7	17578.6	-0.9
18 _{2.16} - 18 _{3.15}	19912.5	19913.3	-0.8
19 _{2.17} - 19 _{3.16}	-	22259.3	-
20 _{2.18} - 20 _{3.17}	24547.2	24547.5	-0.3
13 _{3.10} - 13 _{4.9}	12705.6	12705.5	0.1
14 _{3.11} - 14 _{4.10}	12184.0	12184.1	-0.1
15 _{3.12} - 15 _{4.11}	11974.2	11974.3	-0.1
16 _{3.13} - 16 _{4.12}	12162.6	12161.2	1.4
17 _{3.14} - 17 _{4.13}	12800.1	12800.0	0.1
18 _{3.15} - 18 _{4.14}	13913.1	13913.4	-0.3
19 _{3.16} - 19 _{4.15}	15485.1	15486.0	-0.9
20 _{3.17} - 20 _{4.16}	17456.9	17458.5	-1.6
21 _{3.18} - 21 _{4.17}	19729.6	19730.8	-1.2
22 _{3.19} - 22 _{4.18}	22178.9	22180.0	-1.1
23 _{3.20} - 23 _{4.19}	24683.1	24685.4	-2.3
18 _{4.14} - 18 _{5.13}	15367.3	15367.6	-0.3

T A B L A I V (continuación)

TRANSICION	MEDIDO MHz	CALCULADO MHz	MED. - CALC. MHz
19 _{4.15} - 19 _{5.14}	14872.1	14872.3	-0.2
20 _{4.16} - 20 _{5.15}	14782.7	14783.2	-0.5
21 _{4.17} - 21 _{5.16}	15173.4	15174.4	-1.0
22 _{4.18} - 22 _{5.17}	16082.3	16083.5	-1.2
23 _{4.19} - 23 _{5.18}	17507.0	17509.2	-2.2
24 _{4.20} - 24 _{5.19}	19402.3	19404.7	-2.4
25 _{4.21} - 25 _{5.20}	-	21677.7	-
15 _{5.10} - 15 _{6.9}	25136.2	25136.1	0.1
16 _{5.11} - 16 _{6.10}	24637.5	24637.4	0.1
17 _{5.12} - 17 _{6.11}	23966.0	23966.4	-0.4
18 _{5.13} - 18 _{6.12}	23102.1	23103.2	-1.1
19 _{5.14} - 19 _{6.13}	-	22060.3	-
20 _{5.15} - 20 _{6.14}	-	20896.5	-
21 _{5.16} - 21 _{6.15}	-	19718.2	-
22 _{5.17} - 22 _{6.16}	18663.8	18663.9	-0.1
23 _{5.18} - 23 _{6.17}	17878.8	17879.4	-0.6
24 _{5.19} - 24 _{6.18}	17492.6	17493.4	-0.8
25 _{5.20} - 25 _{6.19}	17600.8	17602.1	-1.3

T A B L A V - Desdoblamiento Cuadrupolares

TRANSICION DIPOLAR	TRANSICION CUADRUPOLAR	$\Delta W_Q / e Q q_{uu} \times 10^3$	Máx. Separ. $\times 10^3$
$5_{0.5} - 6_{1.6}$	$13/2 - 15/2$	-2,7	12,2
	$11/2 - 13/2$	-4,4	
	$9/2 - 11/2$	6,0	
	$7/2 - 9/2$	7,8	
$6_{0.6} - 7_{1.7}$	$15/2 - 17/2$	-2,8	7,6
	$13/2 - 15/2$	-2,4	
	$11/2 - 13/2$	4,8	
	$9/2 - 11/2$	4,5	
$7_{0.7} - 8_{1.8}$	$17/2 - 19/2$	-2,7	6,7
	$15/2 - 17/2$	-1,3	
	$13/2 - 15/2$	4,0	
	$11/2 - 13/2$	2,6	
$8_{0.8} - 9_{1.9}$	$19/2 - 21/2$	-2,4	5,7
	$17/2 - 19/2$	-0,9	
	$15/2 - 17/2$	3,3	
	$13/2 - 15/2$	1,8	
$9_{0.9} - 10_{1.10}$	$21/2 - 23/2$	-2,5	5,6
	$19/2 - 21/2$	$\pm 0,0$	
	$17/2 - 19/2$	3,1	
	$15/2 - 17/2$	0,7	

T A B L A V (continuación)

TRANSICION DIPOLAR	TRANSICION CUADRUPLAR	$\Delta W_Q / eQ q_{uu} \times 10^3$	$ \text{Max. Separ.} \times 10^3 $
$5_{1.5} - 6_{0.6}$	13/2 — 15/2	-7,6	18,0
	11/2 — 13/2	3,3	
	9/2, — 11/2	10,4	
	7/2 — 9/2	-0,5	
$6_{1.6} - 7_{0.7}$	15/2 — 17/2	-5,1	12,1
	13/2 — 15/2	1,1	
	11/2 — 13/2	7,0	
	9/2 — 11/2	0,7	
$7_{1.7} - 8_{0.8}$	17/2 — 19/2	-3,8	8,9
	15/2 — 17/2	0,3	
	13/2 — 15/2	5,1	
	11/2 — 13/2	0,1	
$8_{1.8} - 9_{0.9}$	19/2 — 21/2	-2,5	6,0
	17/2 — 19/2	-0,6	
	15/2 — 17/2	3,5	
	13/2 — 15/2	1,5	
$9_{1.9} - 10_{0.10}$	21/2 — 23/2	-2,3	5,3
	19/2 — 21/2	0,2	
	17/2 — 19/2	3,0	
	15/2 — 17/2	0,9	

T A B L A V I - Efectos Stark

TRANSICION	EFECTO STARK		
	OBSERVADO	EFECTO STARK CALCULADO	
		M_J (1)	
$5_{0.5} - 6_{1.6}$	REGULAR	0	13,343
		1	14,581
		2	18,296
		3	24,487
		4	33,155
		5	44,299
$6_{0.6} - 7_{1.7}$	REGULAR	0	10,093
		1	10,606
		2	12,146
		3	14,713
		4	18,306
		5	22,926
$7_{0.7} - 8_{1.8}$	REGULAR	6	28,573
		0	16,245
		1	16,272
		2	16,353
		3	16,488
		4	16,677
		5	16,920
$8_{0.8} - 9_{1.9}$	INVERTIDO	6	17,216
		7	17,567
		0	-9,367
		1	-9,200
		2	-8,700
		3	-7,866
		4	-6,699
		5	-5,198
6	-3,364		
	7	-1,196	
	8	1,306	

T A B L A V I - (continuación)

TRANSICION	EFECTO STARK		
	OBSERVADO	EFEECTO STARK CALCULADO	
		M_J (1)	
$6_{1.6} - 7_{0.7}$	INVERTIDO	0	-15,045
		1	-14,568
		2	-13,136
		3	-10,750
		4	-7,409
		5	-3,114
		6	2,136
$7_{1.7} - 8_{0.8}$	INVERTIDO	0	-10,705
		1	-10,371
		2	-9,368
		3	-7,697
		4	-5,357
		5	-2,348
		6	1,329
		7	5,674
$8_{1.8} - 9_{0.9}$	INVERTIDO	0	-17,482
		1	-17,165
		2	-16,214
		3	-14,629
		4	-12,409
		5	-9,556
		6	-6,068
		7	-1,947
		8	2,809
$9_{1.9} - 10_{0.10}$	REGULAR	0	8,932
		1	8,857
		2	8,630
		3	8,253
		4	7,724
		5	7,045
		6	6,215
		7	5,233
		8	4,101
		9	2,818

NOTA: Columna (1) significa $\frac{\Delta W b^2}{h^2 E^2} \times 10^6$

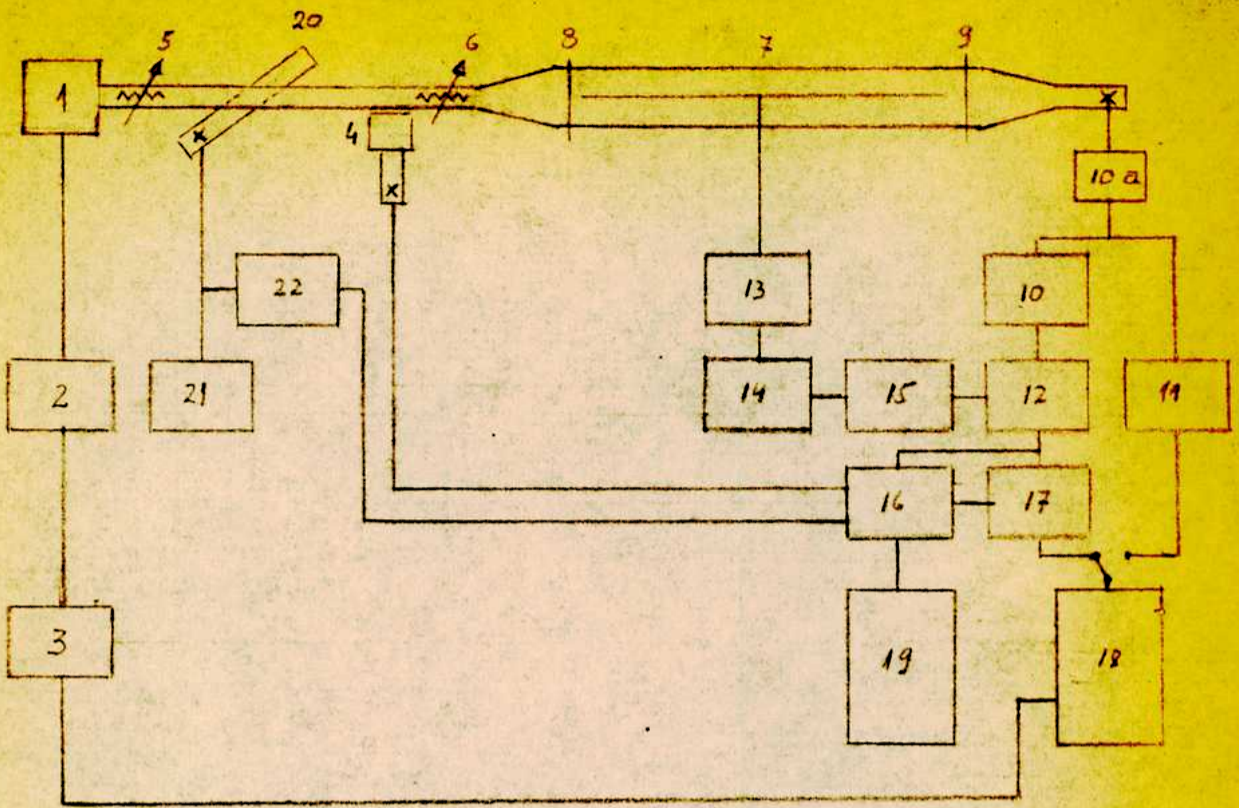


FIG. 1

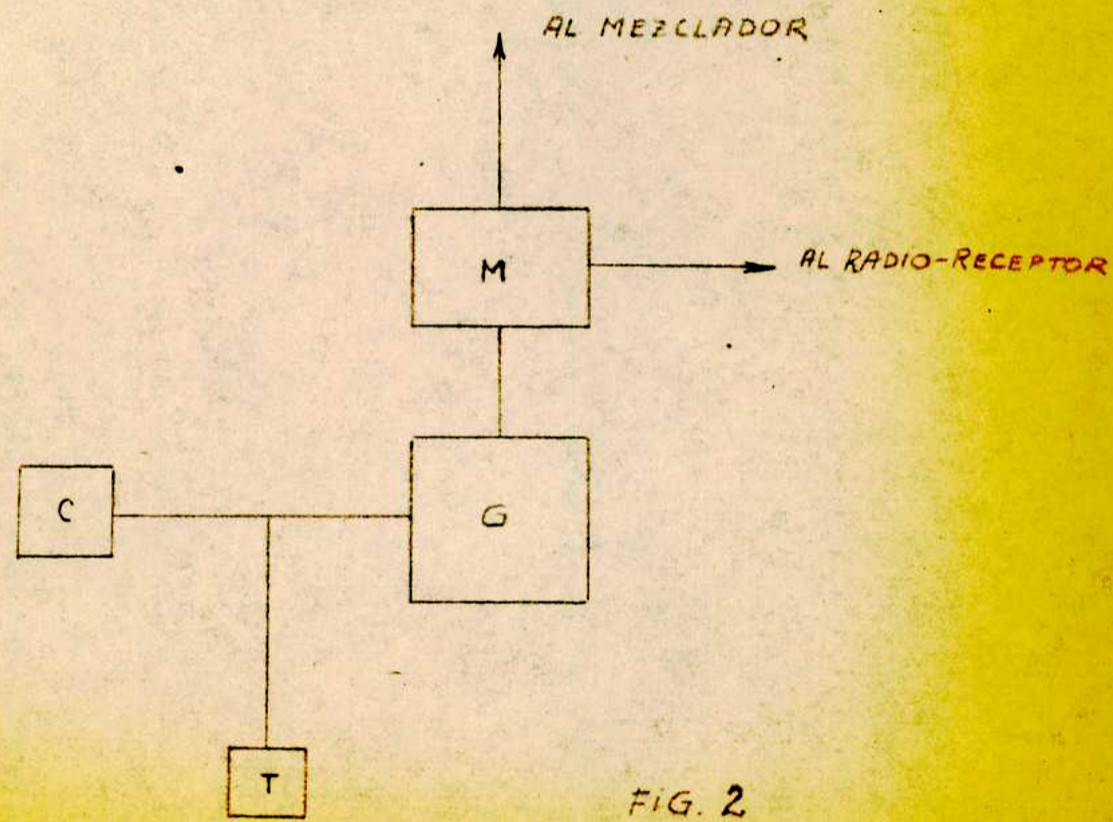


FIG. 2

REFERENCIAS DE LAS FIGURAS 1 y 2

Fig. 1 - Diagrama en bloque del espectrómetro [3]

- 1.- Klystron
- 2.- Fuente de poder
- 3.- Generador de diente de sierra
- 4.- Ondámetro
- 5 y 6.- Atenuadores
- 7.- Célula de absorción
- 8 y 9.- Ventanas de mica
- 10a.- Pre-amplificador
- 10.- Amplificador de 100 KHz.
- 11.- Amplificador del modo del klystron
- 12.- Detector sensible a fase.
- 13.- Generador de onda cuadrada
- 14.- Oscilador a cristal de 100 KHz
- 15.- Defasador
- 16.- Amplificador de baja frecuencia
- 17.- Mezclador
- 18.- Osciloscopio
- 19.- Registrador
- 20.- Acoplador direccional y mezclador
- 21.- Patrón de frecuencias
- 22.- Radio-receptor de comunicaciones
- X.- Cristales detectores y monturas

Fig. 2. - Medición de frecuencias con generador variable [10]

G - Generador variable de Radio-frecuencia.

M - Multiplicador

C - Calibrador a cristal

T - Teléfonos

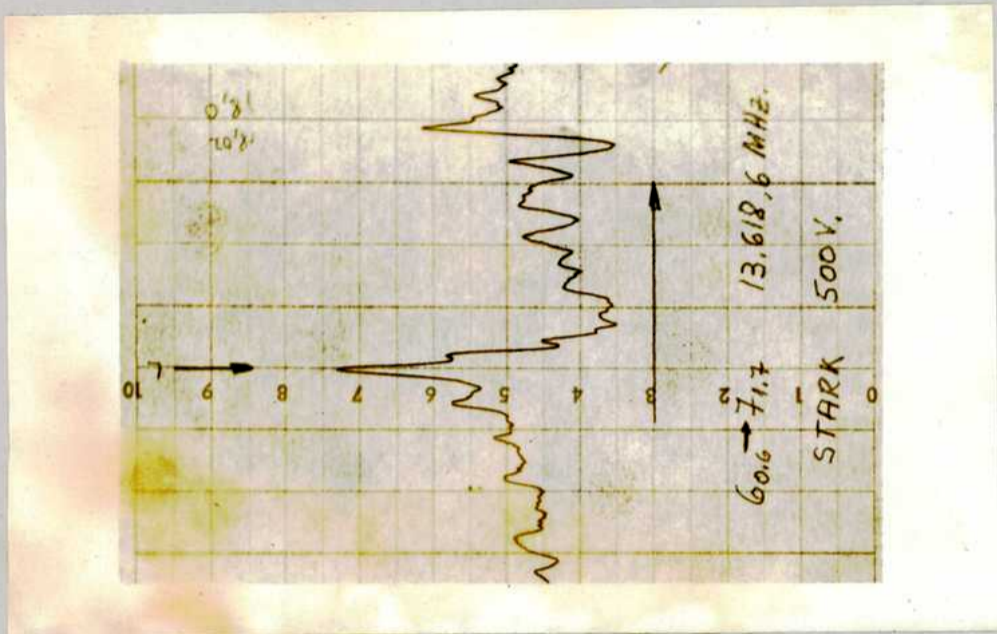


FIGURA 4

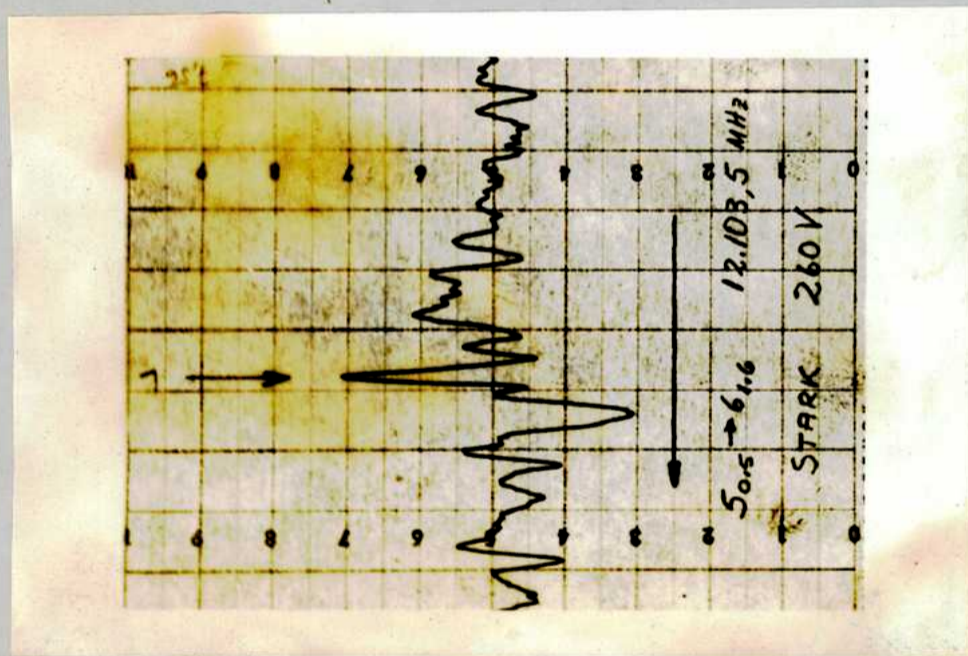


FIGURA 3

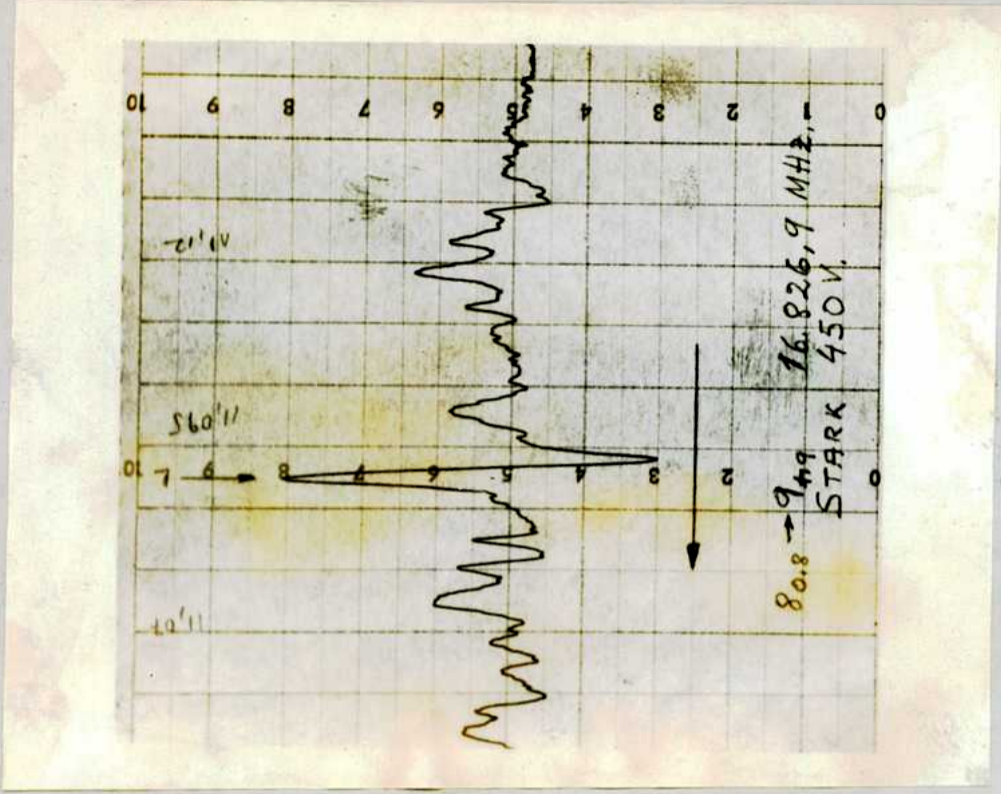


FIGURA 6

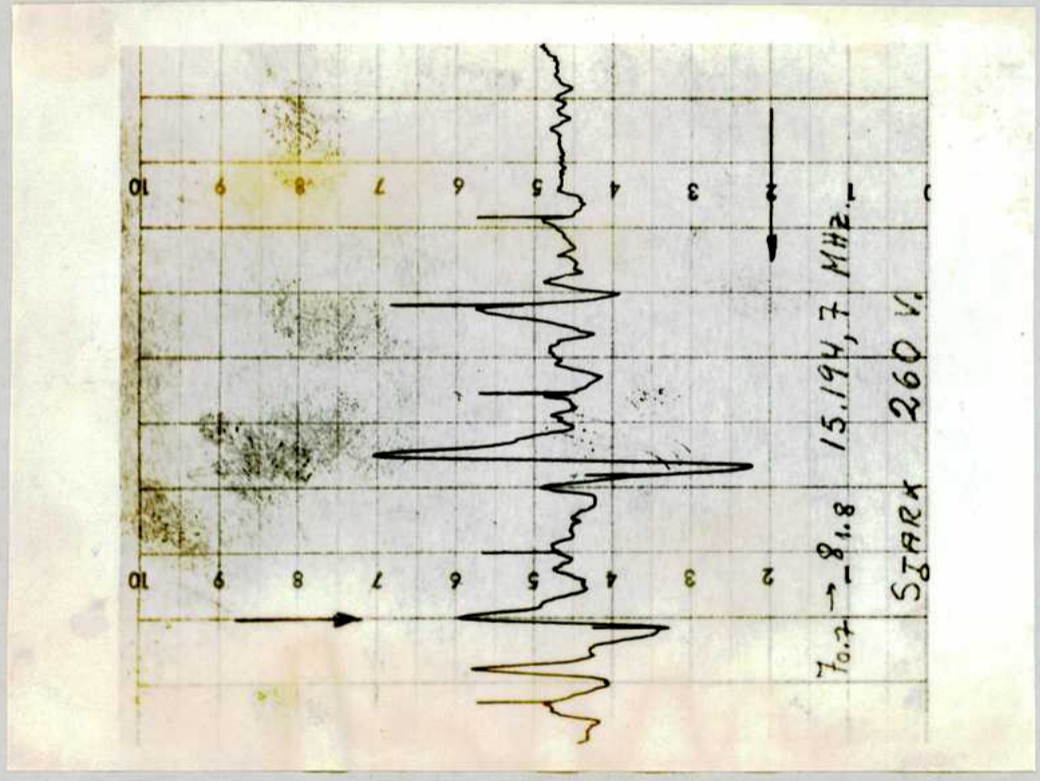


FIGURA 5

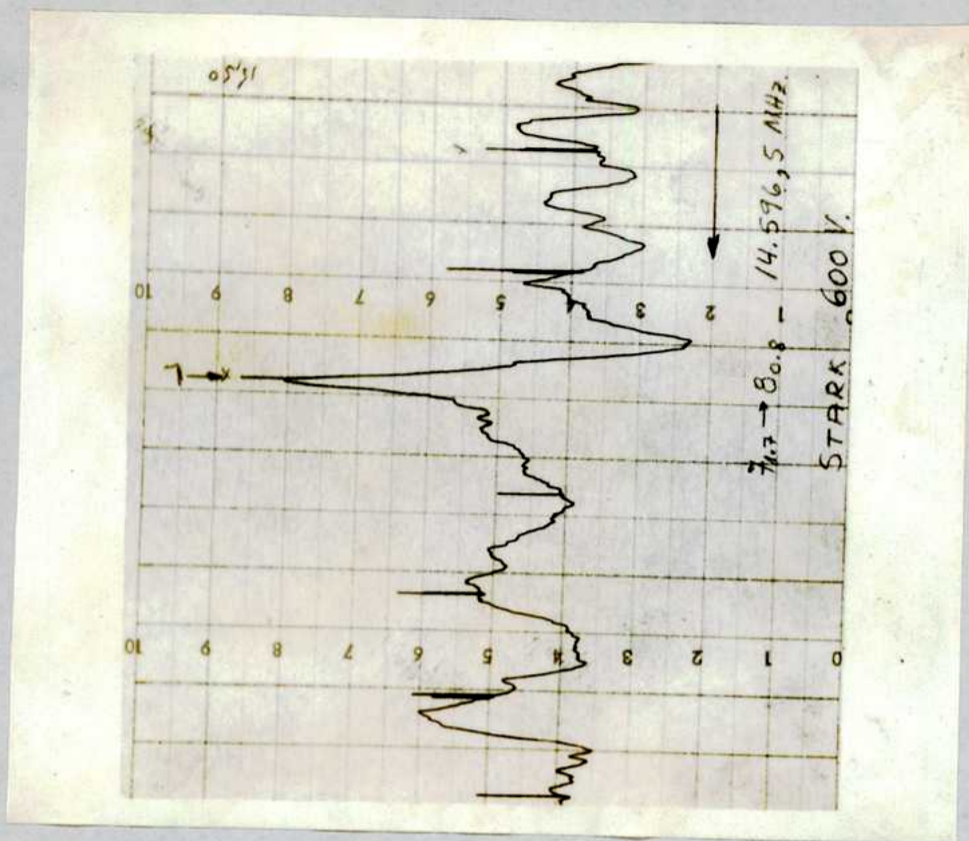


FIGURA 8

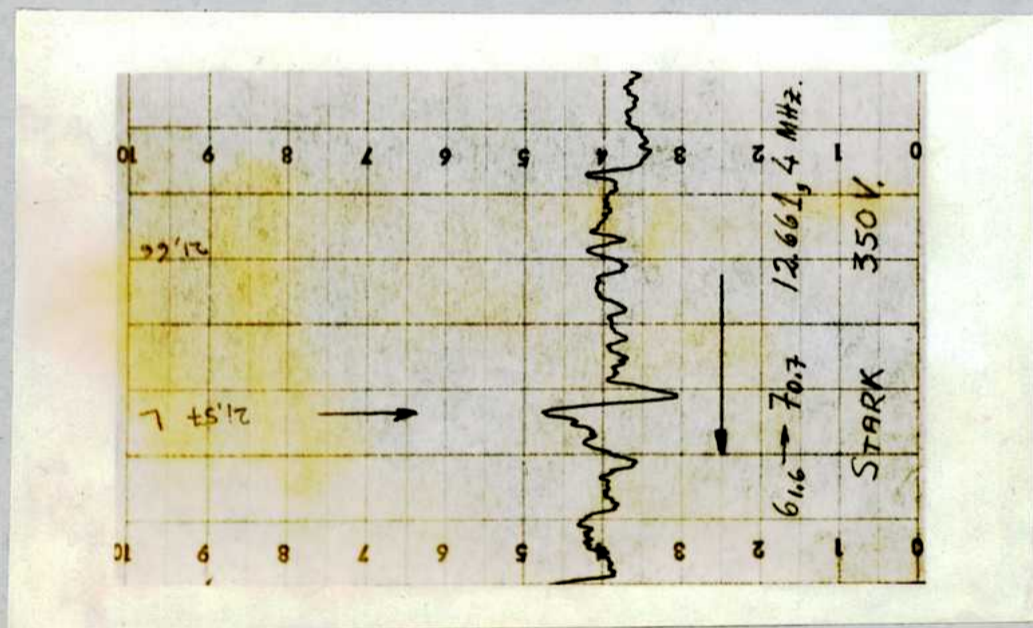


FIGURA 7

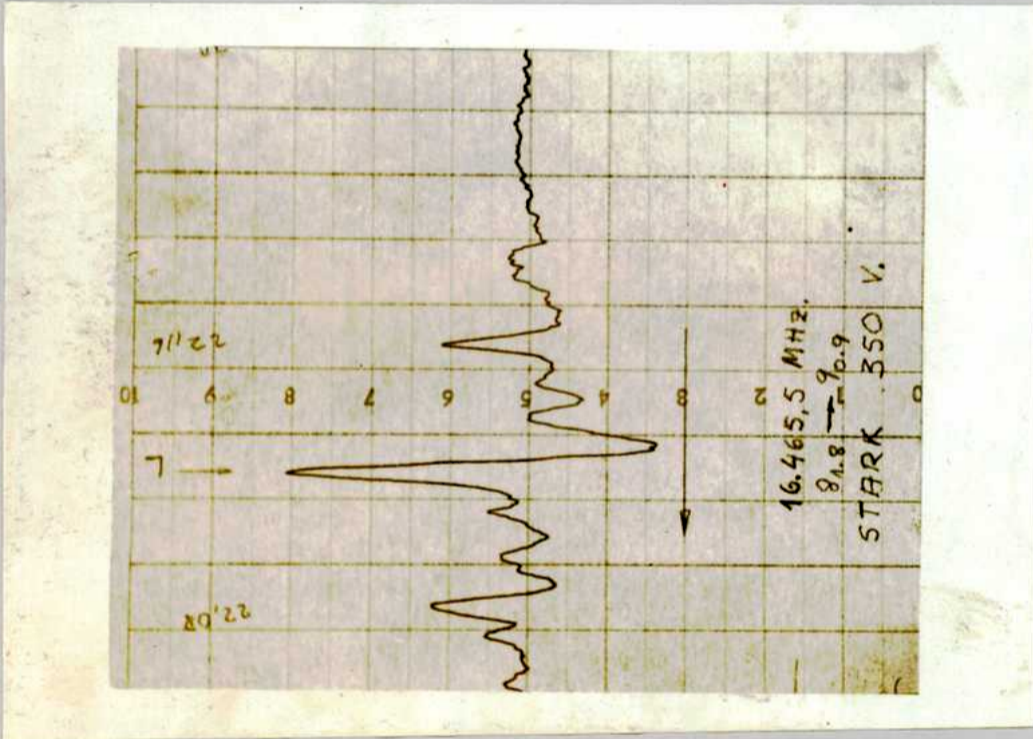


FIGURA 9

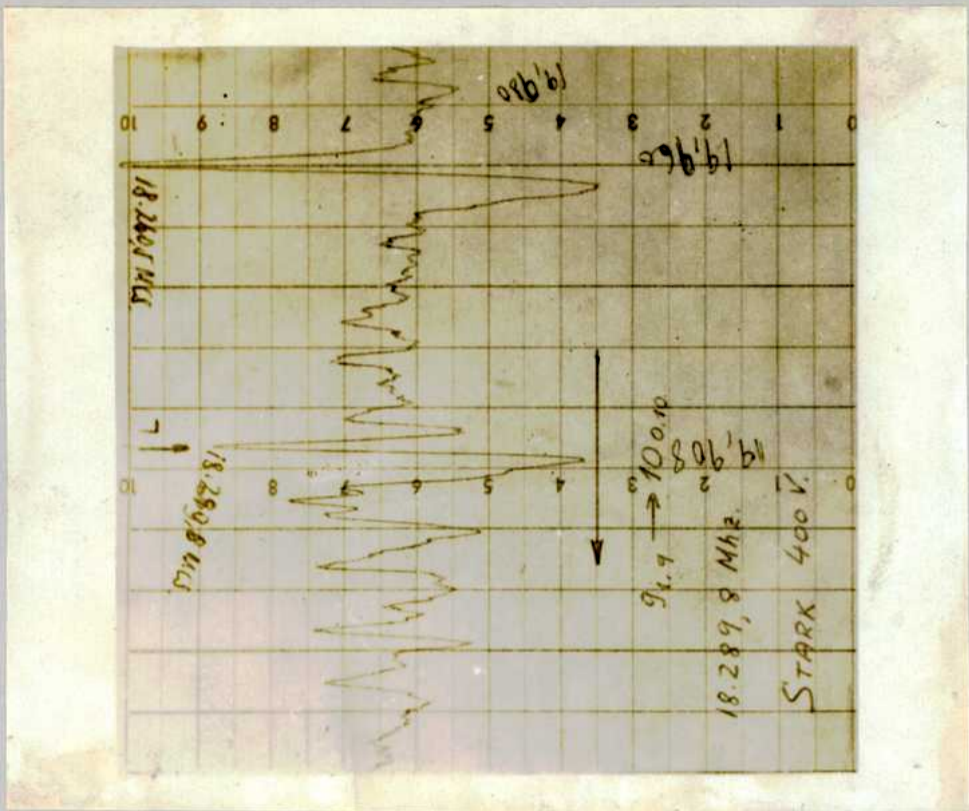


FIGURA 10

A P E N D I C E

NIVELES DE ENERGIA DEL ROTOR RIGIDO ASIMETRICO

Por el uso intenso que se hace de la teoria de la cuantificación del rotor rígido asimétrico, se da un resumen de ella, con bibliografía detallada, tomando fundamentalmente la línea indicada en [12], [13], [14], [17], [18].

Se explica además la nomenclatura utilizada en la tesis,

La energía de rotación de un rotor rígido asimétrico se expresa en mecánica clásica por la conocida fórmula

$$E = \frac{1}{2} \left(\frac{P_a^2}{I_a} + \frac{P_b^2}{I_b} + \frac{P_c^2}{I_c} \right) \quad (1 A)$$

en la que P_a , P_b y P_c son las proyecciones del momento angular total \vec{P} sobre los ejes principales de inercia referidos al centro de gravedad I_a, I_b, I_c los momentos de inercia con respecto a los mismos ejes. La fórmula (1 A) expresa también el hamiltoniano cuántico de rotación si se considera formalmente a los \hat{P}_i ($i = a, b, c$) como operadores. Ya es bien conocido que las relaciones de conmutación entre los operadores de las proyecciones del momento angular referidas a ejes ortogonales fijos en el espacio X, Y, Z son:

$$\begin{aligned} \{\hat{P}_X, \hat{P}_Y\} &= i\hbar \hat{P}_Z & \{\hat{P}_Y, \hat{P}_Z\} &= i\hbar \hat{P}_X & \{\hat{P}_Z, \hat{P}_X\} &= i\hbar \hat{P}_Y \\ \{\hat{P}^2, \hat{P}_X\} &= 0 & \{\hat{P}^2, \hat{P}_Y\} &= 0 & \{\hat{P}^2, \hat{P}_Z\} &= 0 \end{aligned} \quad (2 A)$$

Si se refiere como es en este caso, los operadores \hat{P}_i a los ejes principales que rotan junto con el cuerpo las relaciones de conmutación cambian ligeramente.

Para deducirlas se puede usar la identidad siguiente [15]:

$$(\vec{P} \cdot \vec{a}) (\vec{P} \cdot \vec{b}) - (\vec{P} \cdot \vec{b}) (\vec{P} \cdot \vec{a}) = -i \vec{P} \cdot \vec{a} \times \vec{b} \quad (3 A)$$

en la que \vec{a} y \vec{b} son dos vectores cualesquiera que caracterizan el cuerpo; se la puede verificar fácilmente aplicando las relaciones de conmutación entre las

* Se designarán los operadores con el signo \wedge .

componentes del momento angular referidas a ejes fijos y de cada una de ellas con las de un vector arbitrario. Tomando \vec{a} , \vec{b} y por tanto $\vec{c} = \vec{a} \times \vec{b}$ como vectores unitarios según los ejes principales se tiene inmediatamente que

$$\{\hat{P}_a, \hat{P}_b\} = -i \hbar \hat{P}_c, \quad \{\hat{P}_b, \hat{P}_c\} = -i \hbar \hat{P}_a, \quad \{\hat{P}_c, \hat{P}_a\} = -i \hbar \hat{P}_b \quad (4 A)$$

de las que se deduce fácilmente que

$$\{\hat{P}^2, \hat{P}_a\} = 0, \quad \{\hat{P}^2, \hat{P}_b\} = 0, \quad \{\hat{P}^2, \hat{P}_c\} = 0, \quad (5 A)$$

Se hace notar que se consideran siempre a los operadores \hat{P}_a , etc., sobre ejes móviles, como hermitianos.

Usando las relaciones (5 A) se ve que

$$\{\hat{P}^2, \hat{P}_a^2\} = \hat{P}_a \{\hat{P}^2, \hat{P}_a\} + \{\hat{P}^2, \hat{P}_a\} \hat{P}_a = 0 \quad (6 A)$$

y análogamente $\{\hat{P}^2, \hat{P}_b^2\} = 0, \quad \{\hat{P}^2, \hat{P}_c^2\} = 0$

Estas últimas relaciones muestran que \hat{P}^2 conmuta con el hamiltoniano (1A), tal como se podía prever; se verifica además que las componentes \hat{P}_a , \hat{P}_b y \hat{P}_c no conmutan con dicho operador.

El problema consiste en hallar una representación conveniente para calcular los elementos de matriz del hamiltoniano (1A), luego diagonalizarlo y tener así los autovalores de la energía. Se puede elegir como tal de acuerdo a las relaciones de conmutación (4A) y 5A), a aquella representación que diagonalice simultáneamente a las matrices de los operadores \hat{P}^2 y \hat{P}_c u otra combinación permitida por dichas relaciones.

Si escribimos el hamiltoniano de un rotor simétrico en el cual es

$$I_a = I_b \text{ y por tanto el eje } c \text{ es de simetría, se tiene que}$$

$$\hat{E}_S = \frac{\hat{P}^2 - \hat{P}_c^2}{2 I_a} + \frac{\hat{P}_c^2}{2 I_c} \quad (7 A)$$

Se ve inmediatamente que las autofunciones de \hat{E}_S diagonalizan simultánea -

mente a las matrices de los operadores \hat{P}^2 , \hat{P}_z y \hat{E}_S . Este espacio es de las funciones Ψ_{JKM} del rotor rígido simétrico, dadas por ejemplo en [16]. Ya es bien sabido que los tres números cuánticos tienen los valores permitidos

$$\begin{aligned} J &= 0, 1, 2 \dots \\ K &= 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J \\ M &= 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J \end{aligned} \quad (8 A)$$

y que definen los autovalores de \hat{P}^2 , \hat{P}_z y de la proyección del momento angular sobre una dirección fija en el espacio, por ejemplo \hat{P}_z , respectivamente. Entonces son

$$\begin{aligned} \text{autovalores } \hat{P}^2 &= \hbar^2 J(J+1) \\ " \hat{P}_z &= \hbar K \\ " \hat{P}_z &= \hbar M \end{aligned} \quad (9 A)$$

Se prescindirá en adelante del número cuántico M por ser innecesario en las etapas sucesivas del cálculo y se denominarán Ψ_{JK} las autofunciones del rotor simétrico. Por tanto el próximo paso consiste en calcular las matrices de los operadores \hat{P}_a y \hat{P}_b para el caso del rotor asimétrico en la representación de las funciones Ψ_{JK} .

Se puede hacer uso de los operadores no hermitianos $\hat{P}_a + i \hat{P}_b$ y $\hat{P}_a - i \hat{P}_b$. Teniendo en cuenta las expresiones (2 A) y (9 A) se puede demostrar que:

$$\Psi_{J,K \pm 1} = N_{\pm} (\hat{P}_a \pm i \hat{P}_b) \cdot \Psi_{J,K} \quad (10 A)$$

en las que N_+ y N_- son constantes de normalización. Usando nuevamente las relaciones (2A), (9A) y agregando además (10A) es posible calcular los elementos de matriz no nulos de los productos de operadores $(\hat{P}_a + i \hat{P}_b)$, $(\hat{P}_a - i \hat{P}_b)$ y $(\hat{P}_a - i \hat{P}_b)(\hat{P}_a + i \hat{P}_b)$. Teniendo en cuenta que \hat{P}_a y \hat{P}_b son hermitianos se encuentran los elementos de matriz no nulos de $(\hat{P}_a + i \hat{P}_b)$ y $(\hat{P}_a - i \hat{P}_b)$, independientemente uno de otro.

$$\text{Como } \hat{P}_a = \frac{1}{2} [(\hat{P}_a + i \hat{P}_b) + (\hat{P}_a - i \hat{P}_b)]$$

$$\hat{P}_b = \frac{1}{2} \left[(\hat{P}_a + i \hat{P}_b) - (\hat{P}_a - i \hat{P}_b) \right] \quad (11 A)$$

y eligiendo convenientemente las fases en las constantes H_+ y H_- se obtienen las soluciones dadas en [14] :

$$\begin{aligned} (\hat{P}_a)_{J,K; J,K+1} &= (\hat{P}_a)_{J,K+1; J,K} = i \frac{\hbar}{2} \left[J(J+1) - K(K+1) \right]^{\frac{1}{2}} \\ (\hat{P}_b)_{J,K; J,K+1} &= -(\hat{P}_b)_{J,K+1; J,K} = \frac{\hbar}{2} \left[J(J+1) - K(K+1) \right]^{\frac{1}{2}} \\ (\hat{P}_c)_{J,K; J,K} &= \hbar K \end{aligned} \quad (12 A)$$

Análogamente es:

$$\begin{aligned} (\hat{P}_a)_{J,K; J,K-1} &= (\hat{P}_a)_{J,K-1; J,K} = i \frac{\hbar}{2} \left[J(J+1) - K(K-1) \right]^{\frac{1}{2}} \\ (\hat{P}_b)_{J,K; J,K-1} &= -(\hat{P}_b)_{J,K-1; J,K} = \frac{\hbar}{2} \left[J(J+1) - K(K-1) \right]^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (13 A)$$

Se construyen ahora los cuadrados de las matrices encontradas para obtener así la matriz del hamiltoniano.

$$\langle J,K | \hat{P}_a^2 | J,K' \rangle = \sum_{K''} \langle J,K | \hat{P}_a | J,K'' \rangle \langle J,K'' | \hat{P}_a | J,K' \rangle$$

y análogamente para \hat{P}_b . De acuerdo a lo hallado las únicas posibilidades de transiciones son aquellas en las que se cumple que

$$K'' = K \pm 1 \quad K'' = K' \pm 1 \text{ y por tanto } K' = K \text{ ó } K \pm 2.$$

Se obtienen entonces los elementos de matriz no nulos:

$$\begin{aligned} (\hat{P}_a^2)_{J,K; J,K} &= (\hat{P}_b^2)_{J,K; J,K} = \frac{\hbar^2}{2} \left[J(J+1) - K^2 \right] \\ -(\hat{P}_a^2)_{J,K; J,K+2} &= (\hat{P}_b^2)_{J,K; J,K+2} = \frac{\hbar^2}{4} \left[\left\{ J(J+1) - K(K+1) \right\} \left\{ J(J+1) - (K+1)(K+2) \right\} \right]^{\frac{1}{2}} \\ -(\hat{P}_a^2)_{J,K; J,K-2} &= (\hat{P}_b^2)_{J,K; J,K-2} = \frac{\hbar^2}{4} \left[\left\{ J(J+1) - K(K-1) \right\} \left\{ J(J+1) - (K-1)(K-2) \right\} \right]^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (14 A)$$

También se cumple

$$\begin{aligned} (\hat{P}_a^2)_{J,K \pm 2; J,K} &= (\hat{P}_a^2)_{J,K; J,K \pm 2} \\ (\hat{P}_b^2)_{J,K \pm 2; J,K} &= (\hat{P}_b^2)_{J,K; J,K \pm 2} \end{aligned} \quad (15 A)$$

$$(\hat{P}_o^2)_{J,K; J,K} = \hbar^2 K^2 \quad (15 A)$$

Si se expresa el hamiltoniano en la siguiente forma

$$\hat{E} = \frac{\hat{P}_a^2}{2 I_a} + \frac{\hat{P}_b^2}{2 I_b} + \frac{\hat{P}_c^2}{2 I_c} = \frac{1}{\hbar^2} (A \hat{P}_a^2 + B \hat{P}_b^2 + C \hat{P}_c^2) \quad (16 A)$$

en la que A, B y C son denominadas constantes rotacionales de la molécula, los elementos de matriz del hamiltoniano, no nulos, son por lo tanto

$$\begin{aligned} (\hat{E})_{K,K} &= \frac{1}{\hbar^2} (A + B) \cdot [J (J + 1) - K^2] + C K^2 \\ (\hat{E})_{K,K+2} &= (\hat{E})_{K+2,K} = \frac{(B - A)}{4} \cdot \left[\{ J (J+1) - K(K+1) \} \{ J(J+1) - (K+1)(K+2) \} \right]^{\frac{1}{2}} \\ &= (B - A) \cdot [f (J, K + 1)]^{\frac{1}{2}} \\ (\hat{E})_{K,K-2} &= (\hat{E})_{K-2,K} = \frac{(B - A)}{4} \cdot \left[\{ J (J+1) - K(K-1) \} \{ J (J+1) - (K-1)(K-2) \} \right]^{\frac{1}{2}} \\ &= (B + A) \cdot [f (J, K - 1)]^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (17 A)$$

en las que se han omitido las J por ser la matriz diagonal respecto a dicho número cuántico y se han introducido las f por razones de brevedad. Por simple inspección se ve que la matriz energía es de orden $2J + 1$, correspondiendo un autovalor de la energía para cada valor K que varía entre $-J$ y J . La asimetría remueve la degeneración en K^2 de los autovalores de la energía típica de los rotores simétricos. La solución obtenida para la matriz de la energía no es única, pues de acuerdo a las reglas de conmutación, se puede elegir otras representaciones en las que se diagonalizan simultáneamente \hat{P}_a^2 y \hat{P}_a ó \hat{P}_a^2 y \hat{P}_b y a la vez si se toman terna de mano derecha o izquierda respectivamente, se logran así seis soluciones en total, denominadas según [14] $I^d, II^d, III^d, I^i, II^i, III^i$, respectivamente.

Como la matriz de la energía de un rotor asimétrico es diagonal en J conviene introducir un cambio de variables, descrito en [17] y lograr así que la energía dependa de un solo parámetro y no de tres, las constantes rotacionales A, B y C. Se hace entonces:

$$\begin{aligned} A &= \alpha A' + \beta \\ B &= \alpha B' + \beta \\ C &= \alpha C' + \beta \end{aligned} \quad (18 A)$$

El operador energía toma la forma siguiente

$$\hat{E} = \frac{\alpha}{\hbar^2} (A' \hat{P}_a^2 + B' \hat{P}_b^2 + C' \hat{P}_c^2) + \frac{\beta}{\hbar^2} \hat{P}^2 \quad (19 A)$$

y como \hat{P}^2 es diagonal, se tiene

$$\hat{E}(A, B, C) = \alpha \hat{E}(A', B', C') + \beta J(J+1) \quad (20 A)$$

En las ecuaciones (18 A) hay cinco constantes y por tanto dos pueden ser elegidas arbitrariamente. Lo que se hace es fijar A' y C' y deducir B' , α y β . Si se toman $A' = 1$ y $C' = -1$ y se identifica $B' = \kappa$ (factor de asimetría), evidentemente κ constituye un parámetro que puede tomar los valores límites $\kappa = 1$ cuando $B' = A'$, rotor simétrico achatado e $\kappa = -1$ cuando $B' = C'$, rotor simétrico alargado, y todos los valores intermedios entre aquéllos, que representan todos los casos posibles de rotores asimétricos.

Entonces se tiene:

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{1}{2} (A - C) \\ \beta &= \frac{1}{2} (A + C) \\ \kappa &= \frac{2B - A - C}{A - C} \end{aligned} \quad (21 A)$$

y por lo tanto el hamiltoniano del rotor asimétrico es

$$\hat{E}(A, B, C) = \frac{1}{2} (A + C) J(J+1) + \frac{1}{2} (A - C) \hat{E}(-1, \kappa, 1)$$

y $\hat{E}(-1, \kappa, 1) = \hat{E}(\kappa)$ constituye el hamiltoniano de un rotor asimétrico "reducido".²³ Otra transformación utilizada es la siguiente:

$$b = - \frac{B - C}{2A - B - C} \quad (22 A)$$

y el hamiltoniano toma la forma $\hat{E}(A, B, C) = \frac{1}{2} (B + C) J(J+1) + \frac{1}{2} (2A - B - C) \hat{E}(b)$ (23 A)

Los elementos de matriz del rotor asimétrico reducido, en la representa-

²³ El orden de los momentos principales de inercia es el comúnmente elegido $I_a \leq I_b \leq I_c$ y por tanto $A \geq B \geq C$.

ción elegida, serán por tanto, usando por ejemplo el parámetro κ y reemplazando en las ecuaciones (17 A) :

$$(\hat{E})_{K,K} = \frac{1 + \kappa}{2} [J(J+1) - K^2] - K^2 \quad (24 A)$$

$$(\hat{E})_{K, K \pm 2} = (\hat{E})_{K \pm 2, K} = (\kappa - 1) [f(J, K \pm 1)]^{\frac{1}{2}}$$

En general los $2J + 1$ autovalores de la matriz (24 A) son numerados con números ζ y ordenados en forma creciente según magnitud y ζ , y por tanto designados $E_{\zeta}^J(\kappa)$. En esta matriz, por simple inspección de (17 A) se observa que sus elementos cumplen la relación :

$$E_{K,K} = E_{-K, -K} \quad (25 A)$$

$$y E_{K, K+2} = E_{K+2, K} = E_{-K, -K-2} = E_{-K-2, -K}$$

por tanto simétrica con respecto a los dos diagonales. La matriz (24 A) puede ser factorizada en cuatro submatrices, lo que facilita su diagonalización. Para ello se aplica una transformación unitaria, sugerida por Wang en [18] y concretada en [17], tal que

$$X^{\dagger} E^J(\kappa) X = E^{+} + E^{-} + O^{+} + O^{-}, \quad (26 A)$$

con la nomenclatura dada en [19]. Los elementos de matriz de (24 A) se ordenan de la siguiente manera, teniendo en cuenta que $J \geq K \geq -J$

$$E^J(\kappa) = \begin{bmatrix} E_{J,J} & 0 & E_{J,J-2} & 0 & \dots & \dots & \dots \\ 0 & E_{J-1,J-1} & 0 & E_{J-1,J-3} & \dots & \dots & \dots \\ E_{J-2,J} & 0 & E_{J-2,J-2} & 0 & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & E_{-J+2, -J+2} & 0 & E_{-J+2, -J} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & 0 & E_{-J+1, -J+1} & 0 \\ \dots & \dots & 0 & E_{-J, -J+2} & 0 & 0 & E_{-J, -J} \end{bmatrix} \quad (27A)$$

y se expresa

$$X' = X = \frac{1}{\sqrt{2}} = \begin{bmatrix} \dots & & & & & & \dots \\ & -1 & & & & 1 & \\ & & -1 & & & & \\ & & & \sqrt{2} & & & \\ & & & & 1 & & \\ & & & & & 1 & \\ \dots & & 1 & & & & \dots \end{bmatrix}$$

Se ve inmediatamente que X es matriz unitaria. Haciendo operaciones se obtienen las siguientes sub-matrices, tal como están indicadas en [14], usando las relaciones (25 A):

$$E^+ = \begin{bmatrix} E_{00} & \sqrt{2} E_{02} & 0 & \dots \\ \sqrt{2} E_{02} & E_{22} & E_{24} & \dots \\ 0 & E_{24} & E_{44} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \quad \text{y} \quad O^+ = \begin{bmatrix} E_{11} \pm E_{-11} & E_{13} & 0 & \dots \\ E_{13} & E_{33} & E_{35} & \dots \\ 0 & E_{35} & E_{55} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix}$$

La submatriz E⁻ se obtiene simplemente quitando a E⁺ la primera fila y la primera columna. Escribiendo en forma genérica cualquiera de las sub-matrices, en las que k_i y b_j se deducen por simple inspección de E⁺ y O⁺ y de las relaciones (24 A), se tiene:

$$E = \begin{bmatrix} k_0 & b_1^{\frac{1}{2}} & 0 & \dots \\ b_1^{\frac{1}{2}} & k_1 & b_2^{\frac{1}{2}} & \dots \\ 0 & b_2^{\frac{1}{2}} & k_2 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \quad (28 A)$$

Se puede llevarla a forma mas conveniente aplicando una transformación de semejanza:

$$D = L^{-1} E L = \begin{bmatrix} k_0 & 1 & 0 & \dots \\ b_1 & k_1 & 1 & \dots \\ 0 & b_2 & k_2 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \quad (29 A)$$

donde

$$L = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & \dots & \dots \\ 0 & b_1^{-\frac{1}{2}} & 0 & \dots & \dots \\ \dots & 0 & b_1^{-\frac{1}{2}} & b_2^{-\frac{1}{2}} & \dots & \dots \\ \dots & \dots & 0 & b_2^{-\frac{1}{2}} & b_3^{-\frac{1}{2}} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix}$$

Las soluciones de la ecuación secular $|D - \lambda I| = 0$ de las submatrices (29 A) se obtienen aplicando el método de las fracciones continuas y aproximaciones sucesivas, tal como se indica en [14]. Como ya se había dicho los $2J + 1$ valores propios de las submatrices se enumeraban según ζ , de tal manera que $-J \leq \zeta \leq J$ y en orden creciente a partir del autovalor de la energía $J_{-\zeta}$. Resolviendo las ecuaciones seculares y hallando la dependencia de la energía del valor de κ , se encuentra que partiendo de un determinado K_{-1} ($\kappa = -1$, rotor simétrico alargado) corresponde para $\kappa = +1$ (rotor simétrico achatado) dos valores definidos de K_{+1} y recíprocamente tal que $\zeta = K_{-1} - K_{+1}$; por esta razón es totalmente equivalente adoptar la siguiente nomenclatura para los autovalores de la energía $J_{K_{-1}}$, $K_{+1} - v$ ordenar los K_{-1} en forma creciente $0, 1, 1, 2, 2, \dots$, que corresponde también a energías crecientes.

Clasificación de los niveles de energía

Se ha indicado hasta ahora el método de diagonalización de la matriz del hamiltoniano del rotor asimétrico. En el párrafo anterior se explicó que según el tipo de diagonalización elegida se tenían seis representaciones diferentes I^d, I^i, \dots (tabla III en [14]); en cada representación hay cuatro submatrices E_{\pm}^i y Q_{\pm}^i y por tanto en total 24 submatrices. Los niveles de energía están distribuidos cada cuatro submatrices correlacionadas entre

si según la representación elegida. Por razones de computación es necesario conocer unívocamente la pertenencia de cada nivel en la submatriz correspondiente de la representación elegida. Para ello es necesario correlacionar las paridades de los números K_{-1} y K_{+1} de cada nivel con las submatrices E^+ y Q^+ .

Cuando en el párrafo anterior se introdujo la transformación unitaria $X' E^J (\kappa) X$ (Wang-Ray) se pasó del espacio de las autofunciones del rotor simétrico a una combinación lineal de aquéllas. En general (Wang, [18]) las autofunciones del rotor asimétrico se pueden expresar en función de las del simétrico:

$$\Phi_{J \kappa M}^A = \sum_K S_K^{J \kappa M} \Psi_{J K M}^S \quad (29 A)$$

en la que S_K son conjuntos de soluciones de un sistema de ecuaciones homogéneas, resultantes de resolver la ecuación secular de una matriz de perturbación con autofunciones del rotor simétrico, considerando a la asimetría como perturbación, es decir, para valores de $\kappa \sim |1|$. Los números K se refieren a los ya mencionados K_{-1} y K_{+1} . Ya es conocido que las autofunciones del rotor simétrico pertenecen a las representaciones irreducibles del grupo puntual continuo de rotaciones internas D_∞ , pero no así las autofunciones del asimétrico. Pero se puede construir la combinación lineal siguiente (Mulliken [20]):

$$S_{J K M} = \sqrt{2} (\Psi_{J K M}^X + (-1)^\gamma \Psi_{J-K M}^X), \quad \text{para } K \neq 0 \quad (30 A)$$

$$S_{J 0 M} = \Psi_{J 0 M} \quad \text{para } K = 0$$

donde $\Psi_{J K M}^X = (-1)^\beta \Psi_{J K M}$ en la que β es el mayor de los dos números K y M y además γ toma los valores cero ó uno y para $K = 0$ se considera $\gamma = 0$.

Si se comparan los resultados de las relaciones demostradas en ([20], Apéndice I)

$$C_2^S S_{J K M} = (-1)^K S_{J K M} \quad (31 A)$$

$$C_2^y S_{JKM} = (-1)^{J+\delta} S_{JKM} \quad (31 A)$$

$$C_2^x S_{JKM} = (-1)^{K+J+\delta} S_{JKM}$$

en las que x, y, z se refieren a una terna ortogonal cualquiera fija a la molécula y C_2^1 , giro π alrededor del eje 1, con la tabla de caracteres del grupo de orden cuatro V ó D_2

V	E	C_2^z	C_2^y	C_2^x
A	1	1	1	1
B_z	1	1	-1	-1
B_y	1	-1	1	-1
B_x	1	-1	-1	1

(32 A)

se ve que las S_{JKM} pertenecen a las cuatro representaciones irreducibles del grupo V. Como por (29 A) se puede escribir que

$$\Phi_{JKM}^A = \sum_{K,\delta} a_{K\delta}^{JK\tau} S_{JKM\delta}, \quad (33 A)$$

por lo tanto se justifica decir que las autofunciones Φ^A del rotor asimétrico pertenecen al grupo de orden cuatro. En las submatrices E^+ , O^+ , E corresponden a valores pares de K, O a valores impares y los signos + y - corresponden a valores pares e impares de δ , respectivamente. De este hecho y con (31 A) y (32 A) es posible correlacionar las paridades de K, J y δ con dichas submatrices y con las representaciones irreducibles de V (x, y, z) obteniéndose lo siguiente, previa inspección de las tablas V y VI de [14]:

Sub- matrix	K	γ	$J + \gamma$		Rep. Irred. V (x, y, z)	
			J_{par}	J_{impar}	J_{par}	J_{impar}
E^+	p	p	p	1	A	B_z
E^-	p	1	1	p	B_z	A
O^+	1	p	p	1	B_y	B_x
O^-	1	1	1	p	B_x	B_y

(34 A)

Rep. Irred. V (x, y, z)		Rep. Irred.		V (a, b, c)	
J_{par}	J_{impar}	$I^d J_p$	$I^d J_{imp}$	$III^d J_p$	$III^d J_{imp}$
A	B_z	A	B_a	A	B_c
B_z	A	B_a	A	B_c	A
B_y	B_x	B_c	B_b	B_b	B_a
B_x	B_y	B_b	B_c	B_a	B_b

En esta tabla se tomaron solamente dos de las seis representaciones irreducibles de V (a, b, c) por razones de brevedad. Evidentemente el próximo paso es encontrar la correlación entre dichas representaciones y las paridades de K_{-1} y K_{+1} , números con los que se han designado a los niveles de energía. Para ello si se toman las representaciones I^d y III^d , tanto pares como impares, y se varía χ hasta los casos límites de rotor simétrico alargado y achatado, evidentemente los K de (34 A) corresponden a los K_{-1} y K_{+1} , respectivamente. Como estas paridades son independientes de χ , se tiene:

K_{-1}	$I^d J_p$	$III^d J_{imp}$	K_{+1}	K_{-1}	$I^d J_{imp}$	$III^d J_{imp}$	K_{+1}	
p	A	A	p	p	B_a	B_c	p	
p	B_a	B_c	p	p	A	A	p	
i	B_c	B_b	i	i	B_b	B_a	i	(35 A)
i	B_b	B_a	i	i	B_c	B_b	i	

Se obtiene para ambos casos:

$$A \rightarrow pp \quad B_c \rightarrow ip \quad B_b \rightarrow ii \quad B_a \rightarrow pi ,$$

que son las correlaciones buscadas.

Comparando (34A) y(35A) para las dos representaciones elegidas; se tiene

	I^d		III^d		
Submatriz	J_p	J_{imp}	J_{par}	J_{imp}	
E^+	pp	pi	pp	ip	
E^-	pi	pp	ip	pp	
O^+	ip	ii	ii	pi	(36 A)
O^-	ii	ip	pi	ii	

La tabla (36A) es parte de la tabla VII de [14]. Se determina así unívocamente la pertenencia de cualquier nivel de energía a la submatriz correspondiente en la representación dada, según las paridades de los números K_{-1} y K_{+1} .

Reglas de selección

Las reglas de selección para el número cuántico rotacional J son bien conocidas y se deducen de las propiedades generales del operador momento angular \hat{P} , teniendo en cuenta que en este caso (rotación libre de moléculas) \hat{P} es una constante del movimiento. Estas son:

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad (37 A)$$

Las transiciones $\Delta J = 0$ constituyen la llamada rama Q, mientras que para $+1$ y -1 forman las ramas R y P respectivamente.

Las reglas de selección para los K_{-1} y K_{+1} , están deducidas en [21] en base a consideraciones de la probabilidad de transición^y de teoría de grupos y constituyen sub-ramas dentro de las tres ramas fundamentales mencionadas. El problema es encontrar los elementos de matriz no nulos del momento dipolar eléctrico en la representación de rotor asimétrico (ver fórmula 18). Siendo el momento dipolar un vector polar, anticonmuta con el operador inversión y por tanto, los elementos de matriz entre autofunciones de paridad idéntica se anulan. Los elementos no nulos se encuentran teniendo en cuenta que el producto de los caracteres de las componentes del momento dipolar μ_a, μ_b y μ_c de las autofunciones correspondientes, debe ser $+1$ frente a los elementos del grupo de orden cuatro V por ser escalares y que además sus cosenos directores respecto a una terna ortogonal fija en el espacio pertenecen a las representaciones irreducibles de dicho grupo. Teniendo en cuenta esto y por inspección de las tablas (32 A) y (36 A) se deduce inmediatamente la tabla II de [21] que da las direcciones del momento dipolar eléctrico que permiten transiciones no nulas entre las autofunciones que pertenecen a las representaciones irreducibles de V_2 , que se denomina aquí tabla (38 A):

Rep. Irred.	A B _a B _b B _o			
	pp	pi	ii	ip
A pp	-	a	b	o
B _a ip	a	-	o	b
B _b ii	b	o	-	a
B _o ip	o	b	a	-

(38 A)

Si se cambia la presentación de (38 A) para hacer notar los cambios de paridades de los números K_{-1} y K_{+1} para elementos no nulos, se obtiene la tabla III de [21] :

Represent. inicial	Representación final para componentes del momento sobre ejes		
	a	b	o
pp	pi	ii	ip
pi	pp	ip	ii
ii	ip	pp	pi
ip	ii	pi	pp
Paridad cambia en	K_{+1}	$K_{-1}K_{+1}$	K_{-1}

(39 A)

De la simple observación de (39A) se deducen las siguientes reglas de selección:

$$\begin{aligned}
 \mu_a \neq 0 & : \Delta K_{-1} = \text{par} , \Delta K_{+1} = \text{impar} \\
 \mu_b \neq 0 & : \Delta K_{-1} = \text{impar} , \Delta K_1 = \text{impar} \\
 \mu_o \neq 0 & : \Delta K_{-1} = \text{impar} , \Delta K_1 = \text{par}
 \end{aligned}
 \tag{40 A}$$

Por sus intensidades constituyen las sub-ramas más importantes las transiciones en las que se combinan ΔK con valores 0, ± 1 . Otros valores producen transiciones permitidas, pero más débiles y generalmente difíciles de observar.-

REFERENCIAS

- 1.- K.E.Me. Culloh and F.G.Pollnow, J.Chem.Phys. 22, 1144 (L) (1954).
- 2.- G.Erlandsson, Arkiv f.Fysik, 1, 189 (1953)
- 3.- G. Erlandsson, Arkiv f.Fysik, 2, 399 (1955)
- 4.- Bak, Christensen, Hansen - Nygaard and Tannenbaum J.Chem.Phys. 26, 134 (1957)
- 5.- H. Selén, Arkiv f. Fysik, 13, 81 (1957)
- 6.- G. Erlandsson y A.Rachman - Ciencia e Investigación 16, 166 (1960)
- 7.- Technique of Microwave Measurements, editado por C.G.Montgomery. Mc.Graw-Hill Book Company (1947)
- 8.- S.Geschwind - Annals of the New York Academy of Sciences 55, 743 (1952)
- 9.- Microwave Spectroscopy - C.H.Townes y A.L.Schawlow - Mc.Graw-Hill Company - New York - (1955)
- 10.- G.Erlandsson and H.Selén - Arkiv för Fysik 11, 391, (1956)
- 11.- B.Bak - Transactions of Instruments and Measurements Conference, Stockholm 1952.
- 12.- O.Klein, Zeits. f.Physik, 58, 730 (1929)
- 13.- D.M.Dennison, Rev.Mod.Physics 3, 280 (1931)
- 14.- G.King, R.M.Hainer and P.C.Cross, Journal of Chemical Physics, 11, 27 (1943)
- 15.- L.D.Landau y E.M.Lifshitz - Quantum Mechanics (Non-Relativistic Theory) Pergamon Press (1958)
- 16.- L.Pauling and E.B.Wilson, Jr., Introduction to Quantum Mechanics - Mc.Graw - Hill Book Company (1935)
- 17.- B.S.Ray - Zeitschrift f.Physik - 78, 74 (1932)
- 18.- S.C.Wang - Physical Review, 34, 243 (1929)
- 19.- H.B.G. Casimir - Rotation of a rigid body in quantum mechanics - J.B.Wolter's, La Haya (1931)
- 20.- R.S.Mulliken - Physical Review - 59, 873 (1941)
- 21.- P.C.Cross, R.M. Hainer and G.W.King - Journal of Chemical Physics - 12, 210 (1944)

- 22.- R.H.Schwendeman and V.W.Laurie - Tables of line Strengths of Rot. Transitions of Asymmetric Rotor Molecules. Pergamon Press
- 23.- G.L.Cunningham Jr., A.W.Boyd, R.J.Myers, W.D.Gwinn and W.I.Le Van, Journal Chem.Phys. 19, 676 (1951)
- 24.- H.B.G.Casimir - "On the Interaction Between Atomic Nuclei and Electrons" Teyler's Tweede Genootschap, Haarlem (1936)
- 25.- J.K.Bragg - Physical Review, 74, 533 (1948)
- 26.- J.K.Bragg and S. Golden - Physical Review, 75, 735 (1949)
- 27.- W.Gordy, W.V.Smith and R.F.Trambarulo - Microwave Spectroscopy - John Wiley and Sons (1953)
- 28.- S. Golden and E. Bright Wilson, Jr., J. Chem. Phys., 16, 669 (1948)
- 29.- Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions - The Chemical Society, London (1958)
- 30.- D.R.Lide, Jr.; J.Chem. Phys. 22, 1577 (1954)
- 31.- T. Kojima - Journ. Physical Society of Japan, 15, 284 (1960)
- 32.- A. Rachman, Arkiv Fysik (a publicarse)
- 33.- A. Rachman, P. Kökeritz, and H. Selén - Journal of Molecular Spectroscopy, 8, 338, (L), (1962).

A. Rachman