

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
Facultad de Ciencias Exactas
Departamento de Química



**Estudio Espectroscópico de Especies Isotópicas
del Nitroprusiato de Sodio. Refinamiento del
Campo de Fuerzas**

María Elizabeth Chacón Villalba
1995

REGISTRACION.....

A
Fecha.....

Inv. E..... Inv.....

B54548

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
Facultad de Ciencias Exactas
Departamento de Química

**Estudio Espectroscópico de Especies Isotópicas
del Nitroprusiato de Sodio. Refinamiento del
Campo de Fuerzas**

*tesis n°
923*

María Elizabeth Chacón Villalba
1995

(043.2)
TESIS
00923

Universidad Nacional de La Plata
Facultad de Ciencias Exactas
Biblioteca
50 y 115 1° subsuelo
biblioteca@exactas.unlp.edu.ar
Tel 0221 422-6977/79 int. 129



DEX-54548

El presente trabajo para optar el grado de Doctor en Ciencias Químicas, fue realizado en el Programa QUINOR (Química Inorgánica) del Departamento de Química de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata, bajo la dirección del Prof. Dr. Pedro J. Aymonino y codirección del Prof. Dr. Eduardo L. Varetti.

A Coco y Romina.
A mis padres y hermanos.



DONACION.....

A.....

Fecha **04 MAR. 1997**

Inv. E..... Inv..... B **54578**

Agradecimientos

Al Dr. Pedro José Symonino quien dirigió el presente trabajo y orientó mi formación profesional, a su entusiasmo para la investigación y reconocida calidad científica.

Al Dr. Eduardo L. Varelli, quien aceptó la codirección del presente trabajo, por lo que aprendí de su experiencia profesional, conocimiento del tema y por sus aportes al presente trabajo.

A los Dres. investigadores e investigadoras de UMNOR, compañeras profesionales que compartieron sus conocimientos y que además, me brindan su amistad.

A las eficientes secretarías de UMNOR y a todo el personal profesional y técnico a cargo del Ing. Daniel Turne, por el mantenimiento de los equipos.

A Rubén Vaena por su eficiencia para la solución de problemas de computación e informática, ayuda en la ejecución de los programas de cálculo y elaboración de algunas figuras del presente trabajo.

Al Ing. Pedro Molina, profesional del LANAID, por su eficiente participación en la realización de las medidas interferométricas.

A todos mis amigos argentinos que acompañaron mis esfuerzos para terminar este trabajo y aliviaron la nostalgia propia del desarraigo.

A la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires por las becas de estudio y perfeccionamiento concedidas.

CONTENIDO

Introducción

Capítulo 1:

Instrumental utilizado y métodos de preparación.

- 1.1. Equipos, accesorios, muestras utilizadas y procedimientos seguidos en las mediciones.
 - 1.1.1. Espectrofotómetros a transformada de Fourier y microscopio IR. 3
 - 1.1.2. Espectrofotómetro dispersivo y celda óptica de temperatura variable RIIC. 14
 - 1.1.3. Espectrofotómetro Raman. 19
- 1.2. Preparación de sustancias marcadas isotópicamente con: ^{54}Fe , ^{13}C y ^{15}N (en NO). 19
 - 1.2.1. Preparación de $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. 22
 - 1.2.2. Preparación de $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. 22

Capítulo 2:

Propiedades vibracionales del $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

- 2.1. Estructura cristalina y molecular. 26
- 2.2. Modos vibracionales internos del anión nitroprusiato. 29
- 2.3. Modos vibracionales externos del nitroprusiato de sodio dihidrato. 34

Capítulo 3:

Espectros infrarrojo y Raman del nitroprusiato de sodio dihidrato sustituido isotópicamente con ^{54}Fe , ^{13}C y ^{15}N (NO).

- 3.1. Espectros Infrarrojo y Raman en la zona de los estiramientos CN y NO (2200 a 1800 cm^{-1}).
 - 3.1.1. Sustitución isotópica total y parcial con ^{13}C . 41
 - 3.1.2. Cálculos de números de ondas y constantes de fuerza de los estiramientos CN. 49
 - 3.1.3. Sustitución isotópica total y parcial con ^{15}N (NO) 52
 - 3.1.4. Cálculos de números de ondas y constantes de fuerza del estiramiento NO. 63
 - 3.1.5. Cálculo de números de ondas por el método del modelo triatómico. 64
- 3.2. Espectros IR y Raman de los estiramientos y deformaciones que involucran al hierro y de los modos de red en la zona de 700 a 50 cm^{-1} .
 - 3.2.1. Sustitución isotópica total con ^{54}Fe , ^{13}C y ^{15}N (NO). 69

Capítulo 4:

Método y programas para el cálculo general y refinamiento de constantes de fuerza.

- 4.1. Introducción al cálculo por el método de las matrices GF. 91
- 4.2. Cálculo con el programa GMAT. 93
 - 4.2.1. Entrada de datos en GMAT para $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ 94
- 4.3. Cálculo con el programa FPERT. 100
 - 4.3.1. Entrada de datos en FPERT para $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ 107
- 4.4. Cálculos de números de ondas y refinamiento del campo de fuerzas con diferentes especies isotópicas 108
 - 4.4.1. Consideraciones generales y descripción del método de refinamiento de constantes de fuerza. 113

4.5. Resultados y discusión.	117
------------------------------	-----

Capítulo 5:

Espectros infrarrojo de los nitroprusiatos de sodio $^{12/13}\text{C}$, dihidrato y anhidro.

5.1. Espectros infrarrojo comparativos del nitroprusiato de sodio ^{12}C y ^{13}C , dihidrato y anhidro, a temperaturas ambiente y baja.	137
5.2. Espectros IR en la zona de 4000 a 1500 cm^{-1} .	141
5.3. Espectros IR en la zona de 700 a 300 cm^{-1} .	143

Capítulo 6:

Espectros en el infrarrojo medio y cercano de los sobretonos y combinaciones en cinco especies isotópicas del nitroprusiato de sodio dihidrato.

6.1. Espectros MIR y NIR de los sobretonos y combinaciones en el nitroprusiato de sodio normal y sustituido con ^{54}Fe , ^{13}C , ^{15}N y ^2H .	151
6.2. Anarmonicidad de las vibraciones.	152
6.3. Bandas de los sobretonos, combinaciones y anarmonicidad del estiramiento NO.	160
6.4. Bandas de combinaciones y sobretonos de los estiramientos CN.	163
6.5. Bandas de estiramientos y deformaciones esqueléticas.	166
6.6. Bandas de las moléculas de agua.	169
Conclusiones.	183
Apéndices.	187
Referencias.	211

INTRODUCCIÓN

Uno de los tipos de complejos más estudiados en los laboratorios del Programa QUINOR es el de los aniones pentacianonitrosilmetalato, asociados con diversos cationes. En el presente trabajo se abordó el más conocido de ellos: el pentacianonitrosilferrato(2-), comúnmente denominado nitroprusiato, en forma de la sal sódica dihidratada, $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

El comportamiento vibracional de ese anión complejo fue reportado por varios autores, a saber: Khanna et al., Bates et al., Paliani et al., Tosi y Kedzia et al., a quienes se hará mención detallada en el curso del presente trabajo. Como a veces ocurre entre distintos autores, no existe total concordancia en los resultados de los recién nombrados en cuanto a asignaciones, en particular en el IR lejano, ni en las constantes de fuerza, cuando éstas fueron calculadas.

Si revisamos los trabajos publicados en relación con el ion nitroprusiato en los últimos diez años, se encuentra que la mayoría de las investigaciones, casi dos centenares, se realizaron en el campo médico y biológico en relación, principalmente, con las propiedades y efectos que ese anión produce en el sistema circulatorio sanguíneo como vasodilatador e inductor de hipotensión, mientras que sólo alrededor del 15 % son trabajos de química, en las áreas de analítica, electroquímica y espectroscopía. Esta última incluye RMN, EPR, Mossbauer, IR y UV - visible, no sólo del anión en el estado electrónico fundamental sino también, en algunos casos, en estados excitados metaestables.

Si bien es mucho lo que se ha hecho en espectroscopía, por lo que podría pensarse que quedaría poco por realizar al respecto, en realidad el estudio de los efectos de la sustitución isotópica en el comportamiento vibracional del anión está poco desarrollado a pesar de lo que puede aportar respecto a la confirmación de las asignaciones de las

bandas observadas en los espectros IR y Raman a los modos de vibración esperables y al mejoramiento del campo de fuerzas. Los únicos antecedentes de marcación isotópica en este complejo son los provistos por Tosi, Paliani et al. y Kedzia et al., con ^{15}N , pero con desacuerdo entre los desplazamientos isotópicos reportados.

Por otra parte, Kedzia et al., Paliani et al. y Bates et al. han desarrollado diferentes campos de fuerza, de los cuales se tomó como punto de partida para el presente trabajo el de Bates et al. considerando que, para construirlo, dispusieron de información experimental más amplia que los demás.

El presente trabajo tuvo, precisamente, como finalidad, confirmar asignaciones y desplazamientos isotópicos y aprovecharlos para tratar de refinar el campo de fuerzas. Para ello se ha reunido información espectroscópica IR y Raman, entre 4000 y 50 cm^{-1} , tanto de la especie isotópicamente normal (de composición isotópica natural) como enriquecida en diferentes grados con ^{54}Fe , ^{13}C y ^{15}N (en el grupo NO), información que se ha empleado para desarrollar un campo de fuerzas mejorado mediante el uso de programas de cálculo adecuados.

Al efecto, se aprovechó la disponibilidad en el Laboratorio Nacional de Espectrofotometría Óptica (LANAIS EFO), asociado al Programa QUINOR, de espectrofotómetros interferométricos, IR y Raman, a transformadas de Fourier, de alta calidad.

Además de reunir la información necesaria para realizar los cálculos anteriormente mencionados, también ahondamos, en alguna medida, en el espectro IR del nitroprusiato de sodio en la zona espectral comprendida entre 500 y 300 cm^{-1} , afectada por las bandas de libración del agua de hidratación, midiendo los espectros IR tanto a temperatura ambiente como baja del hidrato y anhidrato correspondientes a las especies con ^{12}C y ^{13}C .

Por otra parte, como no ha sido reportado el estudio del espectro de sobretonos y bandas de combinación del nitroprusiato de sodio dihidrato, se aprovechó el acceso que

se tiene en el LANAIS EFO a la región del infrarrojo cercano (NIR) para obtener los espectros de cinco especies isotópicas, a saber: normal, ^{54}Fe , ^{13}C , ^{15}N (NO) y ^2H . Los resultados obtenidos permitieron confirmar las asignaciones aquí propuestas y calcular algunas constantes de anarmonicidad. Bandas debidas a sobretonos y combinaciones se midieron, también, en la región del infrarrojo medio (MIR). Cabe señalar que en esa región, Tosi observó bandas de sobretonos y combinaciones de la especie ^{15}N y también Tosi y Khanna et al., Paliani et al., y Holzbecher et al., el de la deuterada pero sin el objetivo de observar las bandas de sobretonos y combinación lo que requiere muestras de concentración adecuada; por otro lado, al no entrar en el NIR, obviamente no observaron las bandas de combinación y sobretonos que se dan en esa zona espectral.

A continuación, se describe brevemente el contenido de los capítulos que conforman el presente escrito, siendo de señalar que los aspectos de la labor que demandaron el mayor esfuerzo, que tal vez, por razones de espacio, pueden no quedar reflejados en toda la medida de su extensión y complejidad fueron los siguientes: preparación de las especies isotópicas, obtención y organización de la abundante información espectroscópica y desarrollo del campo de fuerzas que se propone, como resultado de muchas horas de trabajo con la computadora.

En el Capítulo 1 se describen los equipos, accesorios y procedimientos de medición utilizados, desarrollando brevemente el principio de funcionamiento de los espectrofotómetros interferométricos a transformadas de Fourier así como también del espectrofotómetro dispersivo empleado para las mediciones IR y Raman. La experiencia adquirida en el uso de esos equipos permitió comparar las posibilidades de ambos sistemas de medición. También se describen en ese capítulo los procedimientos seguidos para la marcación del nitroprusiato de sodio con ^{54}Fe , ^{13}C y ^{15}N (NO), que se desarrollaron a partir de técnicas convencionales para la obtención del nitroprusiato de sodio vía ferrocianuro de sodio pero a escala semimicro debido a la exigencia que imponían las limitadas cantidades disponibles de los compuestos isotópicos de partida.

En el Capítulo 2 se presentan las propiedades y el comportamiento vibracional, incluyendo modos internos y externos, del nitroprusiato de sodio dihidrato, analizándolo en base a su estructura cristalina.

El Capítulo 3 contiene la profusa información espectroscópica IR y Raman de cuatro especies isotópicas obtenida entre 4000 y 50 cm^{-1} y presentada en forma de muchas tablas y figuras. A fin de ordenar y desarrollar adecuadamente la información experimental y teórica disponible, a esa zona espectral se la dividió en dos regiones, a saber: la comprendida entre 2200 y 1800 cm^{-1} , en la que, en lo que al anión se refiere, se presentan bandas debidas a los estiramientos $^{12/13}\text{CN}$ y el estiramiento $^{14/15}\text{NO}$ y la que abarca de 700 a 50 cm^{-1} , donde aparecen bandas debidas a los estiramientos y deformaciones que involucran al hierro, medidas para las especies $^{54/56}\text{Fe}$, $^{12/13}\text{C}$ y $^{14/15}\text{N}$ y además, bandas debidas a modos de red. En algunas tablas se incluyeron los valores calculados de los números de ondas para todos los modos vibracionales de cuatro especies en estudio, obtenidos mediante los programas de cálculo que se describen en el siguiente capítulo.

En el Capítulo 4 se presenta una breve explicación teórica del cálculo de constantes de fuerza y de números de ondas realizado por el método de Wilson, de las matrices GF, mediante programas de computación adecuados; se aprovecha la información aportada por las especies isotópicas para la optimización del campo de fuerzas y se detalla la información empleada como entrada en los cálculos y el procedimiento utilizado para obtener el campo de fuerzas final.

Los espectros IR obtenidos, a diferentes temperaturas, del hidrato y del anhidrato con $^{12/13}\text{C}$ se encuentran en el Capítulo 5. Cabe señalar que éstas son las únicas medidas que se hicieron con el espectrofotómetro dispersivo.

El Capítulo 6 contiene los espectros y tablas de valores correspondientes a espectros de cinco especies isotópicas del nitroprusiato de sodio dihidrato (normal, ^{54}Fe , ^{13}C , ^{15}N y ^2H) obtenidos en las regiones NIR y MIR, con referencia a los sobretonos y

bandas de combinación e incluye, también, las asignaciones propuestas empleando el programa de cálculo COMBI, mediante el cual se obtienen los números de ondas del primer sobretono así como también los de sumas y diferencias de dos términos, de las fundamentales. Este Capítulo también contiene los resultados del cálculo de factores de anarmonicidad para las vibraciones de las moléculas de agua y para el grupo NO, el cálculo de los números de ondas armónicos y de los números de ondas observados. Los cálculos fueron realizados aprovechando las bandas debidas a los sobretonos del estiramiento NO y las correspondientes a sobretonos y combinaciones de las vibraciones de las moléculas de agua, que aparecen en las zonas espectrales NIR y MIR.

A continuación del Capítulo 6 se incluyen varios Apéndices, a saber: el A, con las abundancias isotópicas naturales de todos los elementos constituyentes del nitroprusiato de sodio, valores éstos empleados en los cálculos del presente trabajo cuando fue necesario incluir la masa atómica de las especies isotópicas; el B, donde se presentan las matrices G de 9 especies isotópicas que se utilizaron en los cálculos realizados en los Capítulos 3 y 4 con el programa FPERT; finalmente, en C se muestra un ejemplo de entrada de datos y salida de resultados para el cálculo de números de ondas con refinamiento de constantes de fuerza.

Capítulo 1:

Instrumental utilizado y
métodos de preparación

1.1. Equipos, accesorios, muestras utilizadas y procedimientos seguidos en las mediciones

1.1.1. Espectrofotómetros a transformada de Fourier y microscopio IR

La transformación de Fourier es un proceso matemático mediante el cual muchos procesos físicos variables en el tiempo pueden ser representados como espectros, es decir, como amplitud o intensidad vs. frecuencia; de esta manera, señal y espectro pueden interconvertirse. El proceso es muy tedioso y por ello, aunque el primer interferómetro fue construido por A. Michelson en 1891, no se ha podido disponer de ese aparato, comercialmente, hasta que se desarrollaron suficientemente las computadoras y un algoritmo de transformación rápida ("Fast Fourier Transform").

El diseño óptico básico del interferómetro [1] empleado por Michelson es el siguiente: la luz que emite la fuente es colimada y dirigida hacia un divisor de haz que transmite el 50% y refleja el 50% restante, creando dos caminos ópticos, a saber: a) el haz que es reflejado llega a un espejo fijo que, a su vez, lo refleja nuevamente y lo devuelve al divisor de haz donde, nuevamente, refleja el 50% y se transmite el resto al detector, b) el haz que fue transmitido originalmente se refleja en un espejo móvil que lo envía al divisor de haz repitiéndose la reflexión y la transmisión parciales; la luz reflejada ahora por el divisor recorre el mismo camino hacia el detector que el haz producido en a) por lo que entre ambos haces se produce interferencia.

El resultado de la interferencia entre los haces que se superponen depende, naturalmente, de la posición instantánea del espejo móvil y de la longitud de onda de la radiación y ocurre que cuando x (distancia recorrida por el espejo) es igual a 0 (inicio del recorrido), $\lambda/2$, λ , $3/2\lambda$, etc, se produce máxima interferencia aditiva o constructiva y cuando x es igual a $\lambda/4$, $3/4\lambda$, etc, la interferencia se hace totalmente sustractiva o

destruktiva; en posiciones del espejo móvil intermedias entre esos valores el patrón de interferencia es intermedio entre los extremos considerados.

Cabe aquí introducir el concepto de retardo total que sufre el haz que incide sobre el espejo móvil definiéndolo como $\delta = 2x$. Se cumple para radiación monocromática: $f = 2\tilde{\nu} v$ donde f es la frecuencia de batido que registra el detector, $\tilde{\nu}$, el número de ondas de la radiación y v , la velocidad de desplazamiento del espejo móvil.

En otros términos, el detector registra una onda sinusoidal de frecuencia dada por la expresión anterior o sea que el interferómetro actúa como convertidor de frecuencia generando así una señal de frecuencia mucho más baja que la propia de la onda original.

La amplitud de la onda modulada que llega al detector depende, por ende, de la posición instantánea del espejo y puede ser expresada, en principio, en términos del retardo total, por la ecuación:

$$I(\delta) = B(\tilde{\nu}) \cos 2\pi \tilde{\nu} \delta$$

donde $B(\tilde{\nu})$ es la intensidad de la fuente y $\tilde{\nu}$, el número de ondas de la radiación.

Si la radiación es policromática, la intensidad observada es la resultante de la superposición o suma de las intensidades de las componentes monocromáticas individuales. Para una fuente que emite un continuo, la suma se expresa mediante la integral:

$$I(\delta) = \int_0^{\infty} B(\tilde{\nu}) \cdot \cos(2\pi \tilde{\nu} \delta) \cdot d\tilde{\nu}$$

Esta integral representa el interferograma pero como lo que interesa en realidad es tener la expresión de la intensidad como función del número de ondas, es decir, el espectro, hay que realizar una transformación de Fourier, es decir, pasar a la integral:

$$I(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\tilde{\nu}) \cdot \cos(2\pi \tilde{\nu} \delta) \cdot d\delta$$

En la práctica, esa integral se calcula rápidamente mediante computadora utilizando el algoritmo de Dewton-Cooley.

En realidad, como el recorrido del espejo móvil en cualquier sentido no es infinito, la integral se trunca en los extremos (finitos) del recorrido y de la forma de la función de truncamiento que se aplica (rectangular, trapezoidal, triangular, etc.) depende la calidad y características del espectro resultante.

Cabe hacer notar que cuanto mayor es el recorrido del espejo tanto mejor es la resolución espectral lograda pues se cumple, idealmente, la relación:

$$\Delta\tilde{\nu} = \frac{1}{\delta}$$

Donde $\Delta\tilde{\nu}$ es la distancia, en número de ondas, entre dos líneas espectrales separables. Como al comienzo del recorrido del espejo móvil ($\delta = 0$) el factor $\cos(2\pi\tilde{\nu}\delta)$ del integrando es igual a uno para todo el ámbito de la radiación emitida por la fuente, en ese instante el detector recibe una señal intensa, la que se atenúa rápidamente al aumentar δ . Por ende, a ambos lados de la intensa señal central, aparecen ramas o alas simétricas respecto al centro, en las que está contenida la información espectroscópica.

La posición instantánea del espejo móvil es controlada con el mismo interferómetro y la luz de un láser de He-Ne y detector de fotodiodo. El interferograma generado por esta luz es sinusoidal y los ceros de esa función son los marcadores para la toma de señal del interferograma IR, característica ésta que asegura alta exactitud y precisión en la medición de los interferogramas (ventaja denominada de Mertz y Connes).

Además de esa característica propia de los interferómetros, estos aparatos presentan otras que les dan ventajas [2] sobre los espectrofotómetros dispersivos, a saber:

- a) La resolución que se puede llegar a obtener prácticamente es $0,001 \text{ cm}^{-1}$.
- b) Posibilidad de hacer barridos repetitivos en tiempos cortos dadas las velocidades de desplazamiento del espejo móvil relativamente altas (comúnmente: $0,5 \text{ cm/s}$) y lo limitado del recorrido cuando no se necesita resolución extremadamente alta ($\Delta\delta \leq 10 \text{ cm}$). Con la posibilidad de hacer rápidamente barridos repetitivos se mejora la

relación señal: ruido en proporción a la raíz cuadrada del número de barridos acumulados (ventaja Fellgett).

c) El detector recibe más energía pues ve simultáneamente el espectro completo y por la luminosidad propia del interferómetro (ventaja Fellgett).

En el presente trabajo se realizaron espectros mediante espectrofotómetros interferométricos a transformada de Fourier (FTIR) en el infrarrojo cercano (NIR, 10000-3500 cm^{-1}), medio (MIR, 4000-250 cm^{-1}) y lejano (FIR, 480-100 y 130-20 cm^{-1}). En las Figuras 1 y 2 se presentan los respectivos esquemas ópticos de los equipos utilizados, Bruker IFS 113v e IFS 66.

Es de hacer notar que el equipo IFS66 es un interferómetro del tipo Michelson - Morley pero el IFS 113v (la v indica que se trata de un equipo evacuable para eliminar fácilmente las interferencias del agua y del anhídrido carbónico atmosféricos) es del tipo Genschel, en el que el espejo móvil es doble (es decir que tiene espejados sus dos caras) y por ende, duplica el retardo permitiendo hacer al interferómetro más compacto en comparación con el tipo clásico.

En la Figura 1, correspondiente al interferómetro IFS 113v, las fuentes de luz para las regiones NIR (lámpara de w), MIR (globo) y FIR (lámpara de Hg) están ubicadas, respectivamente, en (1a), (1b) y (1c). La radiación que emerge de cualquiera de ellas es enfocada mediante tres espejos hacia el control de apertura (2) y luego con dos, hacia el tambor de filtros (3); la luz incide luego en el divisor de haz (4) (NIR: CaF_2 MIR: CsI, FIR: mylar) , el cual genera dos haces, los que recorren caminos similares y llegan al espejo móvil (5), uno de cada lado, los haces reflejados en ese espejo vuelven a los espejos fijos (6), los que los dirigen al divisor de haz en el que se genera un haz común el que, mediante cuatro espejos, es dirigido hacia la muestra y enfocada en ella (7). La luz que emerge de la muestra es dirigida y enfocada por otros cuatro espejos hacia

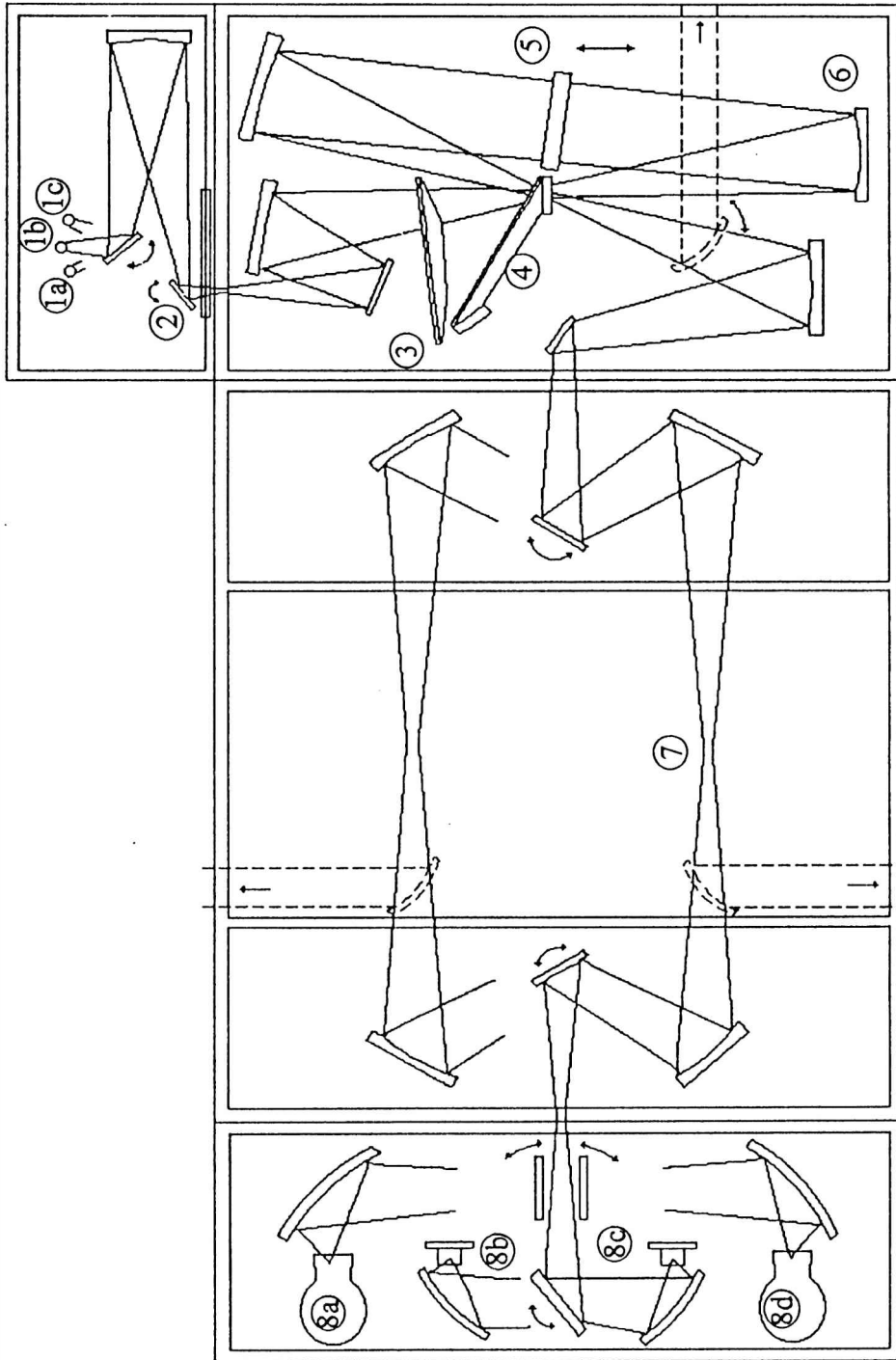


Figura 1. Esquema óptico del equipo Bruker IFS 113v

Figura 1. Esquema óptico del equipo Bruker IFS 113v.

- 1) Fuentes:
 - a) NIR (lámpara de W)
 - b) MIR (globar).
 - c) FIR (lámpara de Hg).
- 2) Control de apertura.
- 3) Tambor con filtros.
- 4) Tambor con divisores de haz.
- 5) Espejo móvil.
- 6) Espejos fijos.
- 7) Muestra.
- 8) Detectores:
 - a) DTGS (MIR 1) ($4000 - 250 \text{ cm}^{-1}$).
 - b) DTGS (FIR 1 $480-100$, FIR 2 $130-20 \text{ cm}^{-1}$).
 - d) MCT (HgCdTe) (MIR 2).($4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$).

alguno de los detectores (DTGS MIR 8a, DTGS FIR 8b, diodo de Ge 8c y MCT HgCdTe en 8d).

La Figura 2 muestra el camino óptico del interferómetro Bruker IFS 66. En (1a) y (1b) se encuentran las fuentes de radiación para las regiones NIR y MIR; mediante un espejo, la luz de cualquiera de ellas es dirigida hacia el control de apertura (2) y luego, por otro, al divisor de haz (3), donde parte de la luz es transmitida y llega al espejo móvil (4) y parte es reflejada al espejo fijo (5). Los haces reflejados por esos dos espejos vuelven al divisor de haz, donde se genera un haz único, el que mediante un espejo, es enfocado en la muestra (6) y después de atravesarla llega finalmente a los detectores (7a, 7b).

Las mediciones en NIR se realizaron con el IFS66 y en MIR y FIR, con el IFS 113v. Como condiciones fijas de trabajo se establecieron las siguientes: resolución espectral 2 cm^{-1} y 100 barridos por espectro. Para las mediciones NIR se utilizó circunstancialmente un microscopio adosado al equipo IFS 66.

El microscopio IR es un accesorio del interferómetro que permite trabajar con micromuestras y por ende es útil cuando se dispone de poca cantidad de muestra y, como ocurre en el NIR, cuando las muestras deben ser muy concentradas y se dispone de cantidades limitadas de ellas (caso presente). Está equipado con su propio detector HgCdTe que requiere nitrógeno líquido para su operación. En la Figura 2 se muestra el lugar del IFS 66 donde se lo instala y en la Figura 3 se ven esquemas del microscopio y de su disposición óptica.

En las mediciones empleando el microscopio IR el haz común (Figura 2) es desviado mediante los espejos (12) y (14) hacia el microscopio (15), donde sigue el camino ilustrado en la Figura 3b, en el cual, la luz que ingresa al microscopio por (17) es dirigida hacia la muestra (18) y enfocada en ella mediante el espejo condensador (15) y termina su recorrido en el detector propio del microscopio (4).

Las muestras utilizadas en las mediciones fueron las siguientes:

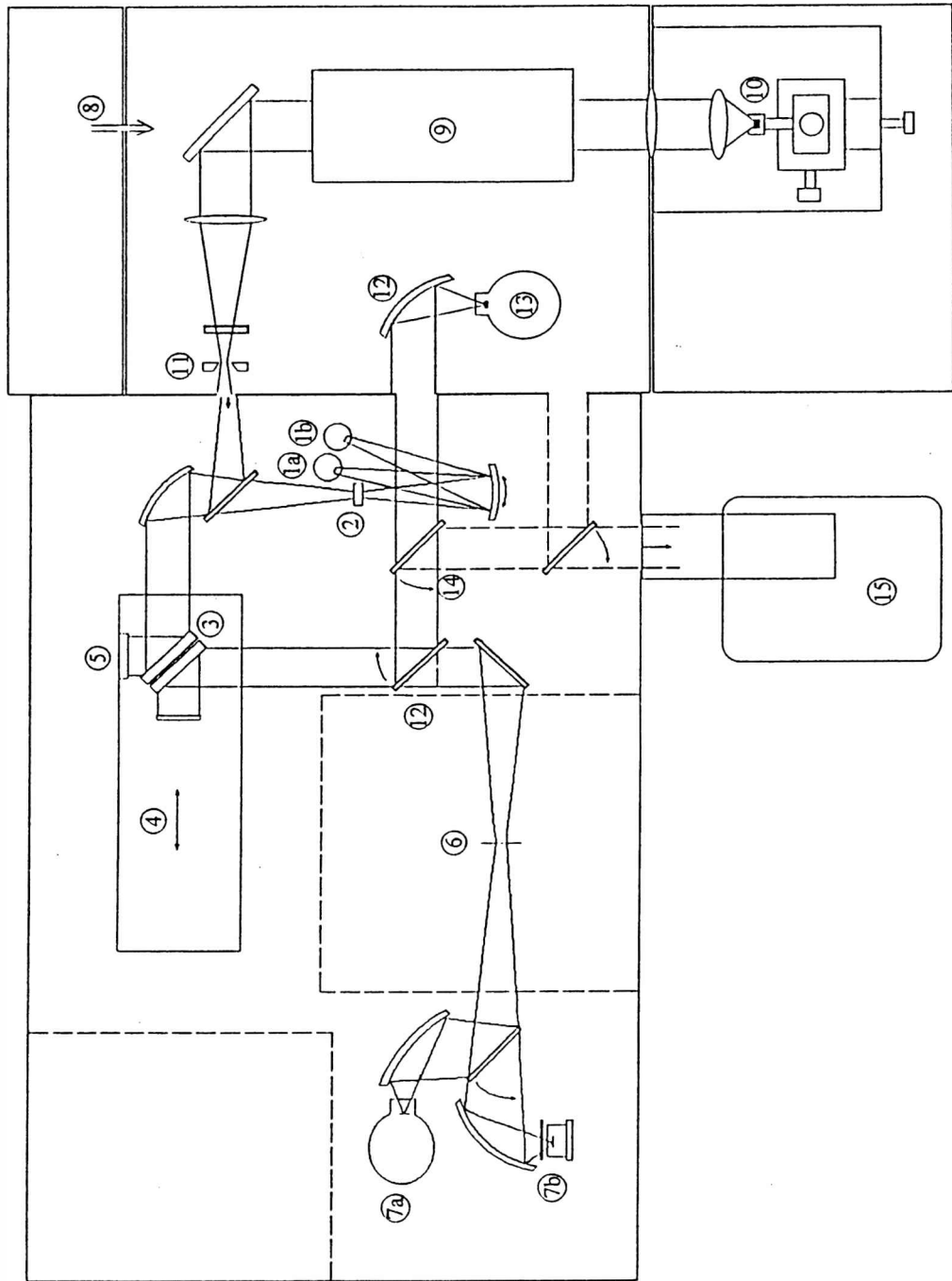


Figura 2. Camino óptico del equipo Bruker IFS66 y localización del módulo Raman Bruker FRA 106

Figura 2. Camino óptico del equipo Bruker IFS 66 y localización del módulo Raman Bruker FRA 106.

- | | | |
|-------------------------|---|---------------------------------------|
| 1) Fuentes: | a) MIR (global). | 8) Láser Nd : YAG. |
| | b) NIR (lámpara de Tg). | 9) Filtro primario. |
| 2) Control de apertura. | | 10) Muestra. |
| 3) Divisor de haz. | | 11) Control de apertura. |
| 4) Espejo móvil. | | 12) Espejos. |
| 5) Espejo fijo. | | 13) Detector MCT |
| 6) Muestra. | | (HgCdTe) ($3500-0\text{ cm}^{-1}$). |
| 7) Detectores: | | 14) Espejo. |
| | a) DTGS (MIR) ($4000-400\text{ cm}^{-1}$). | 15) Microscopio. |
| | DTGS (NIR) ($11000-1300\text{ cm}^{-1}$). | |
| | b) Diodo de Silicio (VIS) ($25000-10000\text{ cm}^{-1}$). | |

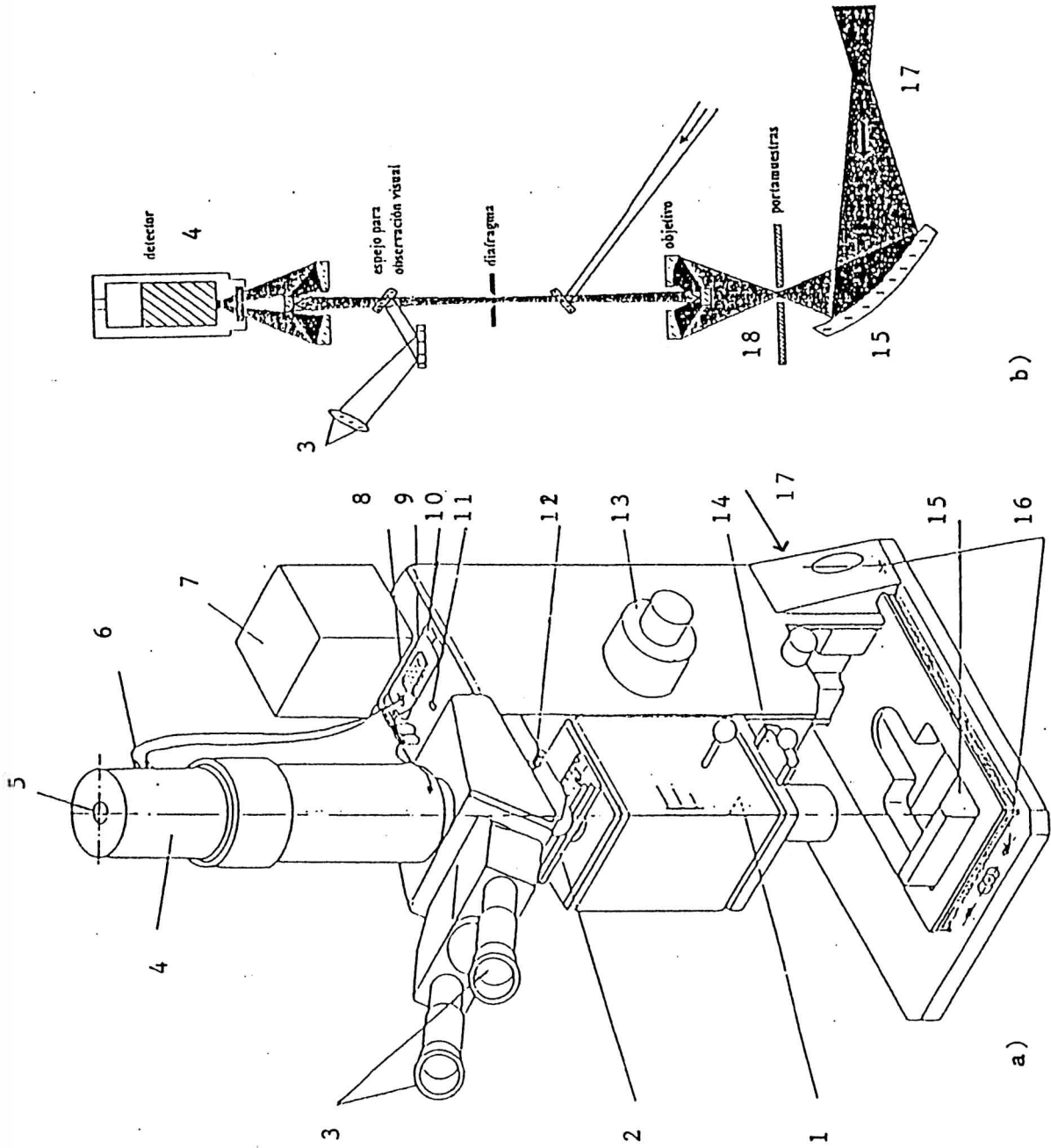


Figura 3. Microscopio IR A590: a) vista externa, b) esquema óptico.

Figura 3. Microscopio IR A590: a) vista externa, b) esquema óptico.

- 1) Tornillo de ajuste.
- 2) Apertura.
- 3) Oculares.
- 4) Detector (HgCdTe).
- 5) Recipiente del refrigerante.
- 6) Conexión al preamplificador.
- 7) Control de iluminación con luz visible.
- 8) Conexión al PS
- 9) Conexión al IFS.
- 10) Preamplificador.
- 11) Entrada del gas de purga.
- 12) Ajuste del binocular al
microscopio
- 13) Perilla de enfoque.
- 14) Portaobjetivos.
- 15) Espejo condensador.
- 16) Ajuste de la placa de base.
- 17) Entrada de luz desde el IFS.
- 18) Muestra.

NIR: simplemente un cristal de la muestra colocado en el portamuestras del microscopio.

MIR: se molían en mortero manual de ágata unos 100 mg de una mezcla de la muestra con KBr (para espectroscopía) en proporción comprendida entre 1 y 5 %. Al polvo así obtenido se lo prensaba a 2 toneladas entre dos cubos de acero inoxidable, que tenía las superficies de contacto con la muestra pulidas a espejo, para obtener así laminillas de 0,2 cm² de area que se montaban entre dos discos de cartulina provistos de sendos orificios para el paso de la radiación IR, hechos con una máquina perforadora de papel.

FIR: se siguió el mismo procedimiento que para MIR pero empleando para preparar las mezclas polietileno en polvo (Merck para espectroscopía) en lugar de KBr.

1.1.2. Espectrofotómetro dispersivo y celda óptica a temperatura variable RIIC

Se empleó el equipo Perkin Elmer 580B sólo para las mediciones con nitroprusiato de sodio ^{12/13}C, dihidrato y anhidro, ver Capítulo 5 realizadas a distintas temperaturas en celda óptica RIIC. Este equipo es un espectrofotómetro dispersivo que opera entre 4000 y 180 cm⁻¹. En la Fig 4 se reproduce el esquema óptico. En (1) se encuentra la fuente cuya luz es dirigida mediante un espejo, al divisor de haz (2) (sector rotatorio, mitad espejado y mitad abierto) el cual genera dos haces: uno que llega a la muestra, y el otro a la referencia (3) y (4), respectivamente; la luz transmitida en cada caso es llevada, mediante espejos, a otro sector rotatorio (5) el que deja pasar o refleja alternativamente a uno y otro haz, creando trenes de pulsos de radiación que, de allí en más, recorren un camino común pasando, primero, por el polarizador (6) (opcional) para seguir luego hacia la rendija variable (7) y las redes de difracción (8), (9), (10) y (11) montadas de a dos, en bases giratorias, para finalmente incidir en el detector (13), previo paso por la rendija variable (12).

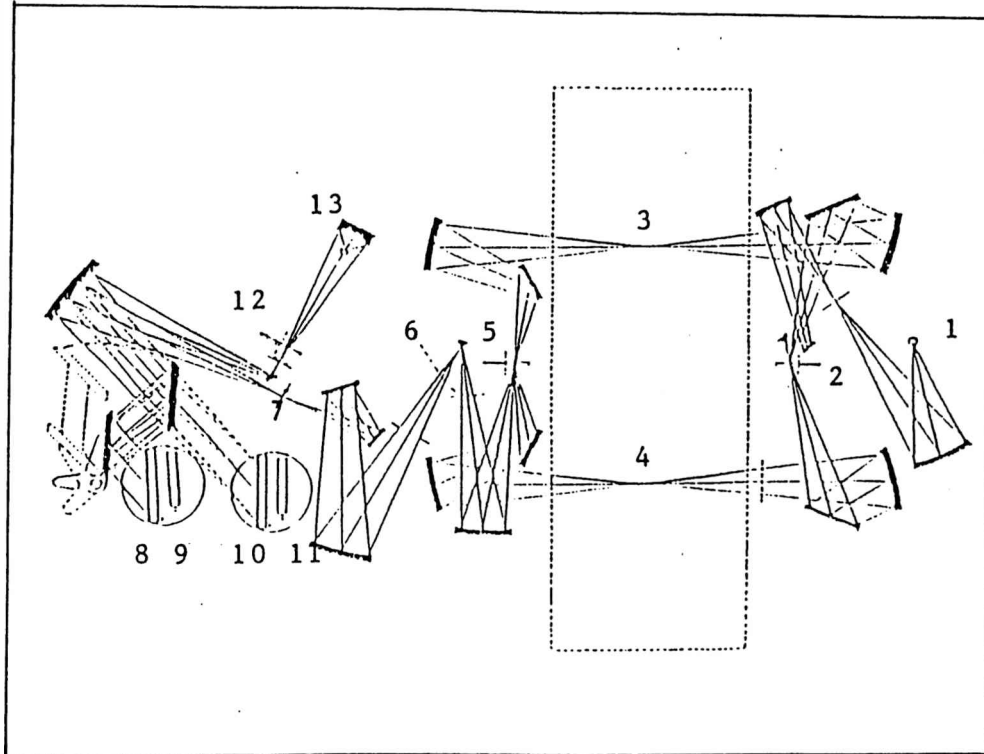


Figura 4. Camino óptico del espectrofotómetro PE 580B.

- | | |
|---|---|
| 1) Fuente MIR,
(cerámico calentado a 1200 ° C) | 7) Polarizador. |
| 2) Divisor de haz. | 8) Red de difracción 4000 - 1980 cm^{-1} . |
| 3) Muestra. | 9) Red de difracción 1980 - 630 cm^{-1} . |
| 4) Referencia. | 10) Red de difracción 630 - 330 cm^{-1} . |
| 5) Discriminador de haz. | 11) Red de difracción 330 - 180 cm^{-1} . |
| 6) Polarizador. | 12) Rendija variable. |
| | 13) Detector (termocupla). |

El equipo tiene acoplada una computadora (Infrared Data Station Perkin Elmer 3500) que automatiza el barrido, permite almacenar espectros y realizar con ellos diversas operaciones para mejorarlos. Ofrece diez modos distintos de barrido correspondientes a sendas combinaciones particulares de los parámetros de resolución, velocidad de barrido y nivel de ruido. El monocromador y el compartimiento de muestras son purgados con aire limpio, de reducido contenido en agua y dióxido de carbono, proveniente de un purificador con tamiz molecular.

Las condiciones de medida fijadas en el equipo para barridos estándar y de mayor resolución fueron, respectivamente, las siguientes:

Modo	4	6A
Resolución máxima (cm^{-1})	2.3	1.4
Nivel de ruido	0.3	0.4
Tiempo de barrido, de 4000 a 180 cm^{-1} (min.)	10	80

Los espectros IR a baja temperatura ($80 \text{ }^\circ\text{K}$) se obtuvieron colocando la muestra en una celda metálica de temperatura variable, RIIC VLT-2, que trabaja en el intervalo de temperaturas comprendido entre -180°C y $25 \text{ }^\circ\text{C}$. La temperatura se mide mediante una termocupla Au/Fe vs Cu conectada a un milivoltímetro, cuya punta activa se coloca contra la muestra.

Esta celda opera como un termo (vaso Dewar) desmontable y evacuable que consta básicamente de una parte externa (camisa de acero inoxidable con ventanas de CsI calefaccionadas eléctricamente) y una interna en la que se coloca el refrigerante y de cuyo extremo inferior pende el portamuestras. En la Figura 5 se indican y detallan las dos partes, externa e interna, de la celda RIIC.

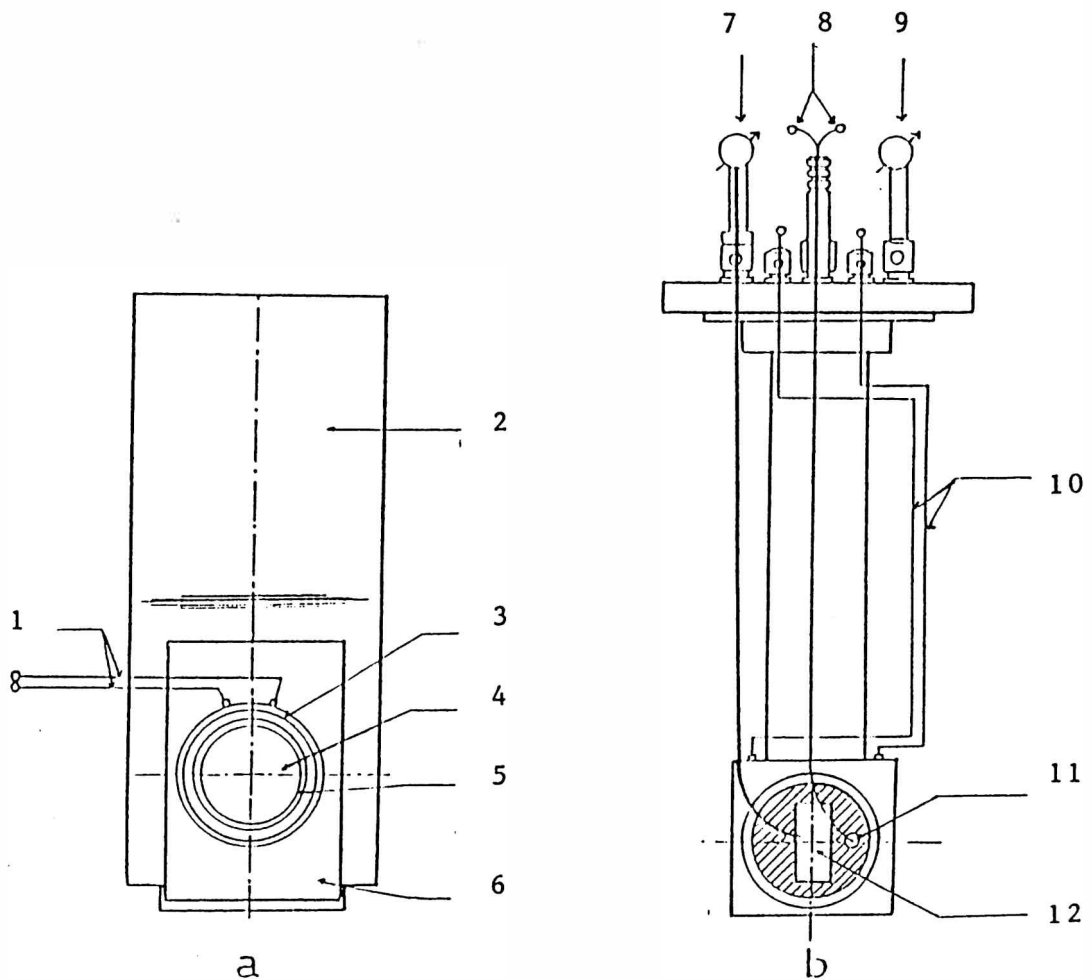


Figura 5. Celda de temperatura variable RIIC (VLT-2):

a) parte externa, b) parte interna.

- | | |
|------------------------------------|-------------------------------------|
| 1) Línea eléctrica de calefacción. | 7) Entrada para gases. |
| 2) Camisa de acero inoxidable. | 8) Salida de la termocupla. |
| 3) Aro metálico. | 9) Línea de evacuación. |
| 4) Ventana de ICs. | 10) Línea eléctrica de calefacción. |
| 5) Aro metálico. | 11) Punta de la termocupla. |
| 6) Placa rectangular. | 12) Muestra. |

Las muestras empleadas en estas mediciones fueron: $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, y $\text{Na}_2[\text{Fe}^{13}\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Como la cantidad disponible de la sustancia sustituida isotópicamente fue muy limitada, para preparar las muestras con el fin de obtener los espectros se molían en cada caso unos 5 mg de sustancia y al polvo obtenido se lo distribuía uniformemente sobre una de las caras de una pastilla de KBr previamente preparada y se volvía a aplicar presión sobre la pastilla para adherirle el polvo. Luego la pastilla era colocada entre ventanas de CsI y el conjunto montado en la celda RIIC.

Una vez instalada la celda RIIC en el espectrofotómetro y obtenida una buena señal de transmisión (40-50%), se proseguía de la manera siguiente:

- a Corrida del espectro en el modo 4, de 4000 a 280 cm^{-1} (espectro de control).
- b Corrida del espectro en el modo 6A, de 4000 a 1500 y de 700 a 280 cm^{-1} (espectros de medición).
- c Evacuación de la celda RIIC y enfriamiento simultáneo de la muestra, por agregado de aire líquido al recipiente interno de la celda.
- d Como en a) y luego como en b).
- e Deshidratación de la muestra por calentamiento in situ a 100 °C y al vacío, previa eliminación del aire líquido. El proceso de deshidratación se seguía mediante barridos sucesivos del espectro IR, hasta comprobar la total deshidratación de la sustancia.
- f Como en a) y luego como en b).
- g Enfriamiento de la muestra como en c).
- h Como en a) y luego como en b).

Las secuencias y condiciones de medida arriba descritas se realizaron independientemente para cada una de las muestras, es decir que se obtuvieron 8 espectros IR de 4000 a 1500 cm^{-1} y otros tantos para la zona de 700 a 280 cm^{-1} , para cada una de las sustancias estudiadas.

Previamente a la preparación de las sustancias marcadas, fue necesario ensayar con reactivos isotópicamente normales los procedimientos a seguir en la escala requerida, por la poca disponibilidad de reactivos marcados, debido a sus elevados costos y así asegurar los resultados de las síntesis. Los reactivos isotópicamente enriquecidos empleados fueron: $^{54}\text{Fe}_2\text{O}_3$ (97,2%, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, E.E.U.U.de N.A), Na^{13}CN (98,5%) y Na^{15}NO (99%) (Merck Sharp & Dohme, Montreal, Canadá).

En la Figura 6 se ilustra el camino seguido para la síntesis de todas las sustancias preparadas, tanto normales como sustituidas con isótopos. Con dobles recuadros se indican los productos de interés. Cabe señalar que cada una de las sustancias sustituidas, respectivamente, con ^{54}Fe , ^{13}C o ^{15}N , fue preparada independientemente, empleando el reactivo enriquecido correspondiente. Así se obtuvieron las sustancias isotópicas indicadas en la Tabla 1.

Tabla 1. Sustancias normales e isotópicas preparadas en el presente trabajo

Compuesto preparado	Isótopo	Marcación (%)
$\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	^{54}Fe	97
$\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	^{13}C	99; 50
$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}].2\text{H}_2\text{O}$	^{54}Fe	97
$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}].2\text{H}_2\text{O}$	^{13}C	99; 50; 10
$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}].2\text{H}_2\text{O}$	^{15}NO	99; 97,5; 2,5
$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$	^{13}C	99

Obviamente, como práctica previa, fue necesario preparar las sustancias isotópicamente normales correspondientes y controlar sus espectros. Los rendimientos

1.1.3. Espectros Raman

Las mediciones espectroscópicas Raman se realizaron con el accesorio FRA 106 adosado al equipo Bruker IFS66. El accesorio Raman emplea como luz de excitación la emitida por una láser Nd:YAG, que emite radiación de $1,06 \mu\text{m}$ de longitud de onda. A esta longitud de onda las transiciones electrónicas son raras, por lo que generalmente no se produce la fluorescencia que puede darse cuando se emplean láseres que emiten en el visible.

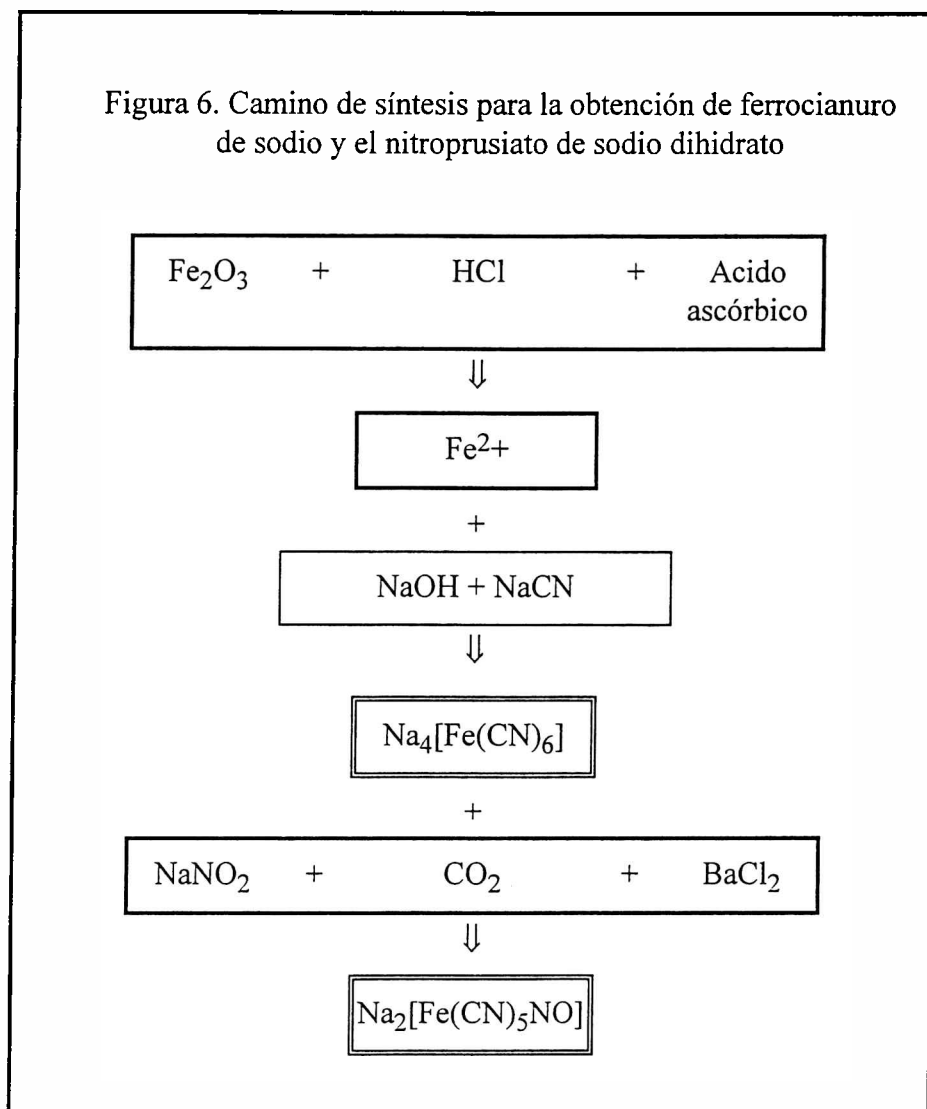
Los espectros Raman se realizaron en la zona de 3500 a 50 cm^{-1} (a partir de la línea excitadora) con resolución de 2 cm^{-1} y 100 barridos. Las muestras en polvo se colocaban en el portamuestras especial (disco de acero inoxidable con excavación cónica).

En la Figura 2 se presenta el esquema óptico del módulo Raman FRA 106, conectado al interferómetro Bruker IFS66, en el que se ve que la radiación proveniente del láser Nd:YAG ingresa por (8) y pasa por el filtro primario (9) llegando luego a la muestra (10); la radiación dispersada es dirigida al control de apertura (11) y enfocada en el y luego dirigida al divisor de haz (3), mediante el espejo (12); finalmente, la señal es dirigida al detector (13).

1.2. Preparación de sustancias marcadas isotópicamente con ^{13}C , ^{15}NO y ^{54}Fe

En el presente trabajo se han preparado varias sustancias de composición isotópica natural (que en adelante se denominarán "normales") y enriquecidas isotópicamente (que se denominarán "isotópicas"). Las sustancias normales fueron: ferrocianuro de sodio y los nitroprusiatos de sodio, plata, bario y talio. Las sustancias isotópicamente marcadas fueron esas mismas pero sintetizadas con ^{54}Fe , ^{13}C y ^{15}N (en NO).

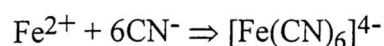
Figura 6. Camino de síntesis para la obtención de ferrocianuro de sodio y el nitroprusiato de sodio dihidrato



indicados para las preparaciones de las sustancias normales que a continuación se describen, son promedios de los obtenidos en varias preparaciones. En la Tabla 2 se presentan los rendimientos totales de marcación, esto es, cuando se emplearon los reactivos isot\u00f3picos y se indican las cantidades del reactivo normal y el isot\u00f3pico usadas cuando la sustituci\u00f3n isot\u00f3pica fue parcial.

1.2.1. Preparación de $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ [3]

Se disolvieron 43 mg de Fe_2O_3 en 1 ml de HCl concentrado y caliente, se agregaron 70 mg de ácido ascórbico en 3 ml de agua destilada para reducir el Fe^{3+} a Fe^{2+} , se llevó la solución a pH 8 con solución de NaOH 2 N, se agregaron 500 mg de NaCN para formar $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, se neutralizó la solución con HCl 1 N y para separar el ferrocianuro de sodio formado se lo hizo precipitar por agregado de igual volumen de etanol y se lo dejó en el seno de la solución durante unas dos horas. Luego de separados por filtración, los cristales blancos formados fueron secados a 100°C . Con este procedimiento se obtuvo un 98% de rendimiento de la sal anhidra. La ecuación iónica que representa la obtención del ion ferrocianuro es la siguiente:



1.2.2. Preparación de $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [4]

Se calentó a reflujo durante 5 horas con burbujeo de CO_2 una solución acuosa de 160 mg de $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 35 mg de NaNO_2 y 220 mg de BaCl_2 en 10 ml de agua destilada. Luego se separó por filtración el BaCO_3 formado y se llevó al filtrado a sequedad en evaporador rotatorio. Se extrajo de este residuo el nitroprusiato de sodio formado mediante pequeñas porciones de metanol absoluto y se dejó evaporar espontáneamente el solvente a temperatura ambiente para recuperar el soluto. El rendimiento de este procedimiento es alrededor del 80% y la ecuación iónica correspondiente a esta reacción es:

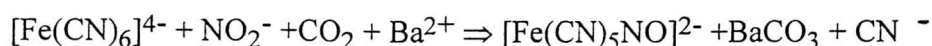


Tabla 2. Rendimientos de las reacciones de marcación isotópica

Isótopo	Forma química	Marcación (%)	Cantidad empleada (mg)	Rendimiento $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (%)	Rendimiento $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (%)
^{13}C	NaCN	10	10 (^{13}C) + 90 (^{12}C)	92	89
^{13}C	NaCN	50	50 (^{13}C) + 50 (^{12}C)	95	80
^{13}C	NaCN	100	100	94	84
^{54}Fe	Fe_2O_3	100	43	95	87
^{15}N	NaNO_2	100	36,7	98	82
^{15}N	NaNO_2	2,5	2,31 (^{15}N) + 92,57 (^{14}N)	98	82
^{15}N	NaNO_2	97,5	9,75 (^{15}N) + 0,25 (^{14}N)	98	82

Capítulo 2:

Propiedades vibracionales del $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

2.1. Estructura cristalina y molecular

El nitroprusiato es un ion complejo que está formado por un núcleo (ion) hierro rodeado de cinco grupos CN y un NO, con estructura pseudooctaédrica (Figuras 7a y 7b) en la que distinguimos el eje ONFeCN, que llamamos polar y el ecuador, formado por los cuatro grupos CN restantes y el Fe.

El estudio de la estructura cristalina de la sal sódica dihidratada realizado por Manoharan y Hamilton [4] demostró que pertenece al sistema ortorrómbico, grupo espacial Pnnm-D_{2h}. La celda unidad contiene cuatro fórmulas Na₂[Fe(CN)₅NO].2H₂O. El ion sodio está en el centro de un octaedro distorsionado compuesto por cuatro grupos CN y dos moléculas de agua (Figura 8).

Los resultados de los estudios cristalográficos de Manoharan y Hamilton [4] (1963) y los posteriores de Bottomley y White [5] (1979), en cuanto se refiere a las distancias y ángulos de enlace en el ion nitroprusiato, se presentan en la Figura 7a (los valores indicados son los reportados en [5]). En ella puede verse que los grupos CN ecuatoriales están ligeramente plegados hacia el CN axial (polar) y que la distancia Fe-N es 20% menor que las distancias Fe-C (diferencia que supera largamente la existente entre los radios covalentes de carbono y nitrógeno, que es del 3%, aproximadamente y a la posible diferencia derivada de las distintas cargas eléctricas de los grupos CN y NO), lo que indica mayor orden de enlace en el primer caso que en el segundo (Swinehart [6] admite carácter triple en el enlace FeN).

Por otra parte, la distancia N-O es, en el anión, sensiblemente menor que en el NO libre, indicando también mayor orden de enlace en el primer caso que en el segundo, circunstancia que puede atribuirse al balance favorable entre las donaciones $\sigma^*(\text{NO}) \rightarrow d^2sp^3(\text{Fe})$ y $\pi(\text{NO}) \rightarrow d\pi(\text{Fe})$, por un lado y retrodonación $d\pi(\text{Fe}) \rightarrow \pi^*(\text{NO})$, por otro, lo que determina que los órdenes de enlace FeN y NO sean mayores que 1 y 2,5,

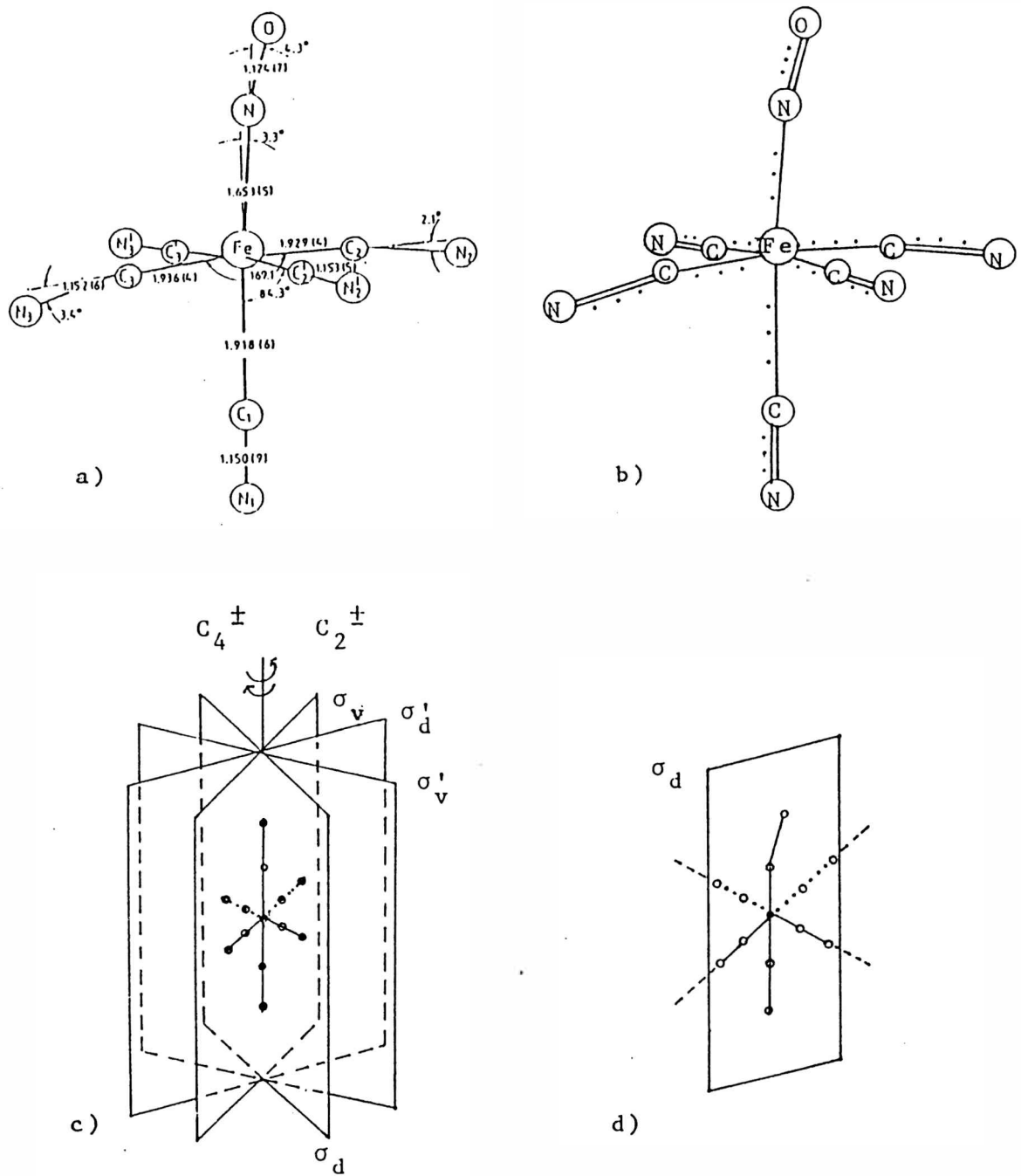
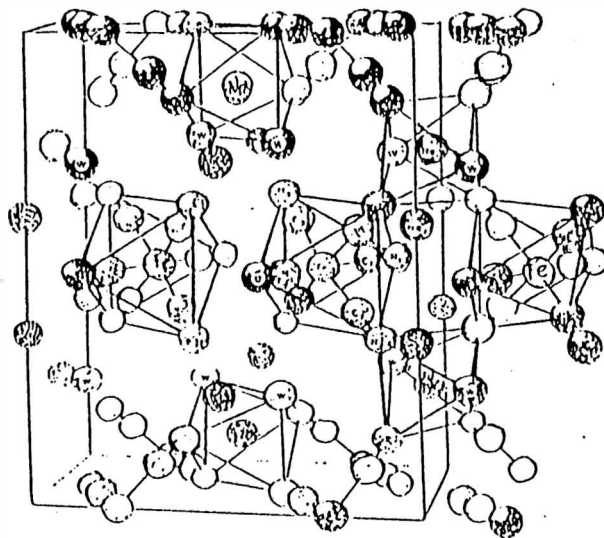
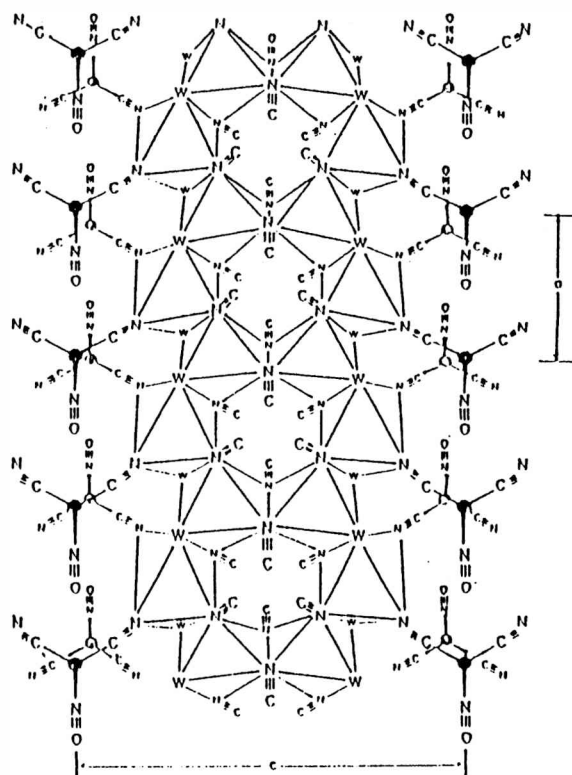


Figura 7. Estructuras y elementos de simetría del ion nitroprusiato: a) estructura geométrica, b) estructura electrónica esquemática, c) elementos de simetría C_{4v} , d) elemento de simetría C_s .

Fig. 8 Estructura cristalina de $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [4]



a) Perspectiva en dirección aproximada de a.



b) Perspectiva en dirección a b.

respectivamente (2,5 es el orden de enlace en el óxido nítrico) y que el estado de oxidación del grupo NO sea 0,35 según resultados de espectroscopía fotoelectrónica [9].

Se supone que esa fracción de carga resulta de la siguiente distribución: N(+0.22)O(+0.13). Consideraciones parecidas pueden hacerse respecto a los enlaces FeC y CN y al juego de la donación y retrodonación electrónicas si bien los efectos resultan menos marcados que para los enlaces FeN y NO. Es, por ello, lugar común en la literatura decir que el grupo NO es "dominante" respecto a la estructura, tanto electrónica como geométrica.

La estructura electrónica del anión puede representarse, esquemáticamente, en la forma como aparece en la Figura 7b, en la que las líneas llenas representan a enlaces de orden unitario y las de puntos, fraccionarios, éstos de distintas magnitudes, según sea el grupo diatómico en cuestión.

Si la geometría de coordinación fuera regular, el ion nitroprusiato tendría estrictamente simetría C_{4v} , con el eje de simetría C_4 (con operaciones asociadas C_4^+ y C_4^-) coincidente con el eje polar (grupo ONFeCN), un eje C_2 que coincide con el C_4 (con operaciones equivalentes C_2^+ y C_2^-), dos planos de simetría σ_v y dos σ_d (Figura 7c) pero en el cristal de la sal sódica dihidratada la simetría real (de sitio) es C_s , con un solo plano de simetría σ_d (Figura 7d), que contiene al grupo ONFeCN, que no es estrictamente rectilíneo y bisecta a ángulos NCFcCN opuestos.

2.2. Modos vibracionales internos del anión nitroprusiato

Considerando la geometría del ion nitroprusiato presentada anteriormente, podemos continuar haciendo ahora el análisis de su comportamiento vibracional, aprovechando para ello sus propiedades de simetría y aplicando la teoría de grupos.

La máxima simetría que se puede atribuir al ion es, como ya se expresó, C_{4v} , con los siguientes elementos de simetría agrupados en clases: I, $2C_4$, C_2 , $2\sigma_v$, $2\sigma_d$. Según la

tabla de caracteres correspondiente para este grupo puntual, son posibles los modos normales de especies de simetría A_1 , A_2 , B_1 , B_2 , y E (Tabla 3).

Veremos a continuación cómo los $3N-6 = (3 \times 13) - 6 = 33$ modos vibracionales del ion se distribuyen entre esas especies de simetría, constituyendo el conjunto la representación vibracional total del anión (Γ_{vib}).

La tabla de caracteres incluida en la Tabla 3 (dentro de doble recuadro) contiene las representaciones irreducibles para el grupo puntual C_{4v} . La tabla consta, en principio, de seis columnas con las clases de elementos de simetría y otras tantas filas, con las representaciones irreducibles del grupo (especies de simetría). Hay tantas representaciones irreducibles como clases de elementos de simetría.

La dimensión de una representación irreducible I_i está dada por el carácter de la respectiva matriz de transformación idéntica (I) y se cumple que la suma de los cuadrados de las dimensiones de las representaciones irreducibles es igual al número de elementos de simetría (orden) del grupo. Por otra parte, el número de representaciones irreducibles del grupo es igual al de clases (éstas, agrupan elementos con caracteres iguales de las matrices de transformación: por ejemplo, C_4^+ y C_4^-).

En las columnas séptima y octava y en las filas de las representaciones correspondientes, se ubican los componentes de traslación (T_x , T_y , T_z) y de polarizabilidad (α_{ij}) que nos indicarán la eventual actividad infrarroja y/o Raman de las vibraciones (según las especies de simetría a que pertenezcan) para cada especie y también se incluyen las rotaciones alrededor de los ejes cartesianos. A continuación, en las columnas novena y décima se presentan, respectivamente, el número de veces que cada una de las representaciones aparece en la total del anión nitroprusiato y en la genuinamente vibracional, obtenida ésta por descuento sobre aquella de las representaciones de las traslaciones y de las rotaciones de conjunto obtenidas como a continuación se explica.

Tabla 3. Tabla de caracteres para el grupo puntual C_{4v} , representación vibracional reducible y actividad vibracional para el ion nitroprusiato

C_{4v}	I	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	Componentes de translación y rotación	Componentes de polarizabilidad	Γ_i^{tot}	Γ_i^{vib}	Actividad
A1	1	1	1	1	1	Tz	$\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}$	9A1	8A1	IR,R
A2	1	1	1	-1	-1	Rz		2A2	1A2	Inactivo
B1	1	-1	1	1	-1		$\alpha_{xx} - \alpha_{yy}$	4B1	4B1	R
B2	1	-1	1	-1	1		α_{xy}	2B2	2B2	R
E	2	0	-2	0	0	$(T_x, T_y)(R_x, R_y)$	$(\alpha_{yz}, \alpha_{zx})$	11E	9E	IR,R
N_j	13	5	5	9	5					
$\pm(1+2\cos\theta)$	3	1	-1	1	1					
(χ_j^R)	39	5	-5	9	5					

El número de veces que una representación irreducible está contenida en la reducible (Γ^{tot}) se obtiene mediante la llamada "fórmula mágica":

$$\Gamma_i^{\text{tot}} = 1/g \left\{ \sum_j n_j \chi_j^R \chi_j^i \right\},$$

donde:

Γ_i^{tot} = número de veces que aparece la representación irreducible i -ésima en la reducible.

g = número total de operaciones de simetría en el grupo puntual (dimensión del grupo).

n_j = número de operaciones en la clase de simetría j -ésima.

χ_j^R = carácter de la matriz de transformación para la operación R_j en la representación reducible.

χ_j^i = carácter de la matriz de representación de la operación R_j para la especie irreducible i .

A continuación de las representaciones irreducibles, en las filas séptima a novena y las columnas segunda a sexta, de la Tabla 3, se indican los valores involucrados en la determinación de la representación reducible de orden $3N$ (Γ^{3N}) que resulta de aplicar la expresión:

$$\chi_j^R = \pm N_R (1 + 2 \cos \theta),$$

donde:

χ_j^R = caracteres de las matrices de transformación de la representación reducible (fila 9),

N_j = número de átomos no desplazados por la operación R_j (fila 7),

$\pm(1 + 2 \cos \theta)$ = carácter de la matriz de transformación, para cada opera-

ción de simetría, de los vectores "cartesianos": x, y y z (contribuciones respectivas: $\cos \theta$, $\cos \theta$ y $+1$) localizados sobre cada uno de los átomos no desplazados por la operación. Para las operaciones propias (identidad o rotaciones simples): I, C_4 y C_2 , se aplica $+(1+2 \cos \theta)$, con $\theta = 0^\circ$, 90° y 180° , respectivamente y para las operaciones impropias (no son rotaciones simples), σ_v y σ_d , se usa $-(1+2 \cos \theta)$, con $\theta = 180^\circ$. Se obtienen así los factores de contribución que se indican en la fila 8.

El número de veces que una especie i aparece en la representación vibracional (Γ_i^{vib}), se obtiene restando Γ_i^{tras} ($A_1 + E$) y Γ_i^{rot} ($A_2 + E$) de Γ_i^{tot} .

En la onceava columna se indica la actividad espectroscópica, para cada especie de vibración, que se deduce de la tabla de caracteres considerando que las actividades IR y Raman se corresponden con las traslaciones (T_x , T_y , T_z) y los doble productos ij (elementos del tensor de polarizabilidad), respectivamente.

En resumen, la representación vibracional del ion nitroprusiato aislado, de simetría C_{4v} , es la siguiente:

$$\Gamma_{C_{4v}}^{\text{vib}} = 8 A_1 (\text{IR,R}) + A_2 (\text{inact.}) + 4 B_1 (\text{R}) + 2 B_2 (\text{R}) + 9 E (\text{IR,R})$$

Si consideramos la situación real del ion nitroprusiato en el cristal, $\Gamma_{C_{4v}}^{\text{vib}}$ debe correlacionarse con las representaciones correspondientes a la simetría local (grupo de sitio) y a la simetría de la celda unidad (grupo factor) (el grupo factor es el que corresponde a la clase cristalográfica a que pertenece el cristal y el símbolo que lo caracteriza es el del grupo espacial, notación de Schoenflies, sin el superíndice que lo identifica dentro de la clase)

En la Tabla 4 se esquematizan las correlaciones que pueden establecerse entre las representaciones irreducibles del grupo puntual C_{4v} , ideal para el anión aislado, el del sitio (C_5) y el del grupo factor (D_{2h}), en el caso del $Na_2[Fe(CN)_5NO].2H_2O$.

En la parte superior de la tabla, para cada grupo se incluyen cinco columnas. En las dos primeras se indican las representaciones irreducibles y el número de veces que aparecen en la reducible y en las siguientes, la ubicación por especie de simetría de las traslaciones (T_x, T_y, T_z), las rotaciones (R_x, R_y, R_z) y de los elementos del tensor de polarizabilidad (α_{ij}).

En la columna del grupo factor se ha utilizado el factor de multiplicación 4 determinado por el número de fórmulas $Na_2[Fe(CN)_5NO].2H_2O$ presentes en la celda unidad ($Z=4$) teniendo en cuenta que ésta es primitiva. En la parte inferior de la tabla se indican las Γ_i^{tot} para cada grupo y en los tres últimos renglones, sus componentes (de Γ_i^{tot}), discriminados por el tipo de actividad espectroscópica.

2.3. Modos vibracionales externos del nitroprusiato de sodio dihidrato

La actividad vibracional de los modos ópticos externos o de red, que se manifiestan en el IR lejano, proviene de las traslaciones y rotaciones restringidas (libraciones) del anión $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$ y de las moléculas de agua y de las traslaciones, también restringidas, de los cationes Na^+ . Las traslaciones de la red en conjunto corresponden a los modos denominados acústicos.

Los modos de red se obtienen correlacionando las especies de simetría de las traslaciones y las rotaciones en los grupos de sitio del anión y de la molécula de agua y las de las traslaciones del grupo de sitio del catión con las correspondientes del grupo factor de la celda unidad. En nuestro caso se trata de los grupos de sitio: C_5

Tabla 4. Correlación de los modos vibracionales internos para el ion nitroprusiato en $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

C_{4v} (ion libre)		C_s (sitio)		D_{2h} (celda unidad)	
8 A_1	T_z $\alpha_{xx} + \alpha_{yy},$ α_{zz}	19 A'	T_x, T_y, R_z $\alpha_{xx}, \alpha_{yy},$ α_{zz}, α_{xy}	19 A_g	$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
2 B_2	α_{xy}			19 B_{1g}	R_z α_{xy}
9 E	$T_x, T_y,$ R_x, R_y α_{yz}, α_{zx}			19 B_{2u}	T_y
4 B_1	$\alpha_{xx} - \alpha_{yy}$	14 A''	T_z, R_x, R_y α_{yz}, α_{zx}	19 B_{3u}	T_x
1 A_2	R_z			14 A_u	
				14 B_{1u}	T_z
				14 B_{2g}	R_y α_{zx}
				14 B_{3g}	R_x α_{yz}
Γ^{tot}	8 $A_1 + A_2 + 4 B_1 + 2 B_2 + 9 E$	19 $A' + 14 A''$		19 ($A_g + B_{1g} + B_{2u} + B_{3u}$)	
IR	8 $A_1 + 9 E$	19 $A' + 14 A''$		14 ($A_u + B_{1u} + B_{2g} + B_{3g}$)	
R	8 $A_1 + 4 B_1 + 2 B_2 + 9 E$	19 $A' + 14 A''$		19 ($B_{2u} + B_{3u}$) + 14 B_{1u}	
inact.	A_2			19 ($A_g + B_{1g}$) + 14 ($B_{2g} + B_{3g}$)	
				14 A_u	

($[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$), C_2 (Na^+) y C_1 (H_2O) que deben ser correlacionados con el grupo factor D_{2h} ($4\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

En la Tabla 5 se presenta la correlación entre el grupo de sitio y el factor para obtener la contribución de los aniones a los modos de red y en la Tabla 6, las correlaciones correspondientes a los cationes y a las moléculas de agua.

En esas tablas se incluye el número de componentes de las rotaciones y/o traslaciones de cada especie de simetría y la resultante de multiplicar ese número por el de las respectivas especies (anión, catión, agua) contenidas en la celda unidad.

De las tablas de correlación 5 y 6 se obtienen los modos de red para el $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ presentados en la Tabla 7. Según las reglas de selección de ese grupo (Tabla 4) son activos en IR los modos u, salvo los A_u y en Raman, los g (vigencia de la regla de exclusión por existencia de centro de inversión).

Tabla 5. Correlación de modos externos de los aniones

Grupo			
C_s (sitio)		D_{2h} (celda unidad)	
3	T_x, T_y, R_z	12	A' <ul style="list-style-type: none"> 3 A_g 3 B_{1g} 3 B_{2u} 3 B_{3u}
3	T_z, R_x, R_y	12	A'' <ul style="list-style-type: none"> 3 A_u 3 B_{1u} 3 B_{2g} 3 B_{3g}
6	(x 4 =)	24	24

Tabla 6. Correlaciones de los modos externos de los cationes y de las moléculas de agua

C_2 (Na^+)		D_{2h} (celda unidad)		C_1 (H_2O)	
1	T_x 8	A <ul style="list-style-type: none"> 2 A_g 2 B_{1g} 2 A_u 2 B_{1u} 	<ul style="list-style-type: none"> 6 6 6 6 	A 48 <ul style="list-style-type: none"> T_x, T_y, T_z R_x, R_y, R_z 	6
2	T_x, T_y 16	B <ul style="list-style-type: none"> 4 B_{2g} 4 B_{3g} 4 B_{2u} 4 B_{3u} 	<ul style="list-style-type: none"> 6 6 6 6 		
3	(x 8 =) 24	(+ 48 =)	72	(= 24+)	48 (= 8 x) 6

Tabla 7. Modos de red para el $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Representaciones	Especies de simetría	Número total de especies
$\Gamma_{\text{anion}}^{\text{tras}}$	$2 (A_g + B_{1g} + B_{2u} + B_{3u}) + A_u + B_{1u} + B_{2g} + B_{3g}$	12
$\Gamma_{\text{anion}}^{\text{rot}}$	$A_g + B_{1g} + B_{2u} + B_{3u} + 2 (A_u + B_{1u} + B_{2g} + B_{3g})$	12
$\Gamma_{\text{catión}}^{\text{tras}}$	$2 (A_g + B_{1g} + A_u + B_{1u}) + 4 (B_{2g} + B_{3g} + B_{2u} + B_{3u})$	24
$\Gamma_{\text{agua}}^{\text{tras}}$	$3 (A_g + B_{1g} + A_u + B_{1u}) + 3 (B_{2g} + B_{3g} + B_{2u} + B_{3u})$	24
$\Gamma_{\text{agua}}^{\text{rot}}$	$3 (A_g + B_{1g} + A_u + B_{1u}) + 3 (B_{2g} + B_{3g} + B_{2u} + B_{3u})$	24
		96
$\Gamma_{\text{red}}^{\text{tras}}$	$B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$	3
$\Gamma_{\text{red}}^{\text{rot}}$	$B_{1g} + B_{2g} + B_{3g}$	3
$\Gamma_{\text{red}}^{\text{opt}}$	$11 A_g + 10 B_{1g} + 12 B_{2g} + 12 B_{3g} +$ $11 A_u + 10 B_{1u} + 12 B_{2u} + 12 B_{3u}$	90

Capítulo 3:

Espectros infrarrojo y Raman del
nitroprusiato de sodio dihidrato
sustituído isotópicamente con
 ^{54}Fe , ^{13}C y ^{15}N

3.1. Espectros Infrarrojo y Raman en la zona de los estiramientos CN y NO (2200 a 1800 cm⁻¹)

3.1.1. Sustitución isotópica total y parcial con ¹³C

Los espectros IR y Raman del nitroprusiato de sodio ¹²C y ¹³C, dihidrato, en la zona de los estiramientos CN y NO (Figuras 9a y 9b), presentan tres características notables, a saber: las cuatro intensas bandas de los estiramientos CN, la muy fuerte banda IR del estiramiento NO y la reducción drástica de su intensidad al pasar del espectro IR al Raman.

El espectro IR del nitroprusiato de sodio dihidrato isotópicamente normal ha sido reportado por varios autores, que se citan en la Tabla 8, en la que se incluyen también los números de ondas de los estiramientos CN reportados por ellos y los obtenidos en el presente trabajo mediante medidas interferométricas, que son los siguientes: 2173,5 (A_{1ax}), 2161,9 (A_{1ec}), 2156,5 (B_{1ec}) y 2143,6 (E_{ec}) cm⁻¹ (ax: axial; ec: ecuatorial) valores éstos que concuerdan bien con los de los autores citados. En cambio, hay algunas discrepancias en las asignaciones de las bandas comprendidas entre 2150 y 2000 cm⁻¹ (Figuras 9a y 10a) debidas a formas isotópicas, tal como se aprecia en la Tabla 8.

Los resultados del cálculo de números de ondas y los argumentos que se expondrán a continuación, justifican las asignaciones que también se presentan en las tablas 8 y 9. En esta última, se reúnen todos los resultados obtenidos, tanto experimentales como calculados. En el lado izquierdo de esa tabla, se presentan los números de ondas observados en el ámbito IR comprendido entre 2200 y 2000 cm⁻¹, para el nitroprusiato de sodio dihidrato con diferentes grados de enriquecimiento en ¹³C.

En cuanto al estiramiento NO, que se manifiesta en esta zona, puede decirse que mantiene prácticamente su posición en el espectro IR (por la imprecisión que se tiene en

Tabla 8. Tabla comparativa de los números de ondas de las bandas observadas para los grupos CN aislados y acoplados

Asignación	Este trabajo		Holzbecher [11]	Paliani [12]	Tosi [13]	Khanna [20]	Sabatini [15]	Situación vibracional de los grupos CN
	calculados	observados						
C _{4v}	C _s							
A _{1ax}	A'	2173,6	2173,5	2172	2173	2173	2175	acoplados (¹² C ¹⁴ N)
A _{1ec}	A'	2161,3	2161,9	2161	2160	2162	2163	
B _{1ec}	A''	2158,1	2156,5	2157	2155	2157	2158	
E _{ec}	A'+A''	2144,5	2143,6	2143	2143	2143	2145	
¹³ C ¹⁴ N _{ax}		2124,6	2125,7	2126,0	2125,0	2125,0 (d)	(b)	aislados
¹² C ¹⁵ N _{ec}		2113,6	2114,0	2113,5	2113,0 (b)	2113,5 (d)	(b)	
¹³ C ¹⁴ N _{ec}		2109,8	2109,7	2109,0	2109,0 (c)	2109,0 (d)	(b)	
¹³ C ¹⁴ N _{ec}		2095,5	2098,1	2098,0	2098,0	2098,0 (d)	(b)	

(a) Asignada a ν (¹³C¹⁴N) ó (¹²C¹⁵N)

(b) Asignada a ν (¹³C¹⁴N)

(c) Asignada a diferencia

(d) No se distingue entre ν (¹³C¹⁴N) y ν (¹²C¹⁵N)

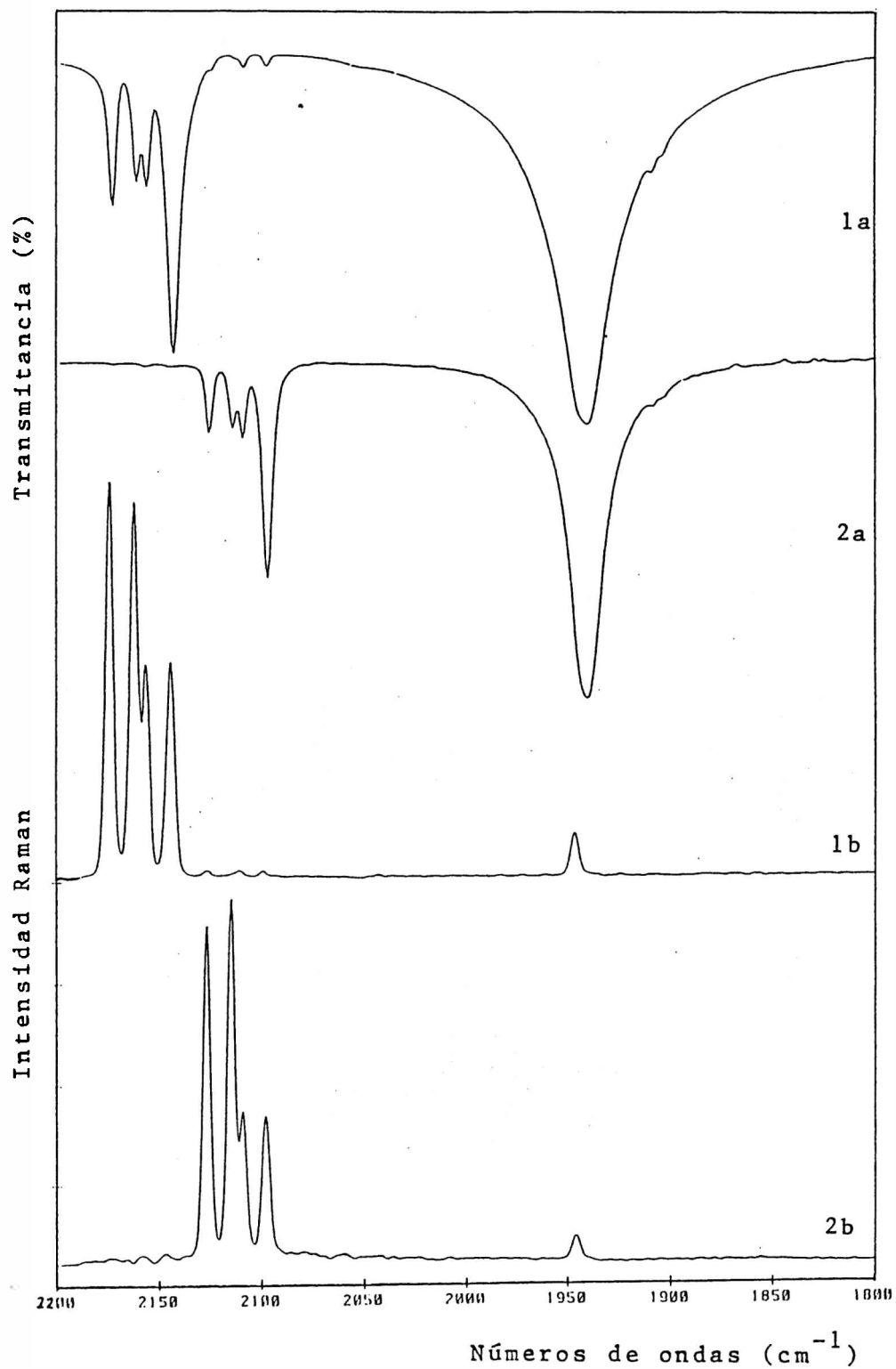


Figura 9. Espectros IR y Raman del nitroprusiato de sodio ^{12}C y ^{13}C en la zona νCN y νNO :

a) IR: 1a) normal (1,1% ^{13}C), 2a) 98,5% ^{13}C
 b) Raman: 1b) normal (1,1% ^{13}C), 2b) 98,5% ^{13}C

Tabla 9. Números de ondas de las bandas CN observadas en la sustitución progresiva de ^{12}C por ^{13}C y los calculados para las distintas variantes isotópicas CN del anión nitroprusiato.

Números de ondas observados (a) (b)		Números de ondas calculados para especies totalmente sustituidas			
Abundancia isotópica ^{13}C (%)		$^{12}\text{C}^{14}\text{N}$	$^{12}\text{C}^{15}\text{N}$	$^{13}\text{C}^{14}\text{N}$	$^{13}\text{C}^{15}\text{N}$
1,1	10,0	50,0	98,5		
2173,5 f	2174,0 f	2174,1 f	2173,5 d	2173,6	
2161,9 f	2162,5 f	2159,5 f		2161,3	
2156,5 f	2157,2 f	2156,2 h	2158,0 d	2158,1	
2143,6 f	2144,3 f	2144,1 f	2144,5 d	2143,5 (c)	
2125,7 d	2126,2 d	2126,4 f	2126,0 f		2124,6
2114,0 h	2114,0 h	2115,0 h	2115,0 f	2127,2	2113,6
2109,7 d	2110,2 d	2110,4 f	2109,0 f	2112,8 (c)	2109,8
2098,1 d	2098,7 d	2098,3 f	2097,5 f		2095,5 (c)
			2078,0 d		2093,3
			2066,0 d		2081,7
					2078,6
					2064,1 (c)

(a) En negrita se indican los números de ondas que corresponden a grupos CN vibracionalmente aislados.

(b) f: fuerte, d: débil, h: hombro.

(c) Promedios de los dos valores obtenidos en cada caso para el modo E desdoblado por baja simetría ($A^1 + A''$).

la medida del número de ondas debido al ancho considerable de la banda) y experimenta sólo un ligero desplazamiento de $0,7 \text{ cm}^{-1}$ al pasar al espectro Raman.

La primera columna de la Tabla 9 corresponde a la sustancia normal en la cual la proporción de ^{13}C es de 1,1 %, la segunda y tercera columnas contienen los números de ondas observados para 10 y 50 % de sustitución de ^{12}C por ^{13}C y la cuarta columna corresponde a la máxima sustitución isotópica, de 98,5 % en ^{13}C , que es la pureza isotópica del reactivo empleado en las síntesis del compuesto.

En el lado derecho de la Tabla 9 se indican los números de ondas calculados para todas las combinaciones $^{12/13}\text{C}^{14/15}\text{N}$ posibles, considerando sustitución isotópica total en cada caso, a saber: $^{12}\text{C}^{14}\text{N}$, $^{12}\text{C}^{15}\text{N}$, $^{13}\text{C}^{14}\text{N}$, $^{13}\text{C}^{15}\text{N}$.

Los valores calculados para cada especie isotópica corresponden en orden decreciente de números de ondas a los modos $A_1(A')_{\text{ax}}$, $A_1(A')_{\text{ec}}$, $B_1(A'')_{\text{ec}}$ y $E(A'+A'')_{\text{ec}}$. Para este último modo se reporta, en todos los casos, para facilitar la comparación con los resultados experimentales, el promedio de los números de ondas de las componentes A' y A'' que el método de cálculo distingue entre sí. Los cálculos se realizaron por el método de las matrices FG empleando los programas FPERT y GMAT, como se describe en el Capítulo 4 y en 3.1.2.

Las bandas observadas entre 2174 y 2143 cm^{-1} se deben a la especie $^{12}\text{C}^{14}\text{N}$ y las registradas en esa misma zona espectral para las muestras con 98,5 % de ^{13}C corresponden, obviamente, a grupos $^{12}\text{C}^{14}\text{N}$ vibracionalmente aislados, en este caso sólo se observan tres bandas. Con las bandas $E(A'+A'')_{\text{ec}}$, que se observan entre 2143 y 2145 cm^{-1} para los diferentes grados de enriquecimiento en ^{13}C , se mezcla la banda de estiramiento axial $^{12}\text{C}^{15}\text{N}$, la que, según los resultados de nuestros cálculos, pero para sustitución completa, debe caer en $2143,3 \text{ cm}^{-1}$.

En la zona comprendida entre 2127 y 2097 cm^{-1} con 98,5% y 50,0% en ^{13}C , aparece el resto de las bandas debidas a la especie $^{12}\text{C}^{15}\text{N}$ aislada y las correspondientes a grupos $^{13}\text{C}^{14}\text{N}$ acoplados, y también los aislados presentes en la forma isotópicamente

normal, las que fueron asignadas por Holzbecher et al. [11] en base a la simetría real del ion en el cristal y a la ausencia de acoplamientos inter e intramolecular debido a la elevada dilución en que se encuentran aquellos grupos.

Al aumentar la proporción de ^{13}C (Fig. 10) se intensifican las tres bandas que aparecen en 2125,2, 2109,8 y 2098,2 cm^{-1} y que son asignadas a los estiramientos $^{13}\text{C}^{14}\text{N}$ (Tabla 9), cuya presencia confirma la existencia de otros tantos grupos CN cristalográficamente diferentes. Las intensidades relativas de esas bandas (1: 2: 2) están de acuerdo con que la primera corresponda al único grupo CN axial y las otras dos a sendos pares de grupos ecuatoriales, en concordancia con la simetría real C_s del anión en el cristal, con el eje NOFeCN localizado en el plano de simetría, el que bisecta ángulos NCFcCN opuestos.

En las Figuras 10a (1,1 % ^{13}C , en la cual se inserta una ampliación de esas débiles bandas) y 10b (10 % ^{13}C) se observan, respectivamente, sendos hombros a 2113,7 y 2114 cm^{-1} (que por la baja concentración isotópica y la intensidad relativa no se espera que sean debidos a la banda $\text{A}_1(\text{A}')_{\text{ec}}$ que asignamos, de acuerdo con nuestros cálculos, a la especie aislada $^{12}\text{C}^{15}\text{N}$. Deben manifestarse también en esta zona espectral las bandas $^{12}\text{C}^{15}\text{N}_{\text{ec}}$ y $^{13}\text{C}^{15}\text{N}_{\text{ax}}$ pero no se las detecta debido a la baja abundancia isotópica (0.37 % $^{12}\text{C}^{15}\text{N}$), lo que hace que queden solapadas por otras más intensas.

Cuando la sustitución isotópica con ^{13}C llega a 50 % (Fig. 10c), se observan tres bandas intensas y un hombro para cada una de las especies presentes: $^{12}\text{C}^{14}\text{N}$ y $^{13}\text{C}^{14}\text{N}$. La forma de las bandas y sus intensidades relativas (que ya no guardan las relaciones 1: 2: 2 sino que se asemejan más a las que se dan en la sustancia normal y en la totalmente sustituida) nos indican que en esta etapa intermedia de marcación ya se producen acoplamientos entre los grupos CN.

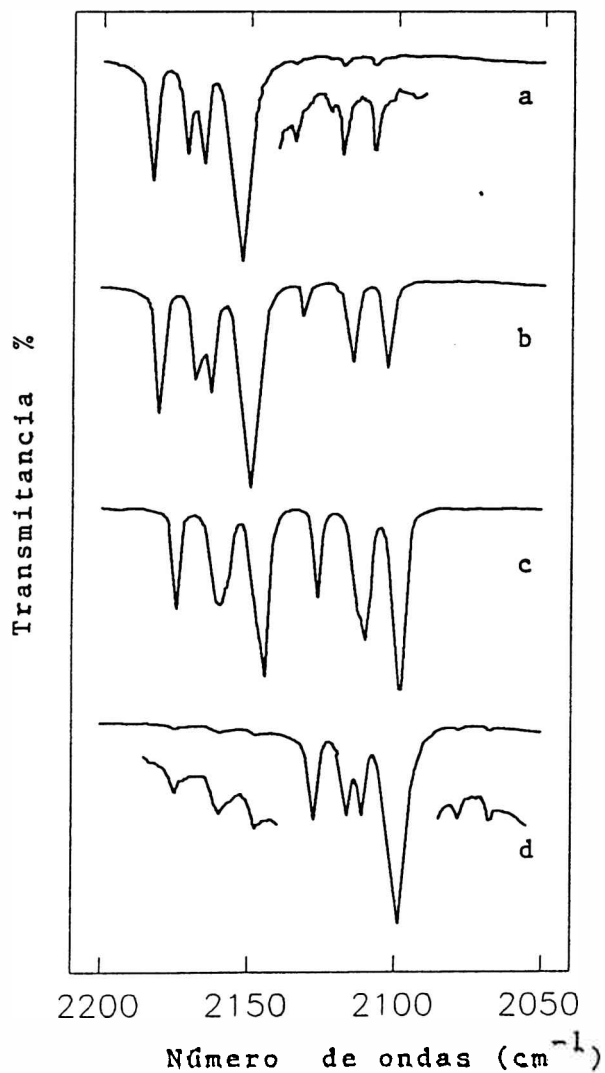


Figura 10. Espectros IR del nitroprusiato de sodio normal y sustituido por ^{13}C en la zona $\nu(\text{CN})$:

- | | |
|------------------------------------|----------------------------|
| a) ^{13}C , 1,1% (normal) | c) ^{13}C , 50% |
| b) ^{13}C , 10% | d) ^{13}C , 98,5% |

En a) y d) se insertan ampliaciones de las bandas correspondientes a las especies isotópicas vibracionalmente aisladas.

Las bandas observadas entre 2175 y 2144 cm^{-1} para 50 % de sustitución con ^{13}C se asignan a los grupos $^{12}\text{C}^{14}\text{N}$ y las observadas entre 2127 y 2098 cm^{-1} , a los grupos $^{13}\text{C}^{14}\text{N}$. Contribuciones menores se esperan de las especies $^{12}\text{C}^{15}\text{N}$ y $^{13}\text{C}^{15}\text{N}$, en las posiciones indicadas en la Tabla 9. La máxima sustitución isotópica con ^{13}C (98,5 %) (Fig 10d, en la cual se inserta una ampliación de las bandas que aparecen a la izquierda y derecha de las cuatro bandas principales, correspondientes a los estiramientos $^{13}\text{C}^{14}\text{N}$) da lugar a cuatro intensas bandas a 2126,0, 2115,0 2109,0 y 2097,5 cm^{-1} que reproducen a las que presenta la sustancia normal (Figuras 10a y 10d) siendo asignadas por ello y en concordancia con los números de ondas calculados, que se presentan en la Tabla 9, a los modos $A_1(A')_{\text{ax}}$, $A_1(A')_{\text{ec}}$, $B_1(A'')_{\text{ec}}$, y $E(A'+A'')_{\text{ec}}$ de la especie $^{13}\text{C}^{14}\text{N}$. Las contribuciones menores, en esta zona, de las especies $^{12}\text{C}^{15}\text{N}$ y $^{13}\text{C}^{15}\text{N}$ aisladas, se indican en la misma tabla.

A la izquierda de las cuatro bandas principales se observan tres débiles bandas a 2173,5, 2158,0, y 2144,5 cm^{-1} cuyas relaciones de intensidades (1: 2: 2) nos indican la presencia de los modos axial y ecuatoriales de la especie $^{12}\text{C}^{14}\text{N}$, ahora vibracionalmente aislada, por su baja concentración.

A la derecha de las bandas principales aparecen dos muy débiles, de igual intensidad, a 2078,0 y 2066,0 cm^{-1} , las que, según nuestros cálculos, se deben asignar a grupos $^{13}\text{C}^{15}\text{N}$ aislados, ubicados en las dos diferentes posiciones ecuatoriales. La correspondiente banda axial, esperada a 2093,3 cm^{-1} , estaría encubierta por la intensa banda banda $E(A'+A'')_{\text{ec}}$ de $^{13}\text{C}^{14}\text{N}$, ubicada a 2097,5 cm^{-1}

Hasta aquí, los diferentes grados de sustitución de ^{12}C por ^{13}C nos han permitido observar las bandas IR de los estiramientos de los grupos CN acoplados: $^{12}\text{C}^{14}\text{N}$ y $^{13}\text{C}^{14}\text{N}$, así como también las de las especies aisladas: $^{12}\text{C}^{14}\text{N}$, $^{12}\text{C}^{15}\text{N}$, $^{13}\text{C}^{14}\text{N}$, $^{13}\text{C}^{15}\text{N}$, salvo alguna excepción.

3.1.2. Cálculos de números de ondas y constantes de fuerza de los estiramientos CN

Los números de ondas y constantes de fuerza calculados que se presentan en las tablas 8, 9 y 10 fueron obtenidos, en una primera etapa de cálculo, mediante los programas GMAT y FPERT (los cuales se describen y aplican en el Capítulo 4) refinando solamente los valores de las constantes de fuerza asociadas con los estiramientos CN. En ese Capítulo también se presenta el campo de fuerzas más amplio, desarrollado posteriormente para el ion nitroprusiato completo, sin embargo, en esta sección sólo se presentan los resultados parciales correspondientes los ν CN.

El procedimiento empieza con el cálculo de la matriz $\underline{\underline{G}}$, relacionada con la energía cinética del sistema, para el anión nitroprusiato formado por cada una de las especies isotópicas puras que contienen los grupos siguientes: $^{12}\text{C}^{14}\text{N}$, $^{13}\text{C}^{14}\text{N}$, $^{12}\text{C}^{15}\text{N}$ y $^{13}\text{C}^{15}\text{N}$, empleando el programa GMAT. Luego, con el programa FPERT y empleando la matriz $\underline{\underline{G}}$ correspondiente, se refinaron algunas constantes de fuerza (elementos de la matriz $\underline{\underline{F}}$, relacionada con la energía potencial del sistema) y se calcularon los números de ondas indicados en la Tabla 9. Esos números son el resultado de numerosas pruebas que se pueden resumir de la siguiente manera:

a) En la Tabla 10 se indican las constantes de fuerza empleadas en el presente cálculo; en él, se incluyeron 16 de las 20 constantes reportadas por Bates [14], que se mantuvieron fijas (4 estiramientos, 7 deformaciones y 5 interacciones). Los valores de las constantes f_4 y f_6 de ese autor fueron reemplazados por los obtenidos por aplicación del modelo diatómico para el estiramiento axial ($f_4 = 17,95 \text{ mdina}/\text{Å}$) y los dos ecuatoriales ($f_6 = 17,68$ y $f_{21} = 17,48 \text{ mdina}/\text{Å}$). Es decir, se consideraron dos conjuntos de grupos CN ecuatoriales, cristalográficamente diferentes. Se trabajó, entonces, con 19 constantes de fuerza iniciales diferentes de cero (Tabla 10).

b) Se refinaron f_4 , f_6 y f_{21} , manteniendo fijas las 16 restantes constantes de fuerza, obteniéndose los nuevos valores: $f_4 = 17,105$, $f_6 = 17,154$ y $f_{21} = 16,900 \text{ mdina}/\text{Å}$.

Tabla 10. Constantes de fuerza empleadas en FPERT (a)

Coordenadas	Descripción	Bates [14]	Este trabajo		$f_n^{(c)}$	Tipo de coordenada
			iniciales ^(b)	finales		
G	FeN	5,407	5,407	5,407	1	Estiramientos
H	FeC _{ax}	2,836	2,836	2,836	2	
F	NO	14,153	14,153	14,153	3	
I	CN _{ax}	17,115	17,950	17,105	4	
J	FeC _{ec}	1,992	1,992	1,992	5	
K	CN _{ec}	16,998	17,680	17,154	6	
K	CN _{ec}		17,480	16,900	21	
ϵ	FeNO	0,948	0,948	0,948	7	Deformaciones
ω	Fe(CN) _{ax}	0,573	0,573	0,573	8	
λ	Fe(CN) _{ec}	0,297	0,297	0,297	9	
θ	Fe(CN) _{ec}	0,470	0,470	0,470	10	
α	CFeC _{ec}	0,296	0,296	0,296	11	
γ	CFeC _{ax}	0,455	0,455	0,455	12	
β	CFeN	0,848	0,848	0,848	13	
K, I	(CN) _{ec} , CN _{ax}	-	0,0	0,0227	22 (d)	Interacciones
K _{op}	(CN) _{ec,op}	-	0,0	0,0484	23 (d)	
J _{ad}	FeC _{ad}	-0,002	0,0	-0,0020	14	
J _{op}	FeC _{op}	0,748	0,0	0,7480	15	
θ_{ad}	Fe(CN) _{ec}	-0,008	-0,008	-0,0080	16	
J, γ	FeC _{ec} , CFeC _{ax}	0,166	0,166	0,1660	17	
G, H	FeN, FeC _{ax}	0,621	0,621	0,6210	18	
G, F	FeN, NO	-0,641	-0,641	-0,6410	19	
H, θ	FeC _{ax} , FeCN _{ec}	0,102	0,102	0,1020	20	

(a) Las constantes de fuerza están expresadas de la siguiente manera:

Estiramientos e interacciones entre ellos: $\text{mdina}/\text{Å}$.

Deformaciones: $\text{mdina}/\text{Å}^2/\text{radián}^2$.

Interacción entre deformación y estiramiento: $\text{mdina}/\text{radián}$.

(b) Se emplearon, como iniciales, la mayoría de los valores reportados por Bates [14], excepto los correspondientes a tres vCN y cuatro interacciones.

(c) Número de identificación con el que ingresa en FPERT.

(d) Se las introdujo en la segunda etapa del cálculo (ver texto).



Tabla 11. Constantes de fuerza y números de ondas observados y calculados para los estiramientos CN de la sustancia isotópicamente normal

Especie de simetría	Números de ondas (cm^{-1})				Constantes de fuerza CN ($\text{mdina}/\text{Å}$)			
	Bates [14]		Este trabajo		Bates [14]		Este trabajo	
	observados	calculados	observados	calculados	inicial	final	inicial	final
A_1, A'_{ax}	2173	2174	2173,5	2173,6		17,115	17,95	17,105
A_1, A'_{ec}	2162	2164	2161,9	2161,3	17,0 (a)	16,998 (b)	17,68 (c)	17,154 (c)
B_1, A''_{ec}	2157	2164	2156,5	2158,5				
$E, A'+A''_{ec}$	2143	2136	2143,6	2144,5 2142,5			17,48 (c)	16,900 (c)

(a) Constante de fuerza inicial única para los cuatro estiramientos CN.

(b) Constante de fuerza final para los tres estiramientos CN ecuatoriales.

(c) Constantes de fuerza finales para los dos conjuntos de grupos CN ecuatoriales cristalográficamente diferentes.

c) Luego de incorporar los nuevos valores de f_4 , f_6 y f_{21} , obtenidos en b), y manteniendo fijas las 19 constantes, se introdujeron y refinaron dos nuevas constantes de interacción, a saber: f_{22} , entre grupos CN adyacentes (el mismo valor para las interacciones ecuatorial - ecuatorial y axial - ecuatorial) y f_{23} : entre grupos ecuatoriales opuestos. También se incluyeron en el refinamiento f_{14} y f_{15} , que en b) se mantuvieron constantes e iguales a cero. En esta etapa se obtuvieron los números de ondas indicados en la Tabla 9 para las cuatro especies isotópicas calculados con las constantes de fuerza finales de la Tabla 10; en la Tabla 11 se comparan los números de ondas observados y calculados y se dan las constantes de fuerza, en comparación con los valores obtenidos por Bates, para los estiramientos CN de la sustancia normal.

De tal manera, diferenciando los pares de grupos CN ecuatoriales relacionados por el plano de simetría del sitio cristalográfico, considerando simetría Cs para el anión, e introduciendo las constantes de interacción CN/CN, es posible reproducir razonablemente bien los números de ondas experimentales de las vibraciones CN. En los cálculos efectuados por otros autores, que consideran equivalentes a los cuatro grupos CN ecuatoriales, dichos valores no se reproducen satisfactoriamente (Tabla 11)

En las Tablas 12a y 12b, se incluyen la entrada y salida de datos, en la etapa final, para el cálculo de los números de ondas de las bandas de la sustancia isotópicamente normal (los valores experimentales fueron presentados en las tablas 9 y 11). Para las especies sustituidas ($^{12}\text{C}^{15}\text{N}$, $^{13}\text{C}^{14}\text{N}$ y $^{13}\text{C}^{15}\text{N}$, ver Tabla 9) se realizaron cálculos similares pero empleando, en cada caso, la matriz $\underline{\underline{\mathbf{G}}}$ de la especie correspondiente. En el Apéndice B se presentan todas las matrices $\underline{\underline{\mathbf{G}}}$ empleadas en el presente trabajo.

3.1.3. Sustitución isotópica total y parcial con ^{15}N (NO)

En la zona que va de 2200 a 1800 cm^{-1} , la sustitución isotópica con ^{15}N sólo afecta visiblemente, como es de esperar, al estiramiento NO. Las bandas IR y Raman

Tabla 12a. Entrada de datos en el programa FPERT para el cálculo del número de ondas de los estiramientos CN y NO y las constantes de fuerza asociadas a los estiramientos CN correspondientes al nitroprusiato de sodio normal.

En la primera columna de la izquierda, del contenido del archivo, que se presenta en la siguiente página, se han numerado, cada diez, las líneas del mismo a fin de facilitar la localización de las partes del archivo que se comentan a continuación, indicándose entre paréntesis los números de líneas entre las que se encuentran. Además, se delimitan las partes con líneas divisorias (por razones de espacio, no se incluye aquí nuevamente la matriz G, que es la misma que se presenta en la Tabla 33b, pero se indica su ubicación en este archivo):

- (5 - 8) Valores de las constantes de fuerza parciales, asociadas a los estiramientos CN (ver Tabla 10)
- (12 - 17) Números de ondas observados. En esta etapa inicial sólo se trabajó con los estiramientos CN y NO
- (18 - 34) Matriz F, de las constantes de fuerza
- (36) Matriz G, para la sustancia isotópicamente normal (por razones de espacio aquí no se la incluye, pero se la presenta en el Apéndice B 1).

 1 FBERT NITROPRUSIATO NORMAL, CALCULO NO SIMETRIZADO
 NUMEROS DE ONDAS Y CONSTANTES DE FUERZA PARA ESTIRAMIENTOS CN Y NO
 S 1 23
 0 23

5.407	2.836	14.153	17.1047	1.992	17.1537
0.948	0.573	0.297	0.470	0.296	0.455
0.848	0.	0.	-0.008	0.166	0.621
-0.641	0.102	16.8998	0.0227	0.0484	

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23
 10 NITROPRUSIATO NORMAL
 36 5 0 0 0

2173.	2162.	2157.	2144.	2144.	1940.
0.	0.	0.	0.	0.	0.
0.	0.	0.	0.	0.	0.
0.	0.	0.	0.	0.	0.
0.	0.	0.	0.	0.	0.

1 1 5 1.0	2 2 5 1.0	3 3 5 1.0	4 4 5 1.0
5 5 21 1.0	6 6 21 1.0	7 7 6 1.0	8 8 6 1.0
20 9 9 1 1.0	10 10 2 1.0	11 11 4 1.0	12 12 11 1.0
13 13 11 1.0	14 14 11 1.0	15 15 11 1.0	16 16 13 1.0
17 17 13 1.0	18 18 13 1.0	19 19 13 1.0	20 20 12 1.0
21 21 12 1.0	22 22 12 1.0	23 23 12 1.0	24 24 10 1.0
25 25 9 1.0	26 26 10 1.0	27 27 9 1.0	28 28 10 1.0
29 29 9 1.0	30 30 10 1.0	31 31 9 1.0	32 32 8 1.0
33 33 8 1.0	34 34 7 1.0	35 35 7 1.0	36 36 3 1.0
1 2 14 1.0	1 3 15 1.0	1 4 14 1.0	2 3 14 1.0
2 4 15 1.0	3 4 14 1.0	1 20 17 1.0	2 21 17 1.0
3 22 17 1.0	4 23 17 1.0	9 10 18 1.0	9 36 19 1.0
30 10 24 20 1.0	10 26 20 1.0	10 29 20 1.0	10 30 20 1.0
24 26 16 1.0	24 30 16 1.0	26 28 16 1.0	28 30 16 1.0
5 6 22 1.0	5 7 23 1.0	5 8 22 1.0	6 7 22 1.0
6 8 23 1.0	7 8 22 1.0	5 11 22 1.0	6 11 22 1.0
7 11 22 1.0	8 11 22 1.0	-1	

Tabla 12b. Salida de resultados en el programa FPERT para el cálculo de los números de ondas de los estiramientos CN y NO y de las constantes de fuerza asociadas a los estiramientos CN en el nitroprusiato de sodio normal.

Las líneas del archivo que se reproducen en la siguiente página, se han numerado, cada diez, a fin de facilitar la localización de las partes del archivo que se comentan a continuación, indicándose entre paréntesis los números de las líneas que delimitan esas partes, límites que, por otro lado, están indicados explícitamente con líneas divisorias.

(15 -59) Números de ondas medidos y calculados (valores contenidos en las Tablas 8 y 9).

(60 - 117) Matriz de distribución de la energía potencial. En las dos primeras líneas se presentan, en sentido decreciente de sus valores, los números de ondas calculados para los 36 modos normales de vibración, numerados según las correspondientes coordenadas internas.

En la primera columna de la izquierda de esta matriz, se incluyen, en orden creciente los números que identifican a las 23 constantes de fuerza empleadas en esta etapa del trabajo. Los números de identificación y su descripción se indican en la Tabla 37.

1 FPRT NITROPRUSIATO DE SODIO NORMAL, CALCULO NO SIMETRIZADO
 NUMEROS DE ONDAS Y CONSTANTES DE FUERZA PARA ESTIRAMIENTOS CM Y NO
 CALCULATION FOR 1 MOLECULE(S); 23 FORCE CONSTANT(S);
 0 REFINEMENT(S) WITH 23 FORCE CONSTANTS HELD FIXED.

THE INDEX NUMBERS OF THE FORCE CONSTANTS HELD FIXED ARE:
 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15
 16 17 18 19 20 21 22 23
 0 MOLECULE 1 HAS BEEN PROCESSED IN CYCLE 0 . THE EIGENVALUES ARE:

2.78353	2.75231	2.74432	2.70941	2.70469	2.23296	0.26474	0.26474	0.25247	0.15362
0.13611	0.13275	0.12898	0.12571	0.11435	0.11435	0.08597	0.07474	0.07474	0.07374
0.01328	0.01328	0.00986	0.00749	0.00749	0.00599	0.00503	0.00343	0.00343	0.00000

***** OBSERVED AND CALCULATED FREQUENCIES OF MOLECULE 1 AFTER 0 REFINEMENT(S) *****

NITROPRUSIATO NORMAL

	OBS. FREQ. (CM-1)	CALC. FREQ. (CM-1)	DIFFERENCE (CM-1)	PERCENT ERROR	WEIGHT	LAMBDA(OBS.) OBS. VIB. VAL. MDYNE/(ANG. AMU)	LAMBDA(CALC.) CALC. VIB. VAL. MDYNE/(ANG. AMU)
1	2173.0	2173.5	-0.5	-0.03	0.9472	2.78213	2.78353
2	2162.0	2161.3	0.7	0.03	0.9569	2.75403	2.75231
3	2157.0	2158.2	-1.2	-0.05	0.9613	2.74131	2.74432
4	2144.0	2144.4	-0.4	-0.02	0.9730	2.70836	2.70941
5	2144.0	2142.5	1.5	0.07	0.9730	2.70836	2.70469
6	1940.0	1946.8	-6.8	-0.35	1.1884	2.21749	2.23296
7	0.0	670.3	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.26474
8	0.0	670.3	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.26474
9	0.0	654.6	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.25247
10	0.0	510.6	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.15362
11	0.0	510.6	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.15362
12	0.0	481.0	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.13631
13	0.0	481.0	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.13631
14	0.0	474.7	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.13275
15	0.0	467.9	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.12898
16	0.0	461.9	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.12571
17	0.0	440.5	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.11435
18	0.0	440.5	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.11435
19	0.0	382.0	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.08597
20	0.0	356.2	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.07474
21	0.0	356.2	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.07474
22	0.0	353.8	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.07374
23	0.0	353.8	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.07365
24	0.0	330.9	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.06451
25	0.0	150.1	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.01328
26	0.0	150.1	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.01328
27	0.0	129.4	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.00986
28	0.0	112.8	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.00749
29	0.0	112.8	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.00749
30	0.0	100.9	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.00599
31	0.0	92.4	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.00503
32	0.0	76.3	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.00343
33	0.0	76.3	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.00343
34	0.0	0.0	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.00000
35	0.0	0.0	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.00000
36	0.0	0.0	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.00000

0 AVERAGE ERROR= 1.84 CM-1 OR 0.091 PERCENT; SCALE FACTOR FOR WEIGHTS = 2.635340

60 ***** THE POTENTIAL ENERGY MATRIX FOR MOLECULE 1 *****

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	2173.5	2161.3	2158.2	2144.4	2142.5	1946.8	670.3	670.3	654.6	510.5	510.6	481.0	481.0	474.7	467.9	461.9	440.5	440.5
1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	12.3	0.0	0.0	75.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	14.6	0.0	0.0
2	4.9	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	15.4	0.0	0.0	0.0	0.0	60.4	0.0	20.4	0.0	0.0
3	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	83.0	0.0	0.0	13.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3	0.0	3.4	0.0	0.0
4	90.9	3.5	0.0	0.2	0.0	0.2	0.0	0.0	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0	4.0	0.0	0.8	0.0	0.0
5	0.1	3.4	3.5	3.6	3.6	0.0	6.8	6.8	0.0	21.2	21.2	52.6	52.6	0.0	0.3	0.3	7.6	7.6
6	3.0	88.5	96.1	4.9	0.5	0.0	0.1	0.1	0.0	0.3	0.3	1.1	1.1	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1
7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	68.3	68.3	0.0	1.9	1.8	11.5	11.5	0.0	0.0	0.0	3.1	3.1
8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.4	0.4	0.0	58.1	58.1	9.9	9.9	0.0	0.0	0.0	19.5	19.5
9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.4	0.4	0.0	1.6	1.6	3.0	3.0	0.0	0.0	0.0	0.6	0.6
10	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.3	1.3	6.7	5.4	5.4	11.3	11.3	20.1	77.8	50.7	63.6	63.6
11	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.4	0.4	0.0	1.2	1.2	1.9	1.9	0.0	0.0	0.0	0.3	0.3
12	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.9	15.3	15.8	2.6	2.6	0.9	6.5	6.3	0.9	0.9
13	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	22.2	22.2	5.4	0.7	0.7	0.8	0.8	1.6	12.2	11.7	5.0	5.0
14	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
15	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
16	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.7	2.6	-1.7	0.0	0.0
17	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.2	-0.2	0.1	-6.4	-6.4	4.1	4.1	0.1	0.5	0.5	-0.9	-0.9
18	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.2	0.0	0.0	-10.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	5.5	5.5
19	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	4.7	0.0	0.0	-4.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-1.0	0.0
20	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-3.6	0.0	0.0	0.0	0.0	12.3	0.0	-11.4	0.0	0.0
21	0.8	4.2	0.5	91.3	96.1	0.0	0.1	0.1	0.0	0.3	0.3	1.1	1.1	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1
22	0.1	0.1	-0.1	0.1	-0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
23	0.0	0.1	0.0	-0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
19	382.0	356.2	356.2	353.8	353.6	330.9	150.1	150.1	129.4	112.8	112.8	100.9	92.4	76.3	76.3	0.0	0.0	0.0
1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	4.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
5	0.0	8.5	8.5	96.3	96.2	0.0	1.6	1.6	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
6	0.0	0.2	0.2	1.7	1.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	14.8	14.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
8	0.0	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
9	73.5	78.1	78.1	0.0	0.0	100.0	0.7	0.7	0.0	2.2	2.2	0.0	0.0	26.5	13.4	13.4	0.0	0.0
10	0.0	0.1	0.1	0.9	1.2	0.0	12.7	12.7	28.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
11	26.5	13.0	13.0	0.0	0.0	0.0	1.2	1.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	73.5	74.4	74.4	0.0	0.0
12	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.1	0.1	25.2	4.9	74.9	28.7	0.0	8.8	8.8	0.0	0.0	0.0
13	0.0	0.0	0.0	0.1	0.2	0.0	68.8	68.8	46.9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
14	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
15	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
16	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
17	0.0	-0.2	-0.2	-0.8	-1.0	0.0	-0.1	-0.1	-1.9	-1.7	-1.9	0.0	-0.9	-0.9	0.0	0.0	0.0	0.0
18	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
19	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
20	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.1	0.0	0.0	0.0	-4.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
21	0.0	0.1	0.2	1.7	1.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
22	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
23	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

correspondientes a los estiramientos CN apenas se desplazan de las posiciones observadas para el compuesto isotópicamente normal.

Por ello, en esta parte del trabajo centraremos nuestra atención en la banda de estiramiento NO, ligando cuya naturaleza determina que la correspondiente banda de estiramiento sea la más intensa en el espectro IR del nitroprusiato de sodio y una de las menos intensas en el espectro Raman (Figuras 11a y 11b).

En la Tabla 13 se presentan los números de ondas observados por otros autores y los obtenidos en el presente trabajo para el estiramiento NO en el nitroprusiato de sodio dihidrato, tanto para el compuesto normal como para el sustituido en el grupo NO por ^{15}N en diferentes grados, así como también los desplazamientos $^{14}/^{15}\text{N}$ observados. En la penúltima fila se presentan los números de ondas obtenidos con el programa FPERT para todas las especies indicadas pero como los resultados obtenidos para las especies $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ y $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ contradicen lo esperado de la variación relativa de masa implicadas en el paso de una especie a la otra (debería cumplirse que $\nu^{15}\text{N}^{16}\text{O} > \nu^{14}\text{N}^{18}\text{O}$) se probó con un cálculo más sencillo correspondiente al modelo de las tres masas, habiéndose obtenido así los resultados que aparecen en la última fila de la Tabla 13 y que están en la relación esperada (ver sección 3.1.5.)

En las dos primeras columnas de números de ondas se puede ver que la mayoría de los autores reportan la banda principal de estiramiento NO a $1942 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ y un hombro, por encima de ese valor. Nosotros también observamos una banda principal a 1940 cm^{-1} y un hombro a 1944 cm^{-1} (valores obtenidos por deconvolución de espectros FT).

En las columnas siguientes se han asentado los números de ondas del estiramiento NO en los aniones con todas las combinaciones de isótopos naturales posibles, a saber: $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$, $^{14}\text{N}^{17}\text{O}$, $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$, $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$, $^{15}\text{N}^{17}\text{O}$ y $^{15}\text{N}^{18}\text{O}$; en la penúltima fila se presentan los números de ondas calculados para aniones isotópicamente puros (en lo que concierne al grupo NO) mediante los programas GMAT y FPERT y en la última fila, los

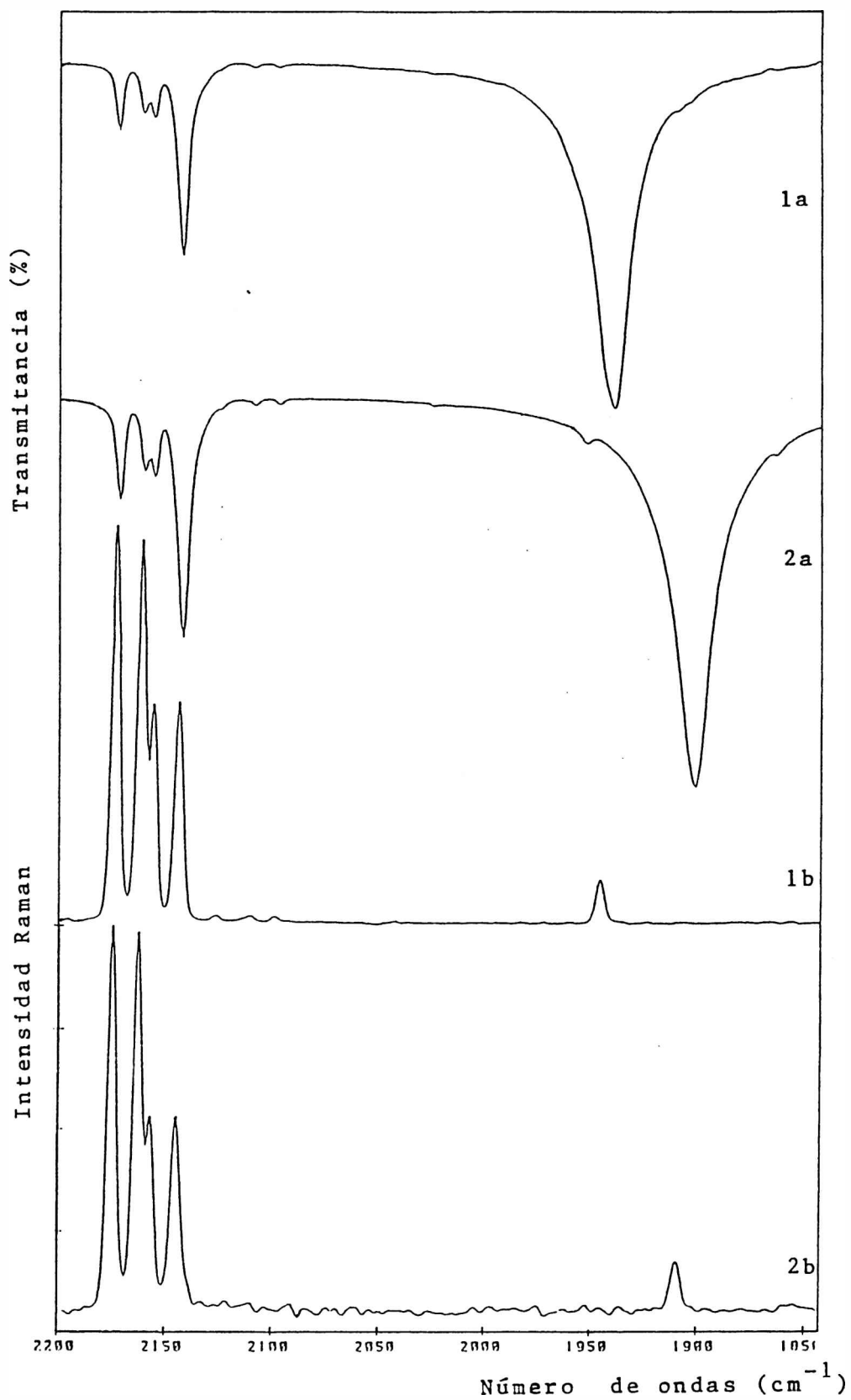


Figura 11. Espectros IR y Raman del nitroprusiato de sodio ^{14}N y ^{15}N en la zona νCN y νNO

a) IR: 1a) normal (0,37%, ^{15}N), 2a) 99% ^{15}N ,
 b) Raman: 1b) normal (0,37%, ^{15}N), 2b) 99% ^{15}N .

Tabla 13. Números de ondas observados y calculados para la banda del estiramiento NO en $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5^{15}\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Antecedentes	$^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ máximo	$^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ hombro	$^{14}\text{N}^{17}\text{O}$	$^{15}\text{N}^{16}\text{O}$	$^{14}\text{N}^{18}\text{O}$	$^{15}\text{N}^{17}\text{O}$	$^{15}\text{N}^{18}\text{O}$	Abundancia Isotópica	Desplaza miento $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$
Cotton [17]	1943	1955						99,63 (^{14}N)	
Khanna [20]	1940	?		1905,3	1900			99,63 (^{14}N)	
Holzbecher [11]	1945,5	1948,5		1909,1	1903,7			99,63 (^{14}N)	
Tosi [18]	1942			1908		1863	1902	99,63 (^{14}N)	40
Paliani [12]	1939	1941		1902				99,63 (^{14}N)	37
Kedzia [19]	1935			1895				99,63 (^{14}N)	40
Este trabajo	1940	1944		1909,7	1904,4		1868,0	99,63 (^{14}N)	37,5 (a)
	1942			1909,3			1867,8	2,5 (^{15}N)	37,1 (d)
	1953,1			1904,9			1865,9	97,5 (^{15}N)	43,8 (c)
	1954,1			1902,5			1865,4	99,0 (^{15}N)	44,4 (b)
Calculados (e)	1946,8		1926,7	1904,7	1908,9	1884,1	1865,8		37,9
Calculados (f)	1937,7		1915,9	1898,9	1894,9	1875,9	1854,8		39,0

(a) y (d), desplazamientos isotópicos ^{15}N - ^{14}N para las especies más concentradas en ^{14}N (promedio: 37,3).

(b) y (c), desplazamientos isotópicos ^{15}N - ^{14}N para las especies más diluidas en ^{14}N (promedio: 44,1).

(e) obtenidos mediante los programas de cálculo GMAT y FPERT.

(f) obtenidos por el método del modelo de molécula triatómica lineal no deformable, con interacción Fe/N/NO nula [23].

calculados mediante el modelo de la molécula triatómica, como se describirá más adelante.

En el análisis que sigue, los números de ondas calculados que se mencionan se refieren a los obtenidos mediante los programas de cálculo, que ofrecen los valores más exactos. Si observamos las asignaciones hechas por Tosi [18], incluidas en la Tabla 13, encontramos, como principales diferencias respecto a los demás autores, las correspondientes a las especies aisladas pues en la sustancia normal Tosi asigna la banda a 1902 cm^{-1} a la especie $^{15}\text{N}^{18}\text{O}$, en tanto que, según nuestros cálculos, esa banda se espera a $1865,8$ (unos 36 cm^{-1} más abajo); por ello, consideramos que esa banda debería asignarse a la especie $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ (calculada a $1904,7\text{ cm}^{-1}$). En cuanto a la sustancia enriquecida con ^{15}N , Tosi asigna la banda a $1863,0\text{ cm}^{-1}$ a la especie $^{15}\text{N}^{17}\text{O}$ que nuevamente no concuerda con nuestros cálculos, los que indican que debería asignarse, más bien, a la especie $^{15}\text{N}^{18}\text{O}$.

Por otro lado, las abundancias isotópicas naturales (ver Apéndice A) siguen el orden:

$$^{15}\text{N} (0,37\%) > ^{18}\text{O} (0,2\%) > ^{17}\text{O} (0,04\%)$$

Al considerar las intensidades que presenta la banda $\nu(\text{NO})$ en las especies con $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ y $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$, que son un orden más abundantes que la que contiene $^{14}\text{N}^{17}\text{O}$, resulta lógico que sea prácticamente imposible observar la banda correspondiente a la especie que contiene $^{14}\text{N}^{17}\text{O}$ en abundancia natural.

Los espectros de la Figura 12, correspondientes a cuatro diferentes grados de enriquecimiento en ^{15}N , muestran variación en la posición del máximo de la banda de estiramiento $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ con la concentración; así, esa banda aparece a $1953,1\text{ cm}^{-1}$ cuando el grupo $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ está muy diluido ($2,5\%^{14}\text{N}$) respecto a $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ y a $1940,0\text{ cm}^{-1}$, cuando está en abundancia natural ($99,63\%^{14}\text{N}$), es decir que se produce un corrimiento de $13,1\text{ cm}^{-1}$ en esa banda, por dilución. El grupo $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ vibra a $1909,3\text{ cm}^{-1}$ cuando está diluido ($2,5\%^{15}\text{N}$) en $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ y a $1902,5\text{ cm}^{-1}$, para 99% de sustitución isotópica.

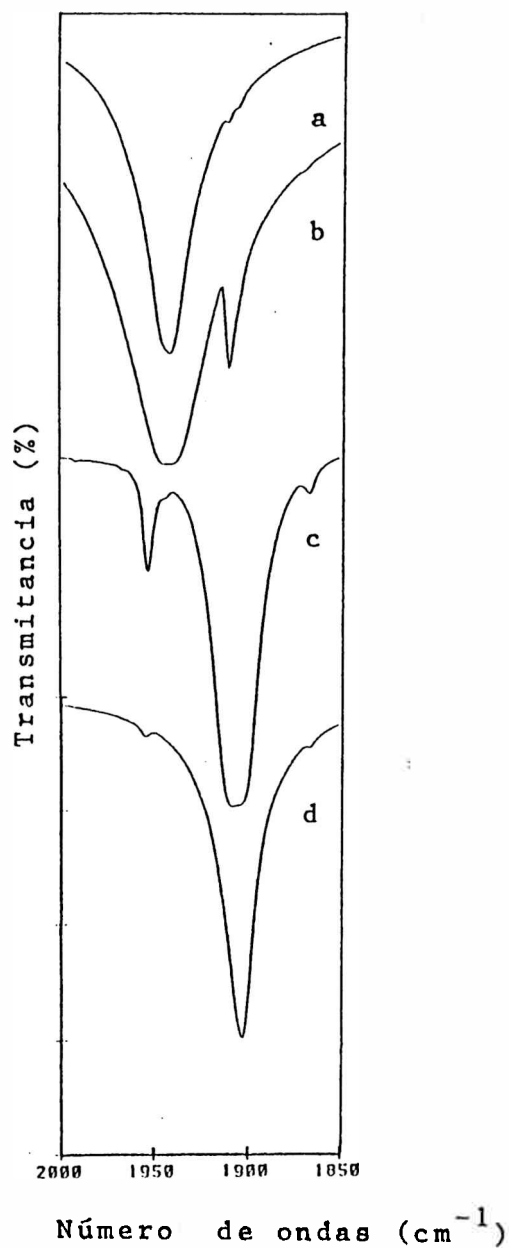


Figura 12. Espectros IR del nitroprusiato de sodio en la zona ν_{NO}

- a) con $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ 0,37% (normal)
- b) con $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ 2,5% (especie aislada: $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$)
- c) con $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ 97,5% (especie aislada $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$)
- d) con $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ 99% (máxima sustitución)

El corrimiento es, en este caso, de sólo $6,8 \text{ cm}^{-1}$, prácticamente la mitad del anterior. Es de hacer notar que, en el caso de sustitución con ^{18}O , en el nitroprusiato de estroncio tetrahidrato, ese desplazamiento, bajo dilución, para $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$, es de -26 cm^{-1} y para $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$, -23 cm^{-1} (estimado), en tanto que para la sal de bario, trihidrato, los valores correspondientes son: -24 y -23 cm^{-1} , respectivamente [23a]. Las diferencias de signos y magnitudes de esos desplazamientos, entre la sal de sodio y las de los metales alcalinotérreos, se deben a diferencias estructurales entre esas sales pues en esas últimas sustancias, los grupos NO están más fuertemente acoplados vibracionalmente entre sí que en la primera debido a una más favorable disposición geométrica de esos grupos en las redes cristalinas de las sales alcalinotérreas que en la de sodio. [23a,b]. De cualquier manera, en esta última también se pone en evidencia una fuerte interacción mutua entre los grupos NO.

Tabla 14. Desplazamientos $^{14/15}\text{N}$ y $^{16/18}\text{O}$ (NO) observados en los espectros IR de los nitroprusiatos de sodio, estroncio, bario y o-fenantrolinio.

Sal (nitroprusiatos)	Especies isotópicas	Desplazamientos observados				Procedencia
		$2\nu\text{NO}$	νNO	δFeNO	νFeN	
$\text{SrNpr.}4\text{H}_2\text{O}$	$^{16/18}\text{O}$	71	43	10	15	[23]
$\text{BaNpr.}3\text{H}_2\text{O}$	$^{16/18}\text{O}$		41			[23]
$[\text{Fe}(\text{o-fen})_3]\text{Npr}$	$^{16/18}\text{O}$		39			[23]
$\text{Na}_2\text{Npr.}2\text{H}_2\text{O}$	$^{14/15}\text{N}$	73	37,3	10,1	3,8	Este trabajo

El desplazamiento isotópico observado en este trabajo, alrededor de 40 cm^{-1} , está en concordancia con los corrimientos reportados por otros autores (ver última columna de la Tabla 13) y los calculados en este trabajo. La magnitud de estos desplazamientos es similar a la observada cuando el nitrosilo es sustituido isotópicamente con ^{18}O ; en el

cm⁻¹ para los nitroprusiatos de ortofenantrolinio y de estroncio y de bario, como se muestra en la Tabla 14. En el caso del desplazamiento observado para 2νNO del nitroprusiato de estroncio, debe señalarse que, considerando el valor del desplazamiento observado en la banda fundamental, se esperaría que este desplazamiento hubiera sido mayor que el reportado en la referencia [23].

En la tabla se puede apreciar la similitud de los números incluidos en las tres primeras columnas (de números), lo que no sucede con los de la última pues los dos valores registrados para ΔνFeN difieren grandemente (ca. 4:1) manifestando diferente efecto isotópico ante la sustitución con ¹⁸O y con ¹⁵N. Estos desplazamientos observados se explican, aunque no en la misma proporción, con los desplazamientos calculados mediante el programa FPERT, cuyos valores son: 6,2 cm⁻¹ para la sustitución con ¹⁵N y 14,0 cm⁻¹ para la especie ¹⁸O, si bien los desplazamientos observados guardan una relación de 1:4 y los calculados 1:2, los cálculos preveen un mayor desplazamiento cuando la sustitución es con ¹⁸O .

3.1.4. Cálculos de números de ondas y constantes de fuerza del estiramiento NO

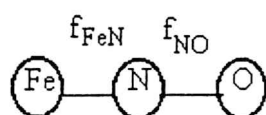
Como ya se comentó, los números de ondas calculados que se presentan en la penúltima fila de la Tabla 13 fueron obtenidos mediante los programas GMAT y FPERT (considerando al anión completo, ver Capítulo 4), utilizando el mismo campo de fuerzas que se empleó en los cálculos para los estiramientos CN (las constantes de fuerza son las indicadas como finales en la Tabla 10). Los datos de entrada y salida de involucrados en el cálculo con FPERT, presentados en las Tablas 12a y 12b, son también válidos para νNO en la especie isotópicamente normal (¹⁴N¹⁶O), pero para el resto de las especies indicadas en la Tabla 13 (¹⁴N¹⁷O, ¹⁵N¹⁶O, ¹⁴N¹⁸O, ¹⁵N¹⁷O,

$^{15}\text{N}^{18}\text{O}$) se empleó la matriz $\underline{\underline{G}}$ correspondiente a cada especie isotópica NO. En el Apéndice B se presentan las matrices $\underline{\underline{G}}$ de todas las especies isotópicas.

3.1.5. Cálculo de números de ondas por el método del modelo triatómico

En la sección 3.1.3., se mencionó que los números de ondas calculados mediante FPERT para las especies $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ y $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$, si bien presentan un bajo error relativo respecto a los valores experimentales, no concuerdan con lo esperado en el sentido que $\nu^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ aparezca a mayor número de ondas que $\nu^{14}\text{N}^{18}\text{O}$, como se puede apreciar en la Tabla 13; por esta razón, se recurrió también al cálculo por el método del modelo triatómico, el que sí establece el orden esperado para esas especies y que se describe a continuación .

Los números de ondas de la última fila de la Tabla 13 se calcularon empleando el modelo de tres cuerpos lineal FeNO [23], en el cual, se consideran sólo los estiramientos: FeN y NO sin interacción mutua. Las constantes de fuerza correspondientes son las simbolizadas con f_{FeN} y f_{NO} . El siguiente dibujo ilustra esquemáticamente la situación planteada:



La ecuación que se aplica en este método es la siguiente, donde el signo positivo y negativo valen, respectivamente, para el cálculo de $\tilde{\nu}^{\text{NO}}$ y $\tilde{\nu}^{\text{FeN}}$:

$$\tilde{\nu}_{xy}^2 = \frac{1}{2} \left\{ (\tilde{U}_{\text{NO}}^2 + \tilde{U}_{\text{FeN}}^2) \pm \sqrt{(\tilde{U}_{\text{NO}}^2 + \tilde{U}_{\text{FeN}}^2)^2 - 4(\tilde{U}_{\text{N}}^2 \cdot \tilde{U}_{\text{O}}^2 + \tilde{U}_{\text{Fe}}^2 \cdot \tilde{U}_{\text{NO}}^2)} \right\}$$

En ella se tiene:

$\tilde{\nu}_{xy}$ = números de ondas (cm^{-1}) para los estiramientos NO y FeN (modelo triatómico)

$\tilde{\nu}_{\text{NO,FeN}}$ = número de ondas para NO y FeN ($\tilde{\nu}_{xy}$) (modelo diatómico)

$\tilde{\nu}_{\text{N,O,Fe}}$ = valores ($\tilde{\nu}_z$) para N, O y Fe.

$\tilde{\nu}_{xy}$ y $\tilde{\nu}_z$ se obtienen, respectivamente, mediante las expresiones:

$$\tilde{\nu}_{xy} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f_{xy}}{\mu_{xy}}} \quad \text{y} \quad \tilde{\nu}_z = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f_z}{M_z}}$$

donde:

f_{xy} : constante de fuerza de cada uno de los estiramientos (f_{FeN} , 4,04 mdina/Å y f_{NO} , 15,28 mdina/Å)

f_z : f_{FeN} ($z = \text{Fe}, \text{N}$), f_{NO} ($z = \text{O}$)

μ_{xy} : masa reducida de cada uno de los grupos FeN y NO.

M_z : masa, en unidades atómicas ($z = \text{N}, \text{O}$ y Fe), dividida por el número de Avogadro, es decir, respectivamente:

$$\mu_{xy} = \frac{m_x \times m_y}{m_x + m_y} \quad M_z = \frac{m_z}{6,022} \cdot 10^{-23}$$

Las masas atómicas ($m_{x,y,z}$)[32] empleadas en los cálculos son las siguientes:

$${}^{56}\text{Fe} = 55,9349$$

$${}^{16}\text{O} = 15,9949$$

$${}^{14}\text{N} = 14,0031$$

$${}^{17}\text{O} = 16,9991$$

$${}^{15}\text{N} = 15,0001$$

$${}^{18}\text{O} = 17,9992$$

Tabla 15. Valores de μ_{xy} y M_z para el cálculo por el método del modelo triatómico

Especie Fe ^x N ^y O	μ_{xy} (x10 ⁻²³ g)		M_z (x10 ⁻²³ g)		
	x,y	NO	FeN	N	O
14,16	1,2399	1,8597	2,3253	2,6565	9,2884
14,17	1,2750	1,8597	2,3253	2,8228	9,2884
15,16	1,2854	1,9642	2,4909	2,6561	9,2884
14,18	1,3078	1,8597	2,3253	2,9889	9,2884
15,17	1,3232	1,9642	2,4909	2,8228	9,2884
15,18	1,3586	1,9642	2,4909	2,9889	9,2884

Tabla 16. Valores de \tilde{U}_{xy} y \tilde{U}_z para el cálculo por el método del modelo triatómico

Especie Fe ^x N ^y O	\tilde{U}_{xy} (cm ⁻¹)		\tilde{U}_z (cm ⁻¹)		
	x,y	NO	FeN	N	O
14,16	1862	782	699	1272	350
14,17	1837	782	699	1234	350
15,16	1829	761	676	1272	350
14,18	1813	782	699	1199	350
15,17	1803	761	676	1234	350
15,18	1779	761	676	1199	350

Para resolver $\tilde{\nu}$ para las seis especies, se calcularon primero las μ_{xy} para FeN y NO, y también M_z , para Fe, N, y O; los valores numéricos de estos cálculos se presentan en la Tabla 15. Luego se calcularon \tilde{U}_{xy} y \tilde{U}_z , empleando como constantes de fuerza, los reportados por Paliani [12] las cuales sirvieron para lograr una buena aproximación al resultado correcto, en particular para ν_{NO} , que nos ocupa en esta etapa. Estos valores, para las seis especies isotópicas, se presentan en la Tabla 16. Finalmente, con los valores de \tilde{U}_{xy} (NO, FeN) y \tilde{U}_z (N, Fe, O), se resolvió $\tilde{\nu}$ para cada especie isotópica; en la Tabla 17 se reúnen los resultados finales de este cálculo, a saber: números de ondas calculados para ν_{NO} y ν_{FeN} , desplazamientos isotópicos calculados y los que se alcanzaron a observar, para las seis especies con respecto a la especie normal.

Tabla 17. Números de ondas y desplazamientos isotópicos calculados mediante el método del modelo triatómico

Especie Fe ^x N ^y O	Números de ondas calculados (cm ⁻¹)		Desplazamientos isotópicos respecto a la especie de abundancia natural (cm ⁻¹)			
			Calculados		Observados	
x/y	NO	FeN	NO	FeN	NO	FeN
14/16	1937,7	569,1				
14/17	1915,9	561,5	21,8	7,6		
15/16	1898,9	564,5	38,8	4,6	37,5	3,8
14/18	1894,9	554,8	42,8	14,3	36	
15/17	1875,9	557,6	61,8	11,5		
15/18	1854,8	551,0	82,9	18,0	73,2	

Es de hacer notar que con este método de cálculo, el número de ondas obtenido para ν_{NO} en la sustancia normal (1937,7 cm⁻¹) se aproxima más al observado (1940 cm⁻¹) que en el caso del ν_{FeN} (569 y 652,3 respectivamente), lo que indica que NO vibra en forma similar, tanto en la molécula triatómica como dentro del ion y que el modelo triatómico alcanza para explicar muy aproximadamente su comportamiento vibracional. Por el contrario, en el caso del ν_{FeN} la diferencia entre el valor calculado y el observado pasa de 80 cm⁻¹, lo que pone en evidencia la influencia del resto de la molécula sobre el Fe cuando éste pasa de la molécula triatómica FeNO al núcleo del ion nitroprusiato, donde está ligado, además, a cinco grupos CN.

En los números de ondas calculados por ambos métodos (simplificado y completo) incluidos en la Tabla 13, a excepción del estiramiento ¹⁴N¹⁶O, para el cual el modelo triatómico da una mejor aproximación, para el resto de especies isotópicas NO el cálculo mediante FPERT aporta números de ondas más cercanos a los observados lo cual era de esperar ya que en este último se considera constantes de fuerza principales y de interacción para el anión nitroprusiato completo, como se indica en la Tabla 10, en tanto que en el modelo triatómico lineal, no deformable angularmente, sólo se tienen en cuenta los estiramientos FeN y NO (desestimando la interacción entre ellos y la deformación angular). Las constantes de fuerza empleadas en ambos métodos de cálculo para los estiramientos en cuestión son las siguientes:

Método	f_{FeN}	f_{NO}	Procedencia
FPERT	5,407	14,153	Bates [14]
Triatómico	4,04	15,28	Paliani [12]

Comparando los valores calculados por ambos métodos, presentados en las dos últimas filas de la Tabla 13, se pueden establecer las siguientes características:

-Para la especie isotópicamente normal, el valor calculado para $\tilde{\nu}^{14N^{16}O}$ mediante FPERT (1946,8 cm^{-1}) es, curiosamente, prácticamente igual al promedio de los valores observados (1947,3 cm^{-1}), en las cuatro diluciones en ^{15}N . En el caso del modelo triatómico, en cambio, el valor calculado está próximo al del estiramiento en la especie normal y por ello, la diferencia con los valores observados crece a medida que aumenta la dilución de ^{14}N y por ende, la concentración en ^{15}N .

-Para la especie $^{15}N^{16}O$, los números de ondas calculados por ambos métodos están más próximos a los medidos con alta concentración en ^{15}N (97,5 y 99,0 %) que a los obtenidos a baja concentración (0,37 y 2,5%) .

-En el caso de las especies aisladas $^{14}N^{18}O$ y $^{15}N^{18}O$, observables sin enriquecimiento previo dada su abundancia natural, la aproximación entre números de ondas calculados mediante FPERT y observados es mayor en comparación con los obtenidos con el modelo triatómico.

Dada la extremadamente baja abundancia natural del isótopo ^{17}O y su elevado costo que lo hizo prohibitivo para nosotros, no fue posible obtener datos experimentales para las especies $^{14}N^{17}O$ y $^{15}N^{17}O$.

3.2 Espectros IR y Raman de los estiramientos y deformaciones que involucran al hierro y a modos de red (700 a 50 cm⁻¹)

3.2.1 Sustitución isotópica total con ⁵⁴Fe, ¹³C y ¹⁵N

En esta zona del espectro aparecen bandas de vibración internas del ion, denominadas esqueléticas, a saber: estiramientos y deformaciones que involucran al núcleo del complejo y además, bandas debidas a vibraciones externas (modos de red), que son movimientos de traslación y rotación restringidos de los componentes (poliatómicos, en el caso de las rotaciones) de la red cristalina. En particular, debe mencionarse que en esta zona aparecen también las bandas originadas por los movimientos de libración o rotación restringida de las moléculas de agua. En las Figuras 13 y 14 se presentan los espectros IR y Raman, en la zona de 700 a 50 cm⁻¹, de las cuatro especies isotópicas estudiadas, es decir, la normal, ⁵⁴Fe, ¹³C y ¹⁵N (NO).

En los espectros IR de la sustancia normal (Figura 13a), a 662,9 cm⁻¹ y 652,3 cm⁻¹ aparecen dos bandas agudas y de mediana intensidad asignadas a la deformación FeNO y el estiramiento FeN, respectivamente, las que, al pasar al espectro Raman, (Figura 13a) se observan a 665,7 y 656,5 cm⁻¹ pero con intensidades invertidas respecto a lo observado en IR, situación que se mantiene en los espectros Raman de las marcaciones isotópicas con ⁵⁴Fe y ¹³C pero que en la sustitución con ¹⁵N (Figura 13d), curiosamente, se invierte. Esto se interpreta admitiendo una inversión en el orden de las frecuencias Raman de las bandas de deformación y estiramiento; así, en el espectro Raman $\nu(\text{Fe}^{15}\text{N}) > \delta(\text{Fe}^{15}\text{NO})$. Se ve claramente que estas dos bandas sufren desplazamientos a raíz de las sustituciones isotópicas realizadas, tanto con ⁵⁴Fe como con ¹³C y ¹⁵N. En las Tablas 18, 19, 20 y 21 se presentan los números de ondas y los desplazamientos observados y calculados para los espectros IR y R de la especie isotópicamente normal y de las tres sustituidas.

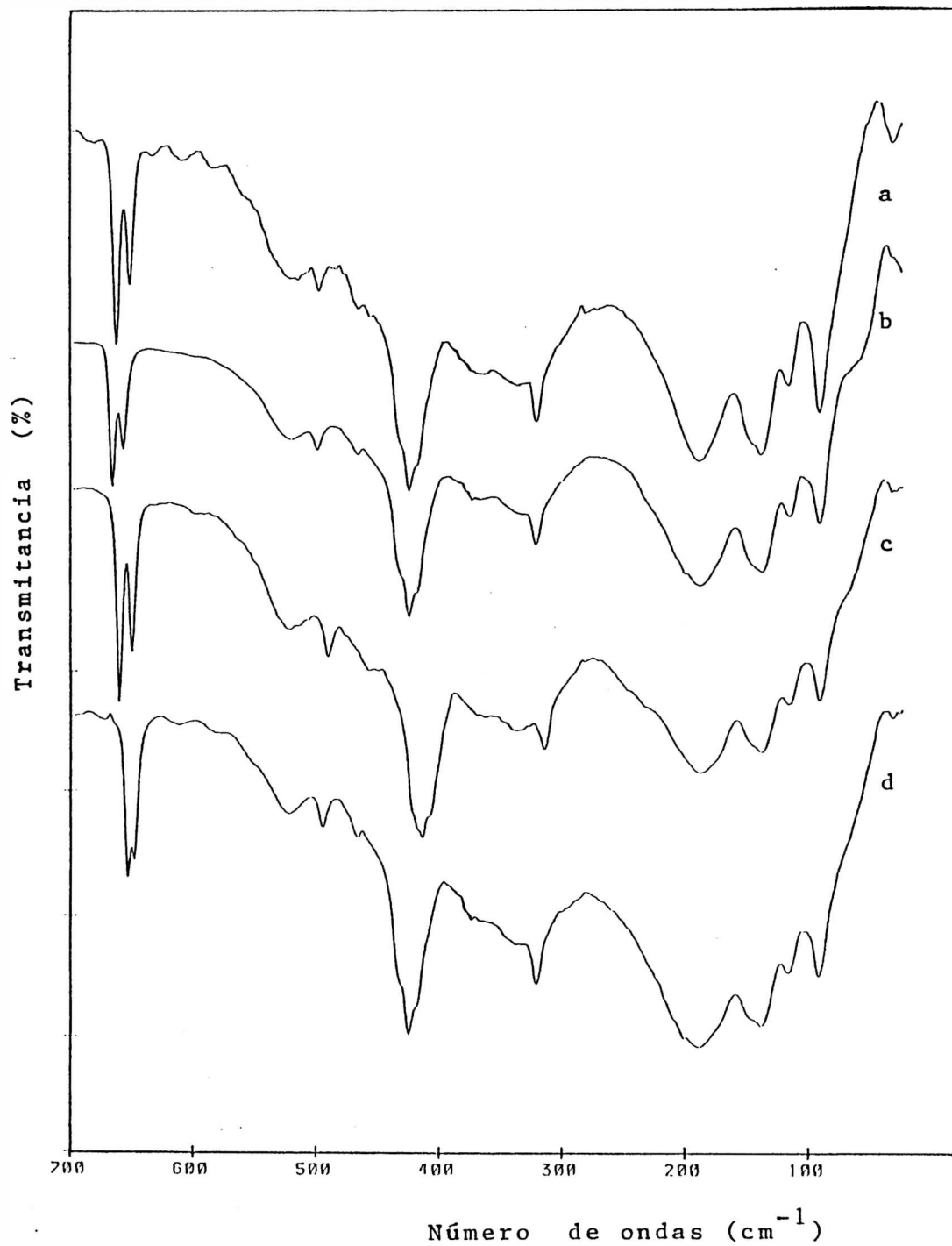


Figura 13. Espectros IR entre 700 y 50 cm^{-1} del nitroprusiato de sodio dihidrato, isotópicamente normal y sustituido: a) normal, b) ^{54}Fe , c) ^{13}C , d) ^{15}N .

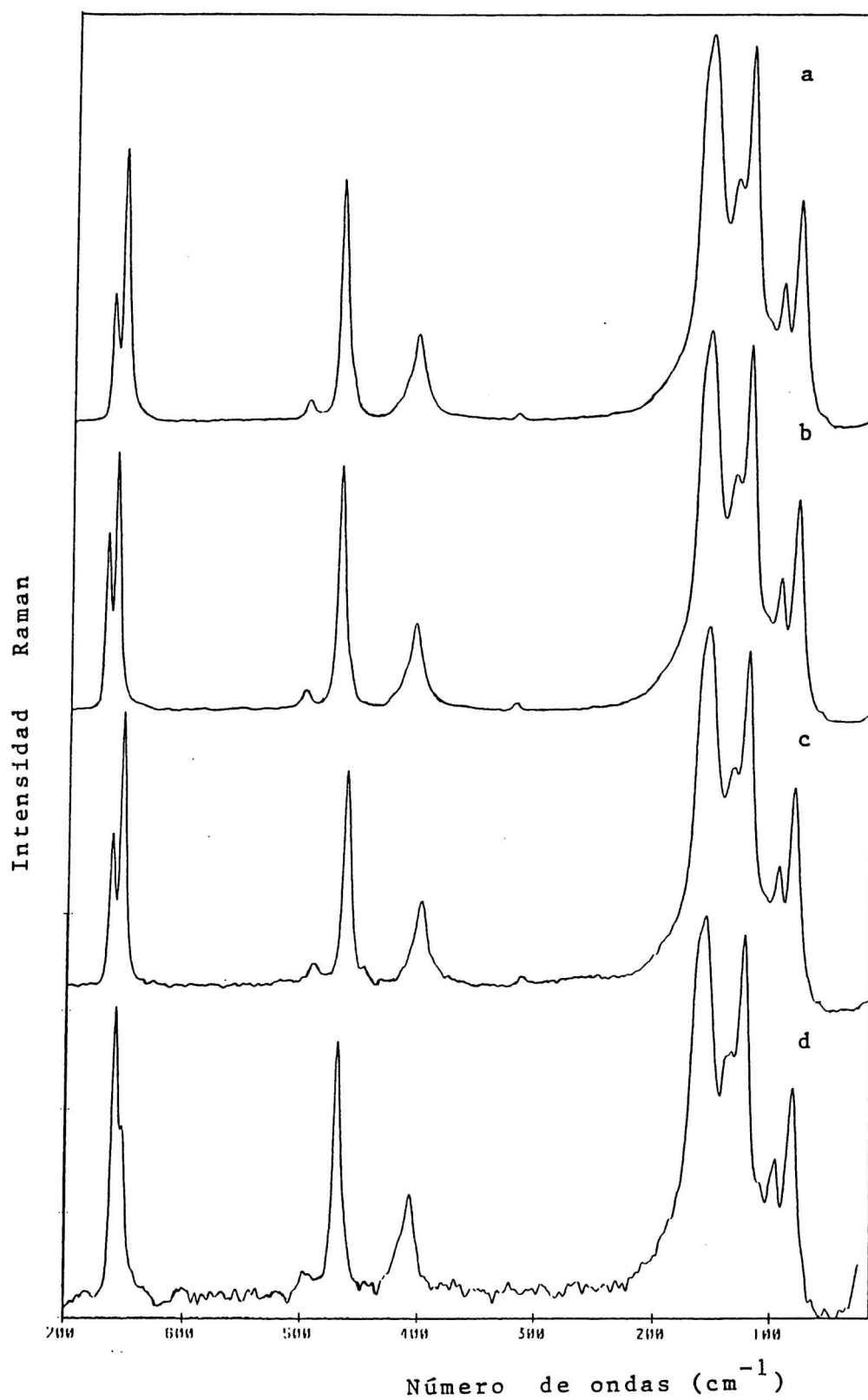


Figura 14. Espectros Raman entre 700 y 50 cm⁻¹ del nitroprusiato de sodio dihidrato, isotópicamente normal y sustituido: a) normal, b) ⁵⁴Fe, c) ¹³C, d) ¹⁵N.

Tabla 18. Números de ondas observados y calculados entre 700 y 300 cm^{-1}
para $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (isotópicamente normal)

ν_n	Especie	Asignación ^a	IR ^b	Raman	Calculados
5, 22	A', A''	$\delta_1 \text{FeNO}$	662,9	665,7	666,7
6	A'	νFeN	652,3	656,5	656,7
7	A'	$\delta_1 \text{FeCN} \parallel$	(501)		500,3
8, 23	A', A''	$\delta_1 \text{Fe}(\text{CN})_{\text{ax}}$	498,0	499,5	499,8
9	A'	$\nu \text{FeC}_{\text{ax}}$	467,2	471,2	469,9
24	A''	$\delta_1 \text{FeCN} \parallel$	457,0	463,0	458,6
10, 25	A', A''	$\delta_1 \text{FeCN} \parallel$	433,5		433,0
11, 26	A', A''	νFeC	425,2	426,0	423,8
27	A''	νFeC	417,5	415,0	411,0
12	A'	νFeC	408,8	407,3	411,0
13	A'	$\delta_1 \text{FeCN} \perp$	(370)		368,9
28	A''	$\delta_1 \text{FeCN} \perp$	(335)		333,3
14, 29	A', A''	$\delta_1 \text{FeCN} \perp$	320,1	322,0	321,4
15, 30	A', A''	$\delta_a \text{CFeN}$	146,6		147,3
16, 31	A', A''	$\delta_a \text{CFeN}$		123,7	122,5
17, 32	A', A''	$\delta_a \text{CFeC}_{\text{ax}}$		109,3	109,6
18, 33	A', A''	$\delta_a \text{CFeN}$ +	92,1	96,8	95,6
		$\delta_a \text{CFeC}$			
19	A'	$\delta_a \text{CFeC}$		82,5	81,2

^a : δ_1, \parallel deformación de enlace lineal paralela al eje molecular.

δ_1, \perp deformación de enlace lineal perpendicular al eje molecular.

δ_a deformación de enlace angular.

^b : entre paréntesis los números de ondas observados por Bates y Khanna [14].

Tabla 19. Números de ondas observados y calculados para el $\text{Na}_2[\text{}^{54}\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en la zona espectral 700 a 50 cm^{-1}

ν_n	Especie	Asignación ^a	IR	Raman	Calculado	Desplazamientos $^{54}/^{56}\text{Fe}$ (cm^{-1})		
						IR	Raman	Calculado
5, 22	A', A"	$\delta_{\parallel}\text{FeNO}$	666,8	669,5	667,9	3,9	3,8	1,2
6	A'	νFeN	658,1	661,8	662,3	5,8	5,3	5,6
7	A'	$\delta_{\parallel}\text{FeCN} \parallel$			500,7			0,4
8, 23	A', A"	$\delta_{\parallel}\text{Fe}(\text{CN})_{\text{ax}}$	499,9	500,8	500,2	1,9	1,3	0,4
9	A'	νFeCax	467,6	471,6	470,4	0,4	0,4	0,5
24	A"	$\delta_{\parallel}\text{FeCN} \parallel$	457,1	463,0	458,6	0,1	0	0
10, 25	A', A"	$\delta_{\parallel}\text{FeCN} \parallel$	433,9		434,5	0,4	-	1,5
11, 26	A', A"	νFeC	425,5	427,0	423,8	0,3	1,0	0
27	A"	νFeC	418,5	415,0	412,6	1,0	0	1,6
12	A'	νFeC	408,8	407,3	412,6	0	0	1,6
13	A'	$\delta_{\parallel}\text{FeCN} \perp$			368,9			0
28	A"	$\delta_{\parallel}\text{FeCN} \perp$			333,3			0
14, 29	A', A"	$\delta_{\parallel}\text{FeCN} \perp$	320,6	321,7	321,5	0,5	0,3	0,1
15, 30	A', A"	$\delta_a\text{CFeN}$	146,6		147,5	0		0,2
16, 31	A', A"	$\delta_a\text{CFeN}$		123,8	122,9		0,1	0,4
17, 32	A', A"	$\delta_a\text{CFeCax}$		108,8	109,8		0	0,2
18, 33	A', A"	$\delta_a\text{CFeN}$ +	92,6	97,0	95,3	0,5	0,2	0
19	A'	$\delta_a\text{CFeC}$ $\delta_a\text{CFeC}$		82,6	81,2		0,1	0

a : δ_{\parallel} , \parallel deformación de enlace lineal paralela al eje molecular.

δ_{\perp} , \perp deformación de enlace lineal perpendicular al eje molecular.

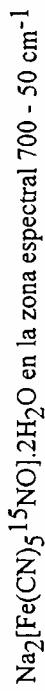
δ_a , deformación de enlace angular.

Tabla 20. Números de ondas y desplazamientos observados y calculados para el $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{}^{13}\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, en la zona espectral 700 - 50 cm^{-1}

ν_n	Especie	Asignación ^a	IR	Raman	Calculadas	Desplazamientos $^{13}/^{12}\text{C}$ (cm^{-1})		
						IR	Raman	Calculados
5, 22	A', A''	δ_{\parallel} FeNO	660,3	662,6	665,8	2,6	3,1	0,9
6	A'	ν FeN	650,5	653,9	656,3	1,8	2,6	0,4
7	A'	δ_{\parallel} FeCN \parallel			487,0			13,3
8, 23	A', A''	δ_{\parallel} Fe(CN) _{ax}	490,5	490,0	484,3	7,5	9,5	15,5
9	A'	ν FeC _{ax}	458,0	463,9	462,2	9,2	7,3	7,7
24	A''	δ_{\parallel} FeCN \parallel	450,3		443,3	6,7	-	15,3
10, 25	A', A''	δ_{\parallel} FeCN \parallel	422,0		424,8	11,5	-	8,2
11, 26	A', A''	ν FeC	414,0	416,0	416,6	11,2	10	7,2
27	A''	ν FeC	407,5	408,0	402,1	10,0	7,0	8,9
12	A'	ν FeC		400,0	402,1		7,3	8,9
13	A'	δ_{\parallel} FeCN \perp			355,8			13,1
28	A''	δ_{\parallel} FeCN \perp			323,6			9,7
14, 29	A', A''	δ_{\parallel} FeCN \perp	314,0	314,0	311,6	6,1	8,0	9,8
15, 30	A', A''	δ_a CFeN	148,0		146,9	0		0,4
16, 31	A', A''	δ_a CFeN		123,5	122,2		0,2	0,3
17, 32	A', A''	δ_a CFeC _{ax}		107,9	109,1		1,4	0,5
18, 33	A', A''	δ_a CFeN	92,1	96,3	95,3	0	0,5	1,2
19	A'	δ_a CFeC		83,5	80,7		0	0,5

a : δ_{\parallel} , \parallel deformación de enlace lineal paralela al eje molecular.
 δ_{\perp} , \perp deformación de enlace lineal perpendicular al eje molecular.
 δ_a deformación de enlace angular.

Tabla 21. Números de ondas y desplazamientos observados y calculados para



ν_n	Especie	Asignación ^a	Números de ondas			Desplazamientos ^{15/14N} ($-\Delta_i$)		
			IR	Raman	Calculado	IR	Raman	Calculado
5, 22	A', A''	δ_{\parallel} FeNO	652,8	653,5	653,5	10,1	12,2	13,2
6	A'	ν FeN	648,5	654,3	650,5	3,8	2,2	6,2
7	A'	δ_{\parallel} FeCN \parallel			500,2			0,1
8, 23	A', A''	δ_{\parallel} Fe(CN) _{ax}	494,7	497,4	498,9	3,3	2,1	0,9
9	A'	ν FeC _{ax}	467,2	469,9	469,2	0	1,3	0,7
24	A''	δ_{\parallel} FeCN \parallel	456,1		458,6	0,9		0
10, 25	A', A''	δ_{\parallel} FeCN \parallel	432,4		432,1	1,1	-	0,9
11, 26	A', A''	ν FeC	424,3	426,0	423,8	0,9	0	0
27	A''	ν FeC	417,5	416,4	410,8	0	1,4	0,2
12	A'	ν FeC		407,5	410,8	-	0,2	0,2
13	A'	δ_{\parallel} FeCN \perp			368,9			0
28	A''	δ_{\parallel} FeCN \perp			333,3			0
14, 29	A', A''	δ_{\parallel} FeCN \perp	320,1	322,4	321,4	0	0,4	0
15, 30	A', A''	δ_a CFeN	146,6		147,0			0,3
16, 31	A', A''	δ_a CFeN		123,7	122,3		0	0,2
17, 32	A', A''	δ_a CFeC _{ax}		109,3	109,6		0	0
18, 33	A', A''	δ_a CFeN	92,1	96,8	95,3		0	0
		δ_a CFeC						
19	A'	δ_a CFeC		82,5	81,1		0	0,1

a : δ_{\parallel} , \parallel deformación de enlace lineal paralela al eje molecular

δ_{\parallel} , \perp deformación de enlace lineal perpendicular al eje molecular

δ_a deformación de enlace angular

b: entre paréntesis los números de ondas observados por Bates y Khanna [14]

En el caso de la sustitución con ^{54}Fe , los principales desplazamientos de bandas, en todo el espectro, ocurren precisamente con los modos $\delta(\text{FeNO})$ y $\nu(\text{FeN})$, siendo de $3,9\text{ cm}^{-1}$ (IR) y $3,8\text{ cm}^{-1}$ (R), para FeNO y de $5,8\text{ cm}^{-1}$ (IR) y $5,3\text{ cm}^{-1}$ (R), para FeN .

La marcación con ^{13}C , como ya vimos, produjo el principal efecto isotópico en los estiramientos CN pero también se observan corrimientos en esta zona, por ejemplo: $2,6\text{ cm}^{-1}$ (IR) y $3,1\text{ cm}^{-1}$ (R) para la deformación angular y $1,8\text{ cm}^{-1}$ (IR) y $2,6\text{ cm}^{-1}$ (R), para el estiramiento.

Analizando las tres columnas de los desplazamientos isotópicos IR, Raman y calculados de las tablas 19, 20 y 21 se observa que la correspondencia de valores para los tres tipos de desplazamientos no es absoluta, entre los desplazamientos IR y Raman (experimentales) y a su vez de éstos con los calculados (teóricos) existen diferencias que en algunos casos llega alrededor de 2 cm^{-1} (o menos, en la mayoría de ellos). Las mayores diferencias se presentan en tres casos: en el desplazamiento calculado para $\nu_{5,22}$ ($\delta\text{ FeNO}$): $1,2\text{ cm}^{-1}$, que difiere de lo observado: $3,9$ (IR) y $3,8$ (Raman) cm^{-1} en la sustitución con ^{54}Fe (Tabla 19); ésta es quizás la diferencia más crítica por tratarse de uno de los pocos desplazamientos que ocasiona ésta sustitución. El segundo caso se presenta en el desplazamiento isotópico calculado para $\nu_{8,23}$ ($\delta\text{ FeCN}_{\text{ax}}$) en la sustitución con ^{13}C : $15,5\text{ cm}^{-1}$ que difiere de lo observado: $7,5$ (IR) y $9,5$ (Raman) cm^{-1} , en alrededor de 8 cm^{-1} . Una diferencia parecida se presenta en el tercer caso: ν_{24} ($\delta\text{ FeCN}$) para el cual el valor calculado es de $15,3\text{ cm}^{-1}$ y observado de $6,7$ (IR) cm^{-1} , los dos últimos casos ocurren en la Tabla 20. Estas diferencias pueden atribuirse, en principio, a las limitaciones del campo de fuerzas utilizado.

Por otro lado, también debe considerarse que los valores calculados se han obtenido como resultado de la mejor aproximación a los números de ondas que se consideraron como datos de entrada para el cálculo, los que en unos casos son los valores observados en IR, en otros, en Raman o son el promedio de ambos, como se

indica en la Tabla 35, consideración a tenerse en cuenta al evaluar la calidad de los valores calculados, además de sopesar en forma global los resultados para las 36 coordenadas de cuatro especies isotópicas y la correspondencia de la matriz F, con la distribución de la energía potencial y las coordenadas de simetría establecidas.

Existen algunos antecedentes de marcaciones isotópicas en el ion nitroprusiato, a saber: sustitución con ^{57}Fe [24], para el estudio del efecto nuclear cuadrupolar Mossbauer y con ^{15}N y ^{18}O [22, 23], en el grupo NO, con fines espectroscópicos vibracionales en IR. Los antecedentes en relación con la sustitución con ^{15}N están reunidos en la Tabla 13, junto con los valores encontrados en este trabajo, para la zona de 2200 a 1800 cm^{-1} y en las Tablas 22 y 24, para las zonas de 700 a 600 y 500 a 300 cm^{-1} , respectivamente.

Tabla 22. Números de ondas y desplazamientos observados por distintos autores en el espectro IR del nitroprusiato de sodio- ^{15}N

$\delta \text{FeNO} (\text{cm}^{-1})$			$\nu \text{FeN} (\text{cm}^{-1})$			Referencias
^{14}N	^{15}N	Desplazamiento 14/15N	^{14}N	^{15}N	Desplazamiento 14/15N	
663	653	10	652	648	4	Tosi [18]
663	649	14	652	647	5	Paliani [12]
662	660	2	653	648	5	Kedzia [19]
662,9	652,8	10,1	652,3	648,5	3,8	Este trabajo

Los números de ondas presentados en la Tabla 22 muestran, en general, buena concordancia con excepción, por un lado, del asignado por Kedzia et al. [19] para la deformación angular en la especie Fe^{15}NO , valor sorprendentemente alto, que se atribuye, en realidad, a la combinación $\nu\text{FeN} + \nu\text{FeC}_{\text{ax}}$ y por otro lado, el de Paliani,

que es muy bajo. En el trabajo de González et. al. [23], se reporta la marcación de los nitroprusiatos de bario y estroncio con ^{18}O , para los cuales se observó, igual que en el presente trabajo, un desplazamiento de 10 cm^{-1} para la deformación FeNO pero un desplazamiento mayor, de 15 cm^{-1} para el estiramiento FeN lo cual pondría de manifiesto el diferente efecto isotópico (Δ_i) que sufren las especies: Fe^{15}NO ($-\Delta_i = 3,8\text{ cm}^{-1}$) y FeN^{18}O ($-\Delta_i = 10\text{ cm}^{-1}$) en relación con el estiramiento FeN.

Precisamente, las diferencias en los desplazamientos observados entre los autores citados en la Tabla 22, nos llevaron a repetir la marcación con ^{15}N , la que nos permitió observar desplazamientos isotópicos más concordantes con los de Tosi [18] que con los de los otros autores, respecto a la deformación FeNO y al estiramiento FeN.

Los efectos de las tres sustituciones isotópicas (^{54}Fe , ^{13}C y ^{15}N), en relación con la deformación FeNO y el estiramiento FeN, se pueden resumir de la siguiente manera:

a) La bandas δFeNO y νFeN sufren desplazamientos, como era de esperar, hacia mayores números de ondas ($+\Delta_i$) en la sustitución isotópica con ^{54}Fe y hacia menores ($-\Delta_i$), en las sustituciones con ^{13}C y ^{15}N (ver Tablas 19, 20 y 21).

b) La banda νFeN manifiesta un mayor desplazamiento isotópico que la debida a δFeNO , en la especie ^{54}Fe (ver Tabla 19).

c) La banda δFeNO sufre mayor desplazamiento isotópico que la banda asignada a νFeN , en las especies ^{13}C y ^{15}N (ver Tablas 20 y 21).

Continuando con el análisis de los espectros IR y Raman, la zona comprendida entre 500 y 300 cm^{-1} es compleja porque en ella se dan modos internos y externos, a saber: 7 deformaciones, 4 estiramientos y 4 libraciones de agua. En la Tabla 23 se presentan las bandas de libración de agua reportadas por otros autores y las observadas en el presente trabajo en esta zona, a diferentes temperaturas (las medidas a baja temperatura se analizan en el Capítulo 5)

Tabla 23. Bandas de libración de agua, en la zona de 500 a 300 cm^{-1}

$L_{\text{H}_2\text{O}}$ (cm^{-1})					Referencias	
519	475		375	342	Khanna [20]	
526	450	400	370	340	335	Tosi [13]
522			374	341		Este trabajo (25°C)
526	471		380	341		Este trabajo (-190°C)

Las bandas de libración no permitieron observar, en el presente trabajo, tres deformaciones reportadas por Khanna et al. [20] (IR polarizado del monocristal), a saber: 501 cm^{-1} una deformación paralela al eje molecular y a 370 y 335 cm^{-1} , deformaciones del tipo perpendicular al eje molecular. En la Tabla 24 se presentan las asignaciones y desplazamientos de las especies $^{14/15}\text{N}$ del nitroprusiato de sodio en la zona de 500 a 300 cm^{-1} ; en ella, se puede apreciar que no existe total acuerdo entre las asignaciones y desplazamientos reportados por los autores indicados.

En el espectro IR de la sustancia isotópicamente normal, a 498,0, 467,2 y 457,0 cm^{-1} , aparecen bandas débiles asignadas a $\delta\text{FeCN}_{\text{ax}}$, $\nu\text{FeC}_{\text{ax}}$, y δFeCN , respectivamente. Luego se observa un grupo complejo de bandas de mediana intensidad, con máximo en 425,2 cm^{-1} (νFeC) y hombros en 433,5 cm^{-1} (δFeCN), 417,5 (νFeC) y 408,8 y 404,0 cm^{-1} (νFeC).

A 320,1 cm^{-1} se observa una banda débil asignada a δFeCN . Las bandas debidas al anión nitroprusiato, que aparecen entre 500 y 300 cm^{-1} , sufren los mayores desplazamientos a raíz de la sustitución con ^{13}C (del orden de 10 cm^{-1}).

En esta zona, en particular, los espectros Raman (Figura 14) ayudan a clarificar los desplazamientos isotópicos con ^{13}C de las bandas a 499,5, 471,2 y 407,3 cm^{-1} , las

Tabla 24. Asignaciones y desplazamientos observados por distintos autores para $\text{Na}_2[\text{FeCN}_5\text{NO}]^{14/15\text{N}}$, en la zona de 500 a 300 cm^{-1}

Este trabajo*		Asignaciones				Desplazamientos $^{14/15}\text{N}$			
		Tosi [18]	Paliani [12]	Kedzia [19]	Este trabajo		Desplazamientos $^{14/15}\text{N}$		
					Raman	IR	IR	Paliani	Kedzia
(501)	$\delta\text{FeCN} \parallel$	-	$\delta\text{FeCN} \parallel$	$\delta\text{FeCN}_{\text{ax}}$	-	-	-	-	-
498,0	$\delta\text{FeCN}_{\text{ax}}$	$\delta\text{FeCN}_{\text{ax}}$	-	$\delta\text{FeCN} + \delta\text{FeNO}$	3,3	4	-	-	7
467,2	$\nu\text{FeC}_{\text{ax}}$	$\delta\text{FeCN} \perp$	$\delta\text{FeCN} \perp$	δFeCN	0	2	-	-	3
457,0	$\delta\text{FeCN} \parallel$	-	-	$\delta\text{FeCN} + \delta\text{CFeC}$	0,9	-	-	-	-
433,5	$\delta\text{FeCN} \parallel$	$\delta\text{FeCN} \perp$	$\delta\text{FeCN} \perp$	-	1,1	0	-	-	-
425,2	νFeC	νFeC	$\delta\text{FeCN} \perp$	δFeCN	0,9	0	-	-	2
417,5	νFeC	νFeC	νFeC	-	0	1	-	-	-
408,8	νFeC	νFeC	$\nu\text{FeC}_{\text{ax}}$	-	-	0,2	-	-	-
(370)	$\delta\text{FeCN} \perp$	-	$\delta\text{FeCN} \parallel$	inactivo	-	-	-	-	-
(335)	$\delta\text{FeCN} \perp$	-	$\delta\text{FeCN} \parallel$	νFeC	-	-	-	-	5
320,1	$\delta\text{FeCN} \perp$	$\delta\text{FeCN} \parallel$	νFeC	$\nu\text{FeC}_{\text{ax}} + \nu\text{FeN}$	0	0	-	-	4

* En la primera columna se indican los números de ondas observados en el espectro IR para la sustancia normal y entre paréntesis, los observados por Khanna [20] en IR polarizado del cristal.

\parallel : deformación de enlace lineal paralela al eje molecular.

\perp : deformación de enlace lineal perpendicular al eje molecular.

cuales, en este caso, se presentan con mejor definición que en IR; las bandas vecinas a éstas, en cambio, debieron ser resueltas por deconvolución (463,0, 426,0 y 415,0 cm^{-1}).

En la zona del infrarrojo lejano, entre 250 y 50 cm^{-1} (Figuras 13 y 14), se observan sendos grupos de bandas debidas a deformaciones angulares y a modos de red, como se indica en la Tabla 25, en la cual se puede apreciar que existe buena concordancia entre los números de ondas medidos en IR y R, en este trabajo, y por otros autores pero no así en las asignaciones, de allí nuestro interés en ampliar la información en esta zona mediante los resultados obtenidos con las cuatro especies isotópicas.

Para las marcaciones con ^{54}Fe , ^{13}C y ^{15}N se esperan desplazamientos relativamente pequeños para los modos internos pero también, los modos traslacionales deben manifestar pequeños desplazamientos con la sustitución isotópica y efectivamente, los desplazamientos isotópicos fueron difícilmente apreciables precisamente debido a su escasa magnitud y también al ancho propio de las bandas IR y aunque los espectros Raman se presentaban como más favorables por la mejor definición de las bandas (Figura 14), los desplazamientos en los números de ondas observados, están dentro del error experimental.

Intentando resolver el problema de las asignaciones en el IR lejano, se buscó mayor información experimental corriendo el espectro IR a baja temperatura (b.t.) del nitroprusiato de sodio normal cuyos espectros IR a temperatura ambiente (t.a.), 150 °K y 80 °K se muestran en la Figura 15. Si comparamos el espectro a temperatura ambiente con el presentado en la Figura 13a, observaremos algunas diferencias, en particular desde la banda a 92,6 cm^{-1} hacia números de ondas más bajos, zona en la que se presentan señales de ruido (las condiciones de medida a b.t. son diferentes, en cuanto al criostato en el cual la muestra va insertada entre ventanas de polietileno).

En la Tabla 26 se muestran los desplazamientos de bandas por efecto del enfriamiento; sólo se indican los observados entre 80 °K y temperatura ambiente por ser los principales. En ella, observamos que hasta los 80 °K (-190 °C) la banda a 189,9 cm^{-1}

Tabla 25. Números de ondas observados en los espectros IR y Raman del nitroprusiato de sodio dihidrato, isotópicamente normal, en la zona de 200 a 50 cm^{-1}

Este trabajo			Paliani [12]			Bates [14] y Khanna [20]			Tosi [25]			Gans [16]	
Asignación	IR	Raman	Asignación	IR	Raman	Asignación	IR	Raman	Asignación	Raman	Asignación	IR	
red	189,9 m		ω FeCN	280			190			162		189	
red	163,2 h	164,0 h	β CFen	185	162	red		165;160		155			
red		158,0 f	α CFec	155	155	β NFeC	149 (*)	157,5;154,0				145	
β CFen	146,6 h		γ CFec	135	135	red	139	134;136		135	Deformaciones y modos de red	138	
red	138,9 m	136,0 d			120	β NFeC		125;123		122			
β CFen		123,7 f				+ γ CFec	118						
red	116,7 d		β CFen	115		red						117	
γ CFecax		109,3 d			93	α CFec		104;100	α CFec				
β CFen I			α CFec	91		γ CFec	95	100		99		91	
α CFec	92,6 d	96,8 m						97					
α CFec		82,5 m	β CFen	78	78	red		81		77			
red		61,1 d	red		67			77					
					55			71		58			
								60		40			

f: fuerte, m: mediana, d: débil, h: hombro

*: valor calculado

sufre el mayor Δ_t (12,1 cm^{-1}), manifestando su relación con un modo de red, en tanto que el resto presenta valores de Δ_t relativamente bajos; sin embargo, esto no hace descartar que otras bandas también puedan corresponder a modos de red pero que requieran temperatura más baja para poner en evidencia el corrimiento Δ_t . Por otro lado, el ancho de las bandas a 189,9, 137,9 y el hombro que acompaña a la banda de 92,6 cm^{-1} , son también características de los modos de red.

Tabla 26. Números de ondas y desplazamientos a baja temperatura observados en el IR lejano del nitroprusiato de sodio dihidrato

Asignación	t.a. (± 300 °K)	b.t. (80 °K)	Δ_t (cm^{-1})
red	189,9	202,0	12,1
red	163,2	163,4	0,2
red			
red			
β CFeN	146,6	150,0	3,4
red	138,9	138,9	0
β CFeN			
red	116,7	116,7	0
γ CFeC _{ax}			
β CFeN + α CFeC	} 92,6	93,0	0,4

También se recurrió a los espectros Raman de nitroprusiatos de diferentes cationes, a saber: Tl^+ , Cs^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} y Sr^{2+} (Figura 16), para tratar de aclarar la cuestión, pues se podía esperar que los modos de red presentaran marcados desplazamientos con el cambio del catión [28] pero como este fenómeno ocurre para unas ocho bandas comprendidas en un intervalo de 100 cm^{-1} y las intensidades relativas de esas bandas se modifican notoriamente en las distintas sales, la comparación de las bandas entre los

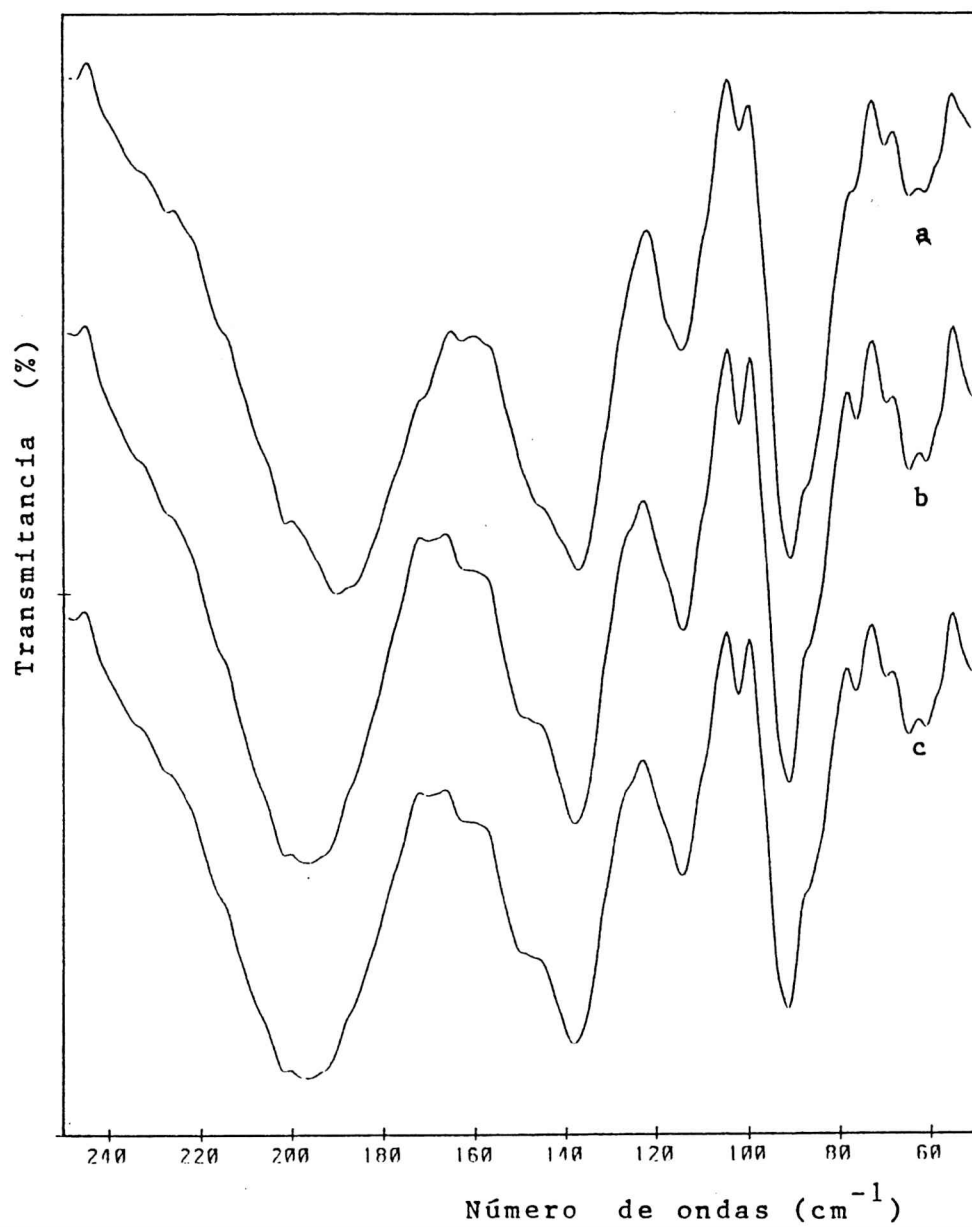


Figura 15. Espectros IR del nitroprusiato de sodio dihidrato en la zona de 250 a 50 cm^{-1} , medidos a temperaturas diferentes: a) temperatura ambiente, b) 150°K, c) 80°K.

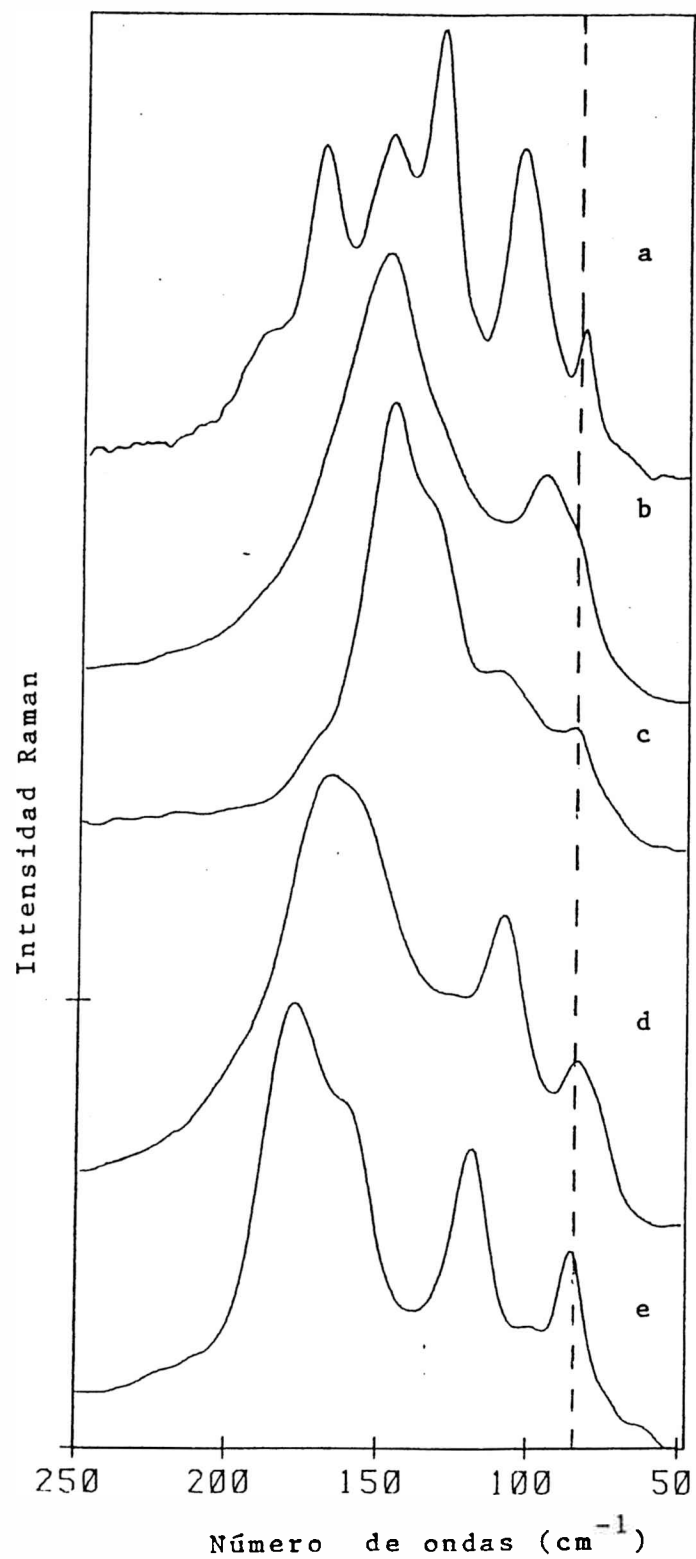


Figura 16. Espectros Raman, en orden decreciente de peso atómico del catión, de los siguientes nitroprusiatos: a) talio, b) bario, c) cesio, d) estroncio, d) calcio. La línea discontinua a 80 cm^{-1} , indica la banda correspondiente a un modo interno, común a los cinco nitroprusiatos.

distintos nitroprusiados se dificulta grandemente; sin embargo, se pudo apreciar que, en los espectros Raman de los cinco nitroprusiados antes mencionados, la banda ubicada alrededor de 80 cm^{-1} se mantiene en esa posición en todos los casos, lo cual indica su carácter de modo interno del ion nitroprusiato.

Por otro lado, si consideramos que los cálculos mediante los programas GMAT-FPERT determinan, con un error de 1,19 %, los números de ondas calculados de los modos de vibración del anión en la zona espectral comprendida entre 200 y 50 cm^{-1} , al aunar estos resultados con las anteriores observaciones podemos establecer los números de ondas correspondientes a modos internos del anión, como se indica en la Tabla 25.

A fin de mostrar toda la información espectroscópica obtenida en la zona del infrarrojo lejano para las cuatro especies isotópicas, en la Tabla 27 se presentan los números de ondas observados; en ella se puede apreciar que en algunos casos las pequeñas diferencias notadas en los números de ondas de las distintas especies no corresponden a desplazamientos isotópicos reales pues se contraponen a ellos. En los casos que pueda darse un desplazamiento, porque lo prevén los cálculos y/o se observa en los espectros, la magnitud del desplazamiento está en el orden del error experimental de allí que, para esta zona, es de particular ayuda la distribución de la energía potencial para la asignación de deformaciones angulares y modos de red.

En la última columna de la derecha, de la Tabla 27, se muestran los números de ondas calculados, que provienen del cálculo en el programa FPERT con el campo de fuerzas final, y son los mismos que se presentan en la Tabla 38 (Capítulo 4).

Tabla 27. Números de ondas observados en este trabajo, en los espectros IR y Raman en la zona de 200 a 50 cm^{-1} , del nitroprusiato de sodio normal, ^{54}Fe , ^{13}C y ^{15}NO

Asignación	Infrarrojo (cm^{-1})				Raman (cm^{-1})				Calculados (Normal)
	Normal	^{54}Fe	^{13}C	^{15}N	Normal	^{54}Fe	^{13}C	^{15}N	
red	189,9	189,9	188,5	189,9					
red		173,6	174,5	171,6					
red					164,0	164,0	164,0	162,9	147,3
red					158,0	158,0	157,5	158,0	
β CF _{Fe} N	146,6	146,6	146,6	146,6					
red	138,9	138,9	138,9	138,9	136,0	136,0	135,0	137,3	
β CF _{Fe} N,					123,7	123,8	123,5	124,3	122,5
red	116,7	116,7	116,7	116,7					
γ CF _{Fe} C _{ax}					109,3	108,8	107,9	109,8	109,6
red		103,2		105,1				101,0	
α CF _{Fe} C _{ec}									
+	92,6	92,6	92,6	92,6	96,8	97,0	96,3	96,8	95,6
β CF _{Fe} N									
α CF _{Fe} C _{ec}					82,5	82,6	83,5	82,6	81,2
red		67,5	67,5	67,5	61,1	61,6	61,1	65,4	

Capítulo 4:

Métodos y programas para el
cálculo y refinamiento de
constantes de fuerza

4.1. Introducción al cálculo por el método de las matrices GF

En el presente trabajo se realizaron cálculos de números de ondas y constantes de fuerza empleando los programas GMAT Y FPERT [10], con los cuales, aplicando el método de las matrices $\underline{\underline{FG}}$, se resolvió la ecuación secular:

$$\underline{\underline{G}} \underline{\underline{F}} \underline{\underline{R}} = \lambda \underline{\underline{R}} \text{ ó } (\underline{\underline{GF}} - \lambda \underline{\underline{E}}) \underline{\underline{R}} = 0,$$

donde:

$\underline{\underline{G}}$ = matriz asociada a la energía cinética vibracional,

$\underline{\underline{F}}$ = matriz asociada a la energía potencial vibracional,

$\underline{\underline{R}}$ = vector formado por las amplitudes de desplazamiento de los átomos, que tiene tantos componentes como modos vibracionales, la molécula,

λ = escalar asociado a la frecuencia vibracional ($\lambda = 4\pi^2\nu^2$),

$\underline{\underline{E}}$ = matriz identidad.

Con el programa GMAT se calcula $\underline{\underline{G}}$, en base a datos geométricos, para ingresarla luego en el programa FPERT. En este último, primero se define $\underline{\underline{F}}$ en base a valores de constantes de fuerza estimados o transferidos de otros sistemas similares, y luego se realiza el producto entre $\underline{\underline{G}}$ y $\underline{\underline{F}}$ y se calculan los números de ondas de vibración. A partir de la diferencia entre números de ondas calculados y experimentales, se corrigen las constantes de fuerza iniciales mediante un proceso basado en el método de los cuadrados mínimos. Con esas constantes de fuerza se realiza un nuevo cálculo y así sucesivamente, en un proceso iterativo de refinamiento, para obtener constantes de fuerza optimizadas, que generan números de ondas cuya calidad depende de la de las constantes de fuerza iniciales y de la exactitud de los números de ondas determinados experimentalmente.

En estos programas, la molécula o ion complejo se trata como un sistema de partículas que se mueven solicitadas por fuerzas que tienden a restablecer las posiciones

de equilibrio. Las energías potencial y cinética se definen, respectivamente, como funciones de los desplazamientos de los átomos de sus posiciones y de sus velocidades.

Si en estos cálculos se aprovechan las propiedades de simetría de la molécula, realizándolos en coordenadas de simetría y no internas, se consigue simplificar a las matrices GF al ser factorizadas en bloques de menor tamaño y también, organizar la salida de los resultados pues se los obtendrán en bloques ordenados por especies de simetría. Una coordenada de simetría se define mediante la siguiente ecuación:

$$S_j^i = \sum_P \chi_i(P) L_k(P)$$

donde:

S_j^i = coordenada de simetría identificada con j, de la especie i.

$\chi_i(P)$ = caracter de la vibración de especie i en la operación P

$L_k(P)$ = L_k es la "coordenada generadora" (coordenada interna o combinación lineal de ellas) para la operación P.

Precisamente, una de las opciones que ofrecen los programas de cálculo es la simetrización, que consiste en realizar combinaciones lineales de coordenadas internas que respondan a las propiedades de simetría de las vibraciones. En notación matricial, estas combinaciones están determinadas por la matriz U y se expresan de la siguiente manera:

$$\underline{\mathbf{S}} = \underline{\mathbf{U}} \cdot \underline{\mathbf{R}}$$

donde:

S = vector de coordenadas de simetría.

U = matriz de transformación.

R = vector de coordenadas internas.

La matriz U que se ingresa en GMAT o FPERT no debe estar normalizada pues la normalización la realizan los programas.

4.2. Cálculo con el programa GMAT

$\underline{\underline{G}}$ está asociada a la energía cinética vibracional de la molécula y su cálculo requiere los siguientes datos: masas de los átomos, coordenadas cartesianas de los núcleos y definición de las coordenada internas.

El sistema de coordenadas internas es uno de los que se usan para describir las vibraciones de una molécula. Los otros son los siguientes: coordenadas cartesianas comunes, coordenadas cartesianas modificadas por masas y coordenadas de simetría.

En GMAT se ingresa la información acerca de la posición de los átomos en el espacio, en el sistema de coordenadas cartesianas. Durante el cálculo, el programa genera las coordenadas internas que es el sistema requerido por el programa FPERT; para hacerlo, emplea la matriz de transformación $\underline{\underline{B}}$.

Considerando que cualquier vector de desplazamiento en coordenadas internas ($\underline{\underline{R}}$) puede ser expresado como una combinación lineal de vectores de desplazamiento en coordenadas cartesianas ($\underline{\underline{\Delta r}}$), se cumple:

$$\underline{\underline{R}} = \underline{\underline{B}} \cdot \underline{\underline{\Delta r}}$$

$\underline{\underline{B}}$ puede emplearse para calcular $\underline{\underline{G}}$ en coordenadas internas, de la siguiente manera:

$$\underline{\underline{G}} = \underline{\underline{B}} \cdot \underline{\underline{M}}^{-1} \cdot \underline{\underline{B}}^t$$

donde:

$\underline{\underline{B}}$ = matriz de transformación,

$\underline{\underline{M}}^{-1}$ = matriz diagonal de las inversas de las masas atómicas,

$\underline{\underline{B}}^t$ = matriz $\underline{\underline{B}}$ transpuesta.

La secuencia de cálculos en GMAT es la siguiente: primero se obtienen $\underline{\underline{M}}^{-1}$, $\underline{\underline{B}}$ y $\underline{\underline{B}}^t$ y luego se las multiplica entre sí en la forma expresada por la ecuación anterior para obtener $\underline{\underline{G}}$, en formato adecuado para entrarla como datos en FPERT.

4.2.1 Entrada de datos en GMAT para $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$

- 1) Primera línea destinada a la identificación de la molécula.
- 2) Segunda línea destinada a la identificación de la molécula.
- 3) Información sobre la molécula: número de átomos, número de coordenadas internas y de especies isotópicas; información sobre la salida de resultados para la impresión.

Tabla 28. Números de identificación asignados a los átomos del ion nitroprusiato y a sus coordenadas cartesianas y valores de éstas

N_a		C	C	C	C	N	N	N	N	C	N	Fe	N	O
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
x	1	1,93	0	-1,93	0	3,07	0	3,07	0	0	0	0	0	0
y	2	0	-1,93	0	1,93	0	-3,07	0	3,07	0	0	0	0	0
z	3	0	0	0	0	0	0	0	0	-1,93	-3,07	0	1,63	2,76

N_a : número de átomo, N_{cc} : número de coordenada cartesiana

- 4) Coordenadas cartesianas de todos los átomos de la molécula: se ingresaron las coordenadas cartesianas de los 13 átomos del ion nitroprusiato tomando como origen el Fe y considerando geometría C_{4v} perfecta, es decir ángulos de enlace rectos o llanos

según el caso y utilizando las siguientes distancias interatómicas [4], dadas en Angstroms: Fe-C: 1,93, Fe-(C)-N: 3,07, Fe-N:1,63. Fe-(N)-O: 2,76 . Los números de identificación de los 13 átomos y de las 3 coordenadas cartesianas correspondientes a cada uno de ellos se indican en la Tabla 28, en función de las distancias interatómicas.

5) Especificaciones respecto a las coordenadas internas, a saber: 36 coordenadas internas que comprenden: 12 estiramientos, 12 deformaciones angulares y 12 deformaciones lineales que se ilustran en la figura 17, donde se indican también los números de identificación con los cuales se las ingresó en el programa.

Tabla 29. Matrices G de especies isotópicas calculadas mediante GMAT

Atomos afectados por la sustitución	Especie	Cantidad de Matrices <u>G</u> calculadas
Ninguno	Normal	1
Fe	^{54}Fe	1
C, N	$^{12}\text{C}^{15}\text{N}$, $^{13}\text{C}^{14}\text{N}$, $^{13}\text{C}^{15}\text{N}$	3
N, O	$^{14}\text{N}^{17}\text{O}$, $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$, $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$, $^{15}\text{N}^{17}\text{O}$, $^{15}\text{N}^{18}\text{O}$	5

6) Identificación de la molécula.

7) Información sobre la simetrización o no de las matrices usadas en los cálculos.

8) Masas atómicas presentadas en el orden en que fueron identificados los átomos.

9) Matriz U de simetrización, construída en base a la simetría de la molécula. Para el ion nitroprusiato se construyeron las matrices U para simetrías C_{4v} y C_s . En la Tabla 30 se indican las coordenadas para ambos tipos de simetría y en las Tablas 31 y 32, los diagramas de la matriz U para simetrías C_{4v} y C_s (que se usará más adelante), respectivamente.

Figura 17

Definición de coordenadas internas

Estiramientos		
Descripción	Identificación	Símbolo
FeC _{ec}	1, 2, 3, 4	J
(CN) _{ec}	5, 6, 7, 8	K
FeN	9	G
FeC _{ax}	10	H
(CN) _{ax}	11	I
NO	36	F

Deformaciones de enlaces angulares		
Descripción	Identificación	Símbolo
C _{ec} FeC _{ec}	12, 13, 14, 15	α
C _{ec} FeN	16, 17, 18, 19	β
C _{ec} FeC _{ax}	20, 21, 22, 23	γ

Deformaciones de enlaces lineales		
Descripción	Identificación	Símbolo
Fe(CN) _{ec}	24, 26, 28, 30	θ
Fe(CN) _{ec}	25, 27, 29, 31	λ
Fe(CN) _{ax}	32, 33	ω
FeNO	34, 35	ε

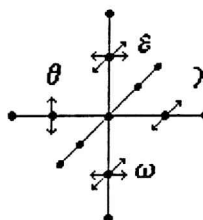
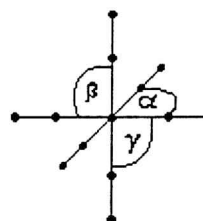
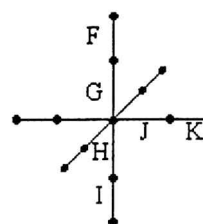


Tabla 30. Coordenadas de simetría

Especie	Simetría C_{4v}	Especie	Simetría C_s
A ₁	$S_1 = I$ $S_2 = 1/2 (K_1 + K_2 + K_3 + K_4)$ $S_3 = F$ $S_4 = G$ $S_5 = 1/2 (\theta_1 + \theta_2 + \theta_3 + \theta_4)$ $S_6 = H$ $S_7 = 1/2 (J_1 + J_2 + J_3 + J_4)$ $S_8 = 1/2 \sqrt{2} (\beta_1 + \beta_2 + \beta_3 + \beta_4 - \gamma_1 - \gamma_2 - \gamma_3 - \gamma_4)$ $S_9 = 1/2 (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4)$ (*) $S_{10} = 1/2 \sqrt{2} (\beta_1 + \beta_2 + \beta_3 + \beta_4 + \gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3 + \gamma_4)$ (*)	A'	$S_1 = I$ $S_2 = 1/2 (K_1 + K_2 + K_3 + K_4)$ $S_3 = 1/2 (K_1 + K_2 - K_3 - K_4)$ $S_4 = F$ $S_5 = 1/\sqrt{2} (\epsilon_1 + \epsilon_2)$ $S_6 = G$ $S_7 = 1/2 (\theta_1 + \theta_2 + \theta_3 + \theta_4)$ $S_8 = 1/\sqrt{2} (\omega_1 + \omega_2)$ $S_9 = H$ $S_{10} = 1/2 (\theta_1 + \theta_2 - \theta_3 - \theta_4)$
	A ₂		$S_{11} = 1/2 (\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 + \lambda_4)$
B ₁	$S_{12} = 1/2 (K_1 - K_2 + K_3 - K_4)$ $S_{13} = 1/2 (\theta_1 - \theta_2 + \theta_3 - \theta_4)$ $S_{14} = 1/2 (J_1 - J_2 + J_3 - J_4)$ $S_{15} = 1/2 \sqrt{2} (\beta_1 - \beta_2 + \beta_3 - \beta_4 - \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_3 + \gamma_4)$ $S_{16} = 1/2 \sqrt{2} (\beta_1 - \beta_2 + \beta_3 - \beta_4 + \gamma_1 - \gamma_2 + \gamma_3 - \gamma_4)$ (*)	A''	$S_{12} = 1/2 (J_1 + J_2 + J_3 + J_4)$ $S_{13} = 1/2 (\lambda_1 - \lambda_2 + \lambda_3 - \lambda_4)$ $S_{14} = 1/2 (\lambda_1 - \lambda_2 - \lambda_3 + \lambda_4)$ $S_{15} = 1/2 (\beta_1 + \beta_2 - \beta_3 - \beta_4)$ $S_{16} = 1/2 \sqrt{2} (\beta_1 + \beta_2 + \beta_3 + \beta_4 - \gamma_1 - \gamma_2 - \gamma_3 - \gamma_4)$
	B ₂		$S_{17} = 1/2 (\lambda_1 - \lambda_2 + \lambda_3 - \lambda_4)$ $S_{18} = 1/2 (\alpha_1 - \alpha_2 + \alpha_3 - \alpha_4)$
E	$S_{19} = 1/\sqrt{2} (K_1 - K_3)$ $S_{20} = \epsilon_1$ $S_{21} = \omega_1$ $S_{22} = 1/\sqrt{2} (\theta_1 - \theta_3)$ $S_{23} = 1/\sqrt{2} (J_1 - J_3)$ $S_{24} = 1/\sqrt{2} (\lambda_2 - \lambda_4)$ $S_{25} = 1/\sqrt{2} (\beta_1 - \beta_3)$ $S_{26} = 1/2 (\alpha_1 - \alpha_2 - \alpha_3 + \alpha_4)$ $S_{27} = 1/\sqrt{2} (\gamma_1 - \gamma_3)$	A''	$S_{20} = 1/2 (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4)$ (*) $S_{21} = 1/2 \sqrt{2} (\beta_1 + \beta_2 + \beta_3 + \beta_4 + \gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3 + \gamma_4)$ (*) $S_{22} = 1/2 (K_1 - K_2 - K_3 + K_4)$ $S_{23} = 1/2 (K_1 - K_2 + K_3 - K_4)$ $S_{24} = 1/\sqrt{2} (\epsilon_1 - \epsilon_2)$ $S_{25} = 1/2 (\theta_1 - \theta_2 - \theta_3 + \theta_4)$ $S_{26} = 1/\sqrt{2} (\omega_1 - \omega_2)$ $S_{27} = 1/2 (\theta_1 - \theta_2 + \theta_3 - \theta_4)$ $S_{28} = 1/2 (J_1 - J_2 - J_3 + J_4)$ $S_{29} = 1/2 (J_1 - J_2 + J_3 - J_4)$ $S_{30} = 1/2 (\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 + \lambda_4)$ $S_{31} = 1/2 (\lambda_1 + \lambda_2 - \lambda_3 - \lambda_4)$ $S_{32} = 1/2 (\beta_1 - \beta_2 - \beta_3 + \beta_4)$ $S_{33} = 1/2 \sqrt{2} (\beta_1 - \beta_2 + \beta_3 - \beta_4 - \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_3 + \gamma_4)$ $S_{34} = 1/\sqrt{2} (\alpha_2 - \alpha_4)$ $S_{35} = 1/2 (\gamma_1 - \gamma_2 - \gamma_3 + \gamma_4)$ $S_{36} = 1/2 \sqrt{2} (\beta_1 - \beta_2 + \beta_3 - \beta_4 + \gamma_1 - \gamma_2 + \gamma_3 - \gamma_4)$ (*)
	E		$S_{28} = 1/\sqrt{2} (K_4 - K_2)$ $S_{29} = \epsilon_2$ $S_{30} = \omega_2$ $S_{31} = 1/\sqrt{2} (\theta_4 - \theta_2)$ $S_{32} = 1/\sqrt{2} (J_4 - J_2)$ $S_{33} = 1/\sqrt{2} (\lambda_3 - \lambda_1)$ $S_{34} = 1/\sqrt{2} (\beta_4 - \beta_2)$ $S_{35} = 1/2 (-\alpha_1 - \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4)$ $S_{36} = 1/\sqrt{2} (\gamma_4 - \gamma_2)$

(*) Coordenadas de simetría redundantes

Tabla 31. Esquema de la matriz U para simetría C_{4v}

Nº c.s.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36					
1										1																															
2					1	1	1	1																																	
3																																							1		
4									1																																
5																								1		1		1		1											
6										1																															
7	1	1	1	1																																					
8																	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1																	
9												1	1	1	1																										
10																1	1	1	1	1	1	1	1	1																	
11																									1		1		1		1										
12					1	-1	1	-1																																	
13																								1		-1		1		-1											
14	1	-1	1	-1																																					
15																	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1																	
16																	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1																	
17																								1		-1		1		-1											
18												1	-1	1	-1																										
19					1		-1																																		
20																																								1	
21																																								1	
22																								1															1		
23	1		-1																																						
24																																									
25																	1		-1																						
26												1	-1	-1	1																										
27																																									
28																																									
29																																								1	
30																																								1	
31																																									
32																																									
33																																									
34																																									
35																																									
36																																									

Nº c.s.: Número de coordenadas de simetría (vertical)

Tabla 32. Esquema de la matriz U para simetría Cs

N° c.s.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36				
1											1																													
2					1	1	1	1																																
3					1	1	-1	-1																																
4																																							1	
5																																							1	
6									1																														1	
7																									1	1	1	1												
8																																			1	1				
9										1																														
10																									1	1	-1	-1												
11	1	1	-1	-1																																				
12	1	1	1	1																																				
13																									1	-1	1	-1												
14																									1	-1	-1	1												
15																1	1	-1	-1																					
16																1	1	1	1	-1	-1	-1	-1																	
17												1		-1																										
18												1	-1	1	-1																									
19																					1	1	-1	-1																
20												1	1	1	1																									
21																1	1	1	1	1	1	1	1																	
22						1	-1	-1	1																															
23						1	-1	1	-1																															
24																																							1	-1
25																										1	-1	-1	1											
26																																							1	-1
27																										1	-1	1	-1											
28	1	-1	-1	1																																				
29	1	-1	1	-1																																				
30																											1	1	1	1										
31																											1	1	-1	-1										
32																	1	-1	-1	1																				
33																	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1																
34													1		-1																									
35																																								
36																																								

N° c.s.: Número de coordenada de simetría (vertical)

Para ingresar la información que contienen las matrices $\underline{\underline{U}}$, en GMAT o FPERT, se indica el número de columna, el número de fila y el factor ± 1 de las coordenadas de simetría no normalizadas, es decir que sólo se consideran los signos de cada una de ellas, en el formato 4(2I3, F12.6). El cálculo de $\underline{\underline{G}}$ se realizó para las especies isotópicas del ion nitroprusiato, indicadas en la Tabla 29. En la Tabla 33a se muestra la entrada de datos en GMAT, para la sustancia normal, y en la Tabla 33b la salida de datos del mismo cálculo.

4.3. Cálculo con el programa FPERT

La matriz $\underline{\underline{F}}$ está asociada a la energía potencial vibracional de la molécula y su cálculo requiere los siguientes datos: constantes de fuerza iniciales (aproximadas, tomadas de moléculas adecuadas), matriz $\underline{\underline{Z}}$, de constantes de fuerza asociadas a las coordenadas internas y opcionalmente, la matriz $\underline{\underline{U}}$ de simetrización.

Se cumple:

$$\underline{\underline{F}} = \underline{\underline{Z}} \cdot \underline{\underline{\Phi}}$$

donde:

$\underline{\underline{Z}}$ = matriz en la cual se ingresan los elementos de la matriz $\underline{\underline{F}}$, en el mismo orden en que se definieron las coordenadas internas (Figura 17) asociadas, cada una, a una constante de fuerza determinada (f_n , en Tabla 37).

$\underline{\underline{\Phi}}$ = arreglo lineal (vector) de los valores y de los números de identificación de las constantes de fuerza.

Como la matriz $\underline{\underline{G}}$ fue obtenida previamente (en el cálculo de GMAT), a continuación siguen procedimientos de diagonalización y de transformación de los sistemas de coordenadas para la obtención del producto $\underline{\underline{GF}}$, el que, finalmente, queda



Tabla 33a. Entrada de datos en el programa GMAT para el cálculo de la matriz G del nitroprusiato de sodio isotópicamente normal.

En la primera columna de la izquierda del archivo que se muestra en la siguiente página se han numerado, cada diez, las líneas del mismo a fin de facilitar su descripción. A continuación se comentan algunas partes del archivo, indicándose entre paréntesis los números de las líneas entre las que se encuentran. Además, en las tablas se incluyen líneas divisorias.

- (4 - 13) Coordenadas cartesianas establecidas en base a los datos provistos por la determinación de la estructura cristalina del nitroprusiato de sodio dihidrato. Los átomos están identificados numéricamente, tal como se indica en la Tabla 28.
- (15 -26) Coordenadas internas (36), cuyos números de identificación (primera columna en los tres campos) se corresponden con los indicados en la Figura 17. El tipo de coordenada (segunda columna en los tres campos) se identifica como sigue:
 - estiramiento: 1
 - deformación de enlace angular: 2
 - deformación de enlace lineal paralela al eje molecular: 5
 - deformación de enlace lineal perpendicular al eje molecular: 6
- (30 -32) Masas atómicas, en este caso para la sustancia de abundancia isotópica natural (ver Apéndice A).

1 GMAT ION NITROPRUSIATO, CALCULO NO SIMETRIZADO
CALCULO DE LA MATRIZ G, ION NITROPRUSIATO ISOTOPICAMENTE NORMAL
13 36 1 1 1

	1	1	1.93		2	1	0.0		3	1	0.0		1	2	0.0
	2	2	-1.93		3	2	0.0		1	3	-1.93		2	3	0.0
	3	3	-0.0		1	4	0.0		2	4	1.93		3	4	0.0
	1	5	3.07		2	5	0.0		3	5	0.0		1	6	0.0
	2	6	-3.07		3	6	0.0		1	7	-3.07		2	7	0.0
	3	7	-0.0		1	8	0.0		2	8	3.07		3	8	0.0
10	1	9	0.0		2	9	0.0		3	9	-1.93		1	10	0.0
	2	10	0.0		3	10	-3.07		1	11	0.0		2	11	0.0
	3	11	0.0		1	12	0.0		2	12	0.0		3	12	1.63
	1	13	0.0		2	13	0.0		3	13	2.76				-01

	1	1	1	11		2	1	2	11		3	1	3	11						
	4	1	4	11		5	1	1	5		6	1	2	6						
	7	1	3	7		8	1	4	8		9	1	11	12						
	10	1	9	11		11	1	9	10		12	2	1	11	2					
	13	2	2	11	3		14	2	3	11	4		15	2	4	11	1			
20	16	2	1	11	12		17	2	2	11	12		18	2	3	11	12			
	19	2	4	11	12		20	2	1	11	9		21	2	2	11	9			
	22	2	3	11	9		23	2	4	11	9		24	6	5	1	11	2		
	25	5	5	1	11	2		26	6	6	2	11	3		27	5	6	2	11	3
	28	6	7	3	11	4		29	5	7	3	11	4		30	6	8	4	11	1
	31	5	8	4	11	1		32	5	10	9	11	1		33	5	10	9	11	2
	34	5	13	12	11	1		35	5	13	12	11	2		36	1	12	13		

-02

ION NITROPRUSIATO

30	12.000		12.000		12.000		12.000		14.003		14.003
	14.003		14.003		12.000		14.003		55.935		14.003
	15.995										

-3

Tabla 33b. Salida de datos en el programa GMAT para el cálculo de la matriz G del nitroprusiato de sodio isotópicamente normal.

Nuevamente, en la primera columna de la izquierda del archivo que se presenta en las siguientes páginas, se han numerado, cada diez, las líneas del mismo a fin de facilitar el seguimiento de los comentarios que se hará a continuación, indicándose entre paréntesis los números de líneas entre las que se encuentran las partes a que se refieren esos comentarios; los archivos están, además, acotados por líneas divisorias.

- (7 - 19) Coordenadas cartesianas
- (22 -58) Coordenadas internas
- (68-142) Matriz G del nitroprusiato de sodio isotópicamente normal, en formato para ingresar al programa FPERT.

 1 GMAT ION NITROPRUSIATO, CALCULO NO SIMETRIZADO
 CALCULO DE LA MATRIZ G, ION NITROPRUSIATO ISOTOPICAMENTE NORMAL
 THE PROBLEM CONTAINS 13 ATOMS; 36 INTERNAL COORDS.

CARTESIAN COORDINATES OF THE ATOMS

	X	Y	Z
1	1.930000	0.000000	0.000000
2	0.000000	-1.930000	0.000000
3	-1.930000	0.000000	0.000000
10 4	0.000000	1.930000	0.000000
5	3.070000	0.000000	0.000000
6	0.000000	-3.070000	0.000000
7	-3.070000	0.000000	0.000000
8	0.000000	3.070000	0.000000
9	0.000000	0.000000	-1.930000
10 10	0.000000	0.000000	-3.070000
11	0.000000	0.000000	0.000000
12	0.000000	0.000000	1.630000
13	0.000000	0.000000	2.760000

20-----
 1 INPUT INTERNAL COORDINATE DEFINITIONS

	NO	CODE	I	J	K	L	F.C.	U.B
	1	1	1	11	0	0	0	0
	2	1	2	11	0	0	0	0
	3	1	3	11	0	0	0	0
	4	1	4	11	0	0	0	0
	5	1	1	5	0	0	0	0
	6	1	2	6	0	0	0	0
	7	1	3	7	0	0	0	0
30	8	1	4	8	0	0	0	0
	9	1	11	12	0	0	0	0
	10	1	9	11	0	0	0	0
	11	1	9	10	0	0	0	0
	12	2	1	11	2	0	0	0
	13	2	2	11	3	0	0	0
	14	2	3	11	4	0	0	0
	15	2	4	11	1	0	0	0
	16	2	1	11	12	0	0	0
	17	2	2	11	12	0	0	0
40	18	2	3	11	12	0	0	0
	19	2	4	11	12	0	0	0
	20	2	1	11	9	0	0	0
	21	2	2	11	9	0	0	0
	22	2	3	11	9	0	0	0
	23	2	4	11	9	0	0	0
	24	6	5	1	11	2	0	0
	25	5	5	1	11	2	0	0
	26	6	6	2	11	3	0	0
	27	5	6	2	11	3	0	0
50	28	6	7	3	11	4	0	0
	29	5	7	3	11	4	0	0
	30	6	8	4	11	1	0	0
	31	5	8	4	11	1	0	0
	32	5	10	9	11	1	0	0
	33	5	10	9	11	2	0	0
	34	5	13	12	11	1	0	0
	35	5	13	12	11	2	0	0
	36	1	12	13	0	0	0	0

60 THE MASSES OF THE ATOMS FOLLOW; THE SEQUENCE CORRESPONDS TO THE ORDER OF THE
 12.000000 12.000000 12.000000 12.000000 14.003000 14.003000
 14.003000 14.003000 12.000000 14.003000 55.935001 14.003000
 15.995000

***** THE G MATRIX *****

	ROW	COL	VALUE	ROW	COL	VALUE	ROW	COL	VALUE	ROW	COL	VALUE
	1	1	0.101211	1	3	-0.017878	1	5	-0.083333	1	12	-0.009263
	1	13	0.009263	1	14	0.009263	1	15	-0.009263	1	16	-0.010968
70	1	18	0.010968	1	20	-0.009263	1	22	0.009263	1	27	-0.009263
	1	31	0.009263	1	32	0.009263	1	34	0.010968	2	2	0.101211
	2	4	-0.017878	2	6	-0.083333	2	12	-0.009263	2	13	-0.009263
	2	14	0.009263	2	15	0.009263	2	17	-0.010968	2	19	0.010968
	2	21	-0.009263	2	23	0.009263	2	25	0.009263	2	29	-0.009263
	2	33	0.009263	2	35	0.010968	3	3	0.101211	3	7	-0.083333
	3	12	0.009263	3	13	-0.009263	3	14	-0.009263	3	15	0.009263
	3	16	0.010968	3	18	-0.010968	3	20	0.009263	3	22	-0.009263
	3	27	0.009263	3	31	-0.009263	3	32	-0.009263	3	34	-0.010968
	4	4	0.101211	4	8	-0.083333	4	12	0.009263	4	13	0.009263
80	4	14	-0.009263	4	15	-0.009263	4	17	0.010968	4	19	-0.010968
	4	21	0.009263	4	23	-0.009263	4	25	-0.009263	4	29	0.009263
	4	33	-0.009263	4	35	-0.010968	5	5	0.154747	6	6	0.154747
	7	7	0.154747	8	8	0.154747	9	9	0.089291	9	10	-0.017878
	9	16	-0.009263	9	17	-0.009263	9	18	-0.009263	9	19	-0.009263
	9	20	0.009263	9	21	0.009263	9	22	0.009263	9	23	0.009263
	9	24	0.009263	9	26	0.009263	9	28	0.009263	9	30	0.009263
	9	36	-0.071413	10	10	0.101211	10	11	-0.083333	10	16	0.009263
	10	17	0.009263	10	18	0.009263	10	19	0.009263	10	20	-0.009263
	10	21	-0.009263	10	22	-0.009263	10	23	-0.009263	10	24	-0.009263
90	10	26	-0.009263	10	28	-0.009263	10	30	-0.009263	11	11	0.154747
	12	12	0.054343	12	13	-0.022372	12	14	-0.009599	12	15	-0.022372
	12	16	0.005683	12	17	0.005683	12	18	-0.005683	12	19	-0.005683
	12	20	0.004800	12	21	0.004800	12	22	-0.004800	12	23	-0.004800
	12	25	-0.065047	12	27	0.065047	12	29	0.004800	12	31	-0.004800
	12	32	-0.004800	12	33	-0.004800	12	34	-0.005683	12	35	-0.005683
	13	13	0.054343	13	14	-0.022372	13	15	-0.009599	13	16	-0.005683
	13	17	0.005683	13	18	0.005683	13	19	-0.005683	13	20	-0.004800
	13	21	0.004800	13	22	0.004800	13	23	-0.004800	13	25	-0.004800
	13	27	-0.065047	13	29	0.065047	13	31	0.004800	13	32	0.004800
100	13	33	-0.004800	13	34	0.005683	13	35	-0.005683	14	14	0.054343
	14	15	-0.022372	14	16	-0.005683	14	17	-0.005683	14	18	0.005683
	14	19	0.005683	14	20	-0.004800	14	21	-0.004800	14	22	0.004800
	14	23	0.004800	14	25	0.004800	14	27	-0.004800	14	29	-0.065047
	14	31	0.065047	14	32	0.004800	14	33	0.004800	14	34	0.005683
	14	35	0.005683	15	15	0.054343	15	16	0.005683	15	17	-0.005683
	15	18	-0.005683	15	19	0.005683	15	20	0.004800	15	21	-0.004800
	15	22	-0.004800	15	23	0.004800	15	25	0.065047	15	27	0.004800
	15	29	-0.004800	15	31	-0.065047	15	32	-0.004800	15	33	0.004800
	15	34	-0.005683	15	35	0.005683	16	16	0.060779	16	17	0.004800
110	16	18	-0.028808	16	19	0.004800	16	20	-0.021489	16	21	-0.004800
	16	22	-0.010482	16	23	-0.004800	16	24	-0.065047	16	26	-0.004800
	16	27	0.005683	16	28	-0.004800	16	30	-0.004800	16	31	-0.005683
	16	32	-0.005683	16	34	-0.072379	17	17	0.060779	17	18	0.004800
	17	19	-0.028808	17	20	-0.004800	17	21	-0.021489	17	22	-0.004800
	17	23	-0.010482	17	24	-0.004800	17	25	-0.005683	17	26	-0.065047
	17	28	-0.004800	17	29	0.005683	17	30	-0.004800	17	33	-0.005683
	17	35	-0.072379	18	18	0.060779	18	19	0.004800	18	20	-0.010482
	18	21	-0.004800	18	22	-0.021489	18	23	-0.004800	18	24	-0.004800
	18	26	-0.004800	18	27	-0.005683	18	28	-0.065047	18	30	-0.004800
120	18	31	0.005683	18	32	0.005683	18	34	0.072379	19	19	0.060779
	19	20	-0.004800	19	21	-0.010482	19	22	-0.004800	19	23	-0.021489
	19	24	-0.004800	19	25	0.005683	19	26	-0.004800	19	28	-0.004800
	19	29	-0.005683	19	30	-0.065047	19	33	0.005683	19	35	0.072379
	20	20	0.054343	20	21	0.004800	20	22	-0.022372	20	23	0.004800
	20	24	0.065047	20	26	0.004800	20	27	0.004800	20	28	0.004800
	20	30	0.004800	20	31	-0.004800	20	32	-0.065047	20	34	-0.005683
	21	21	0.054343	21	22	0.004800	21	23	-0.022372	21	24	0.004800
	21	25	-0.004800	21	26	0.065047	21	28	0.004800	21	29	0.004800
	21	30	0.004800	21	33	-0.065047	21	35	-0.005683	22	22	0.054343
130	22	23	0.004800	22	24	0.004800	22	26	0.004800	22	27	-0.004800
	22	28	0.065047	22	30	0.004800	22	31	0.004800	22	32	0.065047
	22	34	0.005683	23	23	0.054343	23	24	0.004800	23	25	0.004800
	23	26	0.004800	23	28	0.004800	23	29	-0.004800	23	30	0.065047
	23	33	0.065047	23	35	0.005683	24	24	0.221995	24	26	0.004800
	24	28	0.004800	24	30	0.004800	25	25	0.221995	25	29	-0.004800
	25	33	0.004800	25	35	0.005683	26	26	0.221995	26	28	0.004800
	26	30	0.004800	27	27	0.221995	27	31	-0.004800	27	32	-0.004800
	27	34	-0.005683	28	28	0.221995	28	30	0.004800	29	29	0.221995
	29	33	-0.004800	29	35	-0.005683	30	30	0.221995	31	31	0.221995
140	31	32	0.004800	31	34	0.005683	32	32	0.221995	32	34	0.005683
	33	33	0.221995	33	35	0.005683	34	34	0.216039	35	35	0.216039
	36	36	0.133933	-3								

expresado como $\underline{\underline{F}}_G \underline{\underline{E}}$, donde $\underline{\underline{E}}$ es la matriz unidad (en la que quedó convertida $\underline{\underline{G}}$) y $\underline{\underline{F}}_G$ es la matriz de constantes de fuerza en el sistema de coordenadas que transforma a $\underline{\underline{G}}$ en $\underline{\underline{E}}$. El producto $\underline{\underline{F}}_G \underline{\underline{E}}$ es simétrico e idéntico con $\underline{\underline{F}}_G$.

A continuación, se diagonaliza a ese producto y los autovalores de la matriz $\underline{\underline{\Delta}}$ resultante son los λ_k , es decir las constantes vibratorias que se relacionan con los correspondientes números de ondas ($\tilde{\nu}$) mediante la expresión:

$$\tilde{\nu} = \frac{\left[\Delta_k \cdot N \cdot 10^5 \right]^{1/2}}{2\pi c}$$

donde:

$\underline{\underline{\Delta}}_k$ = elementos de la diagonal de $\underline{\underline{\Delta}}$

N = número de Avogadro

c = velocidad de la luz

Los autovectores de la matriz $\underline{\underline{\Delta}}$ que quedan expresados en las coordenadas que hacen a $\underline{\underline{G}} \equiv \underline{\underline{E}}$, deben ser convertidos al sistema de coordenadas internas, lo que se realiza mediante la multiplicación:

$$\underline{\underline{L}} = \underline{\underline{W}} \underline{\underline{C}}$$

donde:

$\underline{\underline{L}}$ = matriz cuyas columnas definen los modos normales de vibración

$\underline{\underline{W}}$ = matriz de transformación constituida por los autovectores de $\underline{\underline{G}} \equiv \underline{\underline{E}}$, normalizados

$\underline{\underline{C}}$ = matriz del producto $\underline{\underline{F}}_G$ diagonalizado.

4.3.1. Entrada de datos en FPERT para $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$

- 1) Primera línea, para identificación de la molécula.
- 2) Segunda línea, para identificación de la molécula.
- 3) Información sobre la forma de impresión de resultados, número de moléculas y de constantes de fuerza iniciales que se ingresan en el cálculo.
- 4) Información sobre el refinamiento de constantes de fuerza, a saber: número de ciclos de iteración, identificación de las constantes de fuerza que se mantienen fijas (que no se refinan) y factores de atenuación y escala que inicialmente se pueden ignorar.
- 5) Valores iniciales de las constantes de fuerza que se ingresan siguiendo el número de orden que las identifica.
- 6) Números que identifican a las constantes de fuerza que se mantendrán fijas en el cálculo.
- 7) Línea para identificación de la o las especies isotópicas que participarán en el cálculo. A partir de esta línea 7 y hasta la número 12 inclusive, se ingresará, según como se indique en cada número, la información requerida para cada molécula o especie isotópica que entrará en el cálculo.
- 8) Número de coordenadas internas y de números de ondas experimentales e información sobre las siguientes matrices: $\underline{\underline{\mathbf{Z}}}$ (si no procede del cálculo previo, ver 4.4.1), $\underline{\underline{\mathbf{U}}}$ (si se quiere simetrizar la salida de resultados), $\underline{\underline{\mathbf{G}}}$ (si no viene del cálculo previo en GMAT).
- 9) Valores de los números de ondas experimentales, en cm^{-1} .
- 10) Valores de $\underline{\underline{\mathbf{Z}}}$ (ver 4.4.1.).
- 11) Se ingresa $\underline{\underline{\mathbf{U}}}$, construida en base a la simetría molecular, en el presente caso se han elaborado las correspondientes matrices para las simetrías C_{4v} y C_s .
- 12) Se ingresa $\underline{\underline{\mathbf{G}}}$, obtenido mediante GMAT.

En las Tablas 34a y 34b se muestran la entrada y salida de datos para un cálculo directo (sin refinamiento) empleando las constantes de fuerza iniciales reportadas por Bates [14]

4.4. Cálculos de números de ondas y refinamiento del campo de fuerzas con diferentes especies isotópicas

Uno de los objetivos en el estudio vibracional de una molécula es la determinación de un conjunto de constantes de fuerza que representen adecuadamente a la energía potencial del sistema. La constante de fuerza es una medida de la fuerza que se opone al desplazamiento de un átomo desde una configuración de equilibrio y por ende, está relacionada, con la energía de enlace y da información sobre las fuerzas interatómicas.

Cuando las constantes de fuerza son conocidas, el programa FPERT calcula los números de ondas correspondientes a esas constantes (cálculo directo) pero si es necesario mejorar los valores de esas constantes y/o incluir nuevas, aproximadas, se utiliza la opción de refinamiento (cálculo inverso) disponible en el programa . El refinamiento es un proceso matemático con el cual se optimiza los valores de las constantes de fuerza mediante ciclos iterativos en los cuales se modifican progresivamente los valores de las constantes de fuerza en la dirección que mejor ajusten los valores de los números de ondas experimentales y calculados.

Las moléculas isotópicas tienen, dada su naturaleza, la misma estructura electrónica y por ende el mismo campo de fuerzas, pues éste no depende de las masas de los átomos (aunque si obviamente, de su naturaleza química); de allí que la sustitución isotópica mantiene inalterable al campo de fuerzas pero en cambio sí modifica a las frecuencias vibracionales pudiéndose obtener así, para un mismo campo de fuerzas, un número adicional de frecuencias experimentales y con ellas, generar nuevas ecuaciones

Tabla 34a. Entrada de datos en el programa FPERT para el cálculo directo de números de ondas a partir de las constantes de fuerza reportadas por Bates [14] para el nitroprusiato de sodio isotópicamente normal.

Como en las tablas anteriores, se han numerado, cada diez, las líneas del archivo que se presenta en la página siguiente, a fin de facilitar la comprensión de los comentarios que se hacen abajo sobre algunas partes del archivo. Se indican, entre paréntesis, los números de líneas entre las que éstas se encuentran., aparte de estar explícitamente limitadas con líneas divisorias.

- (5 - 8) Valores de las constantes de fuerza reportados por Bates [14] (ver Tabla 10).
- (11 - 16) Números de ondas medidos en este trabajo (ver Tabla 35).
- (17 - 30) Matriz F, elaborada en base a las constantes de fuerza de Bates.
- (32 - 59) Matriz U construida considerando simetría C_{4v} para el anión (ver esquema de su estructura en la Tabla 31).
- (60 - 134) Matriz G, para la sustancia isotópicamente normal (la misma que se presenta en la Tabla 33b y aquí no se incluye).

 1 FPERT NITROPRUSIATO DE SODIO, CALCULO SIMETRIA C4v
 CALCULO DIRECTO DE NUMERO DE ONDAS, CAMPO DE FUERZAS BATES (14)
 S 1 20

0

5.407	2.836	14.153	17.115	1.992	16.998
0.948	0.573	0.297	0.470	0.296	0.455
0.848	-0.002	0.748	-0.008	0.166	0.621
-0.641	0.102				

 NITROPRUSIATO NORMAL

10 36 24 0 1 0

2174.	2162.2	1943.9	656.5	501.	47
407.3	123.7	0.	0.	335.	215
457.	416.3	109.3	0.	370.	9
2144.2	665.7	498.8	433.5	425.2	32
146.6	109.3	82.5	0.	0.	
0.	0.	0.	0.	0.	

1	1	5	1.0	2	2	5	1.0	3	3	5	1.0	4	4	5	1.0	
5	5	6	1.0	6	6	6	1.0	7	7	6	1.0	8	8	6	1.0	
9	9	1	1.0	10	10	2	1.0	11	11	4	1.0	12	12	11	1.0	
20	13	13	11	1.0	14	14	11	1.0	15	15	11	1.0	16	16	13	1.0
17	17	13	1.0	18	18	13	1.0	19	19	13	1.0	20	20	12	1.0	
21	21	12	1.0	22	22	12	1.0	23	23	12	1.0	24	24	10	1.0	
25	25	9	1.0	26	26	10	1.0	27	27	9	1.0	28	28	10	1.0	
29	29	9	1.0	30	30	10	1.0	31	31	9	1.0	32	32	8	1.0	
33	33	8	1.0	34	34	7	1.0	35	35	7	1.0	36	36	3	1.0	
1	2	14	1.0	1	3	15	1.0	1	4	14	1.0	2	3	14	1.0	
2	4	15	1.0	3	4	14	1.0	1	20	17	1.0	2	21	17	1.0	
3	22	17	1.0	4	23	17	1.0	9	10	18	1.0	9	36	19	1.0	
10	24	20	1.0	10	26	20	1.0	10	28	20	1.0	10	30	20	1.0	
30	24	26	16	1.0	24	30	16	1.0	26	28	16	1.0	28	30	16	1.0
-1																

1	11	1.	2	5	1.	2	6	1.	2	7	1.					
2	8	1.	3	36	1.	4	9	1.	5	24	1.					
5	26	1.	5	28	1.	5	30	1.	6	10	1.					
7	1	1.	7	2	1.	7	3	1.	7	4	1.					
8	16	1.	8	17	1.	8	18	1.	8	19	1.					
8	20	-1.	8	21	-1.	8	22	-1.	8	23	-1.					
9	12	1.	9	13	1.	9	14	1.	9	15	1.					
10	16	1.	10	17	1.	10	18	1.	10	19	1.					
40	10	20	1.	10	21	1.	10	22	1.	10	23	1.				
11	25	1.	11	27	1.	11	29	1.	11	31	1.					
12	5	1.	12	6	-1.	12	7	1.	12	8	-1.					
13	24	1.	13	26	-1.	13	28	1.	13	30	-1.					
14	1	1.	14	2	-1.	14	3	1.	14	4	-1.					
15	16	1.	15	17	-1.	15	18	1.	15	19	-1.					
15	20	-1.	15	21	1.	15	22	-1.	15	23	1.					
16	16	1.	16	17	-1.	16	18	1.	16	19	-1.					
16	20	1.	16	21	-1.	16	22	1.	16	23	-1.					
17	25	1.	17	27	-1.	17	29	1.	17	31	-1.					
50	18	12	1.	18	13	-1.	18	14	1.	18	15	-1.				
19	5	1.	19	7	-1.	20	34	1.	21	32	1.					
22	24	1.	22	28	-1.	23	1	1.	23	3	-1.					
24	31	1.	24	27	-1.	25	16	1.	25	18	-1.					
26	12	1.	26	15	1.	26	13	-1.	26	14	-1.					
27	20	1.	27	22	-1.	28	8	1.	28	6	-1.					
29	35	1.	30	33	1.	31	30	1.	31	26	-1.					
32	4	1.	32	2	-1.	33	29	1.	33	25	-1.					
34	19	1.	34	17	-1.	35	14	1.	35	15	1.					
35	12	-1.	35	13	-1.	36	23	1.	36	21	-1.					
-2																

Tabla 34b. Salida de datos en el programa FPERT para el cálculo directo de números de ondas a partir de las constantes de fuerza reportadas por Bates [14], para el nitroprusiato de sodio isotópicamente normal.

En la siguiente página se incluye el archivo de salida de resultados en cuya primera columna de la izquierda se han numerado, cada diez, las líneas a fin de facilitar la comprensión a los comentarios que a continuación se hacen. También se han trazado, convenientemente, líneas divisorias.

- (11 - 55) Números de ondas observados y calculados mediante el programa FPERT. A la derecha de la columna que indica las diferencias entre números de ondas observados y calculados (cm^{-1}) se han agregado, entre paréntesis, las diferencias reportadas en el trabajo de Bates [14], obtenidas con un programa similar al FPERT.
- (58 - 108) Matriz de distribución de energía potencial. En las dos primeras líneas se enumeran e indentifican, en orden decreciente de números de ondas los 36 modos de vibración agrupados en bloques según las especies de simetría del grupo puntual C_{4v} , a saber: A_1 (8 coordenadas genuinas más 2 redundantes), A_2 (1), B_1 (4 + 1) B_2 (2), E (18). La primera columna a la izquierda contiene, en orden decreciente, los números de identificación de las 20 constantes de fuerza de Bates [14].

1 FPERT NITROPRUSIATO DE SOJO NORMAL, SIMETRIA C4V
 CALCULO DIRECTO DE NUMERO DE ONDAS, CAMPO DE FUERZAS BATES
 CALCULATION FOR 1 MOLECULE(S); 20 FORCE CONSTANT(S);
 0 REFINEMENT(S) WITH 0 FORCE CONSTANTS HELD FIXED.

0 MOLECULE 1 HAS BEEN PROCESSED IN CYCLE 0. THE EIGENVALUES ARE:

	2.78195	2.75626	2.23235	.25263	.13271	.12596	.09952	.00989	.00000	.00000
10	.12917	.09999	.00601	.00000	.08590	.00501	2.68640	.25969	.14954	.11816
	.01314	.00747	.00341	2.68640	.25969	.14954	.11816	.09604	.06781	.01314

***** OBSERVED AND CALCULATED FREQUENCIES OF MOLECULE 1 AFTER 0 REFINEMENT(S) *****

NITROPRUSIATO NORMAL

	OBS. FREQ. (CM-1)	CALC. FREQ. (CM-1)	DIFFERENCE (CM-1)	PERCENT ERROR	WEIGHT	LAMBDA (OBS.) OBS. VIB. VAL. MDYNE/(ANG. AMU)	LAMBDA (CALC.) CALC. VIB. VAL. MDYNE/(ANG. AMU)	
1	2174.0	2172.9	1.1 (1)	.05	.0084	2.78469	2.78195	
20	2	2162.2	2162.9	-.7 (2)	-.03	.0085	2.75454	2.75626
	3	1943.9	1946.5	-2.6 (0)	-.13	.0105	2.22641	2.23235
	4	656.5	654.8	1.7 (2)	.26	.0921	.25394	.25263
	5	501.0	474.6	26.4 (40)	5.27	.1582	.14789	.13271
	6	471.2	462.4	8.8 (4)	1.87	.1788	.13082	.12596
	7	407.3	411.0	-3.7 (6)	-.91	.2393	.09774	.09952
	8	123.7	129.6	-5.9 (4)	-4.73	2.5946	.00902	.00989
	9	.0	.0	.0	.00	.0000	.00000	.00000
	10	.0	.0	.0	.00	.0000	.00000	.00000
	11	335.0	330.8	4.2 (12)	1.27	.3538	.06612	.06446
30	12	2156.6	2163.0	-6.4 (7)	-.30	.0085	2.74029	2.75664
	13	457.0	468.2	-11.2 (1)	-2.46	.1901	.12305	.12917
	14	416.3	411.9	4.4 (2)	1.05	.2291	.10211	.09999
	15	109.3	101.0	8.3 (25)	7.60	3.3233	.00704	.00601
	16	.0	.0	.0	.00	.0000	.00000	.00000
	17	370.0	381.8	-11.8 (7)	-3.19	.2900	.08066	.08590
	18	96.8	92.4	4.4 (9)	4.58	4.2371	.00552	.00503
	19	2144.2	2135.3	8.9 (7)	.42	.0086	2.70887	2.68640
	20	665.7	663.9	1.8 (2)	.27	.0896	.26110	.25969
	21	498.8	503.8	-5.0 (2)	-1.00	.1596	.14659	.14954
40	22	433.5	447.8	-14.3 (5)	-3.30	.2113	.11072	.11816
	23	425.2	403.7	21.5 (19)	5.05	.2196	.10652	.09604
	24	321.1	339.3	-18.2 (13)	-5.65	.3851	.06075	.06781
	25	146.6	149.3	-2.7 (-)	-1.87	1.8473	.01266	.01314
	26	109.3	112.6	-3.3 (28)	-3.05	3.3233	.00704	.00747
	27	82.5	76.1	6.4 (11)	7.80	5.8332	.00401	.00341
	28	.0	2135.3	.0	.00	.0000	.00000	2.68640
	29	.0	663.9	.0	.00	.0000	.00000	.25969
	30	.0	503.8	.0	.00	.0000	.00000	.14954
	31	.0	447.8	.0	.00	.0000	.00000	.11816
50	32	.0	403.7	.0	.00	.0000	.00000	.09604
	33	.0	339.3	.0	.00	.0000	.00000	.06781
	34	.0	149.3	.0	.00	.0000	.00000	.01314
	35	.0	112.6	.0	.00	.0000	.00000	.00747
	36	.0	76.1	.0	.00	.0000	.00000	.00341

0 AVERAGE ERROR= 7.66 CM-1 OR 2.587 PERCENT; SCALE FACTOR FOR WEIGHTS = .021392

1***** THE POTENTIAL ENERGY MATRIX FOR MOLECULE 1 *****

60	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	2172.9	2162.9	1946.5	654.8	474.6	462.4	411.0	129.6	.0	.0	330.8	2163.0	468.2	411.9	101.0	.0	381.8	92.4
1	.0	.0	12.3	74.9	.1	14.5	.1	1.3	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0
2	5.0	.0	.0	15.5	59.8	20.8	.3	4.7	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0
3	.1	.0	83.0	13.6	.3	3.4	.0	.1	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0
4	94.7	.0	.2	.3	3.9	.8	.0	.1	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0
5	.0	3.5	.0	.0	.1	1.3	67.9	.5	.0	.0	.0	3.5	1.1	68.0	.5	.0	.0	.0
6	.0	95.2	.0	.0	.0	1.1	4.6	.0	.0	.0	.0	95.2	.1	4.7	.0	.0	.0	.0
7	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0
70	8	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0
	9	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	100.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	73.5
	10	.0	.0	.0	6.7	20.5	48.6	2.7	28.5	.0	.0	.0	76.4	2.2	18.1	.0	.0	.0
	11	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	26.5
	12	.0	.0	.0	2.9	.9	6.0	.3	25.1	.0	.0	.0	6.4	.2	28.6	.0	.0	.0
	13	.0	.0	.0	5.4	1.7	11.3	.5	46.7	.0	.0	.0	12.0	.3	53.3	.0	.0	.0
	14	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0
	15	.0	1.3	.0	.0	.0	5	25.5	.2	.0	.0	.0	1.3	.4	25.5	.2	.0	.0
	16	.0	.0	.0	-.2	-.7	-1.7	-.1	-1.0	.0	.0	.0	.0	2.6	-.1	.6	.0	.0
	17	.0	.0	.0	.1	.1	1.0	-1.5	-1.2	.0	.0	.0	.0	.9	-1.1	-1.3	.0	.0
80	18	.1	.0	-.2	-10.8	.8	5.5	.1	-.8	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0
	19	.0	.0	4.7	-4.7	-.0	-1.0	.0	-.1	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0
	20	.0	.0	.0	-3.6	12.4	-11.2	-.3	-4.1	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0
	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
	2135.3	663.9	503.8	447.8	403.7	339.3	149.3	112.6	76.1	2135.3	663.9	503.8	447.8	403.7	339.3	149.3	112.6	76.1
90	1	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0
	2	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0
	3	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0
	4	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0
	5	3.6	3.8	1.9	7.3	78.1	65.7	4.7	.9	2.3	3.6	3.8	1.9	7.3	78.1	65.7	4.7	.9
	6	97.8	.1	.0	.1	1.1	.9	.3	.0	.0	97.8	.1	.0	.1	1.1	.9	.3	.0
	7	.0	72.7	.1	10.3	1.5	.3	14.7	.1	.3	.0	72.7	.1	10.3	1.5	.3	14.7	.1
	8	.0	.3	72.1	11.8	4.0	.0	.0	10.9	.9	.0	.3	72.1	11.8	4.0	.0	.0	10.9
	9	.0	.3	.4	1.1	29.7	52.4	.6	2.3	13.1	.0	.3	.4	1.1	29.7	52.4	.6	2.3
	10	.0	1.4	9.2	64.1	6.5	.9	12.3	5.6	.1	.0	1.4	9.2	64.1	6.5	.9	12.3	5.6
	11	.0	.3	.3	.6	10.3	5.8	1.1	7.7	73.9	.0	.3	.3	.6	10.3	5.8	1.1	7.7
100	12	.0	.0	18.2	.7	.6	.4	.1	75.6	9.5	.0	.0	18.2	.7	.6	.4	.1	75.6
	13	.0	22.6	.7	5.9	.0	.1	68.4	.1	2.2	.0	22.6	.7	5.9	.0	.1	68.4	.1
	14	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0
	15	-1.3	-1.4	-.7	-2.8	-29.3	-24.7	-1.8	-.3	-.9	-1.3	-1.4	-.7	-2.8	-29.3	-24.7	-1.8	-.3
	16	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0
	17	.0	-.1	-.2	.8	-2.4	-1.8	-.2	-2.9	-1.6	.0	-.1	-.2	.8	-2.4	-1.8	-.2	-2.9
	18	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0
	19	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0
	20	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0

que aumentan las posibilidades del cálculo para mejorar el campo de fuerzas de la molécula.

En el presente trabajo se emplearon los programas de cálculo GMAT y FPERT para mejorar el campo de fuerzas del ion nitroprusiato mediante el refinamiento con cuatro especies isotópicas: ^{54}Fe , ^{13}C y ^{15}NO , además de utilizar los datos provistos por la especie natural.

4.4.1. Consideraciones generales y descripción del método de refinamiento de constantes de fuerza.

Para el caso del ion nitroprusiato en la Tabla 34 se indican, de manera general, los campos de fuerzas empleados por otros autores (para simetría C_{4v}) y en este trabajo (simetría C_s).

El análisis de coordenadas normales y las asignaciones realizadas con anterioridad a este trabajo para el ion nitroprusiato, se basaron en la simetría del ion libre (C_{4v}). En la Tabla 30 se muestran las coordenadas para simetría C_{4v} y C_s y en las tablas 31 y 32, las matrices de simetrización correspondientes pero el campo de fuerzas propuesto en este trabajo es para la simetría del ion nitroprusiato en el cristal: C_s , es decir, con un solo plano de simetría que contiene el eje molecular ONFeCN y bisecta ángulos NCFeCN opuestos (Figura 7d) lo que significa que se considera dos pares de grupos CN cristalograficamente diferentes y por lo tanto, con diferentes constantes de fuerza, según ya se mencionó.

La información experimental utilizada en el presente trabajo incluye espectros IR y Raman para las cuatro especies isotópicas pero como datos de entrada para los cálculos se utilizaron valores establecidos según los siguientes criterios: a) valor promedio de los números de ondas obtenidos en IR y Raman cuando ambas bandas

estuvieron bien definidas en el espectro, b) valor observado en IR o en Raman cuando la banda era

evidentemente mejor definida en uno de los dos espectros, o cuando se observaba sólo en IR ó Raman, c) si la banda no fue observada o existía incertidumbre sobre su posición, no se la consideraba en el proceso de refinamiento. En la Tabla 35, cuyos valores proceden de las Tablas 18, 19, 20 y 21, se dan detalles al respecto.

Tabla 34. Campos de fuerza para el ion nitroprusiato

Autores	Campo de fuerzas empleado para el ion nitroprusiato			
	Tipo	Descripción		
		Estiramientos	Deformaciones	Interacciones
Kedzia [19] (a)	Urey-Bradley	6	7	5 + 7 de repulsión
Paliani [12]	CFVM (c)	6	3	5
Bates [14] (a)	CFVM	6	7	7
Este trabajo (b)	CFVM	7	7	15

(a): Emplean constantes de fuerza iniciales de Nakagawa y Shimanouchi [29].

(b): Se emplearon como constantes de fuerza iniciales las reportadas por Bates [14].

(c): CFVM: campo de fuerzas de valencia modificado.

Uno de los datos de entrada en FPERT es la llamada matriz Z que contiene las 36 coordenadas internas (estiramientos, deformaciones e interacciones) y los números de identificación de las constantes de fuerza con las cuales están respectivamente relacionadas. Esta matriz tiene un determinado formato de entrada para el cálculo, pero también se la representa como se muestra en la Tabla 36, con 36 elementos sobre la diagonal y 52 fuera de ella.

Tabla 35: Números de ondas observados*, empleados en los cálculos del campo de fuerzas

		del anión en Na ₂ [Fe(CN) ₅ NO].2H ₂ O											
v _n	Especie	Asignación	Normal	54Fe		13C		15N		-Δ _i			
				v	Δ _i	v	-Δ _i	v	-Δ _i				
1	A'	vCN _{ax}	2174,0 (x̄)	2174,0	0	2126,4	47,6	2174,0	0				
2	A'	vCN _{ec}	2162,2 (x̄)	2162,2	0	2115,1	47,1	2162,2	0				
20	A''	vCN _{ec}	2156,6 (x̄)	2156,7	0,1	2109,8	46,8	2156,6	0				
3, 21	A', A''	vCN _{ec}	2144,2 (x̄)	2144,2	0	2097,8	46,4	2144,2	0				
3	A'	vNO	1943,9 (x̄)	1944,5	0,6	1943,8	0,1	1906,2	37,7				
5, 22	A', A''	δFeNO	665,7 (R)	669,5	3,8	662,6	3,1	653,5	12,2				
6	A'	vFeN	656,5 (R)	661,8	5,3	653,9	2,6	654,3	2,2				
7	A'	δFeCN	501,0 (B)	0	0	0	0	0	0				
8, 23	A', A''	δFeCN _{ax}	498,8 (x̄)	500,4	1,6	490,5	8,3	496,1	2,7				
9	A'	vFeCax	471,2 (R)	471,6	0,4	463,9	7,3	469,9	1,3				
24	A''	δFeCN	457,0 (IR)	457,1	,1	450,3	6,7	456,1	0,9				
10, 25	A', A''	δFeCN	433,5 (x̄)	433,9	0,4	422,0	11,5	432,4	1,1				
11, 26	A', A''	vFeC	425,2 (IR)	425,5	0,3	414,0	11,2	424,3	0,9				
27	A''	vFeC	416,3 (x̄)	416,5	0,2	408,0	8,3	416,3	0				
12	A'	vFeC	407,3 (R)	407,3	0	400,0	7,3	407,3	0				
13	A'	δFeCN	370,0 (B)	0	0	0	0	0	0				
28	A''	δFeCN	335,0 (B)	0	0	0	0	0	0				
14, 29	A', A''	δFeCN	321,1 (x̄)	321,2	0,1	314,0	7,1	321,1	0				
15, 30	A', A''	δCFeN	146,6 (IR)	146,6	0	146,6	0	146,6	0				
16, 31	A', A''	δCFeN	123,7 (R)	123,8	0,1	123,5	0,2	123,7	0				
17, 32	A', A''	δCFeCax	109,3 (R)	109,3	0	107,9	1,4	109,3	0				
18, 33	A', A''	δCFeCec	96,8 (R)	97,0	0,2	96,3	0,5	96,8	0				
19	A'	δCFeCec	82,5 (R)	82,6	0,1	82,5	0	82,5	0				

(x̄) : Promedio de bandas observadas en IR y Raman.
 (B) : Bandas observadas por Bates [14] en IR polarizado.
 Δ_i : desplazamiento isotópico.
 (IR) : Bandas observadas en IR.
 (R) : Bandas observadas en Raman.
 * : Bandas no observadas = cero

Tabla 36 Esquema de la matriz F

Nº c.i.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36						
1	5	14	15	14																17																						
2		5	14	15																	17																					
3			5	14																		17																				
4				5																			17																			
5					21	22	23	22		22														24																		
6					21	22	23			22															24																	
7						6	22			22																	24															
8						6				22																			24													
9								1	18																25	25	25	25										19				
10									2																20	20	20	20														
11										4																																
12												11														29																
13													11														29															
14														11															29													
15															11																					29						
16																13																										
17																	13																									
18																		13																								
19																			13																							
20																					12																					
21																						12				26																
22																							12				26															
23																								12				26														
24																									10	16			16													
25																										9	27	28		27												
26																											10	16														
27																											9	27	28													
28																												10	16													
29																													9	27												
30																															10											
31																																9										
32																																					8					
33																																						8				
34																																							7			
35																																								7		
36																																									3	

Nº c.i.: Número de coordenada interna (horizontal y vertical)

El mejoramiento del campo de fuerzas se llevó a cabo, tomando como punto de partida como y a se dijo arriba, las constantes de fuerza reportadas por Bates y Khanna [14] (quienes, como se dijo, dispusieron para los cálculos de amplia información experimental, a saber: espectros IR polarizados y Raman de monocristales, deuteración y medidas a baja temperatura además de la del ambiente) y mediante repetidos cálculos en los que se procedía de la manera que se describe a continuación.

Para refinar una nueva constante de fuerza, se empezaba modificando en la entrada de datos los siguientes parámetros: el número total de constantes de fuerza (incluyendo la nueva) y el de constantes que habían de permanecer fijas (en un cálculo estándar se mantenían fijas las constantes ubicadas en la diagonal de la matriz $F(Z)$, las que, en nuestro caso eran trece). Se colocaba además, un valor inicial (tentativo) para la nueva constante, en el bloque de valores de las constantes de fuerza y en la matriz $F(Z)$ se ingresaban los números identificatorios de las coordenadas internas involucradas en la nueva constante y finalmente, se colocaba el número que identificaría a la nueva constante. Esa información se ingresaba en el formato exigido por el programa y se lo ejecutaba. Terminado el cálculo, entre los resultados aparecerá el número de ciclos que habían sido necesarios para completar el refinamiento. El criterio para decidir sobre el éxito del cálculo se basaba, por un lado, en el valor del promedio de las diferencias entre números de ondas medidos y calculados, que debía reducirse aceptablemente al cabo del proceso de refinamiento, y por otro, la concordancia de la distribución de energía potencial con las asignaciones propuestas. En otro bloque del registro de salida quedaban registrados los valores de las constantes de fuerza, tanto de las que se habían mantenido fijas como el de la nueva constante refinada. A continuación, si con el intento de refinamiento se había conseguido coincidir con el criterio de calidad del cálculo, se incorporaba el valor de la nueva constante a la entrada de datos y en la segunda etapa del cálculo se mantenían fijas las constantes de fuerza de la diagonal y la recién refinada y se refinaba el resto de las constantes ubicadas fuera de la diagonal.

4.5. Resultados y discusión

Los cálculos de constantes de fuerza se realizaron mediante el proceso de refinamiento, para cuatro especies isotópicas. Luego de conseguir convergencia, el cálculo directo con las constantes de fuerza iniciales de Bates y Khanna [14], ejecutado mediante el programa FPERT, dio un error promedio de $7,66 \text{ cm}^{-1}$ pero con una diferencia extrema entre número de onda observados y calculado de $26,4 \text{ cm}^{-1}$, como se puede apreciar en la Tabla 39b, en la cual también se indica, entre paréntesis, las diferencias reportadas en el trabajo de Bates [14].

El campo de fuerzas desarrollado finalmente en este trabajo consta de 6 constantes de estiramiento, 7 de deformaciones y 15 de interacción. A las constantes de fuerza tomadas del trabajo de Bates [14], se les adicionó una de estiramiento CN y ocho de interacción, las que permitieron disminuir las diferencias entre los números de ondas observados y los calculados, así como también, calcular los números de ondas y las correspondientes distribuciones de energía potencial, para las cuatro especies isotópicas.

En la Tabla 37 se presentan las constantes de fuerza iniciales que provienen del trabajo de Bates y Khanna [14] y las finales obtenidas en el presente trabajo. Además de la diferencia en el número de constantes de fuerza usadas en cada caso se pueden apreciar las diferencias que se dan entre constantes correspondientes, resultado del refinamiento realizado en este trabajo.

En las Tablas 39a,b y 40a,b se presentan los resultados obtenidos en el cálculo de números de onda de orden cero (un solo ciclo) con esos dos campos de fuerzas, respectivamente, utilizando el programa FPERT. Para mostrar, en forma sencilla, el avance logrado en el presente trabajo (cuya entrada y salida de resultado, final, están en Tablas 40a y 40b) respecto al punto de partida que fue el cálculo empleando el campo

Tabla 37 Campo de fuerza inicial y final empleados en FPERT (a)

Coordenadas	Descripción	Inicial Bates [14]	finales	$f_n^{(b)}$	Tipos de coordenadas
G	FeN	5,407	5,9062	1	Estiramientos
H	FeC _{ax}	2,836	2,7970	2	
F	NO	14,153	13,9398	3	
I	CN _{ax}	17,115	17,0749(c)	4	
J	FeC _{ec}	1,992	2,1408	5	
K	CN _{ec}	16,998	17,0860(c)	6	
K	CN _{ec}		16,8848(c)	21	
ε	FeNO	0,948	0,9672	7	Deformaciones
ω	Fe(CN) _{ax}	0,573	0,4921	8	
λ	Fe(CN) _{ec}	0,297	0,2397	9	
θ	Fe(CN) _{ec}	0,470	0,4526	10	
α	CFeC _{ec}	0,296	0,3963	11	
γ	CFeC _{ax}	0,455	0,4875	12	
β	CFeN	0,848	0,8214	13	
K, I	(CN) _{ec} , CN _{ax}	0,0	0,0461 (c)	22	Interacciones
K _{op}	(CN) _{ec,op}	0,0	-0,1316 (c)	23	
J _{ad}	FeC _{ad}	-0,002	-0,0005	14	
J _{op}	FeC _{op}	0,748	0,7538	15	
θ_{ad}	Fe(CN) _{ec}	-0,008	0,0105	16	
J, γ	FeC _{ec} , CFeC _{ax}	0,166	0,1659	17	
G, H	FeN, FeC _{ax}	0,621	0,7496	18	
G, F	FeN, NO	-0,641	-0,6455	19	
H, θ	FeC _{ax} , FeCN _{ec}	0,102	0,0903	20	
K, θ	CN _{ec} , FeCN _{ec}		-0,4839	24	
G, θ	FeN, FeCN _{ec}		-0,1082	25	
γ , θ	CFeC _{ax} , FeCN _{ec}		0,0795	26	
λ_{ad}	FeCN _{ec ad}		0,0199	27	
λ_{op}	FeCN _{ec op}		0,0219	28	
λ , α	FeCN _{ec} , CFeC		-0,0080	29	

(a) Las constantes de fuerza están expresadas de la siguiente manera:

Estiramientos e interacciones entre ellos: $\text{mdina}/\text{Å}$

Deformaciones: $\text{mdina } \text{Å}/\text{radián}^2$

Interacciones entre deformaciones y estiramientos: $\text{mdina}/\text{radián}$

(b) Número de identificación con el que ingresa en FPERT

(c) Valores obtenidos en la primera etapa del cálculo (sección 3.1.2.)

Tabla 38 Resultados del cálculo de números de ondas y desplazamientos isotópicos para el anión en $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

ν_n	Especie Cs	Asignación*	Normal		^{54}Fe		^{13}C		^{15}N	
			v	$\pm \Delta_i$	v	$\pm \Delta_i$	v	$\pm \Delta_i$	v	$\pm \Delta_i$
1	A'	$\nu \text{CN}_{\text{ax}}$	2176,2	0,0	2176,2	0,0	2127,2	49,0	2175,9	0,3
2	A'	νCN	2164,8	0,0	2164,8	0,0	2116,1	48,7	2164,6	0,2
20	A''	νCN	2159,7	0,0	2159,7	0,0	2111,6	48,1	2159,7	0,0
3, 21	A', A''	νCN	2145,3	0,0	2145,3	0,0	2098,0	47,3	2145,3	0,0
3	A'	νNO	1945,1	0,3	1945,4	0,3	1944,9	0,2	1902,6	42,5
5, 22	A', A''	δFeNO	664,8	1,2	666,0	1,2	663,9	0,9	648,6	16,2
6	A'	νFeN	655,2	5,5	660,7	5,5	654,4	0,8	652,1	3,1
7	A'	δFeCN	501,0	0,3	501,3	0,3	487,0	14,0	500,9	0,1
8, 23	A', A''	$\delta \text{FeCN}_{\text{ax}}$	499,0	0,3	499,3	0,3	484,8	14,2	497,8	1,2
9	A'	νFeCax	469,5	0,7	470,2	0,7	461,4	8,1	469,1	0,4
24	A''	δFeCN	458,6	0,0	458,6	0,0	443,5	15,1	458,6	0,0
10, 25	A', A''	δFeCN	433,5	1,1	434,6	1,1	424,1	9,1	432,7	0,8
11, 26	A', A''	$\nu \text{I}^{\text{u}}\text{C}$	423,3	0,0	423,3	0,0	416,0	7,3	423,3	0,0
27	A''	νFeC	408,0	1,9	409,9	1,9	400,1	8,1	407,7	0,3
12	A'	νFeC	408,0	1,9	409,9	1,9	400,1	8,1	407,7	0,3
13	A'	δFeCN	372,4	0,0	372,4	0,0	359,6	12,8	372,4	0,0
28	A''	δFeCN	333,8	0,2	334,0	0,2	324,2	9,6	333,8	0,0
14, 29	A', A''	δFeCN	323,3	0,1	323,4	0,1	313,9	9,4	323,3	0,0
15, 30	A', A''	δCFeN	147,6	0,1	147,7	0,1	147,1	0,5	147,3	0,3
16, 31	A', A''	δCFeN	123,5	0,4	123,9	0,4	123,2	0,3	123,3	0,2
17, 32	A', A''	δCFeCax	109,0	0,2	109,2	0,2	108,5	0,5	109,0	0,0
18, 33	A', A''	δCFeC	94,6	0,0	94,6	0,0	94,1	0,5	94,6	0,0
19	A'	δCFeN	78,1	0,1	78,2	0,1	77,7	0,4	78,1	0,0

* Las δFeCN , δCFeC , νCN y νFeC , son ecuatoriales, excepto que se especifique su condición de axial.
 $\pm \Delta_i$: desplazamientos isotópicos

de fuerzas de Bates (cuya entrada y salida de resultado están en las Tablas 39a,b), se hacen las comparaciones que se presentan a continuación.

En la Tabla 41 se muestran las características de la entrada de datos para el cálculo con el campo de fuerzas inicial (ver archivo de la Tabla 39a) y el campo de fuerzas final (ver archivo de la Tabla 40a). La Tabla 42 presenta, en forma comparativa, las contribuciones principales (primera y segunda) a la energía potencial, obtenidas con ambos campos de fuerza y en la última fila de la tabla, el error promedio de los números de ondas calculados en cada caso. En esa tabla se observa coincidencia en las asignaciones es decir, en las contribuciones principales de la distribución de energía potencial.

Tabla 41. Características de las entradas de datos en los archivos de las Tablas 39a y 40a

Tabla 39a	Tabla 40a
20 constantes de fuerza (6 estiramientos, 7 deformaciones y 7 interacciones).	29 constantes de fuerza (7 estiramientos, 7 deformaciones y 15 interacciones).
Números de ondas observados en el presente trabajo.	Números de ondas observados en el presente trabajo.
Matriz F para 20 constantes de fuerza	Matriz F para 29 constantes de fuerza
Matriz U considerando simetría C_{4v} .	Matriz U considerando simetría C_3 .
Cálculo para la especie de composición isotópica natural.	Cálculo para cuatro especies isotópicas.

Analizando la Tabla 42, observamos que la contribución principal a la energía potencial en los dos campos de fuerza es notoriamente diferente, en particular, para los estiramientos CN. Para verificar esa situación se realizaron dos cálculos adicionales que permitieron evaluar la evolución de la distribución de energía potencial al variar

Tabla 40a. Entrada de datos en el programa FPERT para el cálculo directo del número de ondas a partir de las constantes de fuerza desarrolladas en el presente trabajo, para el nitroprusiato de sodio isotópicamente normal y sustituido con: ^{54}Fe , ^{13}C y ^{15}N

En la siguiente página se incluye el archivo de entrada de datos, en el cual se han numerado sus líneas, cada diez, para facilitar la ubicación de las partes que a continuación se comentan y también se han trazado líneas divisorias. A continuación se señalan algunas partes del archivo, indicándose entre paréntesis los números de líneas entre las que se encuentran. En este archivo se han borrado, por razones de espacio, las matrices G y sólo se indican las líneas de las ubicaciones respectivas. Las matrices G de todas las especies isotópicas se presentan en el Apéndice B por lo que aquí sólo se indican sus ubicaciones.

- (5 - 9) Constantes de fuerza finales obtenidas en el presente trabajo (ver Tabla 37).
- (14 - 19) Números de ondas medidos en este trabajo para el nitroprusiato de sodio dihidrato isotópicamente normal (ver Tabla 35).
- (20 - 41) Matriz F armada en base a 29 constantes de fuerza (ver esquema de esta matriz en la Tabla 36).
- (43 - 76) Matriz U generada considerando simetría Cs para el anión (ver su esquema en la Tabla 32).
- (77) Matriz G, para la sustancia isotópicamente normal (Apéndice B1).
- (81 -86) Números de ondas medidos para la especie ^{54}Fe (Tabla 35).
- (87) Matriz G para la especie ^{54}Fe (Apéndice B2).
- (90 - 95) Números de ondas medidos para la especie ^{13}C (Tabla 35).
- (96) Matriz G para la especie ^{13}C (Apéndice B4).
- (99 - 104) Números de ondas medidos para la especie ^{15}N (Tabla 35).
- (105) Matriz G para la especie ^{15}N (Apéndice B8).

 1 FPERT NITROPRUSIATO DE SODIO NORMAL, SIMETRIA Cs
 CALCULO DIRECTO PARA CUATRO ESPECIES ISOTOPICAS, CAMPO DE FUERZAS FINAL
 S 4 29
 50 29

5.9062	2.7970	13.9398	17.07487	2.1408	17.0860
0.9672	0.4921	0.2397	0.4526	0.3963	0.4875
0.8214	-0.0005	0.7538	0.0105	0.1659	0.7496
-0.6455	0.0903	16.8848	0.0461	-0.1316	-0.4839
-0.1082	0.0795	0.0199	0.0219	-0.0080	

 10 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24
 25 26 27 28 29
 NITROPRUSIATO DE SODIO NORMAL
 36 33 0 1 0

2174.0	2162.2	2144.2	1943.9	665.7	656.5
498.8	501.0	471.2	433.5	425.2	407.3
370.0	321.1	146.6	123.7	109.3	96.8
82.5	0.	0.	2156.6	2144.2	665.7
498.8	457.0	433.5	425.2	416.3	335.0
321.1	146.6	109.3	96.8	82.5	0.

 20 1 1 5 1.0 2 2 5 1.0 3 3 5 1.0 4 4 5 1.0
 5 5 21 1.0 6 6 21 1.0 7 7 6 1.0 8 8 6 1.0
 9 9 1 1.0 10 10 2 1.0 11 11 4 1.0 12 12 11 1.0
 13 13 11 1.0 14 14 11 1.0 15 15 11 1.0 16 16 13 1.0
 17 17 13 1.0 18 18 13 1.0 19 19 13 1.0 20 20 12 1.0
 21 21 12 1.0 22 22 12 1.0 23 23 12 1.0 24 24 10 1.0
 25 25 9 1.0 26 26 10 1.0 27 27 9 1.0 28 28 10 1.0
 29 29 9 1.0 30 30 10 1.0 31 31 9 1.0 32 32 8 1.0
 33 33 8 1.0 34 34 7 1.0 35 35 7 1.0 36 36 3 1.0
 1 2 14 1.0 1 3 15 1.0 1 4 14 1.0 2 3 14 1.0
 30 2 4 15 1.0 3 4 14 1.0 1 20 17 1.0 2 21 17 1.0
 3 22 17 1.0 4 23 17 1.0 9 10 18 1.0 9 36 19 1.0
 10 24 20 1.0 10 26 20 1.0 10 28 20 1.0 10 30 20 1.0
 24 26 16 1.0 24 30 16 1.0 26 28 16 1.0 28 30 16 1.0
 5 6 22 1.0 5 7 23 1.0 5 8 22 1.0 6 7 22 1.0
 6 8 23 1.0 7 8 22 1.0 5 11 22 1.0 6 11 22 1.0
 7 11 22 1.0 8 11 22 1.0 5 24 24 1.0 6 26 24 1.0
 7 28 24 1.0 8 30 24 1.0 9 24 25 1.0 9 26 25 1.0
 9 28 25 1.0 9 30 25 1.0 20 24 26 1.0 21 26 26 1.0
 22 28 26 1.0 23 30 26 1.0 25 27 27 1.0 27 29 27 1.0
 40 29 31 27 1.0 25 31 27 1.0 25 29 28 1.0 27 31 28 1.0
 12 25 29 1.0 13 27 29 1.0 14 29 29 1.0 15 31 29 1.0
 -1

	1	11	1.	2	5	1.	2	6	1.	2	7	1.
	2	8	1.	3	5	1.	3	6	1.	3	7	-1.
	3	8	-1.	4	36	1.	5	34	1.	5	35	1.
	6	9	1.	7	24	1.	7	26	1.	7	28	1.
	7	30	1.	8	32	1.	8	33	1.	9	10	1.
	10	24	1.	10	26	1.	10	28	-1.	10	30	-1.
	11	1	1.	11	2	1.	11	3	-1.	11	4	-1.
50	12	1	1.	12	2	1.	12	3	1.	12	4	1.
	13	25	1.	13	27	-1.	13	29	1.	13	31	-1.
	14	25	1.	14	27	-1.	14	29	-1.	14	31	1.
	15	16	1.	15	17	1.	15	18	-1.	15	19	-1.
	16	16	1.	16	17	1.	16	18	1.	16	19	1.
	16	20	-1.	16	21	-1.	16	22	-1.	16	23	-1.
	17	12	1.	17	14	-1.	18	12	1.	18	13	-1.
	18	14	1.	18	15	-1.	19	20	1.	19	21	1.
	19	22	-1.	19	23	-1.	20	12	1.	20	13	1.
	20	14	1.	20	15	1.	21	16	1.	21	17	1.
60	21	18	1.	21	19	1.	21	20	1.	21	21	1.
	21	22	1.	21	23	1.	22	5	1.	22	6	-1.
	22	7	-1.	22	8	1.	23	5	1.	23	6	-1.
	23	7	1.	23	8	-1.	24	34	1.	24	35	-1.
	25	24	1.	25	26	-1.	25	28	-1.	25	30	1.
	26	32	1.	26	33	-1.	27	24	1.	27	26	-1.
	27	28	1.	27	30	-1.	28	1	1.	28	2	-1.
	28	3	-1.	28	4	1.	29	1	1.	29	2	-1.
	29	3	1.	29	4	-1.	30	25	1.	30	27	1.
	30	29	1.	30	31	1.	31	25	1.	31	27	1.
	31	29	-1.	31	31	-1.	32	16	1.	32	17	-1.
70	32	18	-1.	32	19	1.	33	16	1.	33	17	-1.
	33	18	1.	33	19	-1.	33	20	-1.	33	21	1.
	33	22	-1.	33	23	1.	34	13	1.	34	15	-1.
	35	20	1.	35	21	-1.	35	22	-1.	35	23	1.
	36	16	1.	36	17	-1.	36	18	1.	36	19	-1.
	36	20	1.	36	21	-1.	36	22	1.	36	23	-1.
	-2											

NITROPRUSIATO DE SODIO 54-Fe

80	36	32	-1	-1	0							
		2174.		2162.2		2144.2	1944.5	669.5		661.8		
		500.4		0.		471.6	433.9	425.5		407.3		
		0.		321.2		146.6	123.8	109.3		97.0		
		82.6		0.		0.	2156.7	2144.2		669.5		
		500.4		457.1		433.9	425.5	416.5		0.		
		321.2		146.6		109.3	97.0	82.6		0.		
	-1											

NITROPRUSIATO DE SODIO 13-C

90	36	30	-1	-1	0							
		2126.4		2115.1		2097.8	1943.8	662.6		653.9		
		0.		490.5		463.9	422.	414.		400.		
		0.		314.		146.6	123.5	107.9		96.3		
		82.6		0.		0.	2109.8	2097.8		662.6		
		490.5		450.3		422.	414.	408.		0.		
		314.		146.6		107.9	96.3	82.6		0.		
	-1											

NITROPRUSIATO DE SODIO -15NO

100	36	30	-1	-1	0							
		2174.		2162.2		2144.2	1906.2	654.3		653.5		
		496.1		0.		469.9	432.4	424.3		407.3		
		0.		321.1		146.6	123.7	109.3		96.8		
		82.5		0.		0.	2156.6	2144.2		653.5		
		496.1		456.1		432.4	424.3	416.3		0.		
		321.1		146.6		109.3	96.8	82.5		0.		
	-1											

Tabla 40b. Salida de resultados provistos por el programa FPERT, en el cálculo directo de números de ondas a partir de las constantes de fuerza desarrolladas en el presente trabajo, para el nitroprusiato de sodio isotópicamente normal y marcado con ^{54}Fe , ^{13}C y ^{15}N .

Las partes del archivo que se presenta en la siguiente página, que merecen los comentarios de abajo, se identifican de igual manera que en tablas anteriores, numerando la primera columna de la izquierda cada diez líneas y colocando líneas divisorias horizontales. Los números de ondas observados son los indicados en la Tabla 35 y los calculados son los correspondientes a los presentados en la Tabla 38

(20 - 64) Números de ondas medidos y calculados para el nitroprusiato de sodio dihidrato isotópicamente normal.

(67 - 135) Matriz de la distribución de energía potencial para la especie normal.

En las dos primeras filas de las matrices de energía potencial de las cuatro especies isotópicas se indican, en orden decreciente de valores, los números de ondas calculados para las 36 coordenadas internas, agrupados en los bloques de simetría correspondientes al grupo puntual Cs, a saber: A' (19 vibraciones genuinas más 2 redundantes) y A'' (14 + 1). En la primera columna de la izquierda del archivo se presentan, en orden decreciente, los números de identificación de las 29 constantes de fuerza (Tabla 37)

(138 - 182) Números de ondas medidos y calculados para el anión con ^{54}Fe

(184 - 251) Matriz de la distribución de energía potencial para el anión con ^{54}Fe .

(253 - 297) Números de ondas medidos y calculados para el anión con ^{13}C .

(298 - 364) Matriz de la distribución de energía potencial para la especie ^{13}C .

(366 - 410) Números de ondas medidos y calculados para el anión con ^{15}N .

(412 - 478) Matriz de la distribución de energía potencial para esa especie.

***** OBSERVED AND CALCULATED FREQUENCIES OF MOLECULE 2 AFTER 0 REFINEMENT(S) *****

140 NITROPRUSIATO DE SODIO 54-Fe

	OBS. FREQ. (CM-1)	CALC. FREQ. (CM-1)	DIFFERENCE (CM-1)	PERCENT ERROR	WRIGHT	LAMBDA (OBS.) OBS. VIB. VAL. MDYNE/(ANG. AMU)	LAMBDA (CALC.) CALC. VIB. VAL. MDYNE/(ANG. AMU)
1	2174.0	2174.5	-0.5	-0.02	0.0071	2.78469	2.78590
2	2162.2	2163.1	-0.9	-0.04	0.0072	2.75454	2.75692
3	2144.2	2145.3	-1.1	-0.05	0.0073	2.70887	2.71165
4	1944.5	1945.4	-0.9	-0.05	0.0089	2.22778	2.22985
5	669.5	667.9	1.6	0.23	0.0747	0.26409	0.26286
6	661.8	662.3	-0.5	-0.07	0.0764	0.25805	0.25844
7	500.4	500.7	-0.3	-0.06	0.1337	0.14753	0.14772
8	0.0	500.2	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.13038
9	471.6	470.4	1.2	0.25	0.1505	0.13104	0.11125
10	433.9	434.5	-0.6	-0.15	0.1778	0.11093	0.10583
11	425.5	423.8	1.7	0.40	0.1849	0.10667	0.10030
12	407.3	412.6	-5.3	-1.30	0.2018	0.09774	0.08018
13	0.0	368.9	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.06088
14	321.2	321.5	-0.3	-0.08	0.2245	0.06079	0.06128
15	146.6	147.5	-0.9	-0.61	1.5577	0.01266	0.00890
16	123.8	122.9	0.9	0.73	2.1843	0.00903	0.00710
17	109.3	109.8	-0.5	-0.45	2.8023	0.00704	0.00539
18	97.0	95.0	2.0	2.10	3.5580	0.00554	0.00388
19	82.6	81.2	1.4	1.70	4.9067	0.00402	0.00000
20	0.0	0.0	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.00000
21	0.0	0.0	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.00000
22	2156.7	2157.3	-0.6	-0.03	0.0072	2.74054	2.74214
23	2144.2	2143.6	0.6	0.03	0.0073	2.70887	2.70730
24	669.5	667.9	1.6	0.23	0.0747	0.26409	0.26286
25	500.4	500.7	-0.3	-0.06	0.1337	0.14753	0.14772
26	457.1	458.6	-1.5	-0.32	0.1602	0.12311	0.12389
27	433.9	434.5	-0.6	-0.15	0.1778	0.11093	0.11125
28	425.5	423.8	1.6	0.37	0.1849	0.10667	0.10588
29	416.5	412.6	3.9	0.94	0.1930	0.10221	0.10030
30	0.0	333.3	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.06546
31	321.2	321.5	-0.3	-0.08	0.2245	0.06079	0.06088
32	146.6	147.5	-0.9	-0.61	1.5577	0.01266	0.01282
33	109.3	109.8	-0.5	-0.45	2.8023	0.00704	0.00710
34	97.0	95.0	2.0	2.10	3.5580	0.00554	0.00531
35	82.6	81.2	1.4	1.70	4.9067	0.00402	0.00388
36	0.0	0.0	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.00000

AVERAGE ERROR= 1.19 CM-1 OR 0.490 PERCENT; SCALE FACTOR FOR WEIGHTS = 0.019725

***** THE POTENTIAL ENERGY MATRIX FOR MOLECULE 2 *****

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	2174.5	2163.1	2145.3	1945.4	667.9	662.3	500.7	500.2	470.4	434.5	423.8	412.6	368.9	321.5	147.5	122.9	109.8	95.6
1	0.0	0.0	0.0	13.7	0.0	83.7	0.0	3.9	1.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.9	0.0	0.0
2	3.3	1.6	0.0	0.1	0.0	13.7	0.0	6.0	77.1	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
3	0.1	0.1	0.0	81.5	0.0	15.6	0.0	2.0	1.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0
4	63.6	30.6	0.5	0.4	0.0	0.2	0.0	0.1	4.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
5	1.2	2.6	3.8	0.0	4.4	0.0	4.8	0.0	0.1	44.1	70.2	58.1	0.0	28.8	4.0	0.5	0.7	0.0
6	22.0	54.3	19.4	0.0	0.1	0.1	0.4	1.1	0.1	1.7	2.4	3.1	0.0	0.2	0.3	0.6	0.2	0.0
7	0.0	0.0	0.0	0.0	73.8	0.0	0.8	0.0	0.0	10.7	0.0	-2.2	0.0	0.0	14.0	0.0	0.0	0.0
8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	39.8	0.1	0.0	20.0	0.0	26.8	0.0	0.1	0.4	0.0	10.9	0.0
9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.4	0.0	0.0	4.1	0.0	5.3	61.8	0.0	1.8	0.0	5.7	46.3
10	0.0	0.0	0.0	0.0	1.1	3.8	28.0	59.1	5.3	31.0	0.0	16.8	0.0	10.8	16.8	17.5	0.0	0.0
11	0.0	0.0	0.0	0.0	0.4	0.0	0.5	0.0	0.0	4.0	0.0	4.9	40.2	18.3	1.5	0.0	9.6	59.9
12	0.0	0.0	0.0	0.0	21.5	4.2	2.1	13.3	0.1	4.3	0.0	3.6	0.0	0.0	68.7	46.4	0.2	0.0
13	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
14	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
15	0.4	0.7	-1.1	0.0	-1.5	0.0	-1.7	0.0	0.0	-15.5	24.7	-24.0	0.0	-10.2	-1.4	0.2	-0.3	0.0
16	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	2.7	0.2	0.0	-1.4	-0.2	0.0	-0.4	0.2	-1.2	-2.3	0.0
17	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.1	0.0	-3.3	-0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-1.7	0.0	0.0
18	0.1	0.0	0.0	-0.3	0.0	-12.5	0.0	1.8	4.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.1	0.0	0.0
19	0.0	0.0	0.0	4.8	0.0	-5.1	0.0	-0.4	-0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-4.5	0.0	0.0
20	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-2.3	0.0	-6.0	6.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
21	8.7	10.5	76.5	0.0	0.1	0.1	0.3	1.2	0.1	1.7	2.5	3.1	0.0	0.2	0.3	0.6	0.2	0.0
22	0.6	-0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
23	-0.2	-0.4	0.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
24	0.1	0.2	0.2	0.0	-0.2	-0.3	-1.5	-4.0	-0.3	-3.6	0.2	1.5	0.0	0.0	-1.0	-2.3	-0.8	0.0
25	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-4.7	0.0	4.0	-0.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-3.2	0.0	0.0
26	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	8.2	7.3	0.2	-1.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
27	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-10.3	0.0	0.0	0.0	-7.7
28	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.4	0.0	-3.5	5.6	-6.2	-0.2	0.0	-0.5	4.2
29	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	2.2	2.6	1.3	-0.1	0.0	-0.3	-2.7
220	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
	81.2	0.0	0.0	2157.3	2143.6	667.9	500.7	458.6	434.5	423.9	412.6	333.3	321.5	147.5	109.8	95.0	81.2	0.0
1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
5	2.3	0.0	0.0	1.8	3.8	4.4	4.8	0.1	44.1	70.1	68.1	1.0	28.8	4.0	0.7	0.5	2.3	0.0
6	0.0	0.0	0.0	90.9	5.3	0.1	0.3	1.4	1.7	2.5	0.1	1.0	0.2	0.3	0.2	0.5	0.0	0.0
7	0.4	0.0	0.0	0.0	73.8	0.8	0.0	10.7	0.0	0.2	1.0	0.0	14.0	0.0	0.0	0.4	0.0	0.0
8	1.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	39.8	0.0	20.0	0.0	26.8	1.0	0.1	0.4	10.9	0.0	1.8	0.0
9	24.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.4	0.0	4.1	0.0	6.0	73.5	67.6	1.8	5.7	0.0	24.3	0.0
10	1.2	0.0	0.0	0.0	0.0	1.1	27.9	77.9	31.0	0.0	16.8	1.0	0.0	10.8	17.5	31.8	1.2	0.0
11	60.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.4	0.5	0.0	4.0	0.0	4.9	1.0	18.3	1.5	9.6	0.0	60.8	0.0
12	14.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	21.2	7.5	0.4	0.0	0.0	1.0	0.1	0.1	71.2	30.5	14.5	0.0
13	2.5	0.0	0.0	0.0	0.0	21.5	2.1	12.6	4.3	0.0	0.6	1.0	0.0	0.0	68.7	0.2	51.3	2.5
14	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
15	-0.8	0.0	0.0	0.6	-0.6	-1.5	-1.7	0.0	-15.5	24.7	-24.0	1.0	-10.2	-1.4	-0.3	0.2	-0.8	0.0
16	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-3.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-1.5	0.0	0.0
17	-1.9	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.1	-3.3	-0.2	-1.4	0.0	0.5	1.0	-0.4	0.2	-2.3	-1.3	-1.9	0.0
18	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
19	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
20	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
21	0.0	0.0	0.0	5.2	91.0	0.1	0.3	1.4	1.7	2.6	0.1	1.0	0.2	0.3	0.2	0.5	0.0	0.0
22	0.0	0.0	0.0	-0.4	-0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
23	0.0	0.0	0.0	-0.3	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
24	-0.1	0.0	0.0	0.2	0.2	-0.2	-1.5											

***** OBSERVED AND CALCULATED FREQUENCIES OF MOLECULE 4 AFTER 0 REFINEMENT(S) *****

NITROPRUSIATO DE SODIO -15NC

370	OBS. FREQ. (CM-1)	CALC. FREQ. (CM-1)	DIFFERENCE (CM-1)	PERCENT ERROR	WEIGHT	LAMBDA(OBS.) OBS. VIB. VAL. MDYNE/(ANG. AMU)	LAMBDA(CALC.) CALC. VIB. VAL. MDYNE/(ANG. AMU)	
	1	2174.0	2174.3	-0.3	-0.01	0.0071	2.78469	2.78533
	2	2162.2	2163.0	-0.8	-0.04	0.0072	2.75454	2.75661
	3	2144.2	2145.3	-1.1	-0.05	0.0073	2.70887	2.71160
	4	1906.2	1902.6	3.6	0.19	0.0092	2.14089	2.13275
	5	654.3	653.5	0.8	0.12	0.0782	0.25224	0.25164
	6	653.5	650.5	3.0	0.46	0.0784	0.25162	0.24929
380	7	496.1	500.2	-4.1	-0.83	0.1360	0.14501	0.14744
	8	0.0	498.9	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.14662
	9	469.9	469.2	0.7	0.14	0.1516	0.13010	0.12973
	10	432.4	432.1	0.3	0.08	0.1791	0.11016	0.10999
	11	424.3	423.8	0.5	0.11	0.1860	0.10607	0.10583
	12	407.3	410.8	-3.5	-0.86	0.2018	0.09774	0.09943
	13	0.0	368.9	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.08018
	14	321.1	321.4	-0.3	-0.10	0.3247	0.06075	0.06087
	15	146.6	147.0	-0.4	-0.29	1.5577	0.01266	0.01274
	16	123.7	122.3	1.4	1.11	2.1878	0.00902	0.00882
390	17	109.3	109.6	-0.3	-0.25	2.8023	0.00704	0.00707
	18	96.8	95.6	1.2	1.22	3.5727	0.00552	0.00539
	19	82.5	81.1	1.4	1.69	4.9186	0.00401	0.00388
	20	0.0	0.0	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.00000
	21	0.0	0.0	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.00000
	22	2156.6	2157.3	-0.7	-0.03	0.0072	2.74029	2.74213
	23	2144.2	2143.6	0.6	0.03	0.0073	2.70887	2.70727
	24	653.5	650.5	3.0	0.46	0.0784	0.25162	0.24929
	25	496.1	500.2	-4.1	-0.83	0.1360	0.14501	0.14744
	26	456.1	458.6	-2.5	-0.54	0.1609	0.12257	0.12389
400	27	432.4	432.1	0.3	0.08	0.1791	0.11016	0.10999
	28	424.3	423.9	0.4	0.09	0.1860	0.10607	0.10588
	29	416.3	410.8	5.5	1.32	0.1932	0.10211	0.09943
	30	0.0	333.3	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.06546
	31	321.1	321.4	-0.3	-0.10	0.3247	0.06075	0.06087
	32	146.6	147.0	-0.4	-0.29	1.5577	0.01266	0.01274
	33	109.3	109.6	-0.3	-0.25	2.8023	0.00704	0.00707
	34	96.8	95.0	1.8	1.91	3.5727	0.00552	0.00531
	35	82.5	81.1	1.4	1.69	4.9186	0.00401	0.00388
	36	0.0	0.0	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.00000
410	AVERAGE ERROR= 1.51 CM-1 OR 0.507 PERCENT; SCALE FACTOR FOR WEIGHTS = 0.019725							

***** THE POTENTIAL ENERGY MATRIX FOR MOLECULE *****

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	2174.3	2163.0	2145.3	1902.6	653.5	650.5	500.2	498.9	469.2	432.1	423.8	410.8	368.9	321.4	147.0	122.3	109.6	95.6
1	0.0	0.0	0.0	13.0	84.3	0.0	0.0	3.8	2.0	0.0	0.0	3.0	0.0	0.0	0.0	3.9	0.0	0.0
2	3.2	1.7	0.0	0.0	13.6	0.0	0.0	4.3	78.9	0.0	0.2	3.0	0.0	0.0	0.0	5.3	0.0	0.0
3	0.1	0.0	0.0	82.3	15.0	0.0	0.0	1.8	1.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0
420	62.4	31.8	0.5	0.3	0.2	0.0	0.0	0.1	4.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
5	1.3	2.5	3.8	0.0	0.0	4.7	4.3	0.0	0.1	34.1	70.2	77.9	0.0	29.3	4.0	0.5	0.8	0.0
6	22.9	53.4	19.4	0.0	0.1	0.1	0.4	1.1	0.0	1.6	2.4	3.1	0.0	0.2	0.3	0.6	0.2	0.0
7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	73.3	1.0	0.0	0.0	10.9	0.0	0.6	0.0	0.0	13.8	0.0	0.0	0.0
8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	39.8	0.0	0.0	24.9	0.0	21.9	0.0	0.1	0.4	0.0	10.9	0.0
9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.3	0.0	0.0	3.4	0.0	7.1	61.8	67.3	1.8	0.0	5.6	46.3
10	0.0	0.0	0.0	0.0	3.8	1.3	28.2	60.7	3.8	34.1	0.1	13.1	0.0	0.0	10.9	36.7	17.4	0.0
11	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.4	0.5	0.0	0.0	3.2	0.0	5.8	40.2	18.3	1.5	0.0	9.5	59.9
12	0.0	0.0	0.0	0.0	2.5	0.0	21.1	7.9	0.0	0.5	0.0	3.0	0.0	0.1	0.1	27.6	71.5	0.0
13	0.0	0.0	0.0	0.0	4.2	21.4	2.1	13.3	0.0	4.3	0.0	2.4	0.0	0.0	69.0	46.5	0.2	0.0
43014	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
15	0.4	0.7	-1.1	0.0	0.0	-1.7	-1.5	0.0	0.0	-12.0	24.7	-27.4	0.0	-10.3	-1.4	0.2	-0.3	0.0
16	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	2.8	0.2	0.0	0.0	3.0	0.0	0.0	0.0	1.7	0.0	0.0
17	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.1	-3.1	-0.1	0.0	-1.4	-0.2	2.3	0.0	-0.4	0.2	-1.2	-2.4	0.0
18	0.1	0.0	0.0	-0.3	-12.5	0.0	0.0	1.5	4.6	0.0	0.0	3.0	0.0	0.0	0.0	-1.7	0.0	0.0
19	0.0	0.0	0.0	4.7	-5.1	0.0	0.0	-0.4	-0.2	0.0	0.0	3.0	0.0	0.0	0.0	-0.1	0.0	0.0
20	0.0	0.0	0.0	0.0	-2.3	0.0	0.0	-5.2	5.6	0.0	0.0	3.0	0.0	0.0	0.0	-4.5	0.0	0.0
21	9.0	10.2	76.5	0.0	0.1	0.1	0.3	1.2	0.0	1.6	2.5	3.1	0.0	0.2	0.3	0.6	0.2	0.0
22	0.6	-0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
23	-0.2	-0.4	0.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
44024	0.1	0.2	0.2	0.0	-0.3	-0.2	-1.6	-4.1	-0.2	-3.6	0.2	3.6	0.0	0.0	-1.0	-2.3	-0.8	0.0
25	0.0	0.0	0.0	0.0	-4.7	0.0	0.0	4.0	-0.7	0.0	0.0	3.0	0.0	0.0	0.0	-3.2	0.0	0.0
26	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0	8.3	7.4	0.1	-1.4	0.0	-2.1	0.0	0.0	0.3	-10.8	-11.9	0.0
27	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.0	-10.3	0.0	0.0	0.0	0.0	-7.7
28	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.3	0.0	-3.6	5.6	-6.2	-0.2	0.0	-0.5	4.2
29	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	3.2	2.6	1.3	-0.1	0.0	-0.3	-2.7
	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
	81.1	0.0	0.0	2157.3	2143.6	650.5	500.2	458.6	432.1	423.9	410.8	333.3	321.4	147.0	109.6	95.0	81.1	0.0
450	1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	5.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	5.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
5	2.2	0.0	0.0	3.8	3.8	4.7	4.3	0.1	34.1	70.1	77.9	3.0	29.3	4.0	0.8	0.5	2.2	0.0
6	0.0	0.0	0.0	90.9	5.3	0.1	0.4	1.4	1.6	2.5	0.1	3.0	0.2	0.3	0.2	0.5	0.0	0.0
7	0.4	0.0	0.0	0.0	0.0	73.3	1.0	0.0	10.9	0.0	0.6	3.0	0.0	13.8	0.0	0.0	0.4	0.0
8	1.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	39.8	0.0	24.9	0.0	21.9	3.0	0.1	0.4	10.9	0.0	1.7	0.0
9	24.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.3	0.0	3.4	3.0	7.1	35.5	67.3	1.8	5.6	0.0	24.3	0.0
10	1.2	0.0	0.0	0.0	0.0	1.3	28.2	77.9	34.1	0.0	13.1	3.0	0.0	10.9	17.4	31.8	1.2	0.0
46011	61.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.4	0.5	0.0	3.2	0.0	5.8	3.0	18.3	1.5	9.5	0.0	61.0	0.0
12	14.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	21.1	7.5	0.5	0.0	0.0	3.0	0.1	0.1	71.5	30.5	14.3	0.0
13	2.6	0.0	0.0	0.0	0.0	21.4	2.1	12.6	4.3	0.0	0.4	3.0	0.0	69.0	0.2	51.3	2.6	0.0
14	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
15	-0.8	0.0	0.0	0.6	-0.6	-1.7	-1.5	0.0	-12.0	24.7	-27.4	3.0	-10.3	-1.4	-0.3	0.2	-0.8	0.0
16	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-3.6	0.0	0.0	0.0	3.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-1.5	0.0
17	-1.8	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.1	-3.1	-0.2	-1.4	0.0	0.3	3.0	-0.4	0.2	-2.4	-1.3	-1.8	0.0
18	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
19	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
20	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
47021	0.0	0.0	0.0	5.2	91.0	0.1	0.4	1.4	1.6	2.6	0.1	3.0	0.2	0.3	0.2	0.5	0.0	0.0
22	0.0	0.0	0.0	-0.4	-0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	

Tabla 42. Distribución de energía potencial en los cálculos de números de ondas empleando dos campos de fuerza diferentes

Campo de fuerzas de este Trabajo			Campo de fuerzas de Bates y Khanna [14]		
Asignación ^a	IR (cm ⁻¹)	Contribución ^b		Contribución ^b	
		Principal	Secundaria	Principal	Secundaria
v CN _{ax}	2173,5	63,6 (f ₄)	22,0 (f ₆)	94,7 (f ₄)	5,0 (f ₂)
v CN	2161,9	54,3 (f ₆)	30,6 (f ₄)	95,2 (f ₆)	1,9 (f ₁₅)
v CN	2156,5	90,9 (f ₆)	5,4 (f ₂₁)	95,2 (f ₆)	1,3 (f ₁₅)
v CN	2143,6	91,0 (f ₂₁)	5,3 (f ₆)	97,8 (f ₆)	3,6 (f ₅)
	2145,3	76,5 (f ₂₁)	19,4 (f ₆)		
v NO	1941,1	81,5 (f ₃)	13,7 (f ₁)	83,0 (f ₃)	12,3 (f ₁)
δ _l FeNO	662,9	74,2 (f ₇)	21,4 (f ₁₃)	72,7 (f ₇)	22,6 (f ₁₃)
v FeN	652,3	84,4 (f ₁)	13,0 (f ₂)	74,9 (f ₁)	15,5 (f ₂)
			15,7 (f ₃)		13,6 (f ₃)
δ _l FeCN	501 (B)	60,1 (f ₁₀)	13,0 (f ₁₃)	48,6 (f ₁₀)	20,4 (f ₂)
					14,5 (f ₁)
δ _l Fe(CN) _{ax}	498,0	39,7 (f ₈)	28,3 (f ₁₀)	72,1 (f ₈)	18,2 (f ₁₂)
v FeC _{ax}	467,2	78,4 (f ₂)	4,7 (f ₄)	59,8 (f ₂)	20,5 (f ₁₀)
			4,6 (f ₁₀)		
δ _l FeCN	457,0	77,9 (f ₁₀)	12,6 (f ₁₃)	76,4 (f ₁₀)	12,0 (f ₁₃)
δ _l FeCN	433,5	33,5 (f ₁₀)	36,8 (f ₅)	64,1 (f ₁₀)	10,3 (f ₇)
			24,1 (f ₈)		11,8 (f ₈)
v FeC	425,2	70,2 (f ₅)	24,7 (f ₁₅)	78,1 (f ₅)	29,7 (f ₉)
v FeC	417,5	76,1 (f ₅)	22,8 (f ₈)	68,0 (f ₅)	25,5 (f ₁₅)
v FeC	408,8	76,1 (f ₅)	22,8 (f ₈)	67,9 (f ₅)	25,5 (f ₁₅)
δ _l FeCN ⊥	370 (B)	61,8 (f ₉)	40,2 (f ₁₁)	73,5 (f ₉)	26,5 (f ₁₁)
δ _l FeCN ⊥	335 (B)	79,5 (f ₉)	13,2 (f ₂₇)	100,0 (f ₉)	
δ _l FeCN ⊥	320,1	67,4 (f ₉)	29,2 (f ₅)	52,4 (f ₉)	65,7 (f ₅)
δ _a CFeN	146,6	68,9 (f ₁₃)	14,0 (f ₇)	68,4 (f ₁₃)	12,3 (f ₁₀)
δ _a CFeN	123,7 (R)	46,5 (f ₁₃)	36,7 (f ₁₀)	46,7 (f ₁₃)	28,5 (f ₁₀)
δ _a CFeC _{ax}	109,3 (R)	71,4 (f ₁₂)	17,3 (f ₁₀)	75,6 (f ₁₂)	10,9 (f ₈)
δ _a CFeN +	92,1	59,5 (f ₁₁)	46,3 (f ₉)	73,5 (f ₁₁)	26,5 (f ₉)
δ _a CFeC					
δ _a CFeC	82,5 (R)	60,9 (f ₁₁)	24,3 (f ₉)	73,9 (f ₁₁)	13,3 (f ₉)
Error promedio (cm ⁻¹)		1,19		7,66	

a : δ_l, || : deformación de enlace lineal paralela al eje molecular.

δ_l, ⊥ : deformación de enlace lineal perpendicular al eje molecular.

δ_a : deformación de enlace angular.

b : porcentaje de la contribución de cada coordenada interna a la coordenada normal

(R) : bandas observadas en el espectro Raman.

(B) : entre paréntesis los números de ondas observados por Bates y Khanna [14].

parámetros involucrados en los cálculos. De esta manera, se realizó una serie de cuatro cálculos (a, b, c y d) cuyas condiciones en la entrada de datos se resumen en la Tabla 43. Los resultados de estos cálculos, para los cuatro estiramientos CN, en relación con la distribución de energía potencial, se presentan en la Tabla 44 y se pueden resumir de la siguiente manera:

ν_1 (2174,0 cm^{-1}), νCN_{ax} (A_1, A'): la contribución de la constante principal, f_4 a la energía potencial decrece gradualmente, en la serie, de la siguiente manera: $a > b > c > d$.

ν_2 (2162,2 cm^{-1}), νCN_{ec} (A_1, A'): estiramiento ecuatorial de la misma especie de simetría en C_{4v} y C_s , que νCN_{ax} . La contribución de la constante de fuerza principal f_6 a ese modo decrece de manera más acentuada, particularmente en el cálculo d, que en el caso anterior de la siguiente manera: $a > b > c \gg d$.

ν_{20} (2156,6 cm^{-1}), νCN_{ec} (B_1, A''): estiramiento ecuatorial para el que, en los cuatro cálculos realizados, las contribuciones de la constante f_6 principal varían menos, entre 91 y 96 %.

$\nu_{3,21}$ (2144,2 cm^{-1}), νCN_{ec} ($E, A' + A'$): estiramiento ecuatorial asimétrico para el que la contribución de f_6 a la energía potencial varía poco en los cálculos a, b y c pero que en el cálculo d, al incluir dos valores diferentes de constantes de fuerza para los estiramientos CN ecuatoriales, las contribuciones de ambas constantes de fuerza se diferencian notoriamente (76,5% y 91,0 %).

La primera contribución secundaria, cuando fue mayor del 10%, se debió, en todos los casos, a las otras constantes de fuerza asociadas con estiramientos CN, el axial (f_4) o los ecuatoriales (f_6 y f_{21}) entre sí y la segunda contribución, a los estiramientos FeC.

En las Tablas 40a y 40b se muestran la entrada y salida de datos para el cálculo directo de las cuatro especies isotópicas (normal, ^{54}Fe , ^{13}C , ^{15}N), empleando el campo

de fuerzas final (las constantes fueron refinadas en cálculos anteriores) y sirven, en esta etapa, como base para la siguiente discusión.

Los valores de los números de ondas calculados para los estiramientos CN y NO difieren de los obtenidos en los cálculos parciales de las secciones 3.1.2. (Tabla 11) y 3.1.3. (Tabla 13) pues en aquella primera etapa se abordó sólo el cálculo (refinamiento) de una constante de estiramiento y dos de interacción relacionadas estas últimas con los estiramientos CN, en tanto que en el cálculo final, cuyos resultados se presentan en la Tabla 38, si bien los números de ondas se calcularon, en un principio, con las mismas constantes de fuerza, para los estiramientos CN, los valores finales de éstas y del resto de las constantes se fueron modificando al introducir y refinar constantes adicionales, modificando así progresivamente el campo de fuerzas del ion hasta llegar al campo de fuerzas final.

Tabla 43. Condiciones en la entrada de datos en los cálculos a, b, c y d

Cálculo	a (Tabla 39a)	b	c	d (Tabla 40a)
Número de constantes de fuerza (campo de fuerzas)	20 (Bates)	20 (Bates)	29 (este trabajo)	29 (este trabajo)
Constantes de fuerza (f) e interacciones (f') en los vCN	1 f CNax 1 f CNec	1 f CNax 1 f CNec 2f'	1 f CNax 1 f CNec 2f'	1 f CNax 2 f CNec 2f'
Tipo de simetría	C _{4v}	C _{4v}	C _s	C _s

Los números de ondas de la deformación FeNO y del estiramiento FeN empleados en el cálculo corresponden, como se indica en la Tabla 35, a los observados en el

Tabla 44. Contribuciones principales ^(a) (primera y segunda) a la energía potencial de los estiramientos CN para los cálculos a, b, c y d

Número de ondas (b)	Especie C _{4v} , C _s	Tipo de cálculo (c)			
		a	b	c	d
2174	A ₁ , A'	f₄ = 94,7	f₄ = 82,6	f₄ = 68,9	f₄ = 63,9
		f ₂ = 5,0	f ₆ = 11,9	f ₆ = 25,3	f ₆ = 22,0 f ₂₁ = 8,7
2162,9	A ₁ , A'	f₆ = 95,2	f₆ = 83,5	f₆ = 69,5	f₆ = 54,3
		f ₅ = 3,5	f ₄ = 12,1	f ₄ = 25,7	f ₄ = 30,6 f ₂₁ = 10,5
2156,6	B ₁ , A''	f₆ = 95,2	f₆ = 96,4	f₆ = 95,9	f₆ = 90,9
		f ₅ = 3,5	f ₅ = 3,5	f ₅ = 3,8	f ₂₁ = 5,2
2144,2	E, A'+ A''	f₆ = 97,8	f₆ = 97,0	f₆ = 96,5	f₂₁ = 76,5(A'); 91,0 (A'')
		f ₅ = 3,6	f ₅ = 3,0	f ₅ = 3,8	f ₆ = 19,4 (A') 5,3 (A'')

(a): Las contribuciones principales están en negrita.

(b): Valores empleados en la entrada de datos del cálculo en FPERT.

(c): Generalidades de estos tipos de cálculo se indican en la Tabla 43.

espectro Raman pues en él se manifiestan los desplazamientos isotópicos relativos previstos para la sustitución con ^{15}NO , es decir, que la banda de deformación se desplace más, hacia menores números de ondas, que la de estiramiento. La distribución de la energía potencial comparada, entre la sustancia normal y la isotópica así como las intensidades relativas de las bandas observadas en el espectro Raman (Figura 14d), justifican este comportamiento. En IR, por otro lado, las bandas correspondientes a la deformación y estiramiento se aproximan y la de estiramiento, aparentemente, gana intensidad al acercarse a la banda de deformación (ver Figura 13d).

Bates y Khanna [14] manifiestan en su trabajo que la diferencia entre el valor observado (501 cm^{-1}) y el calculado (460 cm^{-1}) para la deformación FeCN (paralela al eje molecular) indica la existencia de alguna interacción importante, lo cual es correcto pues en el presente trabajo, al introducir y refinar las nuevas constantes, tres de ellas corresponden a la interacción de ésta deformación con los estiramientos CN, FeN y con la deformación angular CFeC_{ax} , además de las dos iniciales con el estiramiento FeC_{ax} y entre deformaciones adyacentes, respectivamente, interacciones con las que se mejoró sensiblemente el resultado.

Las tres últimas constantes incorporadas al campo de fuerzas involucran las deformaciones FeCN (perpendiculares al eje molecular) en las siguientes interacciones: entre deformaciones adyacentes, entre deformaciones opuestas y con la deformación angular CFeC, interacciones con las que se llegó a un error promedio de 1,19 % para el campo de fuerzas final.

Los valores de los números de ondas y la distribución de la energía potencial obtenidos concuerdan con las asignaciones propuestas por Bates [14] en la región de $4000\text{ a }300\text{ cm}^{-1}$; sin embargo, en la zona de $200\text{ a }50\text{ cm}^{-1}$, donde se presentan las deformaciones angulares además de los modos de red, no existe concordancia, como se puede ver en la Tabla 25, donde se presenta las asignaciones para esta región en base a

observaciones experimentales, mencionadas en la sección 3.2.1., y la distribución de la energía potencial obtenida como resultado de los cálculos.

La distribución de energía potencial no es exactamente la misma para las cuatro especies isotópicas pero las diferencias relativamente pequeñas no modifican las asignaciones. Respecto a la sustancia normal, la especie con ^{54}Fe presenta valores (contribuciones) porcentuales ligeramente más bajos; la que contiene ^{13}C presenta mayoritariamente valores más altos y la principal diferencia se encuentra en la deformación FeCN paralela al eje molecular, cuya mezcla con el estiramiento FeC_{ec} ya se presenta en la sustancia normal pero que se acentúa en la especie marcada. En la especie ^{15}NO se dan en similar número, valores mayores y menores que los de la sustancia normal.

En el Capítulo 3 (sección 3.2.1) se hacen algunos comentarios respecto a las diferencias encontradas entre las observadas y calculadas para $\nu_{5,22}$, en la especie con ^{54}Fe y $\nu_{8,23}$ y ν_{24} , en la especie enriquecida con ^{13}C (Tablas 19, 20 y 21); sin embargo, para la gran mayoría de las bandas, esas diferencias están por debajo de 2 cm^{-1} , lo que es muy significativo, si se considera que se ha desarrollado un campo de fuerzas para una molécula de 13 átomos, con 36 coordenadas internas.

Capítulo 5:

Espectros infrarrojo de los
nitroprusiatos de sodio $^{12}/^{13}\text{C}$
dihidrato y anhidro

5.1 Espectros infrarrojo comparativos del nitroprusiato de sodio-¹²C y ¹³C, dihidrato y anhidro, a temperaturas ambiente y baja

La interpretación de los espectros IR de $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se ve dificultada, especialmente en la zona comprendida entre 700 y 300 cm^{-1} , por la presencia de bandas propias del agua, las que desaparecen, obviamente, por deshidratación, simplificándose así, en principio, los espectros, si bien pueden presentarse complicaciones debidas a posibles desdoblamientos, activaciones y corrimientos de bandas producidos por la eventual modificación de la simetría de sitio del anión, que puede llevar aparejada la deshidratación (por cambio de forma cristalina).

Por ello, con la intención de mejorar y ampliar la información disponible, particularmente en esa zona espectral, a los espectros IR obtenidos tanto a temperatura ambiente como en frío de la sustancia isotópicamente normal y de la sustituida casi totalmente con ¹³C, ambas como dihidratos, se sumaron los de las mismas muestras deshidratadas in situ, para poner en evidencia los efectos de la deshidratación, además de los del enfriamiento y de la sustitución isotópica. En la zona de 4000 a 1500 cm^{-1} , de menor interés en lo que hace a los efectos de la deshidratación (y al objetivo de este Capítulo), sólo se presentan los espectros de la sustancia marcada pues el comportamiento de la sustancia normal, de composición isotópica natural, es similar. El tratamiento del efecto isotópico en el dihidrato fue ya realizado en el Capítulo 3.

Todas las medidas incluidas en este capítulo se efectuaron con el espectrofotómetro dispersivo y la celda óptica de temperatura variable RIIC (ver Capítulo 1). Para apreciar el buen grado de coincidencia existente entre las medidas hechas con los espectrofotómetros dispersivo e interferométrico sirven los números de ondas presentados en las tablas 18 y 20 (medidas interferométricas) y tablas 45, 46 (medidas dispersivas) y los desplazamientos isotópicos observados entre las tablas 20 y 47 (columna Δ_j).

Tabla 45. Números de ondas observados entre 4000 y 1500 cm^{-1} en los espectros IR de nitroprusiato de sodio ^{13}C , dihidrato y anhidro, a temperatura ambiente y - 190 °C

Asignación	Dihidrato			Anhidrato			Δ_d	
	t.a.	b.t.	Δ_t	t.a.	b.t.	Δ_t	t.a.	b.t.
2vNO	3874,0	3884,0	10,0	3818,0	3823,5	5,5	-56,0	-60,5
$\nu_3 \text{H}_2\text{O}$	3629,0	3630,5	1,5					
$\nu_1 \text{H}_2\text{O}$	3546,5	3547,5	1,0					
$\nu_{\text{CN}_{\text{ax}}}$	2126,0	2130,2	4,2					
$\nu_{\text{CN}_{\text{ec}}}$	2115,0	2121,1	6,1					
$\nu_{\text{CN}_{\text{ec}}}$	2110,0	2116,2	6,2	2107,5	2110,0	2,5	-1,9 (b)	-4,0 (c)
$\nu_{\text{CN}_{\text{ec}}}$	2098,0	2101,3	3,3					
vNO	1945,0	1952,3	7,3	1924,0	1928,0	4,0	-21,0	-24,3
$\nu_2 \text{H}_2\text{O}$		1629,3						
$\nu_2 \text{H}_2\text{O}$	1620,0	1621,0	1,0 (a)					
$\nu_2 \text{H}_2\text{O}$		1612,6						

t.a.: temperatura ambiente.

b.t.: baja temperatura (ebullición del nitrógeno).

Δ_t : desplazamiento por enfriamiento ($\nu_{\text{b.t.}} - \nu_{\text{t.a.}}$)

Δ_d :desplazamiento por deshidratación ($\nu_{\text{anh.}} - \nu_{\text{dih.}}$)

(a) Diferencia entre el promedio de las tres deformaciones de H_2O a b.t. y la única a t.a.

(b) Diferencia entre la única banda del anhidrato a t.a. y el promedio sopesado, por degeneración, de los estiramientos CN del dihidrato a t.a. ($2107,5 - 2109,4 = - 1,9$).

(c) Igual que (b) pero para b.t. ($2110,0 - 2114,0 = - 4,0$).

Tabla 46 Números de ondas observados entre 700 y 300 cm^{-1} para $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($^{12}/^{13}\text{C}$) y $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ ($^{12}/^{13}\text{C}$), a temperatura ambiente y - 190 °C

A'	v _n	Asignación	Temperatura ambiente (25° C)						Baja temperatura (- 190 °C)					
			Hidratos			Anhidratos			Hidratos			Anhidratos		
			12 C	13 C	15 C	12 C	13 C	15 C	12 C	13 C	15 C	12 C	13 C	15 C
5	22	δFeNO	663,0 f	660,7 f	665,0 f	663,0 f	667,9 f	665,3 f	669,9 f	667,2 f				
6		vFeN	652,5 f	650,6 f	652,0 h	650,0 h	657,4 f	655,1 f	657,5 h	655,0 h				
8	23	LH ₂ O	519,0 d, a	519,0 f, a	504,1 d, a	495,5 d, a	526,0 f, a	526,0 f, a	507,5 d, a	503,0 d, a				
9		δFeCN	498,0 d	490,3 d			502,8 d	495,2 d						
		LH ₂ O		456,0 d, a			471,1 f, a	471,1 f, a						
		vFeC _{ax}	468,0 d		463,9 d	455,0 d		462,8 d	443,5 d	460,5 d				
10	24	δFeCN	457,5 d											
11	25	δFeCN	433,0 h	422,6 h	430,6 f, a	418,0 f, a	435,8 f	426,0 f	434,0 f, a	424,5 f, a				
12	26	vFeC	425,0 d	414,4 d			427,5 d	416,5 d						
	27	δFeCN	419,0 d	407,0 d	415,8 d a	403,5 d, a	421,2 d	409,4 d	417,5 d, a	408,5 d, a				
		vFeC	413,0 h	402,0 h			414,5 f	403,7 d						
		LH ₂ O	372,0 d	372,0 d a			379,9 f, a	379,9 f, a						
		LH ₂ O	339,8 d	339,8 d a			340,8 f, a	340,8 f, a						
14	29	δFeCN	323,0 m	315,1 m	323,3 m	314,5 m	322,0 m	314,1 m	324,0 m	318,5 m				
N° de columna			1	2	3	4	5	6	7	8				

(f): fuerte; (m) : mediana; (d) : débil; (a) : ancha; (h) : hombro

Tabla 47. Desplazamientos en números de ondas producidos por sustitución isotópica, deshidratación y enfriamiento

A'	A''	Asignación	Sustitución isotópica ($\tilde{\Delta}_i = \tilde{V}^{13C} - \tilde{V}^{12C}$)				$\tilde{\Delta}_i$	Deshidratación ($\tilde{\Delta}_d = \tilde{V}^{anh} - \tilde{V}^{hid}$)				$\tilde{\Delta}_d$	Temperatura ($\tilde{\Delta}_t = \tilde{V}^{-190^\circ C} - \tilde{V}^{25^\circ C}$)				$\tilde{\Delta}_t$
			Hidrato		Anhidrato			-190°C		25°C			Hidrato		Anhidrato		
			25°C	-190°C	25°C	-190°C		12C	13C	12C	13C		12C	13C	12C	13C	
5	22	$\delta FeNO$	-2,3	-2,6	-2,0	-2,7	-2	2,0	2,3	2,0	1,9	2	4,9	4,6	4,9	4,2	5
6		νFeN	-1,9	-2,3	-2,0	-2,5	-2	-0,5	-0,6	0,1	-0,1	<1	4,9	4,5	5,5	5,0	5
8	23	LH_2O	0	0	0	0	-7	-	-	-	-	6	7,0	7,0	-	-	7
		$\delta FeCN$	-7,7	-7,6	-8,6	-4,5	-7	6,1	5,2	4,7	7,8	6	4,8	4,9	3,4	7,5	5
9		LH_2O	0	0	0	0	-14	-	-	-	-	9	15,1	-	-	-	15
		$\nu FeCax$	-	-27,6 (a)	-	-	-	-4,1	-	-6,1	17	9	3,1	-	-	-	3
24		$\delta FeCN$	-	-19,3	-8,9	-4,5	-11	6,4	-	2,2	-	9	5,3	-	1,1	-5,5	3
25		$\delta FeCN$	-10,4	-9,8	-12,6	-9,5	-11	-2,4	-4,6	-1,8	-1,5	3	2,8	3,4	1,4	6,5	4
26		νFeC	-10,6	-11	-	-	-11	-	-	-	-	2	2,5	2,1	-	-	3
27		$\delta FeCN$	-12	-11,8	12,3	-9,0	-11	3,4	-4,2	-3,6	-1,4	2	2,2	2,4	1,7	5	3
12		νFeC	-11,5	-10,8	-	-	-11	-	-	-	-	2	1,0	1,7	-	-	2
		LH_2O	0	0	0	0	-	-	-	-	-	2	7,9	7,9	-	-	8
		LH_2O	0	0	0	0	-	-	-	-	-	2	1,0	1,0	-	-	1
14	29	$\delta FeCN$	-7,9	-7,9	-8,8	-5,5	-8	0,3	-0,6	2,0	4,4	2	-1,0	-1,0	0,7	4,0	2
Diferencias entre números de columnas de la Tabla 46			(2-1)	(6-5)	(4-3)	(8-7)		(3-1)	(4-2)	(7-5)	(8-6)		(5-1)	(6-2)	(7-3)	(8-4)	
N° de columna			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15

(a) proviene de valores aproximados de las columnas 6 y 5 de la Tabla 46

$\tilde{\Delta}_j$: promedio de columnas: 1, 2, 3 y 4

$\tilde{\Delta}_d$: promedio de columnas: 6, 7, 8 y 9

$\tilde{\Delta}_t$: promedio de columnas: 11, 12, 13 y 14

5.2. Espectros IR en la zona de 4000 a 1500 cm^{-1}

En la Figura 18 se reproducen nuevamente los espectros IR (4000 a 300 cm^{-1}) del nitroprusiato de sodio- ^{13}C obtenidos para el dihidrato junto con los de la sal anhidra, a temperatura ambiente ($\pm 25^\circ\text{C}$) y -190°C (aire líquido hirviendo) y en la Tabla 45 se presentan los números de ondas observados en esas condiciones de temperatura en la zona que va de 4000 a 1500 cm^{-1} , para el compuesto marcado con ^{13}C , en la cual se puede apreciar que en esta zona los mayores desplazamientos en números de ondas debido a la deshidratación (Δ_d), lo sufren el estiramiento NO, con $\Delta_d = -21,5 \text{ cm}^{-1}$ (t.a) y $\Delta_d = -24,3 \text{ cm}^{-1}$ (b.t.) y su primer sobretono, con $\Delta_d = -56,0 \text{ cm}^{-1}$ (t.a) y $\Delta_d = -60,5 \text{ cm}^{-1}$ (b.t), poniendo en evidencia, según Paliani et al. [12], una fuerte interacción entre las moléculas de agua y el grupo NO, no justificada, de cualquier manera, por los estudios de Holzbecher [11], deuteración mediante . Las bandas debidas a νNO y $2\nu\text{NO}$ también experimentan los mayores desplazamientos por efecto del enfriamiento, como se observa en la columna Δ_t para el dihidrato; en el anhidrato estos desplazamientos se reducen casi a la mitad.

El efecto de la marcación isotópica con ^{13}C ya fue analizado en el Capítulo 3, por lo que aquí sólo se discutirán los efectos de la deshidratación y del enfriamiento, los cuales son similares para las dos formas isotópicas puras (^{12}C , ^{13}C); los números de ondas que se mencionan a continuación corresponden a los observados en la sustancia totalmente sustituida. Son de señalar, especialmente, las siguientes circunstancias:

a) La deshidratación de las sustancias hidratadas dispersadas en pastillas de KBr modifica de tal forma sus espectros IR que las cuatro bandas de estiramiento CN que presentan originalmente se reducen a una sola, la que, para el caso de la sustancia sustituida con ^{13}C , se encuentra a 2107,5 cm^{-1} .

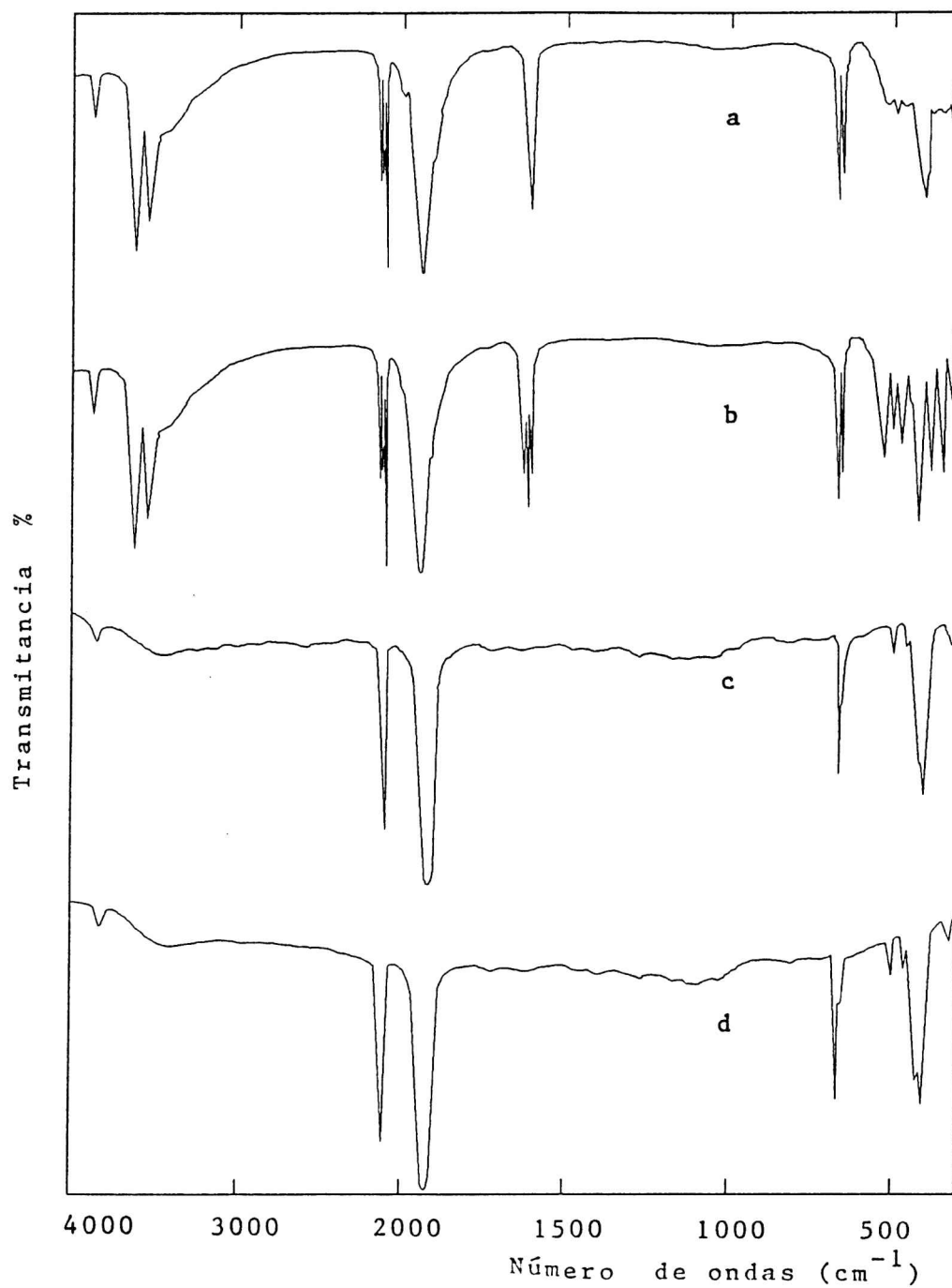


Figura 18. Espectros IR del nitroprusiato de sodio-¹³C.

a) hidrato, t.a.

c) anhidrato, t.a.

b) hidrato, b.t.

d) anhidrato, b.t.

b) El enfriamiento de las sustancias hidratadas ocasiona el desdoblamiento de la banda de deformación angular del agua, apareciendo nuevas bandas en 1629,3, 1621,0 y 1612,6 cm^{-1} , para la sustancia marcada.

c) También, como consecuencia del enfriamiento, las bandas de libración de agua que caen por debajo de los 600 cm^{-1} , se definen en forma clara, intensificándose grandemente (característica de ese tipo de bandas).

5.3. Espectros IR en la zona de 700 a 300 cm^{-1}

En la Figura 19 se presentan los espectros IR ampliados en esta zona del nitroprusiato ^{12}C y ^{13}C , tanto dihidratos como anhidratos, a temperaturas ambiente y a -190°C , y en la Tabla 46 se incluyen los correspondientes números de ondas. En la Tabla 47 se presentan los desplazamientos de bandas observados pero agrupados en función del efecto que los determina, a saber: sustitución isotópica, deshidratación y enfriamiento.

Las bandas debidas a las libraciones del agua fueron reportadas por Khanna [20] a 519, 475, 375 y 342 cm^{-1} (Tabla 23). El proceso de deshidratación puede afectar la estructura cristalina de las muestras [18] y modificar, por ende, la forma y posición de las bandas de absorción IR debidas al anión y a los modos de red. Los desplazamientos por deshidratación son, en el presente caso, del orden de 10 cm^{-1} , como se puede apreciar en la Tabla 47 (se los analiza más adelante). El ensanchamiento de las bandas y la reducción de la resolución alcanzable que produce la deshidratación son notables y sugieren disminución de cristalinidad.

Como era de esperar, el enfriamiento de las muestras condujo, en general, a una mejor definición de las bandas y a desplazamientos, todos en este caso a mayores

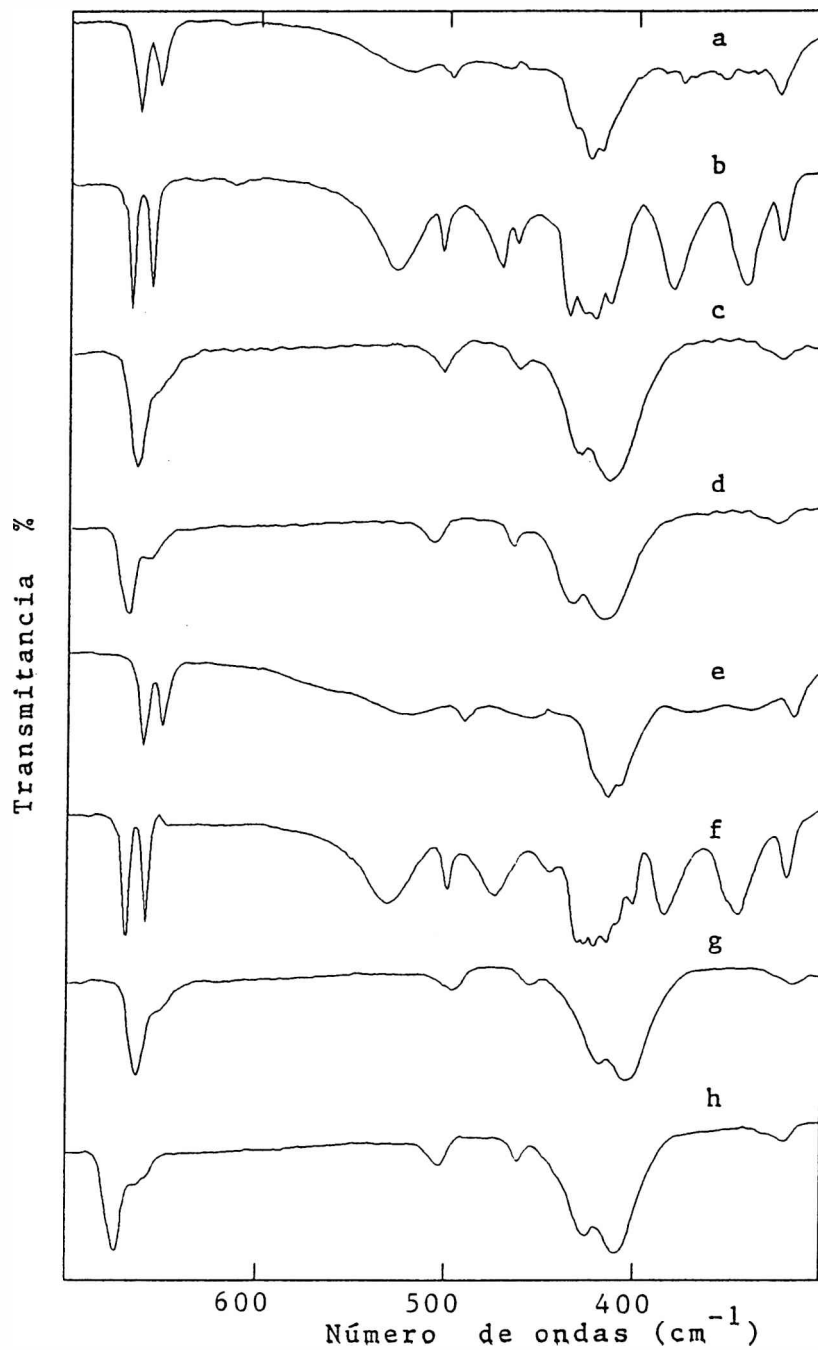


Figura 19. Espectros IR del nitroprusiato de sodio- ^{12}C y ^{13}C .

^{12}C : a) hidrato, t.a., b) hidrato, b.t., c) anhidrato, t.a., d) anhidrato, b.t.

^{13}C : e) hidrato, t.a., f) hidrato, b.t., g) anhidrato, t.a., h) anhidrato, b.t.

números de ondas, comprendidos entre 1 y 8 cm^{-1} , a excepción de una banda de libración de agua que se desplazó 15,1 cm^{-1} . Las bandas de libración de agua, que a temperatura ambiente son anchas y poco visibles, a baja temperatura se hacen más intensas y definidas, como ya se señaló anteriormente, lo que facilita la identificación. El corrimiento hipsocrómico (a mayores números de ondas) de las bandas de estiramiento del agua es prueba de la poca fuerza de los puentes de hidrógeno admitidos como presentes en la sustancia [11] pues el efecto hipsocrómico provocado por la contracción de red cristalina al enfriarse supera al batocrómico (corrimiento a menores números de ondas) que se debe esperar para los grupos OH ligados por puentes de hidrógeno.

En los espectros a baja temperatura del nitroprusiato sustituido, anhidro, el efecto isotópico, batocrómico, compensa en parte el desplazamiento hipsocrómico de las bandas del anión provocado por el enfriamiento.

En base a la Figura 19 y a las Tablas 46 y 47, discutiremos el comportamiento de las vibraciones internas del ion nitroprusiato entre 700 y 300 cm^{-1} , considerándolas en orden decreciente de números de ondas. Las bandas (ν_i) están numeradas (para simetría C_s) convencionalmente, o sea: en orden decreciente de simetría y de números de ondas. Emplearemos la siguiente notación para referirnos a los desplazamientos en números de ondas ocasionados por los distintos cambios:

Sustitución isotópica (cm^{-1})	$\tilde{\Delta}_i = \tilde{\nu}^{13\text{C}} - \tilde{\nu}^{12\text{C}}$
Deshidratación (cm^{-1})	$\tilde{\Delta}_d = \tilde{\nu}^{\text{anh.}} - \tilde{\nu}^{\text{hid.}}$
Temperatura (cm^{-1})	$\tilde{\Delta}_t = \tilde{\nu}^{\text{b.t.}} - \tilde{\nu}^{\text{t.a.}}$

A continuación, se describe brevemente el comportamiento de cada una de las bandas presentes en la zona en cuestión. Los valores $\bar{\Delta}_i$, $\bar{\Delta}_d$, y $\bar{\Delta}_t$ que se indican para cada vibración del anión, son los promedios (expresados en números enteros pues sólo son valores de referencia) de los valores incluidos en las cuatro columnas que abarcan, en

cada caso, $\bar{\Delta}_i$, $\bar{\Delta}_d$ y $\bar{\Delta}_t$, de la Tabla 47, respectivamente y tienen como único objetivo cuantificar de alguna manera la magnitud del efecto para cada vibración en cada conjunto de mediciones, pero el efecto real es el que se indica para cada vibración y cada condición, en dicha tabla.

δFeNO (ν_5 , 22): es una banda fuerte y aguda en los dihidratos y ensanchada en los anhidratos $\bar{\Delta}_i = -2$, $\bar{\Delta}_d = 3$ y $\bar{\Delta}_t = 5 \text{ cm}^{-1}$. Para este modo de vibración se da, en las sustancias estudiadas, la siguiente secuencia de números de ondas: hidrato t.a.< anhidrato t.a.<hidrato b.t.< anhidrato b.t., como se aprecia en la Tabla 47.

νFeN (ν_6): banda fuerte y aguda, bien definida sólo en los hidratos pues en los anhidratos se presenta como un hombro, con $\bar{\Delta}_i = -2$, $\bar{\Delta}_d = < 1$ y $\bar{\Delta}_t = 5$.

δFeCN (ν_8 , 23) : banda débil a t.a.(ubicada en la zona de las bandas de libración de agua, las que, en nuestros espectros, se reducen a una sola banda que aparece a 519 cm^{-1} , a la que se puede sumar otra en 475 cm^{-1} [11]) pero notoria en los espectros a b.t. y en los anhidratos, presentando un $\bar{\Delta}_i = -7$, $\bar{\Delta}_d = 6$ y $\bar{\Delta}_t = 5$.

νFeCax (ν_9): banda muy débil en los hidratos a t.a.. A b.t. queda ocultada por la banda de libración de agua a 475 cm^{-1} [11] y en las sustancias anhidras, al disminuir su número de ondas, puede mezclarse con ν_{24} . Presenta los siguientes valores $\bar{\Delta}_i = -14$, $\bar{\Delta}_d = 9$ y $\bar{\Delta}_t = 3$.

δFeCN (ν_{24}): banda extremadamente débil en los hidratos a t.a. la que, en realidad, no se ve en nuestros espectros del dihidrato - ^{13}C , que sólo ha sido reportada anteriormente por Khanna [11], quien la observó en el espectro IR polarizado de un monocristal y por Tosi [10], quien la reportó como un hombro en el espectro Raman. En nuestro caso, se pudo observar en los espectros de los anhidratos una banda que por su posición puede ser asignada a ν_{24} ó a ν_{24} y ν_9 combinadas. En el dihidrato C, a b.t., se observa claramente una banda a $462,8 \text{ cm}^{-1}$ que puede ser ν_9 desplazada en $\Delta_t = 5,2$ y en el dihidrato ^{13}C , a b.t., se ve una banda a $443,5 \text{ cm}^{-1}$, la que probablemente sea

también ν_{24} corrida en $\Delta_i = -19,3 \text{ cm}^{-1}$ lo cual se sustenta de lo observado en el espectro Raman y cálculos de números de ondas como a continuación se indica: en los espectros Raman de los hidratos $^{12/13}\text{C}$, se detectó un hombro a 463 (ver Tabla 18) y según nuestros cálculos de números de ondas, se espera para esta vibración aparezca en $443,0 \text{ cm}^{-1}$ (ver Tabla 20). Por lo tanto, la banda a $443,5 \text{ cm}^{-1}$ corresponde a ν_{24} .

$\delta\text{FeCN} (\nu_{10, 25})$: se presenta como un hombro de mediana intensidad que es siempre observable en todas las condiciones de medida, con $\Delta_i = 11$, $\Delta_d = 3$ y $\Delta_t = 4 \text{ cm}^{-1}$. El número de ondas asignado para este modo, en la Tabla 46, es el promedio de los números de ondas dos bandas muy cercanas.

$\nu\text{FeC} (\nu_{11, 26})$, $\delta\text{FeCN} (\nu_{27})$, $\nu\text{FeC} (\nu_{12})$: por estar muy próximas las bandas debidas a estos tres modos conforman una banda fuerte y ancha. En la Figura 19f se observan en esta zona cuatro bandas para estas tres vibraciones de las cuales se tuvo que excluir la de menor número de ondas, a 400 cm^{-1} , que no concuerda con los desplazamientos esperados y podría ser la banda de alguna impureza. En las sales anhidras sólo es posible determinar un centro de banda para las tres vibraciones. en tanto que para los hidratos sí es posible establecer un número de ondas para cada vibración, como se puede observar en la Tabla 46, pero los desplazamientos de las tres en todas las condiciones de medida es parecido, por ello, se las describe en conjunto presentando, en promedio, $\bar{\Delta}_i = -11$, $\bar{\Delta}_d = 2$ y $\bar{\Delta}_t = 3 \text{ cm}^{-1}$.

$\delta\text{FeCN} (\nu_{14, 29})$: es una banda de mediana a débil intensidad, que aparece en todos los espectros, con $\bar{\Delta}_i = -8$, $\bar{\Delta}_d = 2$ y $\bar{\Delta}_t = 2 \text{ cm}^{-1}$.

Capítulo 6:

Espectros en el infrarrojo medio y cercano de los sobretonos y combinaciones en cinco especies isotópicas del nitroprusiato de sodio dihidrato



6.1. Espectros MIR y NIR de los sobretonos y combinaciones en el nitroprusiato de sodio normal y sustituido con ^{54}Fe , ^{13}C , ^{15}N y ^2H .

Hasta aquí, se han considerado solamente bandas fundamentales del ion nitroprusiato y del agua en la sal sódica dihidrato, es decir, debidas a transiciones entre niveles vibracionales fundamentales y los primeros excitados pero si las transiciones van mas allá de esos últimos niveles, las bandas generadas se denominan sobretonos. También es posible, cuando las reglas de selección lo permiten, que se produzcan bandas como consecuencia de la suma o diferencia de fundamentales, llamadas bandas de combinación. La actividad vibracional de un sobretono está determinada por el resultado de hacer el múltiple producto, de acuerdo con el orden del sobretono, de los caracteres de la representación irreducible de la vibración fundamental y si la representación resultante, una vez reducida, tiene componentes IR y/o Raman activos. Para el caso de las bandas de combinación, la multiplicación se hace entre los caracteres de las representaciones de las vibraciones fundamentales involucradas en la combinación y luego se determina si los componentes irreducibles de la representación resultante son IR o Raman activos.

En la zona que va de 9000 a 1000 cm^{-1} del espectro infrarrojo de muestras suficientemente gruesas de nitroprusiato de sodio dihidrato se observan numerosas bandas correspondientes a combinaciones y sobretonos. La intensidad de este tipo de bandas disminuye drásticamente, como se sabe, a medida que aumenta el orden de los sobretonos, de allí la necesidad de medir muestras de gran espesor o concentración. En este trabajo, dicha condición se ha podido cumplir convenientemente realizando las medidas directamente con pequeños monocristales del nitroprusiato, usando el microscopio instalado en el FTIR 66 (ver Capítulo I), que resultó especialmente útil en el caso de las cinco especies isotópicas dadas las muy pequeñas cantidades disponibles de ellas, lo que ha

permitido asignar la mayoría de las bandas atribuidas a sobretonos.

También se empleó el programa COMBI [27] como ayuda para realizar las asignaciones. Dicho programa genera valores numéricos para: $2\nu_i$, $\nu_i + \nu_j$, $2\nu_i + \nu_j$, $\nu_i - \nu_j$, $2\nu_i - \nu_j$, a partir de las fundamentales ν_i y ν_j y compara dichos valores con los medidos a fin de detectar coincidencias, dentro de límites prefijados. En las Tablas, que se encuentran al final del capítulo, 57a,b se presentan los archivos de los datos de entrada y los resultados de estos cálculos para el anión y en las Tablas 58a,b los correspondientes a las moléculas de agua.

En la Tabla 48 se repiten los números de ondas de las bandas fundamentales y la descripción de los modos vibracionales del nitroprusiato de sodio dihidrato (internos y externos) y los de las moléculas de agua (internos y los de libración). Las Figuras 20 y 21 presentan los espectros completos del nitroprusiato de sodio dihidrato en las zonas comprendidas entre 9000 y 4000 cm^{-1} (NIR) y entre 4000 y 1000 cm^{-1} (MIR), en los cuales se han marcado algunas bandas de interés. Las asignaciones de las bandas observadas en ambas zonas se presentan en las tablas 49 y 50.

6.2. Anarmonicidad de las vibraciones

a) La energía potencial de vibración de una molécula diatómica se puede asimilar, en principio, a la de un oscilador anarmónico cuya expresión matemática, sustituida en la ecuación de Schrodinger, da lugar, despreciando sumandos de orden superior al cuadrático, a la expresión siguiente [33] que establece los términos espectroscópicos permitidos:

$$\tilde{G}(v) = \tilde{\omega}_e(v + 1/2) - \tilde{\omega}_e x_e(v + 1/2)^2 \quad (6.1)$$

Tabla 48: Numeros de ondas de las bandas fundamentales observadas en IR y descripción de los modos vibracionales del $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

ν_n	Especie	Asignación a,b	IR	Descripción
1	A'	$\nu \text{CN}_{\text{ax}}$	2173,5	Estiramiento CN axial
2	A'	νCN	2161,9	Estiramiento CN ecuatorial
20	A''	νCN	2156,5	Estiramiento CN ecuatorial
3, 21	A'+A''	νCN	2143,6	Estiramiento CN ecuatorial
4	A'	νNO	1940,0	Estiramiento NO
5, 22	A', A''	$\delta_{\parallel} \text{FeNO}$	662,9	Deformación FeNO
6	A'	νFeN	652,3	Estiramiento FeN
7	A'	$\delta_{\parallel} \text{FeCN}$	501,0 ^c	Deformación FeCN
8, 23	A', A''	$\delta_{\parallel} \text{FeCN}_{\text{ax}}$	498,0	Deformación Fe(CN)axial
9	A'	$\nu \text{FeC}_{\text{ax}}$	467,2	Estiramiento FeCaxial
24	A''	$\delta_{\parallel} \text{FeCN}$	457,0	Deformación FeCN
10, 25	A', A''	$\delta_{\parallel} \text{FeCN}$	433,5	Deformación FeCN
11, 26	A', A''	νFeC	425,2	Estiramiento FeC
27	A''	νFeC	417,5	Estiramiento FeC
12	A'	νFeC	408,8	Estiramiento FeC
13	A'	$\delta_{\perp} \text{FeCN}$	370,0 ^c	Deformación FeCN \perp
28	A''	$\delta_{\perp} \text{FeCN}$	335,0 ^c	Deformación FeCN \perp
14, 29	A', A''	$\delta_{\perp} \text{FeCN}$	320,1	Deformación FeCN \perp
15, 30	A', A''	$\delta_a \text{CFeN}$	146,6	Deformación CFeN
16, 31	A', A''	$\delta_a \text{CFeN}$	123,7 ^d	Deformación CFeN
17, 32	A', A''	$\delta_a \text{CFeC}_{\text{ax}}$	109,3 ^d	Deformación CFeCaxial
18, 33	A', A''	$\delta_a \text{CFeN} +$ $\delta_a \text{CFeC}$	92,1	Deformación CFeN Deformación CFeC
19	A'	$\delta_a \text{CFeC}$	82,5 ^d	Deformación CFeC
$\nu_3 (0 0 1)$	B2	νHO	3629,5	Estiramiento antisimétrico HO
$\nu_1 (1 0 0)$	A1	νHO	3546,6	Estiramiento simétrico HO
$\nu_2: (0 1 0)$	A'	δHOH	1618	Deformación angular HOH
LH ₂ O	522,0, 450,0 ^e , 400,0 ^e , 374,0, 341,0		Libración de agua (rotación)	
Red	189,9; 164,0; 158,0; 138,9; 116,7; 103,2; 61,1		Traslaciones, rotaciones de red	

a: δ_{\perp} , \perp deformación de enlace lineal perpendicular al eje molecular.

δ_{\parallel} , || deformación de enlace lineal paralelo al eje molecular.

δ_a deformación de enlace angular.

b: sólo se identifica explícitamente a los modos axiales del grupo $\text{Fe}(\text{CN})_5$; los ecuatoriales quedan implícitos.

c : bandas observadas por Bates y Khanna [14].

d : bandas observadas en el espectro Raman.

e : bandas observadas por Tosi [13].

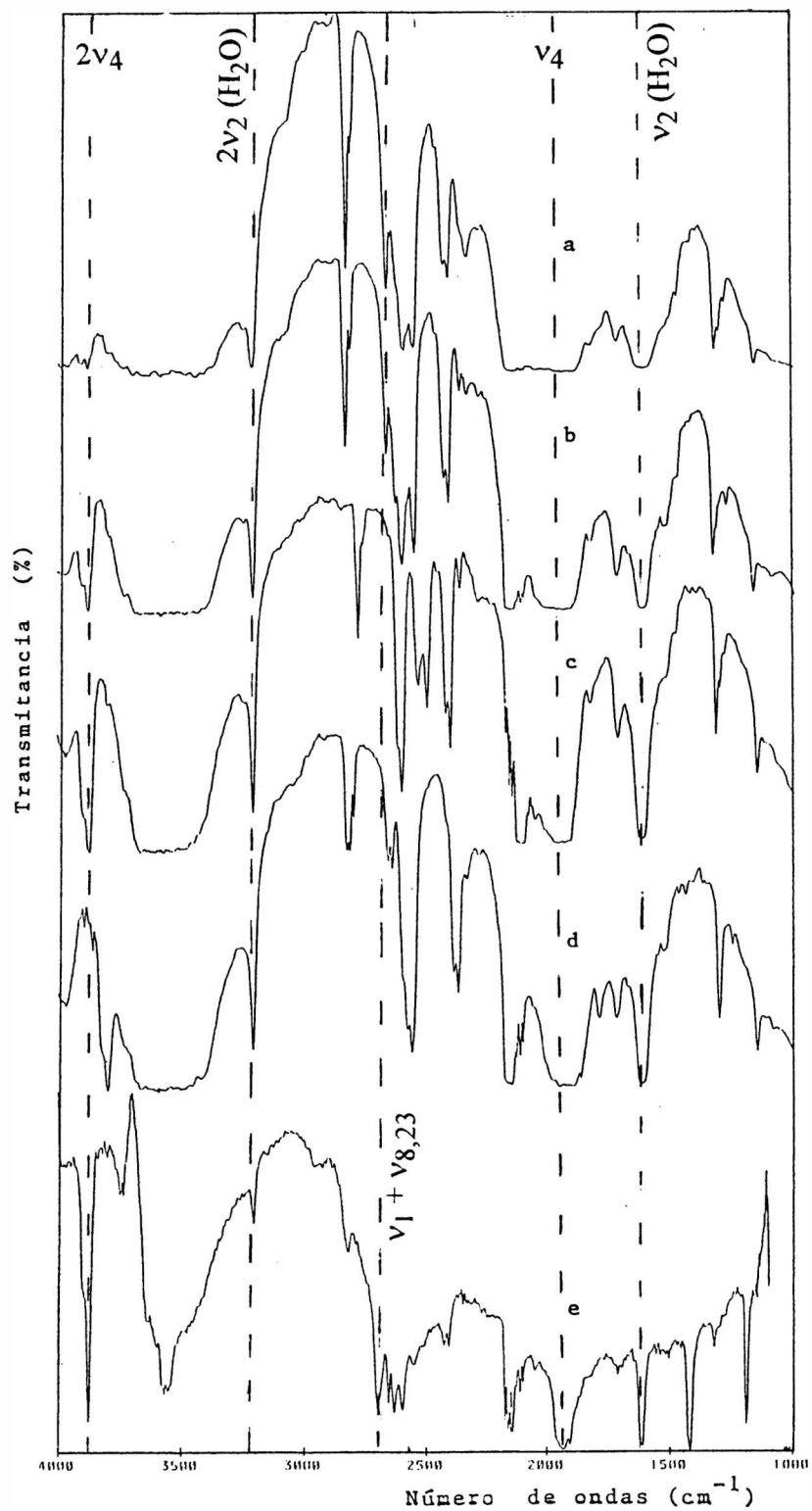


Figura 20. Sobretonos y combinaciones del nitroprusiato de sodio dihidrato en el infrarrojo medio (MIR): a) normal, b) ^{54}Fe , c) ^{13}C , d) ^{15}N , e) ^2H . Con líneas discontinuas se indican algunas bandas de interés.

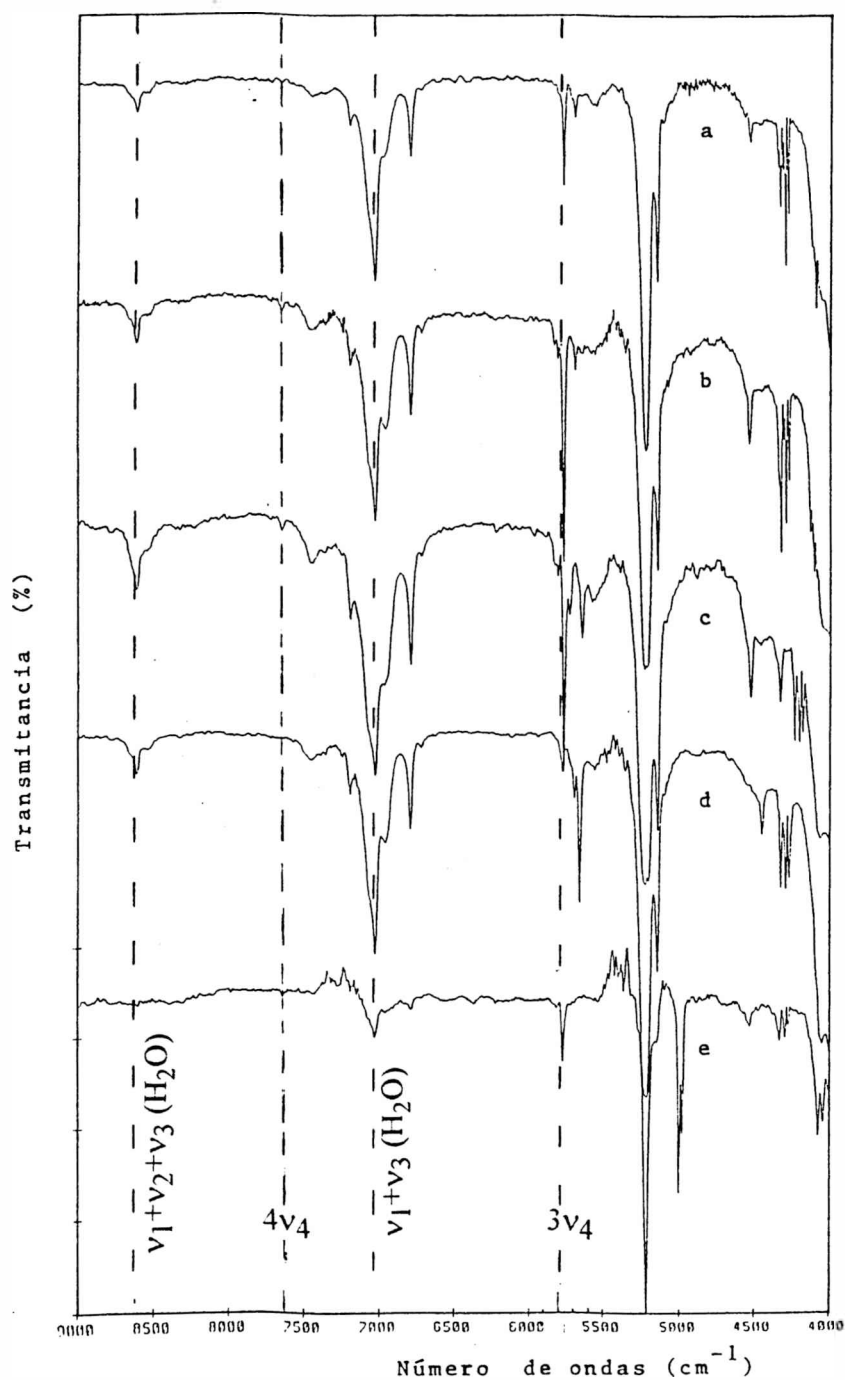


Figura 21. Espectro IR del nitroprusiato de sodio dihidrato en el infrarrojo cercano: a) normal, b) ⁵⁴Fe, c) ¹³C, d) ¹⁵N, e) ²H. Las líneas discontinúas indican algunas bandas de interés.

Tabla 49. Números de ondas observados* para sobretonos y bandas de combinación en la zona MIR en el nitroprusiato de sodio normal y sustituido con: ^{54}Fe , ^{13}C , ^{15}N y $^2\text{H}_a$

Especie isotópica					Asignación de bandas	
Normal	^{54}Fe	^{13}C	^{15}N	^2H	Agua ^b	Anión
3872,4 f	3872,3	3872,4	3799,1 *	3876,3	(0 0 1) HOD	2v ₄
				3606,3		
				3573,5		
3207,0 f	3205,1	3205,1	3205,1	3205,1	(0 2 0)	
2825,2 f	2829,1 *	2777,0 *	2824,0	2821,4		v ₁ + v _{5,22}
2807,1 m	2807,9	2761,6 *	2796,3			v ₁ + v ₆
				2692,2	(0 0 1) D ₂ O	
2670,9 h		2615,0 *				v ₂ + v _{8,23}
2659,4 f	2661,3	2599,6 *	2655,5			v ₁ + v _{8,23}
				2653,6	(1 0 0) HOD	
				2632,1		
2643,9 d	2644,0		2638,2			v ₂₀ + v _{8,23}
2620,8 h	2624,7					v _{3,21} + v _{8,23}
						8,23
2592,0 m	2598,0 *	2536,0 *	2595,7	2598,0	(1 0 0) D ₂ O	v _{3,21} + v ₉
				2597,7		
2576,5 d	2574,5	2536,0				?
2559,1 d			2559,0	2551,0		?
2550,0 f	2549,5	2499,3 *				v _{3,21} +v
						11,26
2464,6 h	2464,6	2458,8 *	2420,0 *			?
2429,9 m	2429,9	2422,2 *	2389,4 *	2428,0		v ₄ + v ₇
2410,6 m	2410,6	2402,9 *	2370,1 *	2408,0		v ₄ + v _{8,23}
2366,3 d	2362,4	2362,4				?
2333,0 d	2333,5		2331,5			?
2283,3 d	2283,3	2287,2	2283,3			?
1824,3 d	1830,1	1828,2	1791,6 *			2v _{5,22} + v ₇
1718,3 d	1720,2	1716,4	1720,2	1718,0		?
				1616,0	(0 1 0)	
				1421,3	(0 1 0) HOD	
1321,5 m	1332,6 *	1317,2 *	1301,7 *	1322,9		2v _{5,22}
1305,6 h	1315,2 *	1301,7 *	1301,7 *			2v ₆
1283,0 d			1245,8 *			?
				1191,8	(0 1 0) D ₂ O	
1159,0 d	1164,8 *	1149,4 *	1145,5 *			v _{5,22} - v ₇

* Bandas que han sufrido desplazamiento isotópico

a : f = fuerte, m = mediana, d = debil, h = hombro

b: bandas de H₂O, salvo indicación en contrario.

Tabla 50. Números de ondas de bandas correspondientes a sobretonos y combinaciones, observadas* en el NIR para el nitroprusiato de sodio normal, ^{54}Fe , ^{13}C , ^{15}N y ^2H a

Especie isotópica					Asignación de bandas	
Normal	^{54}Fe	^{13}C	^{15}N	^2H	Agua ^b	Anión
8604,9 d	8604,9	8604,9	8601,0		(1 1 1)	
8525,0 h		8525,8			(2 1 0)	
7642,6 d,a	7640,7	7644,5	7507,6*			4v ₄
7440,0 h	7440,0	7440,0	7440,0			?
7191,3 d	7183,6	7191,3	7189,4		(0 0 2)	
7070,0 h	7069,0	7070,0	7069,0			?
7025,0 f	7025,5	7025,0	7026,5	7025,4	(1 0 1)	
6950,0 h	6954,1	6960,0	6959,9		(2 0 0)	
6785,0 m	6782,5	6784,4	6786,3	6782,5	(0 2 1)	
6713,1 h	6707,3	6715,0	6713,1		(1 2 0)	
				6377,5	(1 1 1) D ₂ O	
				6223,2	(1 0 1) HOD	
5767,7 f	5768,1	5766,2	5657,2 *	5770,0		3v ₄
5689,0 d	5689,0	5640,8*	5690,0			?
5556,0 a		5554,0				?
5222,0 f	5224,0	5224,3	5220,4	5220,4	(0 1 1)	
5146,0 m	5147,1	5147,1	5147,1	5149,1	(1 1 0)	
				5000,6	(0 1 1) HOD	
				4979,3	(0 2 1) D ₂ O	
4528,0 h	4528,0	4516,0	4445,2*			2v ₄ + v _{5,22}
4520,0 m	4531,9	4520,2	4450,0 *			2v ₄ + v ₆
		4327,5	4254,2*			?
4337,2 m	4337,2	4242,7 *	4337,2	4337,2		2v ₁
4322,7 m	4323,7	4229,2 *	4322,7	4323,7		v ₁ + v ₂
4304,4 m	4304,4	4210,9 *	4304,4	4304,4		2v ₂₀
4289,0 m	4289,0	4196,4 *	4289,0	4289,0		v ₂₀ + v _{3,21}
4266,0 m	4265,8	4174,2 *	4265,8	4265,8		2v _{3,21}
4250,0 d			4252,3			?

* Bandas que han sufrido desplazamiento isotópico.

a: f = fuerte, m = medio, d = débil, h = hombro, a = ancha.

b: bandas de H₂O, salvo indicación en contrario.

donde:

v : número cuántico vibracional,

$\tilde{\omega}_e$: número de ondas armónico,

$\tilde{\omega}_e x_e$: constante de anarmonicidad.

Para una transición entre el nivel fundamental y cualquier nivel excitado (sobretono) de la ecuación (6.1) se deduce la siguiente expresión [38]:

$$\Delta \tilde{G} = \tilde{G}_n - \tilde{G}_0 = \tilde{v}_n = n\tilde{\omega}_e - \tilde{\omega}_e x_e (n^2 + n) \quad (6.2)$$

donde:

\tilde{v}_n = número de ondas de la fundamental ($n=1$) y del sobretono n ($n>1$)

A los fines de la aplicación de la ecuación (6.2) conviene hacerla lineal en n , de la manera siguiente:

$$\tilde{v}_n/n = \tilde{\omega}_e - \tilde{\omega}_e x_e (n + 1) \quad (6.3)$$

b) Para una molécula triatómica, no lineal, con tres modos normales de vibración, exenta de vibraciones degeneradas, como la molécula de agua, la expresión para los términos espectroscópicos correspondientes, según [30], toma la forma:

$$\begin{aligned} \tilde{G}(v_1 v_2 v_3) = & \tilde{\omega}_1(v_1 + 1/2) + \tilde{\omega}_2(v_2 + 1/2) + \tilde{\omega}_3(v_3 + 1/2) + \tilde{x}_{11}(v_1 + 1/2)^2 + \\ & \tilde{x}_{22}(v_2 + 1/2)^2 + \tilde{x}_{33}(v_3 + 1/2)^2 + \tilde{x}_{12}(v_1 + 1/2)(v_2 + 1/2) + \\ & \tilde{x}_{13}(v_1 + 1/2)(v_3 + 1/2) + \tilde{x}_{23}(v_2 + 1/2)(v_3 + 1/2) \end{aligned} \quad (6.4)$$

donde:

v_1, v_2, v_3 : números cuánticos vibracionales de los tres modos normales de vibración.

$\tilde{\omega}_1, \tilde{\omega}_2, \tilde{\omega}_3$: números de ondas armónicos de los tres modos normales de vibración.

\tilde{x}_{ij} : constantes de anarmonicidad.

Sustituyendo en (6.4) los números cuánticos vibracionales para las transiciones correspondientes a bandas fundamentales, sobretonos y combinaciones y tomando al término $G(000)$ como referencia, se obtienen las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned}
\Delta \tilde{G}(100) &= \tilde{\omega}_1 + 2\tilde{x}_{11} + 1/2\tilde{x}_{12} + 1/2\tilde{x}_{13} & (6.5) \\
\Delta \tilde{G}(200) &= 2\tilde{\omega}_1 + 6\tilde{x}_{11} + \tilde{x}_{12} + \tilde{x}_{13} \\
\Delta \tilde{G}(300) &= 3\tilde{\omega}_1 + 12\tilde{x}_{11} + 3/2\tilde{x}_{12} + 3/2\tilde{x}_{13} \\
\Delta \tilde{G}(010) &= \tilde{\omega}_2 + 2\tilde{x}_{22} + 1/2\tilde{x}_{12} + 1/2\tilde{x}_{23} \\
\Delta \tilde{G}(020) &= 2\tilde{\omega}_2 + 6\tilde{x}_{22} + \tilde{x}_{12} + \tilde{x}_{23} \\
\Delta \tilde{G}(030) &= 3\tilde{\omega}_2 + 12\tilde{x}_{22} + 3/2\tilde{x}_{12} + 3/2\tilde{x}_{23} \\
\Delta \tilde{G}(001) &= \tilde{\omega}_3 + 2\tilde{x}_{33} + 1/2\tilde{x}_{13} + 1/2\tilde{x}_{23} \\
\Delta \tilde{G}(002) &= 2\tilde{\omega}_3 + 6\tilde{x}_{33} + \tilde{x}_{13} + \tilde{x}_{23} \\
\Delta \tilde{G}(003) &= 3\tilde{\omega}_3 + 12\tilde{x}_{33} + 3/2\tilde{x}_{13} + 3/2\tilde{x}_{23} \\
\Delta \tilde{G}(110) &= \tilde{\omega}_1 + \tilde{\omega}_2 + 2\tilde{x}_{11} + 2\tilde{x}_{22} + 2\tilde{x}_{12} + \tilde{x}_{13/2} + 1/2\tilde{x}_{23} \\
\Delta \tilde{G}(011) &= \tilde{\omega}_2 + \tilde{\omega}_3 + 2\tilde{x}_{22} + 2\tilde{x}_{33} + 2\tilde{x}_{23} + \tilde{x}_{12}^{1/2} + 1/2\tilde{x}_{13} \\
\Delta \tilde{G}(101) &= \tilde{\omega}_1 + \tilde{\omega}_3 + 2\tilde{x}_{11} + 2\tilde{x}_{33} + 2\tilde{x}_{13} + \tilde{x}_{12}^{1/2} + 1/2\tilde{x}_{23} \\
\Delta \tilde{G}(120) &= 2\tilde{\omega}_2 + \tilde{\omega}_1 + 6\tilde{x}_{22} + 2\tilde{x}_{11} + 7/2\tilde{x}_{12} + \tilde{x}_{23} + 1/2\tilde{x}_{13} \\
\Delta \tilde{G}(210) &= 2\tilde{\omega}_1 + \tilde{\omega}_2 + 6\tilde{x}_{11} + 2\tilde{x}_{22} + 7/2\tilde{x}_{12} + \tilde{x}_{13} + 1/2\tilde{x}_{23} \\
\Delta \tilde{G}(201) &= 2\tilde{\omega}_1 + \tilde{\omega}_3 + 6\tilde{x}_{11} + 2\tilde{x}_{33} + 7/2\tilde{x}_{13} + \tilde{x}_{12} + 1/2\tilde{x}_{23} \\
\Delta \tilde{G}(102) &= 2\tilde{\omega}_3 + \tilde{\omega}_1 + 6\tilde{x}_{33} + 2\tilde{x}_{11} + 7/2\tilde{x}_{13} + \tilde{x}_{23} + 1/2\tilde{x}_{12} \\
\Delta \tilde{G}(021) &= 2\tilde{\omega}_2 + \tilde{\omega}_3 + 6\tilde{x}_{22} + 2\tilde{x}_{33} + 7/2\tilde{x}_{23} + \tilde{x}_{12} + 1/2\tilde{x}_{13} \\
\Delta \tilde{G}(012) &= 2\tilde{\omega}_3 + \tilde{\omega}_2 + 6\tilde{x}_{33} + 2\tilde{x}_{22} + 7/2\tilde{x}_{23} + \tilde{x}_{13} + 1/2\tilde{x}_{12}
\end{aligned}$$

Las constantes de anarmonicidad $\tilde{\chi}_{ii}$ y $\tilde{\chi}_{ij}$ fueron obtenidas mediante las expresiones generales [37]:

$$\tilde{\chi}_{ii} = \tilde{\nu}_i(n) - n\tilde{\nu}_i/n(n-1) \quad (6.6.a)$$

$$\tilde{\chi}_{ij} = \tilde{\nu}_{klm} - k\tilde{\nu}_1 - l\tilde{\nu}_2 - m\tilde{\nu}_3 \quad (6.6.b)$$

donde:

$$i, j = 1, 2, 3 \ (j > i)$$

$\tilde{\nu}_{klm}$ = número de ondas de una combinación binaria, en la que dos de los índices son unitarios y el otro, cero (k, l y m corresponden a las vibraciones fundamentales ν_1 , ν_2 y ν_3 respectivamente) y $\tilde{\nu}_1$, $\tilde{\nu}_2$ y $\tilde{\nu}_3$ son los números de ondas de las tres bandas fundamentales.

Las primeras constantes de anarmonicidad fueron calculadas con las siguientes expresiones que resultan de las anteriores:

$$\tilde{\chi}_{11} = [\tilde{\nu}_1(2) - 2\tilde{\nu}_1]/2 \quad \tilde{\chi}_{12} = \tilde{\nu}_{12} - (\tilde{\nu}_1 + \tilde{\nu}_2) \quad (6.7)$$

$$\tilde{\chi}_{22} = [\tilde{\nu}_2(2) - 2\tilde{\nu}_2]/2 \quad \tilde{\chi}_{13} = \tilde{\nu}_{13} - (\tilde{\nu}_1 + \tilde{\nu}_3)$$

$$\tilde{\chi}_{33} = [\tilde{\nu}_3(2) - 2\tilde{\nu}_3]/2 \quad \tilde{\chi}_{23} = \tilde{\nu}_{23} - (\tilde{\nu}_2 + \tilde{\nu}_3)$$

6.3. Bandas de los sobretonos, combinaciones y anarmonicidad del estiramiento NO

El estiramiento NO es la única vibración, del nitroprusiato de sodio dihidrato, de la que se ve hasta el tercer sobretono, hecho confirmado por los desplazamientos isotópicos producidos por la marcación con ^{15}N (NO) (Figuras 20a,d y 21a,d). La magnitud del desplazamiento observado para el primer sobretono ($\Delta_1 2\nu\text{NO} = 73,3 \text{ cm}^{-1}$) es similar al que se presenta en los nitroprusiatos de estroncio y bario como resultado de la sustitución $^{16}\text{N}^{18}\text{O}$ ($\Delta_1 2\nu\text{NO} = 71 \text{ cm}^{-1}$) [23].

constantes de anarmonicidad del estiramiento NO para las dos especies, considerando, aisladamente, al grupo NO como una molécula diatómica; para ello, se empleó la ecuación (6.3)

Efectuando el ajuste lineal de la representación: $\tilde{\nu}_{n/n}$ vs $(n + 1)$, que resulta de aplicar los valores correspondientes de las Tablas 49 y 50, se obtienen las ecuaciones:

$$\tilde{\nu}_{n/n} = 1952,75 - 10,15 (n + 1) \text{ para la especie normal } ({}^{14}\text{N}) \text{ y}$$

$$\tilde{\nu}_{n/n} = 1913,85 - 9,07 (n + 1) \text{ para la especie sustituida } ({}^{15}\text{N}).$$

De los valores de los primeros términos de esas ecuaciones se obtienen, respectivamente, los números de ondas de la vibración fundamental armónica ($\tilde{\omega}_e$) y las pendientes dan los valores de las constantes de anarmonicidad ($\tilde{\omega}_e x_e$), (ver sección 6.2). El desplazamiento isotópico de esas armónicas es $38,9 \text{ cm}^{-1}$, valor muy cercano al observado para las bandas anarmónicas, $37,3 \text{ cm}^{-1}$ (ver Δ_i en Tablas 13 y 14).

En la Tabla 51 se presentan los valores de las constantes vibracionales $\tilde{\omega}_e$ y $\tilde{\omega}_e x_e$ para el estiramiento NO en el nitroprusiato de sodio dihidrato y en diferentes especies isotópicas del NO libre. Las constantes de anarmonicidad del NO libre resultan ser mayores que las del grupo ligado.

La diferencia de los valores de $\tilde{\omega}_e$ en el NO libre y en el nitroprusiato es atribuible a la fracción de carga positiva que se reconoce en el grupo NO del nitroprusiato debida a las transferencias de carga: (σ^* , $\pi \rightarrow s^2p^3d$, $d\pi$) del grupo NO al Fe, no compensada por la retrodonación π ($d\pi \rightarrow \pi^*$) que se da en ese anión [44].

Tabla 51. Constantes vibracionales del estiramiento NO libre y en el nitroprusiato de sodio dihidrato

vNO	Número de ondas observados	$\tilde{\omega}_e$	$\tilde{\omega}_e x_e$	Referencia
$^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ (libre)	1875,9	1904,08	13,97	[31]
$^{14}\text{N}^{15}\text{O}$ (libre)	1843,3	1869,80	13,47	[43]
$^{15}\text{N}^{18}\text{O}$ (libre)	1793,3	1818,94	12,81	[41]
$^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ (NaNp)	1940,0	1942,60	10,15	Este trabajo
$^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ (NaNp)	1902,5	1904,78	9,07	Este trabajo

Tabla 52. Números de ondas y desplazamientos observados y calculados para el estiramiento NO en las especies ^{14}N y ^{15}N

Vibración (nv_4)	Número de ondas observado		$\tilde{\nu}_n/n$ observado		Número de ondas calculado		Desplazamiento $^{14}/^{15}\text{N}$ ($-\Delta_i$)	
	^{14}N	^{15}N	^{14}N	^{15}N	^{14}N	^{15}N	Obs.	Calc.
v_4	1940,0	1902,5	1940,0	1902,5	1942,6	1904,3	37,5	38,3
$2v_4$	3872,4	3799,1	1936,2	1899,6	3865,0	3791,4	73,3	73,6
$3v_4$	5767,7	5657,2	1922,6	1885,7	5766,9	5659,9	110,5	107,0
$4v_4$	7642,6	7507,6	1910,6	1876,9	7648,6	7510,3	135,0	138,3

En la Tabla 52 se presentan los números de ondas observados y calculados para la vibración fundamental y los tres sobretonos de las especies $^{14/15}\text{N}$. Los valores calculados se obtuvieron aplicando la ecuación de ajuste a la recta de la representación de $\tilde{\nu}_n/n$ vs $(n+1)$, con $n = 1 - 4$, para las especies ^{14}N y ^{15}N

Además de los sobretonos, el estiramiento NO también se presenta en bandas de combinación con deformaciones FeCN ($\nu_4 + \nu_7$ y $\nu_4 + \nu_{8,23}$) en la zona del MIR (Figura 22) y con la deformación FeNO y estiramiento FeN y ($2\nu_4 + \nu_{5,22}$ y $2\nu_4 + \nu_6$) en el NIR (Figura 23).

6.4. Bandas de combinaciones y sobretonos de los estiramientos CN.

En el infrarrojo medio, en la región que va de 2800 a 2400 cm^{-1} , aparecen bandas de combinación de los estiramientos CN (marcadas con asteriscos en la Figura 22) con otros modos de vibración del anión (Tabla 49), cuyos desplazamientos isotópicos son, en promedio, de 52 cm^{-1} .

En la región comprendida entre 4400 y 4100 cm^{-1} , ampliada en la Figura 23, se puede apreciar en los espectros de las cinco especies isotópicas medidas, un grupo de cinco bandas agudas que, en la especie ^{13}C (Figura 23c), sufren un marcado desplazamiento que es, en promedio, de -93 cm^{-1} y corresponden, tres, a los sobretonos de las fundamentales ν_1 , ν_{20} , y $\nu_{3,21}$, como se propone en la Tabla 50, y las restantes, a las combinaciones: $\nu_1 + \nu_2$ y $\nu_{20} + \nu_{3,21}$. Las bandas de los tres sobretonos (marcadas con asteriscos en la Figura 23) parecen tener las mismas intensidades relativas que las fundamentales (descontada la contribución de la banda a 4327,5 cm^{-1} , que se ve claramente en el espectro 23c pero que debe estar presente también en los espectros 23a y 23b), en las

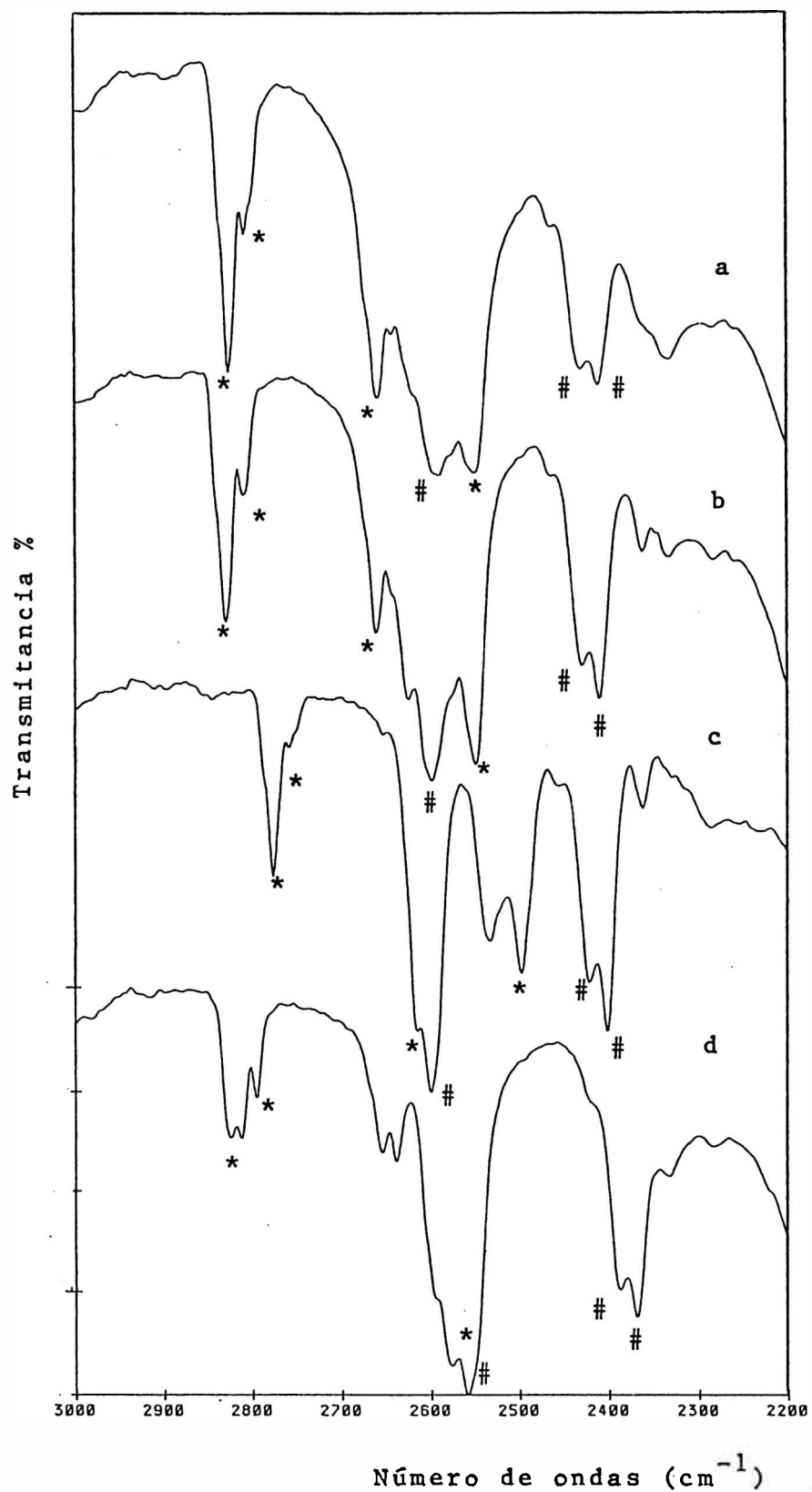


Figura 22. Bandas de combinación de νCN (*) y νNO (#) en la zona espectral MIR del $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: a) normal, b) ^{54}Fe , c) ^{13}C , d) ^{15}NO .

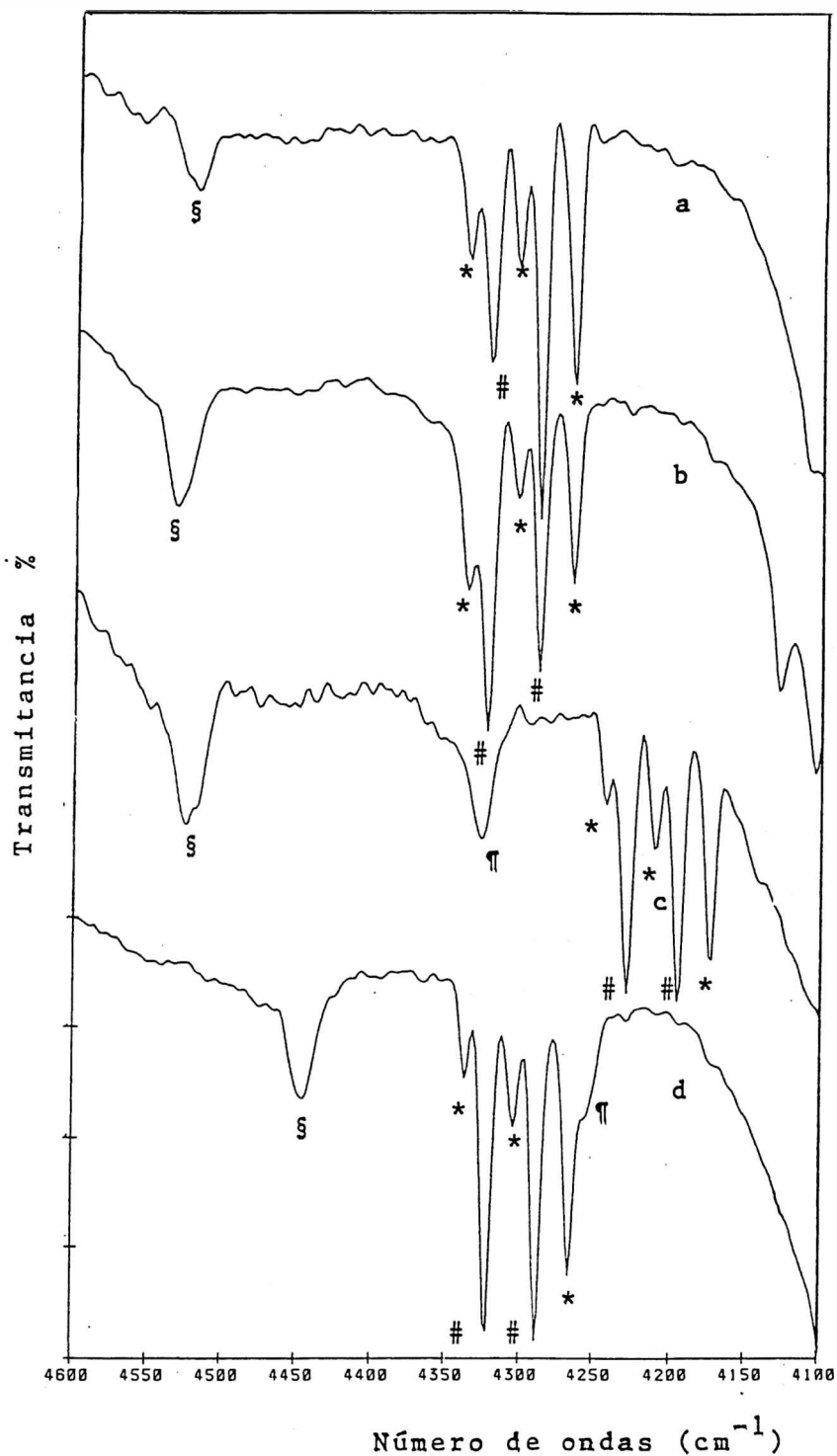


Figura 23. Espectros NIR del $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en la zona de los primeros sobretonos (*) y combinaciones (#) de los estiramientos CN y combinaciones del primer sobretono del grupo NO (S). Por bandas ¶ ver texto.

cuatro especies isotópicas. Es decir que las intensidades de las bandas fundamentales y de los respectivos sobretonos primeros, siguen el orden $\nu_{3,21} > \nu_1, \nu_{20}$.

En el caso de las bandas de combinación (marcadas con el símbolo numeral en la Figura 23) si bien se presentan, en todas las especies, más intensas que los sobretonos, las intensidades relativas no se mantienen pues, en la sustancia normal y la marcada con ^{54}Fe , las intensidades relativas se intercambian, respectivamente, (Figura 23a y 23b) en tanto que en las especies sustituidas con ^{13}C y ^{15}N , las intensidades de las bandas de combinación $\nu_1 + \nu_2$ y $\nu_{20} + \nu_{3,21}$ son similares entre sí (Figura 23c y 23d) pero diferentes a las intensidades observadas en las especies normal y ^{54}Fe .

6.5. Bandas de estiramientos y deformaciones esquelatales

En lo que a sobretonos y combinaciones se refiere, en la región del infrarrojo medio (Figuras 20 y 22) y en particular en la zona que va de 2700 a 2300 cm^{-1} (Figura 22), el espectro reportado por Tosi [18] difiere del observado en el presente trabajo en las intensidades relativas de algunas de las bandas, en el número de bandas observadas y en las posiciones de algunas de ellas. Tal vez influyan en esas diferencias las distintas condiciones de presentación de las muestras (Tosi utilizó la sustancia molida empastillada en KBr y en el presente trabajo, se usó directamente el monocristal) y también, la diferencia en los equipos de medición (Tosi empleó un espectrofotómetro dispersivo, en tanto que el espectrofotómetro utilizado en el presente trabajo es interferométrico, a transformada de Fourier). Tampoco hay total coincidencia en las asignaciones (Tabla 49) y entre las diferencias que se pueden señalar en este sentido, sustentadas por la información que provee la triple marcación isotópica, están las asignaciones de las bandas observadas a 2620,8 y 2592,0 cm^{-1} , que Tosi atribuye, las dos, a la combinación $\nu\text{FeN} +$

ν NO pero que la marcación con ^{13}C indica que la banda a $2620,8\text{ cm}^{-1}$ se debe a la combinación $\nu\text{CN} + \delta\text{FeCNax}$ y la banda a $2592,0\text{ cm}^{-1}$ a la combinación $\nu\text{CN} + \nu\text{FeCax}$. También es de señalar que las bandas a $1321,5$ y $1305,6\text{ cm}^{-1}$ (Figura 24) ambas asignadas por Tosi al primer sobretono del νFeN , aquí se las asigna a los sobretonos primeros de δFeNO ($2\nu_{5,22}$) y de νFeN ($2\nu_6$) cuyos desplazamientos isotópicos son como sigue: en la especie con ^{54}Fe , ambos modos experimentan un desplazamiento a mayores números de onda ($+\Delta_i$) de alrededor de 10 cm^{-1} , en la sustancia sustituida con ^{13}C , ambos modos presentan el desplazamiento a menores números de ondas ($-\Delta_i$) de alrededor de 4 cm^{-1} y en la especie ^{15}N , la deformación FeNO tiene $-\Delta_i = 19,3\text{ cm}^{-1}$ y el estiramiento FeN: $-\Delta_i = 3,3\text{ cm}^{-1}$, comportamiento este último similar al presentado por las bandas fundamentales en la especie ^{15}N (ver Tabla 22). En esta región también se presentan bandas de combinación de estiramientos y deformaciones asociadas al Fe, con los estiramientos CN y NO (Tabla 49 como ya se vio anteriormente).

Las únicas bandas identificables originadas por los estiramientos y deformaciones esqueléticas que aparecen en el NIR son las correspondientes a las combinaciones del primer sobretono del estiramiento NO con la deformación FeNO ($2\nu_4 + \nu_{5,22}$) y con el estiramiento FeN ($2\nu_4 + \nu_6$) (marcadas por § en la Figura 24) y que se manifiestan en forma de una banda principal, a $4520,0\text{ cm}^{-1}$ y un hombro, a $4528,0\text{ cm}^{-1}$, cuyos desplazamientos isotópicos tienen el mismo comportamiento que presentan las bandas fundamentales de la deformación FeNO y el estiramiento FeN (ver Capítulo 3, sección 3.2.1.), esto es, que manifiestan el mayor efecto isotópico en la sustancia marcada con ^{15}N y las siguientes características adicionales:

a) Las bandas de combinación ($2\nu_4 + \nu_{5,22}$) y ($2\nu_4 + \nu_6$) sufren desplazamientos, a mayores números de ondas ($+\Delta_i$), como era de esperar, en la sustitución isotópica con ^{54}Fe y a menores ($-\Delta_i$), en las sustituciones con ^{13}C y ^{15}N .

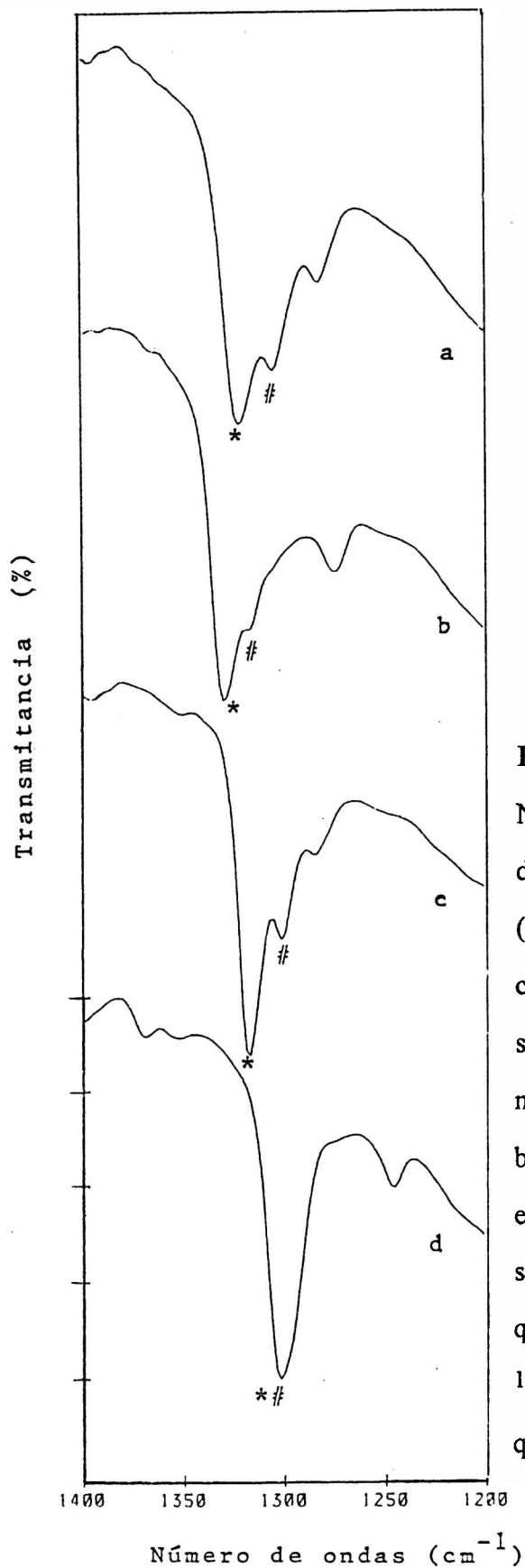


Figura 24. Espectros MIR del $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en la zona de los sobretonos primeros de νFeN (#) y δFeNO (*): a) normal, b) ^{54}Fe , c) ^{13}C , d) ^{15}NO . En a), b) y c) los sobretonos presentan diferentes números de ondas; y en d) ambas bandas, a diferencia de lo que ocurre en las otras sustituciones, se superponen como consecuencia de que el efecto isotópico, en la especie ^{15}N es mayor para la deformación que para el estiramiento.

b) En la especie ^{54}Fe , la banda $(2\nu_4 + \nu_6)$ manifiesta un mayor desplazamiento isotópico, que la banda $(2\nu_4 + \nu_{5,22})$.

c) $(2\nu_4 + \nu_{5,22})$ sufre mayor desplazamiento isotópico que $(2\nu_4 + \nu_6)$ en las especies ^{13}C y ^{15}N .

Es de hacer notar que la banda en $4327,5\text{ cm}^{-1}$, ya mencionada en 6.4. pues se encuentra en la misma zona de las bandas de los estiramientos CN (banda marcada con ¶ en las Figuras 23c y 23d), parece desplazarse a $4254,2\text{ cm}^{-1}$ (hombro) como consecuencia de la sustitución con ^{15}N . De ser correcta esta interpretación y en cualquier caso, el origen de esa banda (y el hombro) queda por ser explicado.

6.6. Bandas de las moléculas de agua

En condiciones adecuadas de concentración, en los espectros NIR y MIR del nitroprusiato de sodio dihidrato se ven los sobretonos primeros de las tres bandas fundamentales de las moléculas de agua, esto es, del estiramiento simétrico (ν_1), del antisimétrico (ν_3) y de la deformación angular (ν_2), así como también, bandas de combinación que se ven en las Figuras 20 y 21 y cuyos números de ondas y asignaciones se presentan en las tablas 49 y 50.

Con la información experimental disponible, se han calculado las constantes de anarmonicidad y los números de ondas de las vibraciones armónicas correspondientes a las tres vibraciones de las moléculas de agua.

Con las expresiones para \tilde{x}_{ii} y \tilde{x}_{ij} (ecuaciones 6.7, sección 6.2) se calcularon las constantes de anarmonicidad que se alistan en la Tabla 54; en ella se indican los valores correspondientes al nitroprusiato de sodio dihidrato y en forma comparativa, los correspondientes al vapor de agua y al $\text{KSnCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, sustancia esta última elegida por la

similitud que ofrece con el nitroprusiato de sodio dihidrato, en lo que al comportamiento vibracional del agua se refiere. Entre la poca información bibliográfica disponible sobre medidas en el infrarrojo cercano y por ende, de constantes de anarmonicidad en hidratos, el trabajo de la referencia [35] resulta útil como término de comparación con los resultados obtenidos para las constantes de anarmonicidad de las vibraciones del agua en el dihidrato que nos ocupa: $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Con la finalidad de confirmar las asignaciones de las bandas de las moléculas de agua, se realizó la deuteración del nitroprusiato de sodio dihidrato (Figuras 20e y 21e), lográndose observar las tres bandas fundamentales y algunas de combinación de cada una de las especies HOD y D_2O (ver Tablas 49 y 50).

Tabla 54. Constantes de anarmonicidad \tilde{x}_{ii} , \tilde{x}_{ij} y \tilde{x}_{ijk}

\tilde{x}_{ii} , \tilde{x}_{ij} , \tilde{x}_{ijk}	$\text{NaNp}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{KSnCl}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$ [35]	H_2O (vapor) [34]
\tilde{x}_{11}	-71,6	-72	-43,9
\tilde{x}_{22}	-14,1	-19	-19,5
\tilde{x}_{33}	-33,9	-36	-46,4
\tilde{x}_{12}	-18,6	-23	-20,0
\tilde{x}_{13}	-151,1	-130	-155,1
\tilde{x}_{23}	-25,5	-29	-19,8
$\tilde{x}_{123}^{\text{H}_2\text{O}}$	-189,2		-201*

*Valores obtenidos mediante la expresión \tilde{x}_{123} y los números de ondas reportados en [26].

Respecto a los valores de las constantes de anarmonicidad presentadas en la Tabla 54 se pueden hacer los siguientes comentarios:

- En los hidratos, \tilde{x}_{11} y \tilde{x}_{23} , en comparación con el valor del agua, presentan valores (en términos absolutos), \tilde{x}_{22} , \tilde{x}_{33} , \tilde{x}_{13} y \tilde{x}_{123} , menores, en tanto que para \tilde{x}_{12} un valor es mayor y el otro menor.

- \tilde{x}_{22} , \tilde{x}_{33} , \tilde{x}_{12} , \tilde{x}_{23} y \tilde{x}_{123} , tanto en los hidratos como en el agua gaseosa, tienen valores relativamente cercanos y las diferencias oscilan en el orden de 10 unidades y \tilde{x}_{13} en todos los casos presenta valores más altos que el resto de constantes del tipo \tilde{x}_{ii} y \tilde{x}_{ij} .

- Es notable la similitud de valores encontrados en las constantes de anarmonicidad para ambos hidratos (la máxima diferencia observada es de 25%)

En la Tabla 55 se presentan los valores de los números de ondas de las tres bandas fundamentales de las moléculas H₂O, D₂O y HOD en el nitroprusiato de sodio dihidrato. También se indican los correspondientes números de ondas armónicos, para la especie normal, que se obtuvieron a partir de las expresiones matemáticas (6.5) (sección 6.2).

Luego de obtener los valores de los números de onda armónicos y las constantes de anarmonicidad en base a los números de ondas de las bandas de las moléculas de agua del dihidrato, se calcularon los números de ondas del primer y segundo sobretono de las tres bandas fundamentales y de las combinaciones entre cada una de las fundamentales y el primer sobretono de las otras dos fundamentales, empleando las expresiones (6.5) (sección 6.2); los valores obtenidos se presentan en la Tabla 56. Las diferencias entre los números de ondas observados y calculados son mínimas, como era de esperar. Lo importante de estos números de ondas calculados es que son de ayuda en las asignaciones.

Tabla 55. Bandas fundamentales anarmónicas y armónicas de las moléculas de agua en

$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (NaNp) y como vapor de agua

Asignación	Bandas fundamentales anarmónicas (cm^{-1})						Bandas armónicas (ω_n) (cm^{-1})				
	$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$		Vapor [34]				ω_n	NaNp	Vapor [34]		
	H_2O	HOD	D ₂ O	H ₂ O	HOD	D ₂ O			H ₂ O	HOD	D ₂ O
ν_1 (100)	3546,0	2653,6	2597,7	3656,7	2726,7	2671,5	ω_1	3774,7	3832,2	2824,3	2783,8
ν_2 (010)	1618,0	1421,3	1191,8	1594,6	1402,2	1178,3	ω_2	1668,3	1648,5	1440,2	1206,4
ν_3 (001)	3629,5	3606,3	2692,2	3755,8	3707,5	2788,1	ω_3	3785,5	3942,5	3889,8	2888,8
		3573,5									

Tabla 56. Números de ondas observados y calculados para las bandas fundamentales, sobretonos y combinaciones de las moléculas de agua en el nitroprusiato de sodio dihidrato

Asignación ($\nu_1\nu_2\nu_3$)	Números de onda	
	Observado	Calculado
(003)	-	10685,4
(102)	-	10435,7
(201)	-	10277,3
(300)	-	10210,1
(012)	-	8758,3
(111)	8598,9	8604,9
(210)	8525,0	8530,8
(002)	7191,3	7191,3
(101)	7025,0	7025,0
(200)	6950,0	6950,0
(021)	6785,0	6786,3
(120)	6713,1	6717,2
(011)	5222,0	5222,0
(110)	5146,0	5146,0
(030)	-	4769,4
(001)	3629,5	3629,5
(100)	3546,6	3546,6
(020)	3207,0	3207,8
(010)	1618,0	1618,1

Tabla 57a. Entrada de datos en el programa COMBI para el cálculo de sobretonos y combinaciones del nitroprusiato de sodio

En el breve archivo que se presenta a continuación, se alistan los datos de entrada para la ejecución del programa; en él se indican, en el primer bloque de números y en orden decreciente, los número de ondas (cm^{-1}) observados para las bandas fundamentales del anión nitroprusiato y en el segundo, los números de ondas de las bandas que podrían asignarse a sobretonos y combinaciones.

Sobretonos y combinaciones del anion nitroprusiato de sodio						
23 45						
2173.5	2161.9	2156.5	2143.6	1940.0	662.9	652.3
501.0	498.0	467.2	457.0	433.5	425.2	417.5
408.8	370.0	335.0	320.1	146.6	123.7	109.3
92.1	82.5					
8604.9	8525.0	7642.6	7440.0	7191.3	7070.0	7025.0
6950.0	6785.0	6713.1	5767.7	5689.0	5556.0	5222.0
5146.0	4528.0	4520.0	4337.2	4322.7	4304.4	4289.0
4266.0	4250.0	3872.4	3207.0	2825.2	2807.1	2670.9
2643.9	2620.8	2592.0	2576.5	2550.0	2464.6	2429.9
2410.6	2366.3	2333.0	2283.3	1824.3	1718.3	1321.5
1305.6	1283.0	1159.0				

Tabla 57b. Salida de datos en el programa COMBI para el cálculo de sobretonos y combinaciones del nitroprusiato de sodio

En el archivo que se presenta en las páginas siguientes, se alistan los resultados del cálculo. El archivo presenta cinco bloques que a continuación se indican:

- 1) Sobretonos y sumas. ($2v_i$ y $v_i + v_j$)
- 2) Diferencias ($v_i - v_j$)
- 3) 2 Fundamentales I + Fundamental J ($2v_i + v_j$)
- 4) 2 Fundamentales I - Fundamental J ($2v_i - v_j$)
- 5) Combinaciones

QUINOR 2

SOBRETORNOS Y COMBINACIONES DEL ANION NITROPRUSIATO DE SODIO

SOBRETORNOS Y SUMAS

2173.5	4347.0	4335.4	4330.0	4317.1	4113.5	2836.4	2825.8	2674.5	2672.5	2640.7	2630.5	2607.0	2598.7	2591.0	2582.3	2541.5
		2508.5	2493.6	2320.1	2297.2	2282.8	2265.6	2256.0								
2161.9	4323.8	4318.4	4105.5	4101.9	2824.8	2814.2	2662.9	2659.9	2629.1	2618.9	2595.4	2587.1	2579.4	2570.7	2531.9	2496.9
		2482.0	2308.5	2285.6	2271.2	2254.0	2244.4									
2156.5	4313.0	4300.1	4096.5	2819.4	2808.8	2657.5	2654.5	2623.7	2613.5	2590.0	2581.7	2574.0	2565.3	2526.5	2491.5	2476.6
		2303.1	2280.2	2265.8	2248.6	2239.0										
2143.6	4287.2	4083.6	2806.5	2795.9	2644.6	2641.6	2610.8	2600.6	2577.1	2568.8	2561.1	2552.4	2513.6	2478.6	2463.7	2290.2
		2267.3	2252.9	2235.7	2226.1											
1940.0	3880.0	2602.9	2592.3	2441.0	2438.0	2407.2	2397.0	2173.5	2365.2	2357.5	2348.8	2310.0	2275.0	2260.1	2086.6	2063.7
		2049.3	2032.1	2022.5												
662.9	1325.8	1315.2	1163.9	1160.9	1130.1	1119.9	1096.4	1088.1	1080.4	1071.7	1032.9	997.9	983.0	809.5	786.6	772.2
		755.0	745.4													
652.3	1304.6	1153.3	1150.3	1119.5	1109.3	1085.8	1077.5	1069.8	1061.1	1022.3	987.3	972.4	798.9	776.0	761.6	744.4
		734.8														
501.0	1002.0	999.0	968.2	958.0	934.5	926.2	918.5	909.8	871.0	836.0	821.1	647.6	624.7	610.3	593.1	583.5
		498.0	996.0	965.2	955.0	931.5	923.2	915.5	906.8	868.0	833.0	818.1	644.6	621.7	607.3	590.1
467.2	934.4	924.2	900.7	892.4	884.7	876.0	837.2	802.2	787.3	613.8	590.9	576.5	559.3	549.7		
		457.0	914.0	890.5	882.2	874.5	865.8	827.0	792.0	777.1	603.6	580.7	566.3	549.1	539.5	
433.5	867.0	858.7	851.0	842.3	803.5	768.5	753.6	580.1	557.2	542.8	525.6	516.0				
		425.2	850.4	842.7	834.0	795.2	760.2	745.3	571.8	548.9	534.5	517.3	507.7			
417.5	835.0	826.3	787.5	752.5	737.6	564.1	541.2	526.8	509.6	500.0						
		408.8	817.6	778.8	743.8	728.9	555.4	532.5	518.1	500.9	491.3					
370.0	740.0	705.0	690.1	516.6	493.7	479.3	462.1	452.5								
		335.0	670.0	655.1	481.6	458.7	444.3	427.1	417.5							
320.1	640.2	466.7	443.8	429.4	412.2	402.6										
		146.6	293.2	270.3	255.9	238.7	229.1									
123.7	247.4	233.0	215.8	206.2												
		109.3	218.6	201.4	191.8											
92.1	184.2	174.6														
		82.5	165.0													

DIFERENCIAS

2173.5	11.6	17.0	29.9	233.5	1510.6	1521.2	1672.5	1675.5	1706.3	1716.5	1740.0	1748.3	1756.0	1764.7	1803.5	1838.5
	1853.4	2026.9	2049.8	2064.2	2081.4	2091.0										
2161.9	5.4	18.3	221.9	1499.0	1509.6	1660.9	1663.9	1694.7	1704.9	1728.4	1736.7	1744.4	1753.1	1791.9	1826.9	1841.8
	2015.3	2038.2	2052.6	2069.8	2079.4											
2156.5	12.9	216.5	1493.6	1504.2	1655.5	1658.5	1689.3	1699.5	1723.0	1731.3	1739.0	1747.7	1786.5	1821.5	1836.4	2009.9
	2032.8	2047.2	2064.4	2074.0												
2143.6	203.6	1480.7	1491.3	1642.6	1645.6	1676.4	1686.6	1710.1	1718.4	1726.1	1734.8	1773.6	1808.6	1823.5	1997.0	2019.9
	2034.3	2051.5	2061.1													
1940.0	1277.1	1287.7	1439.0	1442.0	1472.8	1483.0	1506.5	1514.8	1522.5	1531.2	1570.0	1605.0	1619.9	1793.4	1816.3	1830.7
	1847.9	1857.5														
662.9	10.6	161.9	164.9	195.7	205.9	229.4	237.7	245.4	254.1	292.9	327.9	342.8	516.3	539.2	553.6	570.8
	580.4															
652.3	151.3	154.3	185.1	195.3	218.8	227.1	234.8	243.5	282.3	317.3	332.2	505.7	528.6	543.0	560.2	569.8
	501.0	3.0	33.8	44.0	67.5	75.8	83.5	92.2	131.0	166.0	180.9	354.4	377.3	391.7	408.9	418.5
498.0	30.8	41.0	64.5	72.8	80.5	89.2	128.0	163.0	177.9	351.4	374.3	388.7	405.9	415.5		
	467.2	10.2	33.7	42.0	49.7	58.4	97.2	132.2	147.1	323.6	343.5	357.9	375.1	384.7		
457.0	23.5	31.8	39.5	48.2	87.0	122.0	136.9	330.4	333.3	347.7	364.9	374.5				
	433.5	8.3	16.0	24.7	63.5	98.5	113.4	286.9	309.8	324.2	341.4	351.0				
	425.2	7.7	16.4	55.2	90.2	105.1	278.6	301.5	315.9	333.1	342.7					
	417.5	8.7	47.5	82.5	97.4	270.9	291.8	308.2	325.4	335.0						
	408.8	38.8	73.8	88.7	262.2	285.1	259.5	316.7	326.3							
	370.0	35.0	49.9	223.4	146.3	260.7	277.9	287.5								
	335.0	14.9	188.4	211.3	225.7	242.9	252.5									
	320.1	173.5	196.4	210.8	228.0	237.6										
	146.6	22.9	37.3	54.5	64.1											
	123.7	14.4	31.6	41.2												
	109.3	17.2	26.8													
	92.1	9.6														

2550.0	.0	2156.5+	408.8=2565.3(15.3)	.0-	.0=	.0(.0)	.0+	.0=	.0(.0)	.0-	.0=	.0(.0)
		2143.6+	425.2=2568.8(18.8)	.0-	.0=	.0(.0)	.0+	.0=	.0(.0)	.0-	.0=	.0(.0)
		2143.6+	417.5=2561.1(11.1)	.0-	.0=	.0(.0)	.0+	.0=	.0(.0)	.0-	.0=	.0(.0)
		2143.6+	408.8=2552.4(2.4)	.0-	.0=	.0(.0)	.0+	.0=	.0(.0)	.0-	.0=	.0(.0)
2464.6	.0	2161.9+	320.1=2482.0(17.4)	.0-	.0=	.0(.0)	293.2+	2173.5=2466.7(2.1)	.0-	.0=	.0(.0)	.0-
		2156.5+	320.1=2476.6(12.0)	.0-	.0=	.0(.0)	.0+	.0=	.0(.0)	.0-	.0=	.0(.0)
		2143.6+	335.0=2478.6(14.0)	.0-	.0=	.0(.0)	.0+	.0=	.0(.0)	.0-	.0=	.0(.0)
		2143.6+	320.1=2463.7(-9)	.0-	.0=	.0(.0)	.0+	.0=	.0(.0)	.0-	.0=	.0(.0)
2429.9	.0	1940.0+	501.0=2441.0(11.1)	.0-	.0=	.0(.0)	293.2+	2156.5=2449.7(19.8)	.0-	.0=	.0(.0)	.0-
		1940.0+	498.0=2438.0(8.1)	.0-	.0=	.0(.0)	293.2+	2143.6=2436.8(6.9)	.0-	.0=	.0(.0)	.0-
2410.6	.0	1940.0+	467.2=2407.2(-3.4)	.0-	.0=	.0(.0)	247.4+	2173.5=2420.9(10.3)	4347.0-	1940.0=2407.0(-3.6)	.0-	.0=
		.0+	.0(.0)	.0-	.0=	.0(.0)	247.4+	2161.9=2409.3(-1.3)	.0-	.0=	.0(.0)	.0-
2366.3	.0	1940.0+	433.5=2373.5(7.2)	.0-	.0=	.0(.0)	218.6+	2161.9=2380.5(14.2)	4323.8-	1940.0=2383.8(17.5)	.0-	.0=
		1940.0+	425.2=2365.2(-1.1)	.0-	.0=	.0(.0)	218.6+	2156.5=2375.1(8.8)	4313.0-	1940.0=2373.0(6.7)	.0-	.0=
2333.0	.0	1940.0+	408.8=2348.8(15.8)	.0-	.0=	.0(.0)	184.2+	2161.9=2346.1(13.1)	4287.2-	1940.0=2347.2(14.2)	.0-	.0=
		.0+	.0(.0)	.0-	.0=	.0(.0)	184.2+	2156.5=2340.7(7.7)	.0-	.0=	.0(.0)	.0-
		.0+	.0(.0)	.0-	.0=	.0(.0)	165.0+	2173.5=2338.5(5.5)	.0-	.0=	.0(.0)	.0-
2283.3	.0	2173.5+	123.7=2297.2(13.9)	.0-	.0=	.0(.0)	.0+	.0=	.0(.0)	.0-	.0=	.0(.0)
		2173.5+	109.3=2282.8(-5)	.0-	.0=	.0(.0)	.0+	.0=	.0(.0)	.0-	.0=	.0(.0)
		2161.9+	123.7=2285.6(2.3)	.0-	.0=	.0(.0)	.0+	.0=	.0(.0)	.0-	.0=	.0(.0)
		2156.5+	146.6=2303.1(19.8)	.0-	.0=	.0(.0)	.0+	.0=	.0(.0)	.0-	.0=	.0(.0)
		2156.5+	123.7=2280.2(-3.1)	.0-	.0=	.0(.0)	.0+	.0=	.0(.0)	.0-	.0=	.0(.0)
		2143.6+	146.6=2290.2(6.9)	.0-	.0=	.0(.0)	.0+	.0=	.0(.0)	.0-	.0=	.0(.0)
1824.3	.0	.0+	.0(.0)	.0-	.0=	.0(.0)	2173.5-	335.0=1838.5(14.2)	1325.8+	501.0=1826.8(2.5)	.0-	.0=
		.0+	.0(.0)	.0-	.0=	.0(.0)	2161.9-	320.1=1841.8(17.5)	1325.8+	498.0=1823.8(-5)	.0-	.0=
		.0+	.0(.0)	.0-	.0=	.0(.0)	2161.9-	335.0=1826.9(2.6)	.0+	.0=	.0(.0)	.0-
		.0+	.0(.0)	.0-	.0=	.0(.0)	2156.5-	320.1=1836.4(12.1)	.0+	.0=	.0(.0)	.0-
		.0+	.0(.0)	.0-	.0=	.0(.0)	2156.5-	335.0=1821.5(-2.8)	.0+	.0=	.0(.0)	.0-
		.0+	.0(.0)	.0-	.0=	.0(.0)	2143.6-	320.1=1823.5(-8)	.0+	.0=	.0(.0)	.0-
		.0+	.0(.0)	.0-	.0=	.0(.0)	1940.0-	109.3=1830.7(6.4)	.0+	.0=	.0(.0)	.0-
1718.3	.0	.0+	.0(.0)	.0-	.0=	.0(.0)	2173.5-	457.0=1716.5(-1.8)	1325.8+	408.8=1734.6(16.3)	3880.0-	2143.6=1736.4(18.1)
		.0+	.0(.0)	.0-	.0=	.0(.0)	2161.9-	425.2=1736.7(18.4)	1304.6+	433.5=1738.1(19.8)	3880.0-	2156.5=1723.5(5.2)
		.0+	.0(.0)	.0-	.0=	.0(.0)	2161.9-	433.5=1728.4(10.1)	1304.6+	425.2=1729.8(11.5)	3880.0-	2161.9=1718.1(-2)
		.0+	.0(.0)	.0-	.0=	.0(.0)	2156.5-	425.2=1731.3(13.0)	1304.6+	417.5=1722.1(3.8)	.0-	.0=
		.0+	.0(.0)	.0-	.0=	.0(.0)	2156.5-	433.5=1723.0(4.7)	.0+	.0=	.0(.0)	.0-
		.0+	.0(.0)	.0-	.0=	.0(.0)	2143.6-	408.8=1734.8(16.5)	.0+	.0=	.0(.0)	.0-
		.0+	.0(.0)	.0-	.0=	.0(.0)	2143.6-	417.5=1726.1(7.8)	.0+	.0=	.0(.0)	.0-
		.0+	.0(.0)	.0-	.0=	.0(.0)	2143.6-	425.2=1718.4(.1)	.0+	.0=	.0(.0)	.0-
1321.5	662.9	.0+	.0(.0)	.0-	.0=	.0(.0)	1002.0+	335.0=1337.0(15.5)	.0-	.0=	.0(.0)	.0-
		.0+	.0(.0)	.0-	.0=	.0(.0)	1002.0+	320.1=1322.1(.6)	.0-	.0=	.0(.0)	.0-
		.0+	.0(.0)	.0-	.0=	.0(.0)	996.0+	335.0=1331.0(9.5)	.0-	.0=	.0(.0)	.0-
		.0+	.0(.0)	.0-	.0=	.0(.0)	914.0+	425.2=1339.2(17.7)	.0-	.0=	.0(.0)	.0-
		.0+	.0(.0)	.0-	.0=	.0(.0)	914.0+	417.5=1331.5(10.0)	.0-	.0=	.0(.0)	.0-
		.0+	.0(.0)	.0-	.0=	.0(.0)	914.0+	408.8=1322.8(1.3)	.0-	.0=	.0(.0)	.0-
		.0+	.0(.0)	.0-	.0=	.0(.0)	867.0+	467.2=1334.2(12.7)	.0-	.0=	.0(.0)	.0-
		.0+	.0(.0)	.0-	.0=	.0(.0)	867.0+	457.0=1324.0(2.5)	.0-	.0=	.0(.0)	.0-
		.0+	.0(.0)	.0-	.0=	.0(.0)	850.4+	467.2=1317.6(-3.9)	.0-	.0=	.0(.0)	.0-
		.0+	.0(.0)	.0-	.0=	.0(.0)	835.0+	501.0=1336.0(14.5)	.0-	.0=	.0(.0)	.0-
COINCIDE CON MAS DE 10 VALORES DE SUMSTONO												
1305.6	652.3	662.9+	652.3=1315.2(9.6)	.0-	.0=	.0(.0)	1002.0+	320.1=1322.1(16.5)	.0-	.0=	.0(.0)	.0-
		.0+	.0(.0)	.0-	.0=	.0(.0)	996.0+	320.1=1316.1(10.5)	.0-	.0=	.0(.0)	.0-
		.0+	.0(.0)	.0-	.0=	.0(.0)	934.4+	370.0=1304.4(-1.2)	.0-	.0=	.0(.0)	.0-
		.0+	.0(.0)	.0-	.0=	.0(.0)	914.0+	408.8=1322.8(17.2)	.0-	.0=	.0(.0)	.0-
		.0+	.0(.0)	.0-	.0=	.0(.0)	867.0+	457.0=1324.0(18.4)	.0-	.0=	.0(.0)	.0-
		.0+	.0(.0)	.0-	.0=	.0(.0)	850.4+	467.2=1317.6(12.0)	.0-	.0=	.0(.0)	.0-
		.0+	.0(.0)	.0-	.0=	.0(.0)	850.4+	457.0=1307.4(1.8)	.0-	.0=	.0(.0)	.0-
		.0+	.0(.0)	.0-	.0=	.0(.0)	835.0+	467.2=1302.2(-3.4)	.0-	.0=	.0(.0)	.0-
		.0+	.0(.0)	.0-	.0=	.0(.0)	817.6+	501.0=1318.6(13.0)	.0-	.0=	.0(.0)	.0-
		.0+	.0(.0)	.0-	.0=	.0(.0)	817.6+	498.0=1315.6(10.0)	.0-	.0=	.0(.0)	.0-
COINCIDE CON MAS DE 10 VALORES DE SUMSTONO												
1283.0	.0	.0+	.0(.0)	.0-	.0=	.0(.0)	1940.0-	652.3=1287.7(4.7)	914.0+	370.0=1284.0(1.0)	.0-	.0=
		.0+	.0(.0)	.0-	.0=	.0(.0)	.0+	.0(.0)	867.0+	433.5=1300.5(17.5)	.0-	.0=
		.0+	.0(.0)	.0-	.0=	.0(.0)	.0+	.0(.0)	867.0+	425.2=1292.2(9.2)	.0-	.0=
		.0+	.0(.0)	.0-	.0=	.0(.0)	.0+	.0(.0)	867.0+	417.5=1284.5(1.5)	.0-	.0=
		.0+	.0(.0)	.0-	.0=	.0(.0)	.0+	.0(.0)	850.4+	433.5=1283.9(.9)	.0-	.0=
		.0+	.0(.0)	.0-	.0=	.0(.0)	.0+	.0(.0)	835.0+	467.2=1302.2(19.2)	.0-	.0=
		.0+	.0(.0)	.0-	.0=	.0(.0)	.0+	.0(.0)	835.0+	457.0=1292.0(9.0)	.0-	.0=
		.0+	.0(.0)	.0-	.0=	.0(.0)	.0+	.0(.0)	817.6+	467.2=1284.8(1.8)	.0-	.0=
		.0+	.0(.0)	.0-	.0=	.0(.0)	.0+	.0(.0)	640.2+	652.3=1292.5(9.5)	.0-	.0=
1159.0	.0	662.9+	501.0=1163.9(4.9)	.0-	.0=	.0(.0)	850.4+	320.1=1170.5(11.5)	1304.6-	146.6=1158.0(-1.0)	.0-	.0=
		662.9+	498.0=1160.9(1.9)	.0-	.0=	.0(.0)	835.0+	335.0=1170.0(11.0)	.0-	.0=	.0(.0)	.0-
		.0+	.0(.0)	.0-	.0=	.0(.0)	835.0+	320.1=1155.1(-3.9)	.0-	.0=	.0(.0)	.0-
		.0+	.0(.0)	.0-	.0=	.0(.0)	740.0+	433.5=1173.5(14.5)	.0-	.0=	.0(.0)	.0-
		.0+	.0(.0)	.0-	.0=	.0(.0)	740.0+	425.2=1165.2(6.2)	.0-	.0=	.0(.0)	.0-
		.0+	.0(.0)	.0-	.0=	.0(.0)	740.0+	417.5=1157.5(-1.5)	.0-	.0=	.0(.0)	.0-
		.0+	.0(.0)	.0-	.0=	.0(.0)	670.0+	501.0=1171.0(12.0)	.0-	.0=	.0(.0)	.0-
		.0+	.0(.0)	.0-	.0=	.0(.0)	670.0+	498.0=1168.0(9.0)	.0-	.0=	.0(.0)	.0-

Tabla 58a. Entrada de datos en el programa COMBI para el cálculo de sobretonos y combinaciones para las bandas de las moléculas de agua

En el breve archivo que se presenta a continuación, se alistan los datos de entrada para el cálculo de sobretonos y combinaciones de las vibraciones de las moléculas de agua del nitroprusiato de sodio dihidrato. En el primer bloque se ingresan los números de ondas de las bandas fundamentales junto con las de libración del agua y en el segundo, los números de ondas de las bandas observadas que podrían asignarse a sobretonos y combinaciones.

Sobretonos y combinaciones con las bandas de agua del NaNp.2H ₂ O						
9 45						
3629.5	3546.6	1622.9	1618.0	522.0	450.0	400.0
374.0	341.0					
8604.9	8525.0	7642.6	7440.0	7191.3	7070.0	7025.0
6950.0	6785.0	6713.1	5767.7	5689.0	5556.0	5222.0
5146.0	4528.0	4520.0	4337.2	4322.7	4304.4	4289.0
4266.0	4250.0	3872.4	3207.0	2825.2	2807.1	2670.9
2643.9	2620.8	2592.0	2576.5	2550.0	2464.6	2429.9
2410.6	2366.3	2333.0	2283.3	1824.3	1718.3	1321.5
1305.6	1283.0	1159.0				

Tabla 58b. Salida de datos en el programa COMBI para el cálculo de sobretonos y combinaciones para las bandas de las moléculas de agua del nitroprusiato de sodio

En las siguientes páginas se presenta el archivo de la salida de resultados del cálculo. El archivo se divide en cinco bloques que a continuación se indican:

- 1) Sobretonos y sumas. ($2\nu_i$ y $\nu_i + \nu_j$)
- 2) Diferencias ($\nu_i - \nu_j$)
- 3) 2 Fundamentales I + Fundamental J ($2\nu_i + \nu_j$)
- 4) 2 Fundamentales I - Fundamental J ($2\nu_i - \nu_j$)
- 5) Combinaciones (posibles asignaciones)

QUINOR 2 Sobretonos y combinaciones de las bandas de agua del NaPp.2H2O

SOBRETONOS Y SUMAS

3629.5	7259.0	7176.1	5252.4	5247.5	4151.5	4079.5	4029.5	4003.5	3970.5
3546.6	7093.2	5169.5	5164.6	4068.6	3996.6	3946.6	3920.6	3887.6	
1622.9	3245.8	3240.9	2144.9	2072.9	2022.9	1996.9	1963.9		
1618.0	3236.0	2140.0	2068.0	2018.0	1992.0	1959.0			
522.0	1044.0	972.0	922.0	896.0	863.0				
450.0	900.0	850.0	824.0	791.0					
400.0	800.0	774.0	741.0						
374.0	748.0	715.0							
341.0	682.0								

DIFERENCIAS

3629.5	82.9	2006.6	2011.5	3107.5	3179.5	3229.5	3255.5	3288.5	
3546.6	1923.7	1928.6	3024.6	3096.6	3146.6	3172.6	3205.6		
1622.9	4.9	1100.9	1172.9	1222.9	1248.9	1281.9			
1618.0	1096.0	1168.0	1218.0	1244.0	1277.0				
522.0	72.0	122.0	148.0	181.0					
450.0	50.0	76.0	109.0						
400.0	26.0	59.0							
374.0	33.0								

2 FUND (I) + FUND (J)

3629.5	10888.5	10805.6	8881.9	8877.0	7781.0	7709.0	7659.0	7633.0	7600.0
3546.6	10722.7	10639.8	8716.1	8711.2	7615.2	7543.2	7493.2	7467.2	7434.2
1622.9	6875.3	6792.4	4868.7	4863.8	3767.8	3695.8	3645.8	3619.8	3586.8
1618.0	6865.5	6782.6	4858.9	4854.0	3758.0	3686.0	3636.0	3610.0	3577.0
522.0	4673.5	4590.6	2666.3	2662.0	1566.0	1494.0	1444.0	1418.0	1385.0
450.0	4529.5	4446.6	2522.9	2518.0	1422.0	1350.0	1300.0	1274.0	1241.0
400.0	4429.5	4346.6	2422.9	2418.0	1322.0	1250.0	1200.0	1174.0	1141.0
374.0	4377.5	4294.6	2370.9	2366.0	1270.0	1198.0	1148.0	1122.0	1089.0
341.0	4311.5	4228.6	2304.9	2300.0	1204.0	1132.0	1082.0	1056.0	1023.0

2 FUND (I) - FUND (J)

3629.5	3629.5	3712.4	5636.1	5641.0	6737.0	6809.0	6859.0	6885.0	6918.0
3546.6	3463.7	3546.6	5470.3	5475.2	6571.2	6643.2	6693.2	6719.2	6752.2
1622.9	.0	.0	1622.9	1627.8	2723.8	2795.8	2845.8	2871.8	2904.8
1618.0	.0	.0	1613.1	1618.0	2714.0	2786.0	2836.0	2862.0	2895.0
522.0	.0	.0	.0	.0	522.0	594.0	644.0	670.0	703.0
450.0	.0	.0	.0	.0	378.0	450.0	500.0	526.0	559.0
400.0	.0	.0	.0	.0	278.0	350.0	400.0	426.0	459.0
374.0	.0	.0	.0	.0	226.0	298.0	348.0	374.0	407.0
341.0	.0	.0	.0	.0	160.0	232.0	282.0	308.0	341.0

COMBINACIONES

COMB	DE	SUM	DELTA	DIF	DELTA	SUMSTONO	DELTA	DIFSTONO	DELTA				
8604.9	.0	.0+	.0-	.0(.0)	.0-	.0-	.0(.0)	.0+	.0-	.0(.0)	.0-	.0-	.0(.0)
8525.0	.0	.0+	.0-	.0(.0)	.0-	.0-	.0(.0)	.0+	.0-	.0(.0)	.0-	.0-	.0(.0)
7642.6	.0	.0+	.0-	.0(.0)	.0-	.0-	.0(.0)	7259.0+	400.0+	7659.0(16.4)	.0-	.0-	.0(.0)
7440.0	.0	.0+	.0-	.0(.0)	.0-	.0-	.0(.0)	.0+	.0-	.0(.0)	.0-	.0-	.0(.0)
7191.3	.0	.0+	.0-	.0(.0)	.0-	.0-	.0(.0)	.0+	.0-	.0(.0)	.0-	.0-	.0(.0)
7070.0	.0	.0+	.0-	.0(.0)	.0-	.0-	.0(.0)	.0+	.0-	.0(.0)	.0-	.0-	.0(.0)
7025.0	.0	.0+	.0-	.0(.0)	.0-	.0-	.0(.0)	.0+	.0-	.0(.0)	.0-	.0-	.0(.0)
6950.0	.0	.0+	.0-	.0(.0)	.0-	.0-	.0(.0)	.0+	.0-	.0(.0)	.0-	.0-	.0(.0)
6785.0	.0	.0+	.0-	.0(.0)	.0-	.0-	.0(.0)	3245.8+	3546.6+	6792.4(7.4)	.0-	.0-	.0(.0)
		.0+	.0-	.0(.0)	.0-	.0-	.0(.0)	3236.0+	3546.6+	6782.6(-2.4)	.0-	.0-	.0(.0)
6713.1	.0	.0+	.0-	.0(.0)	.0-	.0-	.0(.0)	.0+	.0-	.0(.0)	7093.2-	374.0-	6719.2(6.1)
5767.7	.0	.0+	.0-	.0(.0)	.0-	.0-	.0(.0)	.0+	.0-	.0(.0)	.0-	.0-	.0(.0)
5689.0	.0	.0+	.0-	.0(.0)	.0-	.0-	.0(.0)	.0+	.0-	.0(.0)	.0-	.0-	.0(.0)
5556.0	.0	.0+	.0-	.0(.0)	.0-	.0-	.0(.0)	.0+	.0-	.0(.0)	.0-	.0-	.0(.0)
5222.0	.0	.0+	.0-	.0(.0)	.0-	.0-	.0(.0)	.0+	.0-	.0(.0)	.0-	.0-	.0(.0)
5146.0	.0	3546.6+	1618.0-	5164.6(18.6)	.0-	.0-	.0(.0)	.0+	.0-	.0(.0)	.0-	.0-	.0(.0)
4528.0	.0	.0+	.0-	.0(.0)	.0-	.0-	.0(.0)	900.0+	3629.5+	4529.5(1.5)	.0-	.0-	.0(.0)
4520.0	.0	.0+	.0-	.0(.0)	.0-	.0-	.0(.0)	900.0+	3629.5+	4529.5(9.5)	.0-	.0-	.0(.0)
4337.2	.0	.0+	.0-	.0(.0)	.0-	.0-	.0(.0)	800.0+	3546.6+	4346.6(9.4)	.0-	.0-	.0(.0)
4322.7	.0	.0+	.0-	.0(.0)	.0-	.0-	.0(.0)	.0+	.0-	.0(.0)	.0-	.0-	.0(.0)
4304.4	.0	.0+	.0-	.0(.0)	.0-	.0-	.0(.0)	682.0+	3629.5+	4311.5(7.1)	.0-	.0-	.0(.0)
4289.0	.0	.0+	.0-	.0(.0)	.0-	.0-	.0(.0)	748.0+	3546.6+	4294.6(5.6)	.0-	.0-	.0(.0)
4266.0	.0	.0+	.0-	.0(.0)	.0-	.0-	.0(.0)	.0+	.0-	.0(.0)	.0-	.0-	.0(.0)
4250.0	.0	.0+	.0-	.0(.0)	.0-	.0-	.0(.0)	.0+	.0-	.0(.0)	.0-	.0-	.0(.0)
3872.4	.0	3546.6+	341.0-	3887.6(15.2)	.0-	.0-	.0(.0)	.0+	.0-	.0(.0)	.0-	.0-	.0(.0)
3207.0	.0	.0+	.0-	.0(.0)	3546.6-	341.0-	3205.6(-1.4)	.0+	.0-	.0(.0)	.0-	.0-	.0(.0)
2825.2	.0	.0+	.0-	.0(.0)	.0-	.0-	.0(.0)	.0+	.0-	.0(.0)	3236.0-	400.0-	2836.0(10.8)
2807.1	.0	.0+	.0-	.0(.0)	.0-	.0-	.0(.0)	.0+	.0-	.0(.0)	.0-	.0-	.0(.0)
2670.9	.0	.0+	.0-	.0(.0)	.0-	.0-	.0(.0)	1044.0+	1622.9-	2666.9(-4.0)	.0-	.0-	.0(.0)
2643.9	.0	.0+	.0-	.0(.0)	.0-	.0-	.0(.0)	1044.0+	1518.0-	2662.0(18.1)	.0-	.0-	.0(.0)
2620.8	.0	.0+	.0-	.0(.0)	.0-	.0-	.0(.0)	.0+	.0-	.0(.0)	.0-	.0-	.0(.0)
2592.0	.0	.0+	.0-	.0(.0)	.0-	.0-	.0(.0)	.0+	.0-	.0(.0)	.0-	.0-	.0(.0)
2576.5	.0	.0+	.0-	.0(.0)	.0-	.0-	.0(.0)	.0+	.0-	.0(.0)	.0-	.0-	.0(.0)
2550.0	.0	.0+	.0-	.0(.0)	.0-	.0-	.0(.0)	.0+	.0-	.0(.0)	.0-	.0-	.0(.0)
2464.6	.0	.0+	.0-	.0(.0)	.0-	.0-	.0(.0)	.0+	.0-	.0(.0)	.0-	.0-	.0(.0)
2429.9	.0	.0+	.0-	.0(.0)	.0-	.0-	.0(.0)	.0+	.0-	.0(.0)	.0-	.0-	.0(.0)
2410.6	.0	.0+	.0-	.0(.0)	.0-	.0-	.0(.0)	800.0+	1622.9-	2422.9(12.3)	.0-	.0-	.0(.0)
		.0+	.0-	.0(.0)	.0-	.0-	.0(.0)	800.0+	1618.0-	2418.0(7.4)	.0-	.0-	.0(.0)
2366.3	.0	.0+	.0-	.0(.0)	.0-	.0-	.0(.0)	748.0+	1522.9-	2370.9(4.6)	.0-	.0-	.0(.0)
		.0+	.0-	.0(.0)	.0-	.0-	.0(.0)	748.0+	1518.0-	2366.0(-1.3)	.0-	.0-	.0(.0)
2333.0	.0	.0+	.0-	.0(.0)	.0-	.0-	.0(.0)	.0+	.0-	.0(.0)	.0-	.0-	.0(.0)
2283.3	.0	.0+	.0-	.0(.0)	.0-	.0-	.0(.0)	682.0+	1518.0-	2300.0(16.7)	.0-	.0-	.0(.0)
1824.3	.0	.0+	.0-	.0(.0)	.0-	.0-	.0(.0)	.0+	.0-	.0(.0)	.0-	.0-	.0(.0)
1718.1	.0	.0+	.0-	.0(.0)	.0-	.0-	.0(.0)	.0+	.0-	.0(.0)	.0-	.0-	.0(.0)
1321.5	.0	.0+	.0-	.0(.0)	.0-	.0-	.0(.0)	800.0+	522.0-	1322.0(.5)	.0-	.0-	.0(.0)
1305.6	.0	.0+	.0-	.0(.0)	.0-	.0-	.0(.0)	800.0+	522.0-	1322.0(16.4)	.0-	.0-	.0(.0)
1283.0	.0	.0+	.0-	.0(.0)	1622.9-	341.0-	1281.9(-1.1)	900.0+	423.0-	1300.0(17.0)	.0-	.0-	.0(.0)
1159.0	.0	.0+	.0-	.0(.0)	1622.9-	450.0-	1172.9(13.9)	800.0+	374.0-	1174.0(15.0)	.0-	.0-	.0(.0)
		.0+	.0-	.0(.0)	1618.0-	450.0-	1168.0(9.0)	.0+	.0-	.0(.0)	.0-	.0-	.0(.0)

Conclusiones

1. Uno de los objetivos de este trabajo, la optimización y/o refinamiento del campo de fuerzas del ion nitroprusiato en la sal de sodio dihidratada, teniendo como punto de partida el desarrollado por Bates y Khanna, con veinte constantes de fuerza, fue cumplido en buena medida, con nueve constantes de fuerza adicionales. Con el campo propuesto, de 29 constantes, se pueden reproducir los números de ondas de los 33 modos vibracionales del nitroprusiato con un error promedio de 1,19 %, en tanto que con el campo de partida ese error era 7,66 %. Es de señalar que el refinamiento del campo de fuerzas fue logrado en base a la información provista por cuatro especies isotópicas y empleando como criterio, para el refinamiento de las nuevas constantes, considerar sólo aquéllas que hacían disminuir las diferencias entre números de ondas observados y calculados y aseguraban una distribución de energía potencial razonable.

2. En el aspecto experimental, cabe destacar que se ha preparado nitroprusiato de sodio dihidrato isotópicamente sustituido con ^{54}Fe , ^{13}C y ^{15}N (NO), además de la sustancia de abundancia isotópica natural, como ejercicio previo para la preparación, a escala semimicro, de las variantes enriquecidas isotópicamente, a partir de Fe_2O_3 y NaCN . Los rendimientos de marcación obtenidos fueron, en todos los casos, mayores del 80 %. También se recurrió a la sustitución de ^1H por ^2H en el agua de hidratación pero en este caso se pudo trabajar con cantidades mayores de sustancia por la mayor disponibilidad de D_2O .

Las mediciones espectroscópicas se realizaron, por transmisión, en el infrarrojo cercano (NIR: 10,000 a 4000 cm^{-1}), medio (MIR: 4000 a 400 cm^{-1}) y lejano (FIR: 400 a 50 cm^{-1}) así como también, por dispersión Raman, de las especies isotópicas preparadas.

3. La sustitución isotópica, tanto parcial como total, del nitroprusiato con ^{13}C , permitió observar y asignar los estiramientos CN vibracionalmente acoplados de la

especie $^{13}\text{C}^{14}\text{N}$ así como también los de las especies aisladas $^{12}\text{C}^{14}\text{N}$, $^{13}\text{C}^{14}\text{N}$ y $^{13}\text{C}^{15}\text{N}$. Los cálculos de números de ondas permitieron confirmar las asignaciones y establecer los números de ondas correspondientes a la especie $^{12}\text{C}^{15}\text{N}$ (abundancia natural del $^{15}\text{N} = 0,37\%$) cuyas bandas son tapadas por las más intensas de la especie $^{13}\text{C}^{14}\text{N}$.

4. En forma comparable a lo ocurrido con los grupos CN, la marcación isotópica parcial y total ^{15}N (NO), provocó desplazamiento de las bandas asociadas, en este caso, con ese grupo, el NO. Se observaron bandas de las especies acopladas: $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ y $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ y de las vibracionalmente aisladas: $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$, $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$, $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ y $^{15}\text{N}^{18}\text{O}$. Las de las especies $^{14}\text{N}^{17}\text{O}$ y $^{15}\text{N}^{17}\text{O}$ no se pudieron observar dada la baja abundancia natural del ^{17}O (0,04 %) pero mediante el cálculo se establecieron los números de ondas correspondientes y también del resto de especies isotópicas del grupo NO.

5. En el espectro IR y Raman del nitroprusiato de sodio, a continuación de la zona de los estiramientos CN y NO y hacia bajas frecuencias, se presenta la zona de estiramientos y deformaciones que involucran al núcleo del complejo (Fe), comprendida entre 700 y 300 cm^{-1} . Aquí se han podido observar también desplazamientos isotópicos como consecuencia de las tres marcaciones realizadas en este trabajo, es decir las sustituciones con ^{54}Fe , ^{13}C y ^{15}N .

Si bien la sustitución con ^{54}Fe no produjo, obviamente, los mayores desplazamientos isotópicos, en comparación con lo observado para las sustituciones con ^{13}C y ^{15}N , los nuevos números de ondas experimentales correspondientes a esa especie aportaron valiosa información para el refinamiento de constantes de fuerza (se preveían doce desplazamientos isotópicos, de los que se observaron once y el desplazamiento de mayor magnitud se produjo para la banda del estiramiento FeN, que fue 5,8 cm^{-1} en IR, y 5,3 cm^{-1} en Raman, siendo el valor calculado: 5,6 cm^{-1}). La sustitución con ^{13}C ocasionó el mayor número y magnitud de desplazamientos (se

observaron trece de los dieciocho previstos por los cálculos, la mayoría comprendidos entre 6 y 12 cm^{-1} , asociados con los estiramientos FeC y las deformaciones FeCN).

En los espectros de la especie sustituida con ^{15}N se observaron diez de los once desplazamientos esperados, habiendo sido el más importante el de la banda de deformación FeNO (10,1 cm^{-1} (IR), 12,2 cm^{-1} (Raman) y 13,2 cm^{-1} (calculado)).

6. Como era de esperar, en la zona comprendida entre 200 y 50 cm^{-1} fue donde menor efecto causaron las tres sustituciones isotópicas; por ello, fue necesario ampliar la información experimental midiendo los espectros Raman de nitroprusiatos de varios cationes y hacer medidas a baja temperatura, para corroborar las asignaciones de bandas a modos internos del anión, sugeridas por la distribución de energía potencial resultante de los cálculos. En el presente trabajo se proponen asignaciones de bandas observadas en esta zona no sólo a modos internos sino también externos.

7. Los espectros del nitroprusiato de sodio anhidro mostraron signos de pérdida de cristalinidad del compuesto y por ende resultaron poco favorables para elucidar los espectros en la zona que va de 500 a 300 cm^{-1} (que fue el motivo por el cual se trabajó con la sustancia anhidra, tanto a temperatura ambiente como por debajo de ella), en la que se buscaba observar las bandas de las deformaciones: ν_7 (501 cm^{-1}), ν_{13} (370 cm^{-1}) y ν_{28} (335 cm^{-1}) que se presentan mezcladas con bandas de libración de agua que caen en 526, 471, 380 y 341 cm^{-1} . Sin embargo, estas mediciones aportaron información experimental adicional que se detalla en el Capítulo 5.

8. Otro aporte del presente trabajo ha sido la información espectroscópica obtenida en los espectros de cinco especies isotópicas del nitroprusiato de sodio en el infrarrojo cercano. Aquí se proponen asignaciones a cuarenta bandas, de las cuarenta y seis observadas, correspondientes a sobretonos y combinaciones de las especies ^{54}Fe , ^{13}C , ^{15}N , ^2H y normal (observados entre 9000 y 1000 cm^{-1}).

La mayoría de bandas observadas corresponden a combinaciones y sólo se observaron sobretonos, en lo que concierne al anión, para los estiramientos CN, NO,

FeN y la deformación FeNO. Para el estiramiento NO se observó hasta el tercer sobretono y empleando estos números de ondas se calcularon las constantes de anarmonicidad para las especies $^{14/15}\text{NO}$, que resultaron iguales a 10,15 y 9,07 cm^{-1} , respectivamente.

De las moléculas de agua se pudo observar, el primer sobretono de las tres vibraciones fundamentales (estiramientos simétrico, antisimétrico y la deformación angular), las tres fundamentales de las especies HOD y D_2O así como bandas de combinación tanto de la especie normal como las deuteradas. Con esos datos se calcularon las siguientes constantes de anarmonicidad: x_{11} , x_{22} , x_{33} , x_{12} , x_{13} , x_{23} y x_{123} que resultaron ser comparables con las reportadas en la literatura para otros hidratos inorgánicos .

Apéndices

Apéndice A

Tabla de abundancias isotópicas naturales y masas atómicas*

Isótopo	Abundancia natural (%)	Masa atómica relativa
^{12}C	98,90 (3)	12,0000
^{13}C	1,10 (3)	13,0034
^{14}N	99,63 (2)	14,0031
^{15}N	0,37 (2)	15,0001
^{16}O	99,76 (1)	15,9949
^{17}O	0,04	16,9991
^{18}O	0,20 (1)	17,9992
^{54}Fe	5,9 (2)	53,9396
^{56}Fe	91,72 (15)	55,9349
^{57}Fe	2,1 (1)	56,9354
^{58}Fe	0,28 (2)	57,9333

* CRC Handbook of Chemistry and Physics
72ª Edición (1991 - 1992) Boston, U.S.A.

Apéndice B

Matrices G de todas las especies isotópicas empleadas en el presente trabajo

En páginas siguientes se presentan las diez matrices G empleadas en el presente trabajo, que fueron obtenidas mediante el programa GMAT, con formato de salida adecuado para ingresar a FPERT, previamente, en la siguiente lista se enumeran esas diez especies, indicando el lugar o lugares de la sustitución isotópica en el anión nitroprusiato.

- Apéndice B 1: composición isotópica natural.
- Apéndice B 2: ^{54}Fe
- Apéndice B 3: $^{12}\text{C}^{15}\text{N}$
- Apéndice B 4: $^{13}\text{C}^{14}\text{N}$
- Apéndice B 5: $^{13}\text{C}^{15}\text{N}$
- Apéndice B 6: $^{14}\text{N}^{17}\text{O}$
- Apéndice B 7: $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$
- Apéndice B 8: $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$
- Apéndice B 9: $^{15}\text{N}^{17}\text{O}$
- Apéndice B 10: $^{15}\text{N}^{18}\text{O}$

 APENDICE B1: MATRIZ G PARA LA ESPECIE ISOTOPICAMENTE NORMAL

1	1	.101211	1	3	-.017878	1	5	-.083333	1	12	-.009263
1	13	.009263	1	14	.009263	1	15	-.009263	1	16	-.010968
1	18	.010968	1	20	-.009263	1	22	.009263	1	27	-.009263
1	31	.009263	1	32	.009263	1	34	.010968	2	2	.101211
2	4	-.017878	2	6	-.083333	2	12	-.009263	2	13	-.009263
2	14	.009263	2	15	.009263	2	17	-.010968	2	19	.010968
2	21	-.009263	2	23	.009263	2	25	.009263	2	29	-.009263
2	33	.009263	2	35	.010968	3	3	.101211	3	7	-.083333
3	12	.009263	3	13	-.009263	3	14	-.009263	3	15	.009263
3	16	.010968	3	18	-.010968	3	20	.009263	3	22	-.009263
3	27	.009263	3	31	-.009263	3	32	-.009263	3	34	-.010968
4	4	.101211	4	8	-.083333	4	12	.009263	4	13	.009263
4	14	-.009263	4	15	-.009263	4	17	.010968	4	19	-.010968
4	21	.009263	4	23	-.009263	4	25	-.009263	4	29	.009263
4	33	-.009263	4	35	-.010968	5	5	.154747	6	6	.154747
7	7	.154747	8	8	.154747	9	9	.089291	9	10	-.017878
9	16	-.009263	9	17	-.009263	9	18	-.009263	9	19	-.009263
9	20	.009263	9	21	.009263	9	22	.009263	9	23	.009263
9	24	.009263	9	26	.009263	9	28	.009263	9	30	.009263
9	36	-.071413	10	10	.101211	10	11	-.083333	10	16	.009263
10	17	.009263	10	18	.009263	10	19	.009263	10	20	-.009263
10	21	-.009263	10	22	-.009263	10	23	-.009263	10	24	-.009263
10	26	-.009263	10	28	-.009263	10	30	-.009263	11	11	.154747
12	12	.054343	12	13	-.022372	12	14	-.009599	12	15	-.022372
12	16	.005683	12	17	.005683	12	18	-.005683	12	19	-.005683
12	20	.004800	12	21	.004800	12	22	-.004800	12	23	-.004800
12	25	-.065047	12	27	.065047	12	29	.004800	12	31	-.004800
12	32	-.004800	12	33	-.004800	12	34	-.005683	12	35	-.005683
13	13	.054343	13	14	-.022372	13	15	-.009599	13	16	-.005683
13	17	.005683	13	18	.005683	13	19	-.005683	13	20	-.004800
13	21	.004800	13	22	.004800	13	23	-.004800	13	25	-.004800
13	27	-.065047	13	29	.065047	13	31	.004800	13	32	.004800
13	33	-.004800	13	34	.005683	13	35	-.005683	14	14	.054343
14	15	-.022372	14	16	-.005683	14	17	-.005683	14	18	.005683
14	19	.005683	14	20	-.004800	14	21	-.004800	14	22	.004800
14	23	.004800	14	25	.004800	14	27	-.004800	14	29	-.065047
14	31	.065047	14	32	.004800	14	33	.004800	14	34	.005683
14	35	.005683	15	15	.054343	15	16	.005683	15	17	-.005683
15	18	-.005683	15	19	.005683	15	20	.004800	15	21	-.004800
15	22	-.004800	15	23	.004800	15	25	.065047	15	27	.004800
15	29	-.004800	15	31	-.065047	15	32	-.004800	15	33	.004800
15	34	-.005683	15	35	.005683	16	16	.060779	16	17	.004800
16	18	-.028808	16	19	.004800	16	20	-.021489	16	21	-.004800
16	22	-.010482	16	23	-.004800	16	24	-.065047	16	26	-.004800
16	27	.005683	16	28	-.004800	16	30	-.004800	16	31	-.005683
16	32	-.005683	16	34	-.072379	17	17	.060779	17	18	.004800
17	19	-.028808	17	20	-.004800	17	21	-.021489	17	22	-.004800
17	23	-.010482	17	24	-.004800	17	25	-.005683	17	26	-.065047
17	28	-.004800	17	29	.005683	17	30	-.004800	17	33	-.005683
17	35	-.072379	18	18	.060779	18	19	.004800	18	20	-.010482
18	21	-.004800	18	22	-.021489	18	23	-.004800	18	24	-.004800
18	26	-.004800	18	27	-.005683	18	28	-.065047	18	30	-.004800
18	31	.005683	18	32	.005683	18	34	.072379	19	19	.060779
19	20	-.004800	19	21	-.010482	19	22	-.004800	19	23	-.021489
19	24	-.004800	19	25	.005683	19	26	-.004800	19	28	-.004800
19	29	-.005683	19	30	-.065047	19	33	.005683	19	35	.072379
20	20	.054343	20	21	.004800	20	22	-.022372	20	23	.004800
20	24	.065047	20	26	.004800	20	27	.004800	20	28	.004800
20	30	.004800	20	31	-.004800	20	32	-.065047	20	34	-.005683
21	21	.054343	21	22	.004800	21	23	-.022372	21	24	.004800
21	25	-.004800	21	26	.065047	21	28	.004800	21	29	.004800
21	30	.004800	21	33	-.065047	21	35	-.005683	22	22	.054343
22	23	.004800	22	24	.004800	22	26	.004800	22	27	-.004800
22	28	.065047	22	30	.004800	22	31	.004800	22	32	.065047
22	34	.005683	23	23	.054343	23	24	.004800	23	25	.004800
23	26	.004800	23	28	.004800	23	29	-.004800	23	30	.065047
23	33	.065047	23	35	.005683	24	24	.221995	24	26	.004800
24	28	.004800	24	30	.004800	25	25	.221995	25	29	-.004800
25	33	.004800	25	35	.005683	26	26	.221995	26	28	.004800
26	30	.004800	27	27	.221995	27	31	-.004800	27	32	-.004800
27	34	-.005683	28	28	.221995	28	30	.004800	29	29	.221995
29	33	-.004800	29	35	-.005683	30	30	.221995	31	31	.221995
31	32	.004800	31	34	.005683	32	32	.221995	32	34	.005683
33	33	.221995	33	35	.005683	34	34	.216039	35	35	.216039
36	36	.133933	-1								

 APENDICE B2: MATRIZ G PARA LA ESPECIE 54FE

1	1	0.101872	1	3	-0.018539	1	5	-0.083333	1	12	-0.009606
1	13	0.009606	1	14	0.009606	1	15	-0.009606	1	16	-0.011374
1	18	0.011374	1	20	-0.009606	1	22	0.009606	1	27	-0.009606
1	31	0.009606	1	32	0.009606	1	34	0.011374	2	2	0.101872
2	4	-0.018539	2	6	-0.083333	2	12	-0.009606	2	13	-0.009606
2	14	0.009606	2	15	0.009606	2	17	-0.011374	2	19	0.011374
2	21	-0.009606	2	23	0.009606	2	25	0.009606	2	29	-0.009606
2	33	0.009606	2	35	-0.011374	3	3	0.101872	3	7	-0.083333
3	12	0.009606	3	13	-0.009606	3	14	-0.009606	3	15	0.009606
3	16	0.011374	3	18	-0.011374	3	20	0.009606	3	22	-0.009606
3	27	0.009606	3	31	-0.009606	3	32	-0.009606	3	34	-0.011374
4	4	0.101872	4	8	-0.083333	4	12	0.009606	4	13	0.009606
4	14	-0.009606	4	15	-0.009606	4	17	0.011374	4	19	-0.011374
4	21	0.009606	4	23	-0.009606	4	25	-0.009606	4	29	0.009606
4	33	-0.009606	4	35	0.011374	5	5	0.154747	6	6	0.154747
7	7	0.154747	8	8	0.154747	9	9	0.089952	9	10	-0.018539
9	16	-0.009606	9	17	-0.009606	9	18	-0.009606	9	19	-0.009606
9	20	0.009606	9	21	0.009606	9	22	0.009606	9	23	0.009606
9	24	0.009606	9	26	0.009606	9	28	0.009606	9	30	0.009606
9	36	-0.071413	10	10	0.101872	10	11	-0.083333	10	16	0.009606
10	17	0.009606	10	18	0.009606	10	19	0.009606	10	20	-0.009606
10	21	-0.009606	10	22	-0.009606	10	23	-0.009606	10	24	-0.009606
10	26	-0.009606	10	28	-0.009606	10	30	-0.009606	11	11	0.154747
12	12	0.054698	12	13	-0.022372	12	14	-0.009954	12	15	-0.022372
12	16	0.005893	12	17	0.005893	12	18	-0.005893	12	19	-0.005893
12	20	0.004977	12	21	0.004977	12	22	-0.004977	12	23	-0.004977
12	25	-0.065224	12	27	0.065224	12	29	0.004977	12	31	-0.004977
12	32	-0.004977	12	33	-0.004977	12	34	-0.005893	12	35	0.005893
13	13	0.054698	13	14	-0.022372	13	15	-0.009954	13	16	-0.005893
13	17	0.005893	13	18	0.005893	13	19	-0.005893	13	20	-0.004977
13	21	0.004977	13	22	0.004977	13	23	-0.004977	13	25	-0.004977
13	27	-0.065224	13	29	0.065224	13	31	0.004977	13	32	0.004977
13	33	-0.004977	13	34	0.005893	13	35	0.005893	14	14	0.054698
14	15	-0.022372	14	16	-0.005893	14	17	-0.005893	14	18	0.005893
14	19	0.005893	14	20	-0.004977	14	21	-0.004977	14	22	0.004977
14	23	0.004977	14	25	0.004977	14	27	-0.004977	14	29	-0.065224
14	31	0.065224	14	32	0.004977	14	33	0.004977	14	34	0.005893
14	35	-0.005893	15	15	0.054698	15	16	0.005893	15	17	-0.005893
15	18	-0.005893	15	19	0.005893	15	20	0.004977	15	21	-0.004977
15	22	-0.004977	15	23	0.004977	15	25	0.065224	15	27	0.004977
15	29	-0.004977	15	31	-0.065224	15	32	-0.004977	15	33	0.004977
15	34	-0.005893	15	35	-0.005893	16	16	0.061205	16	17	0.004977
16	18	-0.028879	16	19	0.004977	16	20	-0.021456	16	21	-0.004977
16	22	-0.010870	16	23	-0.004977	16	24	-0.065224	16	26	-0.004977
16	27	0.005893	16	28	-0.004977	16	30	-0.004977	16	31	-0.005893
16	32	-0.005893	16	34	-0.072628	17	17	0.061205	17	18	0.004977
17	19	-0.028879	17	20	-0.004977	17	21	-0.021456	17	22	-0.004977
17	23	-0.010870	17	24	-0.004977	17	25	-0.005893	17	26	-0.065224
17	28	-0.004977	17	29	0.005893	17	30	-0.004977	17	33	-0.005893
17	35	0.072628	18	18	0.061205	18	19	0.004977	18	20	-0.010870
18	21	-0.004977	18	22	-0.021456	18	23	-0.004977	18	24	-0.004977
18	26	-0.004977	18	27	-0.005893	18	28	-0.065224	18	30	-0.004977
18	31	0.005893	18	32	0.005893	18	34	0.072628	19	19	0.061205
19	20	-0.004977	19	21	-0.010870	19	22	-0.004977	19	23	-0.021456
19	24	-0.004977	19	25	0.005893	19	26	-0.004977	19	28	-0.004977
19	29	-0.005893	19	30	-0.065224	19	33	0.005893	19	35	-0.072628
20	20	0.054698	20	21	0.004977	20	22	-0.022372	20	23	0.004977
20	24	0.065224	20	26	0.004977	20	27	0.004977	20	28	0.004977
20	30	0.004977	20	31	-0.004977	20	32	-0.065224	20	34	-0.005893
21	21	0.054698	21	22	0.004977	21	23	-0.022372	21	24	0.004977
21	25	-0.004977	21	26	0.065224	21	28	0.004977	21	29	0.004977
21	30	0.004977	21	33	-0.065224	21	35	0.005893	22	22	0.054698
22	23	0.004977	22	24	0.004977	22	25	0.004977	22	27	-0.004977
22	28	0.065224	22	30	0.004977	22	31	0.004977	22	32	0.065224
22	34	0.005893	23	23	0.054698	23	24	0.004977	23	25	0.004977
23	26	0.004977	23	28	0.004977	23	29	-0.004977	23	30	0.065224
23	33	0.065224	23	35	-0.005893	24	24	0.222172	24	26	0.004977
24	28	0.004977	24	30	0.004977	25	25	0.222172	25	29	-0.004977
25	33	0.004977	25	35	-0.005893	26	25	0.222172	26	28	0.004977
26	30	0.004977	27	27	0.222172	27	31	-0.004977	27	32	-0.004977
27	34	-0.005893	28	28	0.222172	28	31	0.004977	29	29	0.222172
29	33	-0.004977	29	35	0.005893	30	31	0.222172	31	31	0.222172
31	32	0.004977	31	34	0.005893	32	31	0.222172	32	34	0.005893
33	33	0.222172	33	35	-0.005893	34	34	0.216288	35	35	0.216288
36	36	0.133933	-1								

 APENDICE B3: MATRIZ G DEL NITROPRUSIATO DE SODIO 12Cl5N

1	1	0.101211	1	3	-0.017878	1	5	-0.083333	1	12	-0.009263
1	13	0.009263	1	14	0.009263	1	15	-0.009263	1	16	-0.010968
1	18	0.010968	1	20	-0.009263	1	22	0.009263	1	27	-0.009263
1	31	0.009263	1	32	0.009263	1	34	0.010968	2	2	0.101211
2	4	-0.017878	2	6	-0.083333	2	12	-0.009263	2	13	-0.009263
2	14	0.009263	2	15	0.009263	2	17	-0.010968	2	19	0.010968
2	21	-0.009263	2	23	0.009263	2	25	0.009263	2	29	-0.009263
2	33	0.009263	2	35	0.010968	3	3	0.101211	3	7	-0.083333
3	12	0.009263	3	13	-0.009263	3	14	-0.009263	3	15	0.009263
3	16	0.010968	3	18	-0.010968	3	20	0.009263	3	22	-0.009263
3	27	0.009263	3	31	-0.009263	3	32	-0.009263	3	34	-0.010968
4	4	0.101211	4	8	-0.083333	4	12	0.009263	4	13	0.009263
4	14	-0.009263	4	15	-0.009263	4	17	0.010968	4	19	-0.010968
4	21	0.009263	4	23	-0.009263	4	25	-0.009263	4	29	0.009263
4	33	-0.009263	4	35	-0.010968	5	5	0.154747	6	6	0.154747
7	7	0.154747	8	8	0.154747	9	9	0.084545	9	10	-0.017878
9	16	-0.009263	9	17	-0.009263	9	18	-0.009263	9	19	-0.009263
9	20	0.009263	9	21	0.009263	9	22	0.009263	9	23	0.009263
9	24	0.009263	9	26	0.009263	9	28	0.009263	9	30	0.009263
9	36	-0.066667	10	10	0.101211	10	11	-0.083333	10	16	0.009263
10	17	0.009263	10	18	0.009263	10	19	0.009263	10	20	-0.009263
10	21	-0.009263	10	22	-0.009263	10	23	-0.009263	10	24	-0.009263
10	26	-0.009263	10	28	-0.009263	10	30	-0.009263	11	11	0.154747
12	12	0.054343	12	13	-0.022372	12	14	-0.009599	12	15	-0.022372
12	16	0.005683	12	17	0.005683	12	18	-0.005683	12	19	-0.005683
12	20	0.004800	12	21	0.004800	12	22	-0.004800	12	23	-0.004800
12	25	-0.065047	12	27	0.065047	12	29	0.004800	12	31	-0.004800
12	32	-0.004800	12	33	-0.004800	12	34	-0.005683	12	35	-0.005683
13	13	0.054343	13	14	-0.022372	13	15	-0.009599	13	16	-0.005683
13	17	0.005683	13	18	0.005683	13	19	-0.005683	13	20	-0.004800
13	21	0.004800	13	22	0.004800	13	23	-0.004800	13	25	-0.004800
13	27	-0.065047	13	29	0.065047	13	31	0.004800	13	32	0.004800
13	33	-0.004800	13	34	0.005683	13	35	-0.005683	14	14	0.054343
14	15	-0.022372	14	16	-0.005683	14	17	-0.005683	14	18	0.005683
14	19	0.005683	14	20	-0.004800	14	21	-0.004800	14	22	0.004800
14	23	0.004800	14	25	0.004800	14	27	-0.004800	14	29	-0.065047
14	31	0.065047	14	32	0.004800	14	33	0.004800	14	34	0.005683
14	35	0.005683	15	15	0.054343	15	16	0.005683	15	17	-0.005683
15	18	-0.005683	15	19	0.005683	15	20	0.004800	15	21	-0.004800
15	22	-0.004800	15	23	0.004800	15	25	0.065047	15	27	0.004800
15	29	-0.004800	15	31	-0.065047	15	32	-0.004800	15	33	0.004800
15	34	-0.005683	15	35	0.005683	16	16	0.058992	16	17	0.004800
16	18	-0.027021	16	19	0.004800	16	20	-0.021489	16	21	-0.004800
16	22	-0.010482	16	23	-0.004800	16	24	-0.065047	16	26	-0.004800
16	27	0.005683	16	28	-0.004800	16	30	-0.004800	16	31	-0.005683
16	32	-0.005683	16	34	-0.068015	17	17	0.058992	17	18	0.004800
17	19	-0.027021	17	20	-0.004800	17	21	-0.021489	17	22	-0.004800
17	23	-0.010482	17	24	-0.004800	17	25	-0.005683	17	26	-0.065047
17	28	-0.004800	17	29	0.005683	17	30	-0.004800	17	33	-0.005683
17	35	-0.068015	18	18	0.058992	18	19	0.004800	18	20	-0.010482
18	21	-0.004800	18	22	-0.021489	18	23	-0.004800	18	24	-0.004800
18	26	-0.004800	18	27	-0.005683	18	28	-0.065047	18	30	-0.004800
18	31	0.005683	18	32	0.005683	18	34	0.068015	19	19	0.058992
19	20	-0.004800	19	21	-0.010482	19	22	-0.004800	19	23	-0.021489
19	24	-0.004800	19	25	0.005683	19	26	-0.004800	19	28	-0.004800
19	29	-0.005683	19	30	-0.065047	19	33	0.005683	19	35	0.068015
20	20	0.054343	20	21	0.004800	20	22	-0.022372	20	23	0.004800
20	24	0.065047	20	26	0.004800	20	27	0.004800	20	28	0.004800
20	30	0.004800	20	31	-0.004800	20	32	-0.065047	20	34	-0.005683
21	21	0.054343	21	22	0.004800	21	23	-0.022372	21	24	0.004800
21	25	-0.004800	21	26	0.065047	21	28	0.004800	21	29	0.004800
21	30	0.004800	21	33	-0.065047	21	35	-0.005683	22	22	0.054343
22	23	0.004800	22	24	0.004800	22	26	0.004800	22	27	-0.004800
22	28	0.065047	22	30	0.004800	22	31	0.004800	22	32	0.065047
22	34	0.005683	23	23	0.054343	23	24	0.004800	23	25	0.004800
23	26	0.004800	23	28	0.004800	23	29	-0.004800	23	30	0.065047
23	33	0.065047	23	35	0.005683	24	24	0.221995	24	26	0.004800
24	28	0.004800	24	30	0.004800	25	25	0.221995	25	29	-0.004800
25	33	0.004800	25	35	0.005683	25	26	0.221995	26	28	0.004800
26	30	0.004800	27	27	0.221995	27	31	-0.004800	27	32	-0.004800
27	34	-0.005683	28	28	0.221995	28	30	0.004800	29	29	0.221995
29	33	-0.004800	29	35	-0.005683	30	30	0.221995	31	31	0.221995
31	32	0.004800	31	34	0.005683	32	32	0.221995	32	34	0.005683
33	33	0.221995	33	35	0.005683	34	34	0.205382	35	35	0.205382
36	36	0.129186	-1								

 APENDICE B4: MATRIZ G PARA LA ESPECIE 13C14N

1	1	0.094783	1	3	-0.017878	1	5	-0.076905	1	12	-0.009263
1	13	0.009263	1	14	0.009263	1	15	-0.009263	1	16	-0.010968
1	18	0.010968	1	20	-0.009263	1	22	0.009263	1	27	-0.009263
1	31	0.009263	1	32	0.009263	1	34	0.010968	2	2	0.094783
2	4	-0.017878	2	6	-0.076905	2	12	-0.009263	2	13	-0.009263
2	14	0.009263	2	15	0.009263	2	17	-0.010968	2	19	0.010968
2	21	-0.009263	2	23	0.009263	2	25	0.009263	2	29	-0.009263
2	33	0.009263	2	35	-0.010968	3	3	0.094783	3	7	-0.076905
3	12	0.009263	3	13	-0.009263	3	14	-0.009263	3	15	0.009263
3	16	0.010968	3	18	-0.010968	3	20	0.009263	3	22	-0.009263
3	27	0.009263	3	31	-0.009263	3	32	-0.009263	3	34	-0.010968
4	4	0.094783	4	8	-0.076905	4	12	0.009263	4	13	0.009263
4	14	-0.009263	4	15	-0.009263	4	17	0.010968	4	19	-0.010968
4	21	0.009263	4	23	-0.009263	4	25	-0.009263	4	29	0.009263
4	33	-0.009263	4	35	0.010968	5	5	0.148319	6	6	0.148319
7	7	0.148319	8	8	0.148319	9	9	0.089291	9	10	-0.017878
9	16	-0.009263	9	17	-0.009263	9	18	-0.009263	9	19	-0.009263
9	20	0.009263	9	21	0.009263	9	22	0.009263	9	23	0.009263
9	24	0.009263	9	26	0.009263	9	28	0.009263	9	30	0.009263
9	36	-0.071413	10	10	0.094783	10	11	-0.076905	10	16	0.009263
10	17	0.009263	10	18	0.009263	10	19	0.009263	10	20	-0.009263
10	21	-0.009263	10	22	-0.009263	10	23	-0.009263	10	24	-0.009263
10	26	-0.009263	10	28	-0.009263	10	30	-0.009263	11	11	0.148319
12	12	0.050892	12	13	-0.020646	12	14	-0.009599	12	15	-0.020646
12	16	0.005683	12	17	0.005683	12	18	-0.005683	12	19	-0.005683
12	20	0.004800	12	21	0.004800	12	22	-0.004800	12	23	-0.004800
12	25	-0.060400	12	27	0.060400	12	29	0.004800	12	31	-0.004800
12	32	-0.004800	12	33	-0.004800	12	34	-0.005683	12	35	0.005683
13	13	0.050892	13	14	-0.020646	13	15	-0.009599	13	16	-0.005683
13	17	0.005683	13	18	0.005683	13	19	-0.005683	13	20	-0.004800
13	21	0.004800	13	22	0.004800	13	23	-0.004800	13	25	-0.004800
13	27	-0.060400	13	29	0.060400	13	31	0.004800	13	32	0.004800
13	33	-0.004800	13	34	0.005683	13	35	0.005683	14	14	0.050892
14	15	-0.020646	14	16	-0.005683	14	17	-0.005683	14	18	0.005683
14	19	0.005683	14	20	-0.004800	14	21	-0.004800	14	22	0.004800
14	23	0.004800	14	25	0.004800	14	27	-0.004800	14	29	-0.060400
14	31	0.060400	14	32	0.004800	14	33	0.004800	14	34	0.005683
14	35	-0.005683	15	15	0.050892	15	16	0.005683	15	17	-0.005683
15	18	-0.005683	15	19	0.005683	15	20	0.004800	15	21	-0.004800
15	22	-0.004800	15	23	0.004800	15	25	0.060400	15	27	0.004800
15	29	-0.004800	15	31	-0.060400	15	32	-0.004800	15	33	0.004800
15	34	-0.005683	15	35	-0.005683	16	16	0.059053	16	17	0.004800
16	18	-0.028808	16	19	0.004800	16	20	-0.019763	16	21	-0.004800
16	22	-0.010482	16	23	-0.004800	16	24	-0.060400	16	26	-0.004800
16	27	0.005683	16	28	-0.004800	16	30	-0.004800	16	31	-0.005683
16	32	-0.005683	16	34	-0.072379	17	17	0.059053	17	18	0.004800
17	19	-0.028808	17	20	-0.004800	17	21	-0.019763	17	22	-0.004800
17	23	-0.010482	17	24	-0.004800	17	25	-0.005683	17	26	-0.060400
17	28	-0.004800	17	29	0.005683	17	30	-0.004800	17	33	-0.005683
17	35	0.072379	18	18	0.059053	18	19	0.004800	18	20	-0.010482
18	21	-0.004800	18	22	-0.019763	18	23	-0.004800	18	24	-0.004800
18	26	-0.004800	18	27	-0.005683	18	28	-0.060400	18	30	-0.004800
18	31	0.005683	18	32	0.005683	18	34	0.072379	19	19	0.059053
19	20	-0.004800	19	21	-0.010482	19	22	-0.004800	19	23	-0.019763
19	24	-0.004800	19	25	0.005683	19	26	-0.004800	19	28	-0.004800
19	29	-0.005683	19	30	-0.060400	19	33	0.005683	19	35	-0.072379
20	20	0.050892	20	21	0.004800	20	22	-0.020646	20	23	0.004800
20	24	0.060400	20	26	0.004800	20	27	0.004800	20	28	0.004800
20	30	0.004800	20	31	-0.004800	20	32	-0.060400	20	34	-0.005683
21	21	0.050892	21	22	0.004800	21	23	-0.020646	21	24	0.004800
21	25	-0.004800	21	26	0.060400	21	28	0.004800	21	29	0.004800
21	30	0.004800	21	33	-0.060400	21	35	0.005683	22	22	0.050892
22	23	0.004800	22	24	0.004800	22	25	0.004800	22	27	-0.004800
22	28	0.060400	22	30	0.004800	22	31	0.004800	22	32	0.060400
22	34	0.005683	23	23	0.050892	23	24	0.004800	23	25	0.004800
23	26	0.004800	23	28	0.004800	23	29	-0.004800	23	30	0.060400
23	33	0.060400	23	35	-0.005683	24	24	0.209480	24	26	0.004800
24	28	0.004800	24	30	0.004800	25	25	0.209480	25	29	-0.004800
25	33	0.004800	25	35	-0.005683	26	25	0.209480	26	28	0.004800
26	30	0.004800	27	27	0.209480	27	31	-0.004800	27	32	-0.004800
27	34	-0.005683	28	28	0.209480	28	30	0.004800	29	29	0.209480
29	33	-0.004800	29	35	0.005683	30	31	0.209480	31	31	0.209480
31	32	0.004800	31	34	0.005683	32	32	0.209480	32	34	0.005683
33	33	0.209480	33	35	-0.005683	34	34	0.216039	35	35	0.216039
36	36	0.133933	-1								

 APENDICE B5: MATRIZ G PARA NITROPRUSIATO DE SODIO 13C15N(NO)

1	1	0.094783	1	3	-0.017878	1	5	-0.076905	1	12	-0.009263
1	13	0.009263	1	14	0.009263	1	15	-0.009263	1	16	-0.010968
1	18	0.010968	1	20	-0.009263	1	22	0.009263	1	27	-0.009263
1	31	0.009263	1	32	0.009263	1	34	0.010968	2	2	0.094783
2	4	-0.017878	2	6	-0.076905	2	12	-0.009263	2	13	-0.009263
2	14	0.009263	2	15	0.009263	2	17	-0.010968	2	19	0.010968
2	21	-0.009263	2	23	0.009263	2	25	0.009263	2	29	-0.009263
2	33	0.009263	2	35	0.010968	3	3	0.094783	3	7	-0.076905
3	12	0.009263	3	13	-0.009263	3	14	-0.009263	3	15	0.009263
3	16	0.010968	3	18	-0.010968	3	20	0.009263	3	22	-0.009263
3	27	0.009263	3	31	-0.009263	3	32	-0.009263	3	34	-0.010968
4	4	0.094783	4	8	-0.076905	4	12	0.009263	4	13	0.009263
4	14	-0.009263	4	15	-0.009263	4	17	0.010968	4	19	-0.010968
4	21	0.009263	4	23	-0.009263	4	25	-0.009263	4	29	0.009263
4	33	-0.009263	4	35	-0.010968	5	5	0.148319	6	6	0.148319
7	7	0.148319	8	8	0.148319	9	9	0.084545	9	10	-0.017878
9	16	-0.009263	9	17	-0.009263	9	18	-0.009263	9	19	-0.009263
9	20	0.009263	9	21	0.009263	9	22	0.009263	9	23	0.009263
9	24	0.009263	9	26	0.009263	9	28	0.009263	9	30	0.009263
9	36	-0.066667	10	10	0.094783	10	11	-0.076905	10	16	0.009263
10	17	0.009263	10	18	0.009263	10	19	0.009263	10	20	-0.009263
10	21	-0.009263	10	22	-0.009263	10	23	-0.009263	10	24	-0.009263
10	26	-0.009263	10	28	-0.009263	10	30	-0.009263	11	11	0.148319
12	12	0.050892	12	13	-0.020646	12	14	-0.009599	12	15	-0.020646
12	16	0.005683	12	17	0.005683	12	18	-0.005683	12	19	-0.005683
12	20	0.004800	12	21	0.004800	12	22	-0.004800	12	23	-0.004800
12	25	-0.060400	12	27	0.060400	12	29	0.004800	12	31	-0.004800
12	32	-0.004800	12	33	-0.004800	12	34	-0.005683	12	35	-0.005683
13	13	0.050892	13	14	-0.020646	13	15	-0.009599	13	16	-0.005683
13	17	0.005683	13	18	0.005683	13	19	-0.005683	13	20	-0.004800
13	21	0.004800	13	22	0.004800	13	23	-0.004800	13	25	-0.004800
13	27	-0.060400	13	29	0.060400	13	31	0.004800	13	32	0.004800
13	33	-0.004800	13	34	0.005683	13	35	-0.005683	14	14	0.050892
14	15	-0.020646	14	16	-0.005683	14	17	-0.005683	14	18	0.005683
14	19	0.005683	14	20	-0.004800	14	21	-0.004800	14	22	0.004800
14	23	0.004800	14	25	0.004800	14	27	-0.004800	14	29	-0.060400
14	31	0.060400	14	32	0.004800	14	33	0.004800	14	34	0.005683
14	35	0.005683	15	15	0.050892	15	16	0.005683	15	17	-0.005683
15	18	-0.005683	15	19	0.005683	15	20	0.004800	15	21	-0.004800
15	22	-0.004800	15	23	0.004800	15	25	0.060400	15	27	0.004800
15	29	-0.004800	15	31	-0.060400	15	32	-0.004800	15	33	0.004800
15	34	-0.005683	15	35	0.005683	16	16	0.057267	16	17	0.004800
16	18	-0.027021	16	19	0.004800	16	20	-0.019763	16	21	-0.004800
16	22	-0.010482	16	23	-0.004800	16	24	-0.060400	16	26	-0.004800
16	27	0.005683	16	28	-0.004800	16	30	-0.004800	16	31	-0.005683
16	32	-0.005683	16	34	-0.068015	17	17	0.057267	17	18	0.004800
17	19	-0.027021	17	20	-0.004800	17	21	-0.019763	17	22	-0.004800
17	23	-0.010482	17	24	-0.004800	17	25	-0.005683	17	26	-0.060400
17	28	-0.004800	17	29	0.005683	17	30	-0.004800	17	33	-0.005683
17	35	-0.068015	18	18	0.057267	18	19	0.004800	18	20	-0.010482
18	21	-0.004800	18	22	-0.019763	18	23	-0.004800	18	24	-0.004800
18	26	-0.004800	18	27	-0.005683	18	28	-0.060400	18	30	-0.004800
18	31	0.005683	18	32	0.005683	18	34	0.068015	19	19	0.057267
19	20	-0.004800	19	21	-0.010482	19	22	-0.004800	19	23	-0.019763
19	24	-0.004800	19	25	0.005683	19	26	-0.004800	19	28	-0.004800
19	29	-0.005683	19	30	-0.060400	19	33	0.005683	19	35	0.068015
20	20	0.050892	20	21	0.004800	20	22	-0.020646	20	23	0.004800
20	24	0.060400	20	26	0.004800	20	27	0.004800	20	28	0.004800
20	30	0.004800	20	31	-0.004800	20	32	-0.060400	20	34	-0.005683
21	21	0.050892	21	22	0.004800	21	23	-0.020646	21	24	0.004800
21	25	-0.004800	21	26	0.060400	21	28	0.004800	21	29	0.004800
21	30	0.004800	21	33	-0.060400	21	35	-0.005683	22	22	0.050892
22	23	0.004800	22	24	0.004800	22	26	0.004800	22	27	-0.004800
22	28	0.060400	22	30	0.004800	22	31	0.004800	22	32	0.060400
22	34	0.005683	23	23	0.050892	23	24	0.004800	23	25	0.004800
23	26	0.004800	23	28	0.004800	23	29	-0.004800	23	30	0.060400
23	33	0.060400	23	35	0.005683	24	24	0.209480	24	26	0.004800
24	28	0.004800	24	30	0.004800	25	25	0.209480	25	29	-0.004800
25	33	0.004800	25	35	0.005683	26	26	0.209480	26	28	0.004800
26	30	0.004800	27	27	0.209480	27	31	-0.004800	27	32	-0.004800
27	34	-0.005683	28	28	0.209480	28	30	0.004800	29	29	0.209480
29	33	-0.004800	29	35	-0.005683	30	30	0.209480	31	31	0.209480
31	32	0.004800	31	34	0.005683	32	32	0.209480	32	34	0.005683
33	33	0.209480	33	35	0.005683	34	34	0.205382	35	35	0.205382
36	36	0.129186	-1								

 APENDICE B6: MATRIZ G PARA LA ESPECIE 14N170

1	1	0.101211	1	3	-0.017878	1	5	-0.083333	1	12	-0.009263
1	13	0.009263	1	14	0.009263	1	15	-0.009263	1	16	-0.010968
1	18	0.010968	1	20	-0.009263	1	22	0.009263	1	27	-0.009263
1	31	0.009263	1	32	0.009263	1	34	0.010968	2	2	0.101211
2	4	-0.017878	2	6	-0.083333	2	12	-0.009263	2	13	-0.009263
2	14	0.009263	2	15	0.009263	2	17	-0.010968	2	19	0.010968
2	21	-0.009263	2	23	0.009263	2	25	0.009263	2	29	-0.009263
2	33	0.009263	2	35	0.010968	3	3	0.101211	3	7	-0.083333
3	12	0.009263	3	13	-0.009263	3	14	-0.009263	3	15	0.009263
3	16	0.010968	3	18	-0.010968	3	20	0.009263	3	22	-0.009263
3	27	0.009263	3	31	-0.009263	3	32	-0.009263	3	34	-0.010968
4	4	0.101211	4	8	-0.083333	4	12	0.009263	4	13	0.009263
4	14	-0.009263	4	15	-0.009263	4	17	0.010968	4	19	-0.010968
4	21	0.009263	4	23	-0.009263	4	25	-0.009263	4	29	0.009263
4	33	-0.009263	4	35	-0.010968	5	5	0.154747	6	6	0.154747
7	7	0.154747	8	8	0.154747	9	9	0.089291	9	10	-0.017878
9	16	-0.009263	9	17	-0.009263	9	18	-0.009263	9	19	-0.009263
9	20	0.009263	9	21	0.009263	9	22	0.009263	9	23	0.009263
9	24	0.009263	9	26	0.009263	9	28	0.009263	9	30	0.009263
9	36	-0.071413	10	10	0.101190	10	11	-0.083313	10	16	0.009263
10	17	0.009263	10	18	0.009263	10	19	0.009263	10	20	-0.009263
10	21	-0.009263	10	22	-0.009263	10	23	-0.009263	10	24	-0.009263
10	26	-0.009263	10	28	-0.009263	10	30	-0.009263	11	11	0.154726
12	12	0.054343	12	13	-0.022372	12	14	-0.009599	12	15	-0.022372
12	16	0.005683	12	17	0.005683	12	18	-0.005683	12	19	-0.005683
12	20	0.004800	12	21	0.004800	12	22	-0.004800	12	23	-0.004800
12	25	-0.065047	12	27	0.065047	12	29	0.004800	12	31	-0.004800
12	32	-0.004800	12	33	-0.004800	12	34	-0.005683	12	35	-0.005683
13	13	0.054343	13	14	-0.022372	13	15	-0.009599	13	16	-0.005683
13	17	0.005683	13	18	0.005683	13	19	-0.005683	13	20	-0.004800
13	21	0.004800	13	22	0.004800	13	23	-0.004800	13	25	-0.004800
13	27	-0.065047	13	29	0.065047	13	31	0.004800	13	32	0.004800
13	33	-0.004800	13	34	0.005683	13	35	-0.005683	14	14	0.054343
14	15	-0.022372	14	16	-0.005683	14	17	-0.005683	14	18	0.005683
14	19	0.005683	14	20	-0.004800	14	21	-0.004800	14	22	0.004800
14	23	0.004800	14	25	0.004800	14	27	-0.004800	14	29	-0.065047
14	31	0.065047	14	32	0.004800	14	33	0.004800	14	34	0.005683
14	35	0.005683	15	15	0.054343	15	16	0.005683	15	17	-0.005683
15	18	-0.005683	15	19	0.005683	15	20	0.004800	15	21	-0.004800
15	22	-0.004800	15	23	0.004800	15	25	0.065047	15	27	0.004800
15	29	-0.004800	15	31	-0.065047	15	32	-0.004800	15	33	0.004800
15	34	-0.005683	15	35	0.005683	16	16	0.060779	16	17	0.004800
16	18	-0.028808	16	19	0.004800	16	20	-0.021489	16	21	-0.004800
16	22	-0.010482	16	23	-0.004800	16	24	-0.065047	16	26	-0.004800
16	27	0.005683	16	28	-0.004800	16	30	-0.004800	16	31	-0.005683
16	32	-0.005683	16	34	-0.072379	17	17	0.060779	17	18	0.004800
17	19	-0.028808	17	20	-0.004800	17	21	-0.021489	17	22	-0.004800
17	23	-0.010482	17	24	-0.004800	17	25	-0.005683	17	26	-0.065047
17	28	-0.004800	17	29	0.005683	17	30	-0.004800	17	33	-0.005683
17	35	-0.072379	18	18	0.060779	18	19	0.004800	18	20	-0.010482
18	21	-0.004800	18	22	-0.021489	18	23	-0.004800	18	24	-0.004800
18	26	-0.004800	18	27	-0.005683	18	28	-0.065047	18	30	-0.004800
18	31	0.005683	18	32	0.005683	18	34	0.072379	19	19	0.060779
19	20	-0.004800	19	21	-0.010482	19	22	-0.004800	19	23	-0.021489
19	24	-0.004800	19	25	0.005683	19	26	-0.004800	19	28	-0.004800
19	29	-0.005683	19	30	-0.065047	19	33	0.005683	19	35	0.072379
20	20	0.054337	20	21	0.004800	20	22	-0.022366	20	23	0.004800
20	24	0.065047	20	26	0.004800	20	27	0.004800	20	28	0.004800
20	30	0.004800	20	31	-0.004800	20	32	-0.065032	20	34	-0.005683
21	21	0.054337	21	22	0.004800	21	23	-0.022366	21	24	0.004800
21	25	-0.004800	21	26	0.065047	21	28	0.004800	21	29	0.004800
21	30	0.004800	21	33	-0.065032	21	35	-0.005683	22	22	0.054337
22	23	0.004800	22	24	0.004800	22	26	0.004800	22	27	-0.004800
22	28	0.065047	22	30	0.004800	22	31	0.004800	22	32	0.065032
22	34	0.005683	23	23	0.054337	23	24	0.004800	23	25	0.004800
23	26	0.004800	23	28	0.004800	23	29	-0.004800	23	30	0.065047
23	33	0.065032	23	35	0.005683	24	24	0.221995	24	26	0.004800
24	28	0.004800	24	30	0.004800	25	25	0.221995	25	29	-0.004800
25	33	0.004800	25	35	0.005683	26	26	0.221995	25	28	0.004800
26	30	0.004800	27	27	0.221995	27	31	-0.004800	27	32	-0.004800
27	34	-0.005683	28	28	0.221995	28	31	0.004800	29	29	0.221995
29	33	-0.004800	29	35	-0.005683	30	31	0.221995	31	31	0.221995
31	32	0.004800	31	34	0.005683	32	32	0.221954	32	34	0.005683
33	33	0.221954	33	35	0.005683	34	34	0.213148	35	35	0.213148
36	36	0.130240	-1								

 APENDICE B7: MATRIZ G PARA LA ESPECIE 14N180

1	1	0.101211	1	3	-0.017878	1	5	-0.083333	1	12	-0.009263
1	13	0.009263	1	14	0.009263	1	15	-0.009263	1	16	-0.010968
1	18	0.010968	1	20	-0.009263	1	22	0.009263	1	27	-0.009263
1	31	0.009263	1	32	0.009263	1	34	0.010968	2	2	0.101211
2	4	-0.017878	2	6	-0.083333	2	12	-0.009263	2	13	-0.009263
2	14	0.009263	2	15	0.009263	2	17	-0.010968	2	19	0.010968
2	21	-0.009263	2	23	0.009263	2	25	0.009263	2	29	-0.009263
2	33	0.009263	2	35	0.010968	3	3	0.101211	3	7	-0.083333
3	12	0.009263	3	13	-0.009263	3	14	-0.009263	3	15	0.009263
3	16	0.010968	3	18	-0.010968	3	20	0.009263	3	22	-0.009263
3	27	0.009263	3	31	-0.009263	3	32	-0.009263	3	34	-0.010968
4	4	0.101211	4	8	-0.083333	4	12	0.009263	4	13	0.009263
4	14	-0.009263	4	15	-0.009263	4	17	0.010968	4	19	-0.010968
4	21	0.009263	4	23	-0.009263	4	25	-0.009263	4	29	0.009263
4	33	-0.009263	4	35	-0.010968	5	5	0.154747	6	6	0.154747
7	7	0.154747	8	8	0.154747	9	9	0.089291	9	10	-0.017878
9	16	-0.009263	9	17	-0.009263	9	18	-0.009263	9	19	-0.009263
9	20	0.009263	9	21	0.009263	9	22	0.009263	9	23	0.009263
9	24	0.009263	9	26	0.009263	9	28	0.009263	9	30	0.009263
9	36	-0.071413	10	10	0.101190	10	11	-0.083313	10	16	0.009263
10	17	0.009263	10	18	0.009263	10	19	0.009263	10	20	-0.009263
10	21	-0.009263	10	22	-0.009263	10	23	-0.009263	10	24	-0.009263
10	26	-0.009263	10	28	-0.009263	10	30	-0.009263	11	11	0.154726
12	12	0.054343	12	13	-0.022372	12	14	-0.009599	12	15	-0.022372
12	16	0.005683	12	17	0.005683	12	18	-0.005683	12	19	-0.005683
12	20	0.004800	12	21	0.004800	12	22	-0.004800	12	23	-0.004800
12	25	-0.065047	12	27	0.065047	12	29	0.004800	12	31	-0.004800
12	32	-0.004800	12	33	-0.004800	12	34	-0.005683	12	35	-0.005683
13	13	0.054343	13	14	-0.022372	13	15	-0.009599	13	16	-0.005683
13	17	0.005683	13	18	0.005683	13	19	-0.005683	13	20	-0.004800
13	21	0.004800	13	22	0.004800	13	23	-0.004800	13	25	-0.004800
13	27	-0.065047	13	29	0.065047	13	31	0.004800	13	32	0.004800
13	33	-0.004800	13	34	0.005683	13	35	-0.005683	14	14	0.054343
14	15	-0.022372	14	16	-0.005683	14	17	-0.005683	14	18	0.005683
14	19	0.005683	14	20	-0.004800	14	21	-0.004800	14	22	0.004800
14	23	0.004800	14	25	0.004800	14	27	-0.004800	14	29	-0.065047
14	31	0.065047	14	32	0.004800	14	33	0.004800	14	34	0.005683
14	35	0.005683	15	15	0.054343	15	16	0.005683	15	17	-0.005683
15	18	-0.005683	15	19	0.005683	15	20	0.004800	15	21	-0.004800
15	22	-0.004800	15	23	0.004800	15	25	0.065047	15	27	0.004800
15	29	-0.004800	15	31	-0.065047	15	32	-0.004800	15	33	0.004800
15	34	-0.005683	15	35	0.005683	16	16	0.060779	16	17	0.004800
16	18	-0.028808	16	19	0.004800	16	20	-0.021489	16	21	-0.004800
16	22	-0.010482	16	23	-0.004800	16	24	-0.065047	16	26	-0.004800
16	27	0.005683	16	28	-0.004800	16	30	-0.004800	16	31	-0.005683
16	32	-0.005683	16	34	-0.072379	17	17	0.060779	17	18	0.004800
17	19	-0.028808	17	20	-0.004800	17	21	-0.021489	17	22	-0.004800
17	23	-0.010482	17	24	-0.004800	17	25	-0.005683	17	26	-0.065047
17	28	-0.004800	17	29	0.005683	17	30	-0.004800	17	33	-0.005683
17	35	-0.072379	18	18	0.060779	18	19	0.004800	18	20	-0.010482
18	21	-0.004800	18	22	-0.021489	18	23	-0.004800	18	24	-0.004800
18	26	-0.004800	18	27	-0.005683	18	28	-0.065047	18	30	-0.004800
18	31	0.005683	18	32	0.005683	18	34	0.072379	19	19	0.060779
19	20	-0.004800	19	21	-0.010482	19	22	-0.004800	19	23	-0.021489
19	24	-0.004800	19	25	0.005683	19	26	-0.004800	19	28	-0.004800
19	29	-0.005683	19	30	-0.065047	19	33	0.005683	19	35	0.072379
20	20	0.054337	20	21	0.004800	20	22	-0.022366	20	23	0.004800
20	24	0.065047	20	26	0.004800	20	27	0.004800	20	28	0.004800
20	30	0.004800	20	31	-0.004800	20	32	-0.065032	20	34	-0.005683
21	21	0.054337	21	22	0.004800	21	23	-0.022366	21	24	0.004800
21	25	-0.004800	21	26	0.065047	21	28	0.004800	21	29	0.004800
21	30	0.004800	21	33	-0.065032	21	35	-0.005683	22	22	0.054337
22	23	0.004800	22	24	0.004800	22	26	0.004800	22	27	-0.004800
22	28	0.065047	22	30	0.004800	22	31	0.004800	22	32	0.065032
22	34	0.005683	23	23	0.054337	23	24	0.004800	23	25	0.004800
23	26	0.004800	23	28	0.004800	23	29	-0.004800	23	30	0.065047
23	33	0.065032	23	35	0.005683	24	24	0.221995	24	26	0.004800
24	28	0.004800	24	30	0.004800	25	25	0.221995	25	29	-0.004800
25	33	0.004800	25	35	0.005683	26	26	0.221995	26	28	0.004800
26	30	0.004800	27	27	0.221995	27	31	-0.004800	27	32	-0.004800
27	34	-0.005683	28	28	0.221995	28	30	0.004800	29	29	0.221995
29	33	-0.004800	29	35	-0.005683	30	30	0.221995	31	31	0.221995
31	32	0.004800	31	34	0.005683	32	32	0.221954	32	34	0.005683
33	33	0.221954	33	35	0.005683	34	34	0.210588	35	35	0.210588
36	36	0.126972	-1								

 APENDICE B8: MATRIZ G PARA LA ESPECIE 15N160

1	1	0.101211	1	3	-0.017878	1	5	-0.083333	1	12	-0.009263
1	13	0.009263	1	14	0.009263	1	15	-0.009263	1	16	-0.010968
1	18	0.010968	1	20	-0.009263	1	22	0.009263	1	27	-0.009263
1	31	0.009263	1	32	0.009263	1	34	0.010968	2	2	0.101211
2	4	-0.017878	2	6	-0.083333	2	12	-0.009263	2	13	-0.009263
2	14	0.009263	2	15	0.009263	2	17	-0.010968	2	19	0.010968
2	21	-0.009263	2	23	0.009263	2	25	0.009263	2	29	-0.009263
2	33	0.009263	2	35	0.010968	3	3	0.101211	3	7	-0.083333
3	12	0.009263	3	13	-0.009263	3	14	-0.009263	3	15	0.009263
3	16	0.010968	3	18	-0.010968	3	20	0.009263	3	22	-0.009263
3	27	0.009263	3	31	-0.009263	3	32	-0.009263	3	34	-0.010968
4	4	0.101211	4	8	-0.083333	4	12	0.009263	4	13	0.009263
4	14	-0.009263	4	15	-0.009263	4	17	0.010968	4	19	-0.010968
4	21	0.009263	4	23	-0.009263	4	25	-0.009263	4	29	0.009263
4	33	-0.009263	4	35	-0.010968	5	5	0.154747	6	6	0.154747
7	7	0.154747	8	8	0.154747	9	9	0.084545	9	10	-0.017878
9	16	-0.009263	9	17	-0.009263	9	18	-0.009263	9	19	-0.009263
9	20	0.009263	9	21	0.009263	9	22	0.009263	9	23	0.009263
9	24	0.009263	9	26	0.009263	9	28	0.009263	9	30	0.009263
9	36	-0.066667	10	10	0.101190	10	11	-0.083313	10	16	0.009263
10	17	0.009263	10	18	0.009263	10	19	0.009263	10	20	-0.009263
10	21	-0.009263	10	22	-0.009263	10	23	-0.009263	10	24	-0.009263
10	26	-0.009263	10	28	-0.009263	10	30	-0.009263	11	11	0.154726
12	12	0.054343	12	13	-0.022372	12	14	-0.009599	12	15	-0.022372
12	16	0.005683	12	17	0.005683	12	18	-0.005683	12	19	-0.005683
12	20	0.004800	12	21	0.004800	12	22	-0.004800	12	23	-0.004800
12	25	-0.065047	12	27	0.065047	12	29	0.004800	12	31	-0.004800
12	32	-0.004800	12	33	-0.004800	12	34	-0.005683	12	35	-0.005683
13	13	0.054343	13	14	-0.022372	13	15	-0.009599	13	16	-0.005683
13	17	0.005683	13	18	0.005683	13	19	-0.005683	13	20	-0.004800
13	21	0.004800	13	22	0.004800	13	23	-0.004800	13	25	-0.004800
13	27	-0.065047	13	29	0.065047	13	31	0.004800	13	32	0.004800
13	33	-0.004800	13	34	0.005683	13	35	-0.005683	14	14	0.054343
14	15	-0.022372	14	16	-0.005683	14	17	-0.005683	14	18	0.005683
14	19	0.005683	14	20	-0.004800	14	21	-0.004800	14	22	0.004800
14	23	0.004800	14	25	0.004800	14	27	-0.004800	14	29	-0.065047
14	31	0.065047	14	32	0.004800	14	33	0.004800	14	34	0.005683
14	35	0.005683	15	15	0.054343	15	16	0.005683	15	17	-0.005683
15	18	-0.005683	15	19	0.005683	15	20	0.004800	15	21	-0.004800
15	22	-0.004800	15	23	0.004800	15	25	0.065047	15	27	0.004800
15	29	-0.004800	15	31	-0.065047	15	32	-0.004800	15	33	0.004800
15	34	-0.005683	15	35	0.005683	16	16	0.058992	16	17	0.004800
16	18	-0.027021	16	19	0.004800	16	20	-0.021489	16	21	-0.004800
16	22	-0.010482	16	23	-0.004800	16	24	-0.065047	16	26	-0.004800
16	27	0.005683	16	28	-0.004800	16	30	-0.004800	16	31	-0.005683
16	32	-0.005683	16	34	-0.068015	17	17	0.058992	17	18	0.004800
17	19	-0.027021	17	20	-0.004800	17	21	-0.021489	17	22	-0.004800
17	23	-0.010482	17	24	-0.004800	17	25	-0.005683	17	26	-0.065047
17	28	-0.004800	17	29	0.005683	17	30	-0.004800	17	33	-0.005683
17	35	-0.068015	18	18	0.058992	18	19	0.004800	18	20	-0.010482
18	21	-0.004800	18	22	-0.021489	18	23	-0.004800	18	24	-0.004800
18	26	-0.004800	18	27	-0.005683	18	28	-0.065047	18	30	-0.004800
18	31	0.005683	18	32	0.005683	18	34	0.068015	19	19	0.058992
19	20	-0.004800	19	21	-0.010482	19	22	-0.004800	19	23	-0.021489
19	24	-0.004800	19	25	0.005683	19	26	-0.004800	19	28	-0.004800
19	29	-0.005683	19	30	-0.065047	19	33	0.005683	19	35	0.068015
20	20	0.054337	20	21	0.004800	20	22	-0.022366	20	23	0.004800
20	24	0.065047	20	26	0.004800	20	27	0.004800	20	28	0.004800
20	30	0.004800	20	31	-0.004800	20	32	-0.065032	20	34	-0.005683
21	21	0.054337	21	22	0.004800	21	23	-0.022366	21	24	0.004800
21	25	-0.004800	21	26	0.065047	21	28	0.004800	21	29	0.004800
21	30	0.004800	21	33	-0.065032	21	35	-0.005683	22	22	0.054337
22	23	0.004800	22	24	0.004800	22	26	0.004800	22	27	-0.004800
22	28	0.065047	22	30	0.004800	22	31	0.004800	22	32	0.065032
22	34	0.005683	23	23	0.054337	23	24	0.004800	23	25	0.004800
23	26	0.004800	23	28	0.004800	23	29	-0.004800	23	30	0.065047
23	33	0.065032	23	35	0.005683	24	24	0.221995	24	26	0.004800
24	28	0.004800	24	30	0.004800	25	25	0.221995	25	29	-0.004800
25	33	0.004800	25	35	0.005683	26	25	0.221995	26	28	0.004800
26	30	0.004800	27	27	0.221995	27	31	-0.004800	27	32	-0.004800
27	34	-0.005683	28	28	0.221995	28	31	0.004800	29	29	0.221995
29	33	-0.004800	29	35	-0.005683	30	31	0.221995	31	31	0.221995
31	32	0.004800	31	34	0.005683	32	31	0.221954	32	34	0.005683
33	33	0.221954	33	35	0.005683	34	34	0.205382	35	35	0.205382
36	36	0.129186	-1								

 APENDICE B9: MATRIZ G PARA LA ESPECIE 15N170

1	1	0.101211	1	3	-0.017878	1	5	-0.083333	1	12	-0.009263
1	13	0.009263	1	14	0.009263	1	15	-0.009263	1	16	-0.010968
1	18	0.010968	1	20	-0.009263	1	22	0.009263	1	27	-0.009263
1	31	0.009263	1	32	0.009263	1	34	0.010968	2	2	0.101211
2	4	-0.017878	2	6	-0.083333	2	12	-0.009263	2	13	-0.009263
2	14	0.009263	2	15	0.009263	2	17	-0.010968	2	19	0.010968
2	21	-0.009263	2	23	0.009263	2	25	0.009263	2	29	-0.009263
2	33	0.009263	2	35	0.010968	3	3	0.101211	3	7	-0.083333
3	12	0.009263	3	13	-0.009263	3	14	-0.009263	3	15	0.009263
3	16	0.010968	3	18	-0.010968	3	20	0.009263	3	22	-0.009263
3	27	0.009263	3	31	-0.009263	3	32	-0.009263	3	34	-0.010968
4	4	0.101211	4	8	-0.083333	4	12	0.009263	4	13	0.009263
4	14	-0.009263	4	15	-0.009263	4	17	0.010968	4	19	-0.010968
4	21	0.009263	4	23	-0.009263	4	25	-0.009263	4	29	0.009263
4	33	-0.009263	4	35	-0.010968	5	5	0.154747	6	6	0.154747
7	7	0.154747	8	8	0.154747	9	9	0.084545	9	10	-0.017878
9	16	-0.009263	9	17	-0.009263	9	18	-0.009263	9	19	-0.009263
9	20	0.009263	9	21	0.009263	9	22	0.009263	9	23	0.009263
9	24	0.009263	9	26	0.009263	9	28	0.009263	9	30	0.009263
9	36	-0.066667	10	10	0.101190	10	11	-0.083313	10	16	0.009263
10	17	0.009263	10	18	0.009263	10	19	0.009263	10	20	-0.009263
10	21	-0.009263	10	22	-0.009263	10	23	-0.009263	10	24	-0.009263
10	26	-0.009263	10	28	-0.009263	10	30	-0.009263	11	11	0.154726
12	12	0.054343	12	13	-0.022372	12	14	-0.009599	12	15	-0.022372
12	16	0.005683	12	17	0.005683	12	18	-0.005683	12	19	-0.005683
12	20	0.004800	12	21	0.004800	12	22	-0.004800	12	23	-0.004800
12	25	-0.065047	12	27	0.065047	12	29	0.004800	12	31	-0.004800
12	32	-0.004800	12	33	-0.004800	12	34	-0.005683	12	35	-0.005683
13	13	0.054343	13	14	-0.022372	13	15	-0.009599	13	16	-0.005683
13	17	0.005683	13	18	0.005683	13	19	-0.005683	13	20	-0.004800
13	21	0.004800	13	22	0.004800	13	23	-0.004800	13	25	-0.004800
13	27	-0.065047	13	29	0.065047	13	31	0.004800	13	32	0.004800
13	33	-0.004800	13	34	0.005683	13	35	-0.005683	14	14	0.054343
14	15	-0.022372	14	16	-0.005683	14	17	-0.005683	14	18	0.005683
14	19	0.005683	14	20	-0.004800	14	21	-0.004800	14	22	0.004800
14	23	0.004800	14	25	0.004800	14	27	-0.004800	14	29	-0.065047
14	31	0.065047	14	32	0.004800	14	33	0.004800	14	34	0.005683
14	35	0.005683	15	15	0.054343	15	16	0.005683	15	17	-0.005683
15	18	-0.005683	15	19	0.005683	15	20	0.004800	15	21	-0.004800
15	22	-0.004800	15	23	0.004800	15	25	0.065047	15	27	0.004800
15	29	-0.004800	15	31	-0.065047	15	32	-0.004800	15	33	0.004800
15	34	-0.005683	15	35	0.005683	16	16	0.058992	16	17	0.004800
16	18	-0.027021	16	19	0.004800	16	20	-0.021489	16	21	-0.004800
16	22	-0.010482	16	23	-0.004800	16	24	-0.065047	16	26	-0.004800
16	27	0.005683	16	28	-0.004800	16	30	-0.004800	16	31	-0.005683
16	32	-0.005683	16	34	-0.068015	17	17	0.058992	17	18	0.004800
17	19	-0.027021	17	20	-0.004800	17	21	-0.021489	17	22	-0.004800
17	23	-0.010482	17	24	-0.004800	17	25	-0.005683	17	26	-0.065047
17	28	-0.004800	17	29	0.005683	17	30	-0.004800	17	33	-0.005683
17	35	-0.068015	18	18	0.058992	18	19	0.004800	18	20	-0.010482
18	21	-0.004800	18	22	-0.021489	18	23	-0.004800	18	24	-0.004800
18	26	-0.004800	18	27	-0.005683	18	28	-0.065047	18	30	-0.004800
18	31	0.005683	18	32	0.005683	18	34	0.068015	19	19	0.058992
19	20	-0.004800	19	21	-0.010482	19	22	-0.004800	19	23	-0.021489
19	24	-0.004800	19	25	0.005683	19	26	-0.004800	19	28	-0.004800
19	29	-0.005683	19	30	-0.065047	19	33	0.005683	19	35	0.068015
20	20	0.054337	20	21	0.004800	20	22	-0.022366	20	23	0.004800
20	24	0.065047	20	26	0.004800	20	27	0.004800	20	28	0.004800
20	30	0.004800	20	31	-0.004800	20	32	-0.065032	20	34	-0.005683
21	21	0.054337	21	22	0.004800	21	23	-0.022366	21	24	0.004800
21	25	-0.004800	21	26	0.065047	21	28	0.004800	21	29	0.004800
21	30	0.004800	21	33	-0.065032	21	35	-0.005683	22	22	0.054337
22	23	0.004800	22	24	0.004800	22	26	0.004800	22	27	-0.004800
22	28	0.065047	22	30	0.004800	22	31	0.004800	22	32	0.065032
22	34	0.005683	23	23	0.054337	23	24	0.004800	23	25	0.004800
23	26	0.004800	23	28	0.004800	23	29	-0.004800	23	30	0.065047
23	33	0.065032	23	35	0.005683	24	24	0.221995	24	26	0.004800
24	28	0.004800	24	30	0.004800	25	25	0.221995	25	29	-0.004800
25	33	0.004800	25	35	0.005683	26	26	0.221995	26	28	0.004800
26	30	0.004800	27	27	0.221995	27	31	-0.004800	27	32	-0.004800
27	34	-0.005683	28	28	0.221995	28	30	0.004800	29	29	0.221995
29	33	-0.004800	29	35	-0.005683	30	30	0.221995	31	31	0.221995
31	32	0.004800	31	34	0.005683	32	32	0.221954	32	34	0.005683
33	33	0.221954	33	35	0.005683	34	34	0.202490	35	35	0.202490
36	36	0.125494	-1								

 APENDICE B10: MATRIZ G PARA LA ESPECIE 15N180

1	1	0.101211	1	3	-0.017878	1	5	-0.083333	1	12	-0.009263
1	13	0.009263	1	14	0.009263	1	15	-0.009263	1	16	-0.010968
1	18	0.010968	1	20	-0.009263	1	22	0.009263	1	27	-0.009263
1	31	0.009263	1	32	0.009263	1	34	0.010968	2	2	0.101211
2	4	-0.017878	2	6	-0.083333	2	12	-0.009263	2	13	-0.009263
2	14	0.009263	2	15	0.009263	2	17	-0.010968	2	19	0.010968
2	21	-0.009263	2	23	0.009263	2	25	0.009263	2	29	-0.009263
2	33	0.009263	2	35	0.010968	3	3	0.101211	3	7	-0.083333
3	12	0.009263	3	13	-0.009263	3	14	-0.009263	3	15	0.009263
3	16	0.010968	3	18	-0.010968	3	20	0.009263	3	22	-0.009263
3	27	0.009263	3	31	-0.009263	3	32	-0.009263	3	34	-0.010968
4	4	0.101211	4	8	-0.083333	4	12	0.009263	4	13	0.009263
4	14	-0.009263	4	15	-0.009263	4	17	0.010968	4	19	-0.010968
4	21	0.009263	4	23	-0.009263	4	25	-0.009263	4	29	0.009263
4	33	-0.009263	4	35	-0.010968	5	5	0.154747	6	6	0.154747
7	7	0.154747	8	8	0.154747	9	9	0.084545	9	10	-0.017878
9	16	-0.009263	9	17	-0.009263	9	18	-0.009263	9	19	-0.009263
9	20	0.009263	9	21	0.009263	9	22	0.009263	9	23	0.009263
9	24	0.009263	9	26	0.009263	9	28	0.009263	9	30	0.009263
9	36	-0.066667	10	10	0.101190	10	11	-0.083313	10	16	0.009263
10	17	0.009263	10	18	0.009263	10	19	0.009263	10	20	-0.009263
10	21	-0.009263	10	22	-0.009263	10	23	-0.009263	10	24	-0.009263
10	26	-0.009263	10	28	-0.009263	10	30	-0.009263	11	11	0.154726
12	12	0.054343	12	13	-0.022372	12	14	-0.009599	12	15	-0.022372
12	16	0.005683	12	17	0.005683	12	18	-0.005683	12	19	-0.005683
12	20	0.004800	12	21	0.004800	12	22	-0.004800	12	23	-0.004800
12	25	-0.065047	12	27	0.065047	12	29	0.004800	12	31	-0.004800
12	32	-0.004800	12	33	-0.004800	12	34	-0.005683	12	35	-0.005683
13	13	0.054343	13	14	-0.022372	13	15	-0.009599	13	16	-0.005683
13	17	0.005683	13	18	0.005683	13	19	-0.005683	13	20	-0.004800
13	21	0.004800	13	22	0.004800	13	23	-0.004800	13	25	-0.004800
13	27	-0.065047	13	29	0.065047	13	31	0.004800	13	32	0.004800
13	33	-0.004800	13	34	0.005683	13	35	-0.005683	14	14	0.054343
14	15	-0.022372	14	16	-0.005683	14	17	-0.005683	14	18	0.005683
14	19	0.005683	14	20	-0.004800	14	21	-0.004800	14	22	0.004800
14	23	0.004800	14	25	0.004800	14	27	-0.004800	14	29	-0.065047
14	31	0.065047	14	32	0.004800	14	33	0.004800	14	34	0.005683
14	35	0.005683	15	15	0.054343	15	16	0.005683	15	17	-0.005683
15	18	-0.005683	15	19	0.005683	15	20	0.004800	15	21	-0.004800
15	22	-0.004800	15	23	0.004800	15	25	0.065047	15	27	0.004800
15	29	-0.004800	15	31	-0.065047	15	32	-0.004800	15	33	0.004800
15	34	-0.005683	15	35	0.005683	16	16	0.058992	16	17	0.004800
16	18	-0.027021	16	19	0.004800	16	20	-0.021489	16	21	-0.004800
16	22	-0.010482	16	23	-0.004800	16	24	-0.065047	16	26	-0.004800
16	27	0.005683	16	28	-0.004800	16	30	-0.004800	16	31	-0.005683
16	32	-0.005683	16	34	-0.068015	17	17	0.058992	17	18	0.004800
17	19	-0.027021	17	20	-0.004800	17	21	-0.021489	17	22	-0.004800
17	23	-0.010482	17	24	-0.004800	17	25	-0.005683	17	26	-0.065047
17	28	-0.004800	17	29	0.005683	17	30	-0.004800	17	33	-0.005683
17	35	-0.068015	18	18	0.058992	18	19	0.004800	18	20	-0.010482
18	21	-0.004800	18	22	-0.021489	18	23	-0.004800	18	24	-0.004800
18	26	-0.004800	18	27	-0.005683	18	28	-0.065047	18	30	-0.004800
18	31	0.005683	18	32	0.005683	18	34	0.068015	19	19	0.058992
19	20	-0.004800	19	21	-0.010482	19	22	-0.004800	19	23	-0.021489
19	24	-0.004800	19	25	0.005683	19	26	-0.004800	19	28	-0.004800
19	29	-0.005683	19	30	-0.065047	19	33	0.005683	19	35	0.068015
20	20	0.054337	20	21	0.004800	20	22	-0.022366	20	23	0.004800
20	24	0.065047	20	26	0.004800	20	27	0.004800	20	28	0.004800
20	30	0.004800	20	31	-0.004800	20	32	-0.065032	20	34	-0.005683
21	21	0.054337	21	22	0.004800	21	23	-0.022366	21	24	0.004800
21	25	-0.004800	21	26	0.065047	21	28	0.004800	21	29	0.004800
21	30	0.004800	21	33	-0.065032	21	35	-0.005683	22	22	0.054337
22	23	0.004800	22	24	0.004800	22	26	0.004800	22	27	-0.004800
22	28	0.065047	22	30	0.004800	22	31	0.004800	22	32	0.065032
22	34	0.005683	23	23	0.054337	23	24	0.004800	23	25	0.004800
23	26	0.004800	23	28	0.004800	23	29	-0.004800	23	30	0.065047
23	33	0.065032	23	35	0.005683	24	24	0.221995	24	26	0.004800
24	28	0.004800	24	30	0.004800	25	25	0.221995	25	29	-0.004800
25	33	0.004800	25	35	0.005683	26	26	0.221995	26	28	0.004800
26	30	0.004800	27	27	0.221995	27	31	-0.004800	27	32	-0.004800
27	34	-0.005683	28	28	0.221995	28	30	0.004800	29	29	0.221995
29	33	-0.004800	29	35	-0.005683	30	30	0.221995	31	31	0.221995
31	32	0.004800	31	34	0.005683	32	32	0.221954	32	34	0.005683
33	33	0.221954	33	35	0.005683	34	34	0.199930	35	35	0.199930
36	36	0.122225	-1								



Apéndice C 1

Entrada de datos para un refinamiento de constantes de fuerza y posterior cálculo de números de ondas para el nitroprusiato de sodio isotópicamente normal.

El archivo que se presenta en la página siguiente, presentado como ejemplo de refinamiento, corresponde a una entrada de datos completa (en los archivos presentados en los Capítulos 3 y 4 no se incluyeron las matrices G, por razones de espacio). En este cálculo se refinan nueve de las veintiseis constantes de fuerza y es uno de los realizados en las etapas previas al desarrollo del campo de fuerzas final, que consta de veintinueve constantes.

Para facilitar la ubicación de las partes del archivo que a continuación se comentan, se han numerado, cada diez, las líneas del archivo y además, se han trazado líneas horizontales divisorias entre secciones, con la misma finalidad.

A continuación se indican, a la izquierda y entre paréntesis, los números de las líneas entre las que se encuentran las partes del archivo que se mencionan a la derecha.

- (7 - 11) Valores de 26 constantes de fuerza iniciales .
- (17 - 22) Números de ondas medidos en los espectros del nitroprusiato de sodio, isotópicamente normal.
- (24 - 43) Matriz F para 26 constantes de fuerza.
- (45 -79) Matriz U considerando el anión con simetría C_s .
- (81 -155) Matriz G, obtenida previamente con el programa GMAT, para el nitroprusiato de sodio de composición isotópica natural.

1

FPERT, CALCULO DE NITROPRUSIATO DE SODIO ISOTOPICAMENTE NORMAL
SIMETRIA Cs, REFINAMIENTO DE 9 CONSTANTES DE INTERACCION

S 1 26
50 17 0.1

5.832	2.876	13.957	16.93	2.12	17.081
0.950	0.507	0.268	0.45	0.30	0.466
0.817	-0.001	0.75	-0.008	0.0632	0.757
10 -0.641	0.102	17.0027	0.0227	0.0484	-0.278
-0.0846	0.0428				

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 18 20 21 25
NITROPRUSIATO DE SODIO ISOTOPICAMENTE NORMAL
36 33 0 1 0

2174.	2162.2	2144.2	1943.9	665.7	656.5
498.8	501.	471.2	433.5	425.2	407.3
370.0	321.1	146.6	123.7	109.3	96.8
20 82.5	0.	0.	2156.6	2144.2	665.7
498.8	457.0	433.5	425.2	416.3	335.
321.1	146.6	109.3	96.8	82.5	0.

1 1 5 1.0	2 2 5 1.0	3 3 5 1.0	4 4 5 1.0
5 5 21 1.0	6 6 21 1.0	7 7 6 1.0	8 8 6 1.0
9 9 1 1.0	10 10 2 1.0	11 11 4 1.0	12 12 11 1.0
13 13 11 1.0	14 14 11 1.0	15 15 11 1.0	16 16 13 1.0
17 17 13 1.0	18 18 13 1.0	19 19 13 1.0	20 20 12 1.0
21 21 12 1.0	22 22 12 1.0	23 23 12 1.0	24 24 10 1.0
30 25 25 9 1.0	26 26 10 1.0	27 27 9 1.0	28 28 10 1.0
29 29 9 1.0	30 30 10 1.0	31 31 9 1.0	32 32 8 1.0
33 33 8 1.0	34 34 7 1.0	35 35 7 1.0	36 36 3 1.0
1 2 14 1.0	1 3 15 1.0	1 4 14 1.0	2 3 14 1.0
2 4 15 1.0	3 4 14 1.0	1 20 17 1.0	2 21 17 1.0
3 22 17 1.0	4 23 17 1.0	9 10 18 1.0	9 36 19 1.0
10 24 20 1.0	10 26 20 1.0	10 28 20 1.0	10 30 20 1.0
24 26 16 1.0	24 30 16 1.0	26 28 16 1.0	28 30 16 1.0
5 6 22 1.0	5 7 23 1.0	5 8 22 1.0	6 7 22 1.0
6 8 23 1.0	7 8 22 1.0	5 11 22 1.0	6 11 22 1.0
40 7 11 22 1.0	8 11 22 1.0	5 24 24 1.0	6 26 24 1.0
7 28 24 1.0	8 30 24 1.0	9 24 25 1.0	9 26 25 1.0
9 28 25 1.0	9 30 25 1.0	20 24 26 1.0	21 26 26 1.0
22 28 26 1.0	23 30 26 1.0	-1	

1 11 1.	2 5 1.	2 6 1.	2 7 1.
2 8 1.	3 5 1.	3 6 1.	3 7 -1.
3 8 -1.	4 36 1.	5 34 1.	5 35 1.
6 9 1.	7 24 1.	7 26 1.	7 28 1.
7 30 1.	8 32 1.	8 33 1.	9 10 1.
50 10 24 1.	10 26 1.	10 28 -1.	10 30 -1.
11 1 1.	11 2 1.	11 3 -1.	11 4 -1.
12 1 1.	12 2 1.	12 3 1.	12 4 1.
13 25 1.	13 27 -1.	13 29 1.	13 31 -1.
14 25 1.	14 27 -1.	14 29 -1.	14 31 1.
15 16 1.	15 17 1.	15 18 -1.	15 19 -1.
16 16 1.	16 17 1.	16 18 1.	16 19 1.
16 20 -1.	16 21 -1.	16 22 -1.	16 23 -1.
17 12 1.	17 14 -1.	18 12 1.	18 13 -1.
18 14 1.	18 15 -1.	19 20 1.	19 21 1.
60 19 22 -1.	19 23 -1.	20 12 1.	20 13 1.
20 14 1.	20 15 1.	21 16 1.	21 17 1.
21 18 1.	21 19 1.	21 20 1.	21 21 1.
21 22 1.	21 23 1.	22 5 1.	22 6 -1.
22 7 -1.	22 8 1.	23 5 1.	23 6 -1.
23 7 1.	23 8 -1.	24 34 1.	24 35 -1.
25 24 1.	25 26 -1.	25 28 -1.	25 30 1.
26 32 1.	26 33 -1.	27 24 1.	27 26 -1.
27 28 1.	27 30 -1.	28 1 1.	28 2 -1.
28 3 -1.	28 4 1.	29 1 1.	29 2 -1.
70 29 3 1.	29 4 -1.	30 25 1.	30 27 1.
30 29 1.	30 31 1.	31 25 1.	31 27 1.
31 29 -1.	31 31 -1.	32 16 1.	32 17 -1.
32 18 -1.	32 19 1.	33 16 1.	33 17 -1.
33 18 1.	33 19 -1.	33 20 -1.	33 21 1.
33 22 -1.	33 23 1.	34 13 1.	34 15 -1.
35 20 1.	35 21 -1.	35 22 -1.	35 23 1.
36 16 1.	36 17 -1.	36 18 1.	36 19 -1.
36 20 1.	36 21 -1.	36 22 1.	36 23 -1.

-2

80												
	1	1	.101211	1	3	-.017878	1	5	-.083333	1	12	-.009263
	1	13	.009263	1	14	.009263	1	15	-.009263	1	16	-.010968
	1	18	.010968	1	20	-.009263	1	22	.009263	1	27	-.009263
	1	31	.009263	1	32	.009263	1	34	.010968	2	2	.101211
	2	4	-.017878	2	6	-.083333	2	12	-.009263	2	13	-.009263
	2	14	.009263	2	15	.009263	2	17	-.010968	2	19	.010968
	2	21	-.009263	2	23	.009263	2	25	.009263	2	29	-.009263
	2	33	.009263	2	35	.010968	3	3	.101211	3	7	-.083333
	3	12	.009263	3	13	-.009263	3	14	-.009263	3	15	.009263
90	3	16	.010968	3	18	-.010968	3	20	.009263	3	22	-.009263
	3	27	.009263	3	31	-.009263	3	32	-.009263	3	34	-.010968
	4	4	.101211	4	8	-.083333	4	12	.009263	4	13	.009263
	4	14	-.009263	4	15	-.009263	4	17	.010968	4	19	-.010968
	4	21	.009263	4	23	-.009263	4	25	-.009263	4	29	.009263
	4	33	-.009263	4	35	-.010968	5	5	.154747	6	6	.154747
	7	7	.154747	8	8	.154747	9	9	.089291	9	10	-.017878
	9	16	-.009263	9	17	-.009263	9	18	-.009263	9	19	-.009263
	9	20	.009263	9	21	.009263	9	22	.009263	9	23	.009263
	9	24	.009263	9	26	.009263	9	28	.009263	9	30	.009263
100	9	36	-.071413	10	10	.101211	10	11	-.083333	10	16	.009263
	10	17	.009263	10	18	.009263	10	19	.009263	10	20	-.009263
	10	21	-.009263	10	22	-.009263	10	23	-.009263	10	24	-.009263
	10	26	-.009263	10	28	-.009263	10	30	-.009263	11	11	.154747
	12	12	.054343	12	13	-.022372	12	14	-.009599	12	15	-.022372
	12	16	.005683	12	17	.005683	12	18	-.005683	12	19	-.005683
	12	20	.004800	12	21	.004800	12	22	-.004800	12	23	-.004800
	12	25	-.065047	12	27	.065047	12	29	.004800	12	31	-.004800
	12	32	-.004800	12	33	-.004800	12	34	-.005683	12	35	-.005683
	13	13	.054343	13	14	-.022372	13	15	-.009599	13	16	-.005683
110	13	17	.005683	13	18	.005683	13	19	-.005683	13	20	-.004800
	13	21	.004800	13	22	.004800	13	23	-.004800	13	25	-.004800
	13	27	-.065047	13	29	.065047	13	31	.004800	13	32	.004800
	13	33	-.004800	13	34	.005683	13	35	-.005683	14	14	.054343
	14	15	-.022372	14	16	-.005683	14	17	-.005683	14	18	.005683
	14	19	.005683	14	20	-.004800	14	21	-.004800	14	22	.004800
	14	23	.004800	14	25	.004800	14	27	-.004800	14	29	-.065047
	14	31	.065047	14	32	.004800	14	33	.004800	14	34	.005683
	14	35	.005683	15	15	.054343	15	16	.005683	15	17	-.005683
	15	18	-.005683	15	19	.005683	15	20	.004800	15	21	-.004800
120	15	22	-.004800	15	23	.004800	15	25	.065047	15	27	.004800
	15	29	-.004800	15	31	-.065047	15	32	-.004800	15	33	.004800
	15	34	-.005683	15	35	.005683	16	16	.060779	16	17	.004800
	16	18	-.028808	16	19	.004800	16	20	-.021489	16	21	-.004800
	16	22	-.010482	16	23	-.004800	16	24	-.065047	16	26	-.004800
	16	27	.005683	16	28	-.004800	16	30	-.004800	16	31	-.005683
	16	32	-.005683	16	34	-.072379	17	17	.060779	17	18	.004800
	17	19	-.028808	17	20	-.004800	17	21	-.021489	17	22	-.004800
	17	23	-.010482	17	24	-.004800	17	25	-.005683	17	26	-.065047
	17	28	-.004800	17	29	.005683	17	30	-.004800	17	33	-.005683
130	17	35	-.072379	18	18	.060779	18	19	.004800	18	20	-.010482
	18	21	-.004800	18	22	-.021489	18	23	-.004800	18	24	-.004800
	18	26	-.004800	18	27	-.005683	18	28	-.065047	18	30	-.004800
	18	31	.005683	18	32	.005683	18	34	.072379	19	19	.060779
	19	20	-.004800	19	21	-.010482	19	22	-.004800	19	23	-.021489
	19	24	-.004800	19	25	.005683	19	26	-.004800	19	28	-.004800
	19	29	-.005683	19	30	-.065047	19	33	.005683	19	35	.072379
	20	20	.054343	20	21	.004800	20	22	-.022372	20	23	.004800
	20	24	.065047	20	26	.004800	20	27	.004800	20	28	.004800
	20	30	.004800	20	31	-.004800	20	32	-.065047	20	34	-.005683
140	21	21	.054343	21	22	.004800	21	23	-.022372	21	24	.004800
	21	25	-.004800	21	26	.065047	21	28	.004800	21	29	.004800
	21	30	.004800	21	33	-.065047	21	35	-.005683	22	22	.054343
	22	23	.004800	22	24	.004800	22	26	.004800	22	27	-.004800
	22	28	.065047	22	30	.004800	22	31	.004800	22	32	.065047
	22	34	.005683	23	23	.054343	23	24	.004800	23	25	.004800
	23	26	.004800	23	28	.004800	23	29	-.004800	23	30	.065047
	23	33	.065047	23	35	.005683	24	24	.221995	24	26	.004800
	24	28	.004800	24	30	.004800	25	25	.221995	25	29	-.004800
	25	33	.004800	25	35	.005683	25	26	.221995	26	28	.004800
150	26	30	.004800	27	27	.221995	27	31	-.004800	27	32	-.004800
	27	34	-.005683	28	28	.221995	28	30	.004800	29	29	.221995
	29	33	-.004800	29	35	-.005683	30	30	.221995	31	31	.221995
	31	32	.004800	31	34	.005683	32	32	.221995	32	34	.005683
	33	33	.221995	33	35	.005683	34	34	.216039	35	35	.216039
	36	36	.133933	-3								

Apéndice C 2

Salida de resultados del refinamiento de constantes de fuerza y del cálculo posterior de los números de ondas de las bandas vibracionales del nitroprusiato de sodio isotópicamente normal.

La salida de resultados que se presenta en la siguiente página constituye el archivo completo que se obtuvo al ejecutar, en FPERT, el archivo del Apéndice C 1 (en los archivos presentados en los capítulos 3 y 4 no se incluyeron, por ejemplo, los ciclos de refinamiento, por razones de espacio). En la primera columna de la izquierda se han numerado las líneas, como en C 1 y también, se han dibujado líneas divisorias entre las secciones del archivo.

A continuación se comentan partes del archivo, indicando a la izquierda y entre paréntesis, los números de las líneas entre las que se encuentran.

- (13 - 225) En esta parte se indica el número de ciclo iterativo que se completa y se presenta la lista de autovalores. En este cálculo se produjeron 27 ciclos de iteración para el refinamiento de nueve constantes de fuerza.
- (231 -271) Lista de errores de los autovalores para los ciclos 0 a 7.
- (277 -303) Valores de las 26 constantes de fuerza para los ciclos 0 a 7. Observar en éste y los siguientes ciclos la evolución de los valores que sufren las 9 constantes que se están refinando, es decir, f_n : 14, 15 16, 17, 19, 22 23, 24, 26.
- (309 - 344) Lista de errores de los autovalores para los ciclos 8 a 15.
- (350 - 376) Valores de las 26 constantes de fuerza para los ciclos 8 a 15.
- (382 - 417) Lista de errores de los autovalores para los ciclos 16 a 23.
- (424 - 449) Valores de las 26 constantes de fuerza para los ciclos 16 a 23.
- (455 - 490) Lista de errores de los autovalores para los ciclos 24 a 27.
- (497 - 522) Valores de las 26 constantes de fuerza para los ciclos 24 a 27.
- (533 - 569) Números de ondas observados y calculados con el campo de fuerzas final; esto es, con el obtenido en el último ciclo (27) de refinamiento.
- (577 - 634) Matriz de distribución de la energía potencial.

1 PROGRAM XLI (PC222)--PROGRAM FPRT---CALCULATION OF THE FREQUENCIES
DIVISION OF CHEMISTRY, NATIONAL RESEARCH COUNCIL OF CANADA, SUSSEX DRIVE, OTTAWA, CANADA

FPRT,CALCULO DE NITROPRUSIATO DE SODIO ISOTOPICAMENTE NORMAL
SIMETRIA Cs, REFINAMIENTO DE 9 CONSTANTES DE INTERACCION
CALCULATION FOR 1 MOLECULE(S); 26 FORCE CONSTANT(S); 50 REFINEMENT(S) WITH 17 FORCE CONSTANTS HELD FIXED.

THE INDEX NUMBERS OF THE FORCE CONSTANTS HELD FIXED ARE:
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 20 21 25

10 0 MOLECULE 1 HAS BEEN PROCESSED IN CYCLE 0 . THE EIGENVALUES ARE:
2.78887 2.75627 2.69423 2.22698 .25822 .25200 .14640 .13474 .13261 .11257 .10499 .09890
.08012 .06607 .01273 .00900 .00716 .00493 .00342 .00000 .00000 2.77339 2.69416 .25822
.14640 .12839 .11257 .10509 .09890 .06607 .05821 .01273 .00716 .00564 .00342 .00000

SOME FORCE CONSTANT CHANGES ARE LARGE (OVER 10 PER CENT) ON CYCLE 0 .
IF THE SUBSEQUENT PART OF THE REFINEMENT IS UNSATISFACTORY
THE CHANGES CAN BE REDUCED BELOW 10 PER CENT BY INCLUDING A DAMPING FACTOR, DAMP = .313E+01 , ON CARD 4 .

20 0 MOLECULE 1 HAS BEEN PROCESSED IN CYCLE 1 . THE EIGENVALUES ARE:
2.78888 2.75576 2.69621 2.22670 .25818 .25209 .14638 .13487 .13290 .11235 .10509 .09886
.08012 .06604 .01272 .00899 .00715 .00493 .00341 .00000 .00000 2.77076 2.69613 .25818
.14638 .12793 .11235 .10516 .09886 .06604 .05821 .01272 .00715 .00563 .00341 .00000

SOME FORCE CONSTANT CHANGES ARE LARGE (OVER 10 PER CENT) ON CYCLE 1 .
IF THE SUBSEQUENT PART OF THE REFINEMENT IS UNSATISFACTORY
THE CHANGES CAN BE REDUCED BELOW 10 PER CENT BY INCLUDING A DAMPING FACTOR, DAMP = .313E+01 , ON CARD 4 .

30 0 MOLECULE 1 HAS BEEN PROCESSED IN CYCLE 2 . THE EIGENVALUES ARE:
2.78886 2.75526 2.69800 2.22648 .25814 .25220 .14637 .13516 .13324 .11218 .10518 .09883
.08012 .06601 .01271 .00898 .00713 .00493 .00341 .00000 .00000 2.76843 2.69790 .25814
.14637 .12751 .11218 .10522 .09883 .06601 .05821 .01271 .00713 .00560 .00341 .00000

SOME FORCE CONSTANT CHANGES ARE LARGE (OVER 10 PER CENT) ON CYCLE 2 .
IF THE SUBSEQUENT PART OF THE REFINEMENT IS UNSATISFACTORY
THE CHANGES CAN BE REDUCED BELOW 10 PER CENT BY INCLUDING A DAMPING FACTOR, DAMP = .313E+01 , ON CARD 4 .

40 0 MOLECULE 1 HAS BEEN PROCESSED IN CYCLE 3 . THE EIGENVALUES ARE:
2.78881 2.75479 2.69959 2.22638 .25810 .25236 .14638 .13582 .13358 .11206 .10527 .09880
.08012 .06598 .01271 .00896 .00711 .00493 .00341 .00000 .00000 2.76632 2.69947 .25810
.14638 .12709 .11206 .10529 .09880 .06598 .05821 .01271 .00711 .00557 .00341 .00000

SOME FORCE CONSTANT CHANGES ARE LARGE (OVER 10 PER CENT) ON CYCLE 3 .
IF THE SUBSEQUENT PART OF THE REFINEMENT IS UNSATISFACTORY
THE CHANGES CAN BE REDUCED BELOW 10 PER CENT BY INCLUDING A DAMPING FACTOR, DAMP = .156E+02 , ON CARD 4 .

50 0 MOLECULE 1 HAS BEEN PROCESSED IN CYCLE 4 . THE EIGENVALUES ARE:
2.78872 2.75434 2.70097 2.22639 .25807 .25254 .14639 .13684 .13379 .11198 .10535 .09876
.08012 .06594 .01271 .00893 .00708 .00493 .00341 .00000 .00000 2.76438 2.70084 .25807
.14639 .12667 .11198 .10535 .09876 .06594 .05821 .01271 .00708 .00553 .00341 .00000

SOME FORCE CONSTANT CHANGES ARE LARGE (OVER 10 PER CENT) ON CYCLE 4 .
IF THE SUBSEQUENT PART OF THE REFINEMENT IS UNSATISFACTORY
THE CHANGES CAN BE REDUCED BELOW 10 PER CENT BY INCLUDING A DAMPING FACTOR, DAMP = .156E+02 , ON CARD 4 .

60 0 MOLECULE 1 HAS BEEN PROCESSED IN CYCLE 5 . THE EIGENVALUES ARE:
2.78861 2.75391 2.70218 2.22641 .25804 .25270 .14641 .13785 .13388 .11192 .10542 .09872
.08012 .06591 .01271 .00892 .00705 .00493 .00340 .00000 .00000 2.76262 2.70204 .25804
.14641 .12628 .11192 .10539 .09872 .06591 .05821 .01271 .00705 .00550 .00340 .00000

SOME FORCE CONSTANT CHANGES ARE LARGE (OVER 10 PER CENT) ON CYCLE 5 .
IF THE SUBSEQUENT PART OF THE REFINEMENT IS UNSATISFACTORY
THE CHANGES CAN BE REDUCED BELOW 10 PER CENT BY INCLUDING A DAMPING FACTOR, DAMP = .156E+02 , ON CARD 4 .

70 0 MOLECULE 1 HAS BEEN PROCESSED IN CYCLE 6 . THE EIGENVALUES ARE:
2.78850 2.75352 2.70327 2.22643 .25802 .25283 .14643 .13877 .13393 .11187 .10548 .09867
.08012 .06587 .01271 .00891 .00702 .00493 .00340 .00000 .00000 2.76103 2.70310 .25802
.14643 .12592 .11187 .10542 .09867 .06587 .05821 .01271 .00702 .00547 .00340 .00000

SOME FORCE CONSTANT CHANGES ARE LARGE (OVER 10 PER CENT) ON CYCLE 6 .
IF THE SUBSEQUENT PART OF THE REFINEMENT IS UNSATISFACTORY
THE CHANGES CAN BE REDUCED BELOW 10 PER CENT BY INCLUDING A DAMPING FACTOR, DAMP = .313E+01 , ON CARD 4 .

80 0 MOLECULE 1 HAS BEEN PROCESSED IN CYCLE 7 . THE EIGENVALUES ARE:
2.78838 2.75315 2.70423 2.22645 .25801 .25295 .14645 .13961 .13396 .11183 .10552 .09863
.08012 .06585 .01271 .00890 .00700 .00493 .00340 .00000 .00000 2.75959 2.70405 .25801
.14645 .12559 .11183 .10545 .09863 .06585 .05821 .01271 .00700 .00544 .00340 .00000

SOME FORCE CONSTANT CHANGES ARE LARGE (OVER 10 PER CENT) ON CYCLE 7 .
IF THE SUBSEQUENT PART OF THE REFINEMENT IS UNSATISFACTORY
THE CHANGES CAN BE REDUCED BELOW 10 PER CENT BY INCLUDING A DAMPING FACTOR, DAMP = .313E+01 , ON CARD 4 .

90 0 MOLECULE 1 HAS BEEN PROCESSED IN CYCLE 8 . THE EIGENVALUES ARE:
2.78826 2.75281 2.70509 2.22646 .25800 .25306 .14646 .14036 .13399 .11180 .10555 .09858
.08012 .06582 .01271 .00889 .00698 .00493 .00340 .00000 .00000 2.75830 2.70489 .25800
.14646 .12529 .11180 .10546 .09858 .06582 .05821 .01271 .00698 .00542 .00340 .00000

SOME FORCE CONSTANT CHANGES ARE LARGE (OVER 10 PER CENT) ON CYCLE 8 .
IF THE SUBSEQUENT PART OF THE REFINEMENT IS UNSATISFACTORY
THE CHANGES CAN BE REDUCED BELOW 10 PER CENT BY INCLUDING A DAMPING FACTOR, DAMP = .313E+01 , ON CARD 4 .

100 0 MOLECULE 1 HAS BEEN PROCESSED IN CYCLE 9 . THE EIGENVALUES ARE:
2.78814 2.75249 2.70586 2.22648 .25799 .25316 .14649 .14103 .13400 .11177 .10558 .09854
.08012 .06580 .01271 .00889 .00696 .00494 .00339 .00000 .00000 2.75714 2.70564 .25799
.14649 .12502 .11177 .10547 .09854 .06580 .05821 .01271 .00696 .00540 .00339 .00000

SOME FORCE CONSTANT CHANGES ARE LARGE (OVER 10 PER CENT) ON CYCLE 9 .
 IF THE SUBSEQUENT PART OF THE REFINEMENT IS UNSATISFACTORY
 THE CHANGES CAN BE REDUCED BELOW 10 PER CENT BY INCLUDING A DAMPING FACTOR. DAMP = .313E+01 , ON CARD 4 .

110 0 MOLECULE 1 HAS BEEN PROCESSED IN CYCLE 10 . THE EIGENVALUES ARE:

2.78803	2.75221	2.70655	2.22649	.25798	.25325	.14651	.14163	.13401	.11174	.10560	.09850
.08012	.06577	.01271	.00889	.00695	.00493	.00339	.00000	.00000	2.75609	2.70631	.25798
.14651	.12478	.11174	.10547	.09850	.06577	.05821	.01271	.00695	.00539	.00339	.00000

SOME FORCE CONSTANT CHANGES ARE LARGE (OVER 10 PER CENT) ON CYCLE 10 .
 IF THE SUBSEQUENT PART OF THE REFINEMENT IS UNSATISFACTORY
 THE CHANGES CAN BE REDUCED BELOW 10 PER CENT BY INCLUDING A DAMPING FACTOR. DAMP = .313E+01 , ON CARD 4 .

120 0 MOLECULE 1 HAS BEEN PROCESSED IN CYCLE 11 . THE EIGENVALUES ARE:

2.78793	2.75194	2.70716	2.22651	.25797	.25332	.14653	.14217	.13402	.11172	.10562	.09846
.08012	.06576	.01271	.00889	.00692	.00494	.00339	.00000	.00000	2.75516	2.70691	.25797
.14653	.12455	.11172	.10547	.09846	.06576	.05821	.01271	.00693	.00537	.00339	.00000

SOME FORCE CONSTANT CHANGES ARE LARGE (OVER 10 PER CENT) ON CYCLE 11 .
 IF THE SUBSEQUENT PART OF THE REFINEMENT IS UNSATISFACTORY
 THE CHANGES CAN BE REDUCED BELOW 10 PER CENT BY INCLUDING A DAMPING FACTOR. DAMP = .625E+00 , ON CARD 4 .

130 0 MOLECULE 1 HAS BEEN PROCESSED IN CYCLE 12 . THE EIGENVALUES ARE:

2.78784	2.75170	2.70771	2.22652	.25797	.25339	.14656	.14266	.13403	.11170	.10563	.09842
.08012	.06574	.01271	.00889	.00692	.00493	.00339	.00000	.00000	2.75431	2.70745	.25797
.14656	.12434	.11170	.10547	.09842	.06574	.05821	.01271	.00692	.00536	.00339	.00000

0 MOLECULE 1 HAS BEEN PROCESSED IN CYCLE 13 . THE EIGENVALUES ARE:

2.78775	2.75148	2.70821	2.22653	.25797	.25346	.14659	.14309	.13404	.11168	.10564	.09838
.08012	.06574	.01271	.00889	.00691	.00493	.00339	.00000	.00000	2.75356	2.70793	.25797
.14659	.12415	.11168	.10547	.09838	.06572	.05821	.01271	.00691	.00535	.00339	.00000

0 MOLECULE 1 HAS BEEN PROCESSED IN CYCLE 14 . THE EIGENVALUES ARE:

2.78767	2.75128	2.70866	2.22654	.25796	.25351	.14662	.14348	.13404	.11167	.10565	.09835
.08012	.06571	.01271	.00889	.00690	.00493	.00339	.00000	.00000	2.75289	2.70836	.25796
.14662	.12398	.11167	.10547	.09835	.06571	.05821	.01271	.00690	.00534	.00339	.00000

0 MOLECULE 1 HAS BEEN PROCESSED IN CYCLE 15 . THE EIGENVALUES ARE:

2.78760	2.75110	2.70906	2.22654	.25796	.25356	.14664	.14382	.13405	.11166	.10566	.09832
.08012	.06570	.01271	.00889	.00689	.00493	.00338	.00000	.00000	2.75228	2.70875	.25796
.14664	.12383	.11166	.10547	.09832	.06570	.05821	.01271	.00689	.00533	.00338	.00000

0 MOLECULE 1 HAS BEEN PROCESSED IN CYCLE 16 . THE EIGENVALUES ARE:

2.78753	2.75094	2.70941	2.22655	.25796	.25361	.14667	.14413	.13405	.11165	.10567	.09830
.08012	.06569	.01271	.00889	.00688	.00493	.00338	.00000	.00000	2.75174	2.70910	.25796
.14667	.12368	.11165	.10546	.09830	.06569	.05821	.01271	.00688	.00532	.00338	.00000

0 MOLECULE 1 HAS BEEN PROCESSED IN CYCLE 17 . THE EIGENVALUES ARE:

2.78747	2.75079	2.70974	2.22655	.25796	.25365	.14670	.14441	.13406	.11164	.10568	.09827
.08012	.06568	.01271	.00889	.00688	.00493	.00338	.00000	.00000	2.75125	2.70941	.25796
.14670	.12356	.11164	.10546	.09827	.06568	.05821	.01272	.00688	.00531	.00338	.00000

0 MOLECULE 1 HAS BEEN PROCESSED IN CYCLE 18 . THE EIGENVALUES ARE:

2.78741	2.75065	2.71003	2.22656	.25796	.25368	.14672	.14466	.13406	.11163	.10569	.09825
.08012	.06567	.01272	.00889	.00687	.00493	.00338	.00000	.00000	2.75082	2.70969	.25796
.14672	.12344	.11163	.10546	.09825	.06567	.05821	.01272	.00687	.00531	.00338	.00000

0 MOLECULE 1 HAS BEEN PROCESSED IN CYCLE 19 . THE EIGENVALUES ARE:

2.78737	2.75053	2.71029	2.22656	.25796	.25371	.14675	.14488	.13406	.11163	.10569	.09823
.08012	.06567	.01272	.00889	.00687	.00493	.00338	.00000	.00000	2.75043	2.70994	.25796
.14675	.12333	.11163	.10546	.09823	.06567	.05821	.01272	.00687	.00530	.00338	.00000

0 MOLECULE 1 HAS BEEN PROCESSED IN CYCLE 20 . THE EIGENVALUES ARE:

2.78732	2.75042	2.71053	2.22657	.25796	.25374	.14677	.14508	.13406	.11162	.10570	.09822
.08012	.06566	.01272	.00889	.00686	.00493	.00338	.00000	.00000	2.75008	2.71017	.25796
.14677	.12323	.11162	.10546	.09822	.06566	.05821	.01272	.00686	.00530	.00338	.00000

0 MOLECULE 1 HAS BEEN PROCESSED IN CYCLE 21 . THE EIGENVALUES ARE:

2.78728	2.75032	2.71074	2.22657	.25795	.25377	.14679	.14525	.13407	.11162	.10571	.09820
.08012	.06566	.01272	.00889	.00686	.00493	.00338	.00000	.00000	2.74976	2.71036	.25795
.14679	.12315	.11162	.10546	.09820	.06565	.05821	.01272	.00686	.00529	.00338	.00000

0 MOLECULE 1 HAS BEEN PROCESSED IN CYCLE 22 . THE EIGENVALUES ARE:

2.78725	2.75023	2.71093	2.22657	.25795	.25379	.14682	.14542	.13407	.11161	.10571	.09819
.08012	.06565	.01272	.00889	.00686	.00493	.00338	.00000	.00000	2.74948	2.71055	.25795
.14681	.12307	.11161	.10546	.09819	.06565	.05821	.01272	.00686	.00529	.00338	.00000

0 MOLECULE 1 HAS BEEN PROCESSED IN CYCLE 23 . THE EIGENVALUES ARE:

2.78722	2.75015	2.71110	2.22658	.25795	.25381	.14683	.14557	.13407	.11161	.10572	.09818
.08012	.06565	.01272	.00889	.00685	.00493	.00338	.00000	.00000	2.74923	2.71071	.25795
.14683	.12299	.11161	.10545	.09818	.06565	.05821	.01272	.00685	.00529	.00338	.00000

0 MOLECULE 1 HAS BEEN PROCESSED IN CYCLE 24 . THE EIGENVALUES ARE:

2.78719	2.75008	2.71125	2.22658	.25795	.25383	.14685	.14570	.13407	.11161	.10572	.09817
.08012	.06564	.01272	.00890	.00685	.00493	.00338	.00000	.00000	2.74900	2.71086	.25795
.14685	.12293	.11161	.10545	.09817	.06564	.05821	.01272	.00685	.00528	.00338	.00000

0 MOLECULE 1 HAS BEEN PROCESSED IN CYCLE 25 . THE EIGENVALUES ARE:

2.78716	2.75001	2.71138	2.22658	.25795	.25385	.14687	.14581	.13407	.11160	.10573	.09816
.08012	.06564	.01272	.00890	.00685	.00493	.00338	.00000	.00000	2.74880	2.71099	.25795
.14687	.12287	.11160	.10545	.09816	.06564	.05821	.01272	.00685	.00528	.00338	.00000

0 MOLECULE 1 HAS BEEN PROCESSED IN CYCLE 26 . THE EIGENVALUES ARE:

2.78714 2.74995 2.71151 2.22658 .25795 .25386 .14688 .14592 .13407 .11160 .10573 .09815
 .08012 .06564 .01272 .00890 .00685 .00493 .00338 .00000 .00000 2.74861 2.71121 .25795
 .14688 .12282 .11160 .10545 .09815 .06564 .05821 .01272 .00685 .00528 .00338 .00000

220 0 MOLECULE 1 HAS BEEN PROCESSED IN CYCLE 27 . THE EIGENVALUES ARE:

2.78712 2.74990 2.71162 2.22658 .25795 .25388 .14690 .14601 .13407 .11160 .10574 .09814
 .08012 .06563 .01272 .00890 .00684 .00493 .00338 .00000 .00000 2.74845 2.71121 .25795
 .14690 .12277 .11160 .10545 .09814 .06563 .05821 .01272 .00684 .00528 .00338 .00000

ALL THE FORCE CONSTANT CHANGES ARE SMALL (LESS THAN 0.008) AND REFINEMENT HAS BEEN TERMINATED ON CYCLE 27 .
 I P A VALUE FOR DAMP HAS BEEN INCLUDED ON CARD 4 TRY REDUCING THE VAUE.

230

***** EIGENVALUES (ERRORS) AND FORCE CONSTANTS AT EACH STEP OF THE REFINEMENT *****
 REFINEMENT 0 1 2 3 4 5 6 7

MOLECULE 1
 1 2.7889(-.0042) 2.7889(-.0042) 2.7889(-.0042) 2.7888(-.0041) 2.7887(-.0040) 2.7886(-.0039) 2.7885(-.0038) 2.7884(-.0037)
 2 2.7563(-.0017) 2.7558(-.0012) 2.7553(-.0007) 2.7548(-.0002) 2.7543(.0002) 2.7539(.0006) 2.7535(.0010) 2.7531(.0014)
 3 2.6942(-.0146) 2.6962(-.0127) 2.6980(-.0109) 2.6996(-.0093) 2.7010(.0079) 2.7022(.0067) 2.7033(.0056) 2.7042(.0046)
 4 2.2270(-.0006) 2.2267(-.0003) 2.2265(-.0001) 2.2264(-.0000) 2.2264(.0000) 2.2264(.0000) 2.2264(-.0000) 2.2264(-.0000)
 5 .2582(.0029) .2582(.0029) .2581(.0030) .2581(.0030) .2581(.0030) .2580(.0031) .2580(.0031) .2580(.0031)
 6 .2520(.0019) .2521(.0018) .2522(.0017) .2524(.0016) .2525(.0014) .2527(.0012) .2528(.0011) .2530(.0010)
 7 .1464(.0002) .1464(.0002) .1464(.0002) .1464(.0002) .1464(.0002) .1464(.0002) .1464(.0002) .1464(.0002)
 8 .1347(.0131) .1349(.0130) .1352(.0127) .1358(.0123) .1368(.0110) .1378(.0100) .1388(.0091) .1396(.0083)
 9 .1326(-.0018) .1329(-.0021) .1332(-.0024) .1336(-.0028) .1338(-.0030) .1339(-.0031) .1339(-.0031) .1340(-.0031)
 10 .1126(-.0018) .1124(-.0016) .1122(-.0015) .1121(-.0013) .1120(-.0013) .1119(-.0012) .1119(-.0012) .1118(-.0011)
 11 .1050(-.0015) .1051(-.0014) .1052(-.0013) .1053(-.0013) .1054(.0012) .1054(.0011) .1055(.0010) .1055(.0010)
 12 .0989(-.0012) .0989(-.0011) .0988(-.0011) .0988(-.0011) .0988(-.0010) .0987(-.0010) .0987(-.0009) .0986(-.0009)
 13 .0801(-.0005) .0801(-.0005) .0801(-.0005) .0801(-.0005) .0801(-.0005) .0801(-.0005) .0801(-.0005) .0801(-.0005)
 14 .0661(-.0053) .0660(-.0051) .0660(-.0051) .0660(-.0052) .0659(-.0052) .0659(-.0052) .0659(-.0051) .0658(-.0051)
 15 .0127(-.0001) .0127(-.0001) .0127(-.0001) .0127(-.0000) .0127(-.0000) .0127(-.0000) .0127(-.0000) .0127(-.0000)
 16 .0090(-.0000) .0090(-.0000) .0090(-.0000) .0090(-.0001) .0090(-.0001) .0089(-.0001) .0089(-.0001) .0089(-.0001)
 17 .0072(-.0001) .0071(-.0001) .0071(-.0001) .0071(-.0001) .0071(-.0001) .0070(-.0001) .0070(-.0001) .0070(-.0001)
 18 .0049(-.0006) .0049(-.0006) .0049(-.0006) .0049(-.0006) .0049(-.0006) .0049(-.0006) .0049(-.0006) .0049(-.0006)
 19 .0034(-.0006) .0034(-.0006) .0034(-.0006) .0034(-.0006) .0034(-.0006) .0034(-.0006) .0034(-.0006) .0034(-.0006)
 20 .0000(-.0000) .0000(-.0000) .0000(-.0000) .0000(-.0000) .0000(-.0000) .0000(-.0000) .0000(-.0000) .0000(-.0000)
 21 .0000(-.0000) .0000(-.0000) .0000(-.0000) .0000(-.0000) .0000(-.0000) .0000(-.0000) .0000(-.0000) .0000(-.0000)
 22 2.7734(-.0331) 2.7708(-.0305) 2.7684(-.0281) 2.7663(-.0260) 2.7644(-.0241) 2.7626(-.0223) 2.7610(-.0207) 2.7596(-.0193)
 23 2.6942(-.0147) 2.6961(-.0127) 2.6979(-.0110) 2.6995(-.0094) 2.7008(-.0080) 2.7020(-.0068) 2.7031(-.0058) 2.7040(-.0048)
 24 .2582(.0029) .2582(.0029) .2581(.0030) .2581(.0030) .2581(.0030) .2580(.0031) .2580(.0031) .2580(.0031)
 25 .1464(.0002) .1464(.0002) .1464(.0002) .1464(.0002) .1464(.0002) .1464(.0002) .1464(.0002) .1464(.0002)
 26 .1284(-.0053) .1279(-.0049) .1275(-.0045) .1271(-.0040) .1267(-.0036) .1263(-.0032) .1259(-.0029) .1256(-.0025)
 27 .1126(-.0018) .1124(-.0016) .1122(-.0015) .1121(-.0013) .1120(-.0013) .1119(-.0012) .1119(-.0012) .1118(-.0011)
 28 .1051(-.0014) .1052(-.0014) .1052(-.0013) .1053(-.0012) .1053(-.0012) .1054(-.0011) .1054(-.0011) .1054(-.0011)
 29 .0989(-.0012) .0989(-.0011) .0988(-.0011) .0988(-.0011) .0988(-.0010) .0987(-.0010) .0987(-.0009) .0986(-.0009)
 30 .0801(-.0005) .0801(-.0005) .0801(-.0005) .0801(-.0005) .0801(-.0005) .0801(-.0005) .0801(-.0005) .0801(-.0005)
 31 .0582(-.0025) .0582(-.0025) .0582(-.0025) .0582(-.0025) .0582(-.0025) .0582(-.0025) .0582(-.0025) .0582(-.0025)
 32 .0127(-.0001) .0127(-.0001) .0127(-.0001) .0127(-.0000) .0127(-.0000) .0127(-.0000) .0127(-.0000) .0127(-.0000)
 33 .0072(-.0001) .0071(-.0001) .0071(-.0001) .0071(-.0001) .0071(-.0001) .0070(-.0001) .0070(-.0001) .0070(-.0001)
 34 .0056(-.0001) .0056(-.0001) .0056(-.0001) .0056(-.0000) .0055(-.0000) .0055(-.0000) .0055(-.0000) .0054(-.0001)
 35 .0034(-.0006) .0034(-.0006) .0034(-.0006) .0034(-.0006) .0034(-.0006) .0034(-.0006) .0034(-.0006) .0034(-.0006)
 36 .0000(-.0000) .0000(-.0000) .0000(-.0000) .0000(-.0000) .0000(-.0000) .0000(-.0000) .0000(-.0000) .0000(-.0000)

THE WEIGHTED SUM OF THE SQUARES OF THE ERRORS
 .6490E-04 .6122E-04 .5768E-04 .5337E-04 .4835E-04 .4393E-04 .4029E-04 .3732E-04

THE FORCE CONSTANTS
 1 5.832000 5.832000 5.832000 5.832000 5.832000 5.832000 5.832000 5.832000
 2 2.876000 2.876000 2.876000 2.876000 2.876000 2.876000 2.876000 2.876000
 3 13.957000 13.957000 13.957000 13.957000 13.957000 13.957000 13.957000 13.957000
 4 16.930000 16.930000 16.930000 16.930000 16.930000 16.930000 16.930000 16.930000
 5 2.120000 2.120000 2.120000 2.120000 2.120000 2.120000 2.120000 2.120000
 6 17.081000 17.081000 17.081000 17.081000 17.081000 17.081000 17.081000 17.081000
 7 .950000 .950000 .950000 .950000 .950000 .950000 .950000 .950000
 8 .507000 .507000 .507000 .507000 .507000 .507000 .507000 .507000
 9 .268000 .268000 .268000 .268000 .268000 .268000 .268000 .268000
 10 .450000 .450000 .450000 .450000 .450000 .450000 .450000 .450000
 11 .300000 .300000 .300000 .300000 .300000 .300000 .300000 .300000
 12 .466000 .466000 .466000 .466000 .466000 .466000 .466000 .466000
 13 .817000 .817000 .817000 .817000 .817000 .817000 .817000 .817000
 14 -.001000 -.000865 -.000705 -.000504 -.000270 -.000040 .000172 .000363
 15 .750000 .752512 .754809 .756928 .758799 .760386 .761740 .762904
 16 -.008000 -.006995 -.005797 -.004182 -.002312 -.000598 .000938 .002319
 17 .063200 .066762 .072845 .083039 .095161 .105938 .115424 .123804
 18 .757000 .757000 .757000 .757000 .757000 .757000 .757000 .757000
 19 -.641000 -.639229 -.637916 -.637311 -.637321 -.637441 -.637563 -.637676
 20 .102000 .102000 .102000 .102000 .102000 .102000 .102000 .102000
 21 17.002700 17.002700 17.002700 17.002700 17.002700 17.002700 17.002700 17.002700
 22 .022700 .026092 .028990 .031494 .033692 .035626 .037327 .038825
 23 .048400 .035997 .024750 .014551 .003392 .0002967 -.010435 -.017155
 24 -.278000 -.303225 -.322410 -.336910 -.342506 -.344100 -.343709 -.342101
 25 -.084600 -.084600 -.084600 -.084600 -.084600 -.084600 -.084600 -.084600
 26 .042800 .044069 .046137 .049418 .053050 .056027 .058466 .060494

REFINEMENT 8		9	10	11	12	13	14	15
MOLECULE 1								
1	2.7883(-.0036)	2.7881(-.0035)	2.7880(-.0033)	2.7879(-.0032)	2.7878(-.0032)	2.7878(-.0031)	2.7877(-.0030)	2.7876(-.0029)
2	2.7528(-.0017)	2.7525(-.0020)	2.7522(-.0023)	2.7519(-.0026)	2.7517(-.0028)	2.7515(-.0031)	2.7513(-.0033)	2.7511(-.0034)
3	2.7051(-.0038)	2.7059(-.0030)	2.7065(-.0023)	2.7072(-.0017)	2.7077(-.0012)	2.7082(-.0007)	2.7087(-.0002)	2.7091(-.0002)
4	2.2265(-.0001)	2.2265(-.0001)	2.2265(-.0001)	2.2265(-.0001)	2.2265(-.0001)	2.2265(-.0001)	2.2265(-.0001)	2.2265(-.0001)
5	2.580(-.0011)	2.580(-.0011)	2.580(-.0011)	2.580(-.0011)	2.580(-.0011)	2.580(-.0011)	2.580(-.0011)	2.580(-.0011)
6	2.531(-.0009)	2.532(-.0008)	2.532(-.0007)	2.533(-.0006)	2.534(-.0005)	2.535(-.0005)	2.535(-.0004)	2.536(-.0004)
7	1.465(-.0001)	1.465(-.0001)	1.465(-.0001)	1.465(-.0001)	1.466(-.0000)	1.466(-.0000)	1.466(-.0000)	1.466(-.0001)
8	1.404(-.0075)	1.410(-.0069)	1.416(-.0063)	1.422(-.0057)	1.427(-.0052)	1.431(-.0048)	1.435(-.0044)	1.438(-.0041)
9	1.340(-.0032)	1.340(-.0032)	1.340(-.0032)	1.340(-.0032)	1.340(-.0032)	1.340(-.0032)	1.340(-.0032)	1.340(-.0032)
10	1.118(-.0011)	1.118(-.0010)	1.117(-.0010)	1.117(-.0010)	1.117(-.0010)	1.117(-.0010)	1.117(-.0009)	1.117(-.0009)
11	1.056(-.0010)	1.056(-.0009)	1.056(-.0009)	1.056(-.0009)	1.056(-.0009)	1.056(-.0009)	1.057(-.0009)	1.057(-.0009)
12	0.986(-.0008)	0.985(-.0008)	0.985(-.0008)	0.985(-.0007)	0.984(-.0007)	0.984(-.0006)	0.984(-.0006)	0.984(-.0006)
13	0.801(-.0005)	0.801(-.0005)	0.801(-.0005)	0.801(-.0005)	0.801(-.0005)	0.801(-.0005)	0.801(-.0005)	0.801(-.0005)
14	0.658(-.0051)	0.658(-.0050)	0.658(-.0050)	0.658(-.0050)	0.657(-.0050)	0.657(-.0050)	0.657(-.0050)	0.657(-.0050)
15	0.127(-.0000)	0.127(-.0000)	0.127(-.0000)	0.127(-.0000)	0.127(-.0000)	0.127(-.0000)	0.127(-.0001)	0.127(-.0001)
16	0.089(-.0001)	0.089(-.0001)	0.089(-.0001)	0.089(-.0001)	0.089(-.0001)	0.089(-.0001)	0.089(-.0001)	0.089(-.0001)
17	0.070(-.0001)	0.070(-.0001)	0.069(-.0001)	0.069(-.0001)	0.069(-.0001)	0.069(-.0001)	0.069(-.0001)	0.069(-.0001)
18	0.049(-.0006)	0.049(-.0006)	0.049(-.0006)	0.049(-.0006)	0.049(-.0006)	0.049(-.0006)	0.049(-.0006)	0.049(-.0006)
19	0.034(-.0006)	0.034(-.0006)	0.034(-.0006)	0.034(-.0006)	0.034(-.0006)	0.034(-.0006)	0.034(-.0006)	0.034(-.0006)
20	0.000(-.0000)	0.000(-.0000)	0.000(-.0000)	0.000(-.0000)	0.000(-.0000)	0.000(-.0000)	0.000(-.0000)	0.000(-.0000)
21	0.000(-.0000)	0.000(-.0000)	0.000(-.0000)	0.000(-.0000)	0.000(-.0000)	0.000(-.0000)	0.000(-.0000)	0.000(-.0000)
22	2.7583(-.0180)	2.7571(-.0168)	2.7561(-.0158)	2.7552(-.0149)	2.7543(-.0140)	2.7536(-.0133)	2.7529(-.0126)	2.7523(-.0120)
23	2.7049(-.0040)	2.7056(-.0032)	2.7063(-.0026)	2.7069(-.0020)	2.7074(-.0014)	2.7079(-.0009)	2.7084(-.0005)	2.7087(-.0001)
24	2.580(-.0011)	2.580(-.0011)	2.580(-.0011)	2.580(-.0011)	2.580(-.0011)	2.580(-.0011)	2.580(-.0011)	2.580(-.0011)
25	1.465(-.0001)	1.465(-.0001)	1.465(-.0001)	1.465(-.0001)	1.465(-.0001)	1.466(-.0000)	1.466(-.0000)	1.466(-.0000)
26	1.253(-.0022)	1.250(-.0020)	1.248(-.0017)	1.245(-.0015)	1.243(-.0013)	1.242(-.0011)	1.240(-.0009)	1.238(-.0008)
27	1.118(-.0011)	1.118(-.0010)	1.117(-.0010)	1.117(-.0010)	1.117(-.0010)	1.117(-.0010)	1.117(-.0009)	1.117(-.0009)
28	1.055(-.0011)	1.055(-.0011)	1.055(-.0011)	1.055(-.0011)	1.055(-.0011)	1.055(-.0011)	1.055(-.0011)	1.055(-.0011)
29	0.986(-.0035)	0.985(-.0036)	0.985(-.0036)	0.985(-.0037)	0.984(-.0037)	0.984(-.0037)	0.984(-.0038)	0.983(-.0038)
30	0.658(-.0003)	0.658(-.0003)	0.658(-.0003)	0.658(-.0004)	0.657(-.0004)	0.657(-.0004)	0.657(-.0004)	0.657(-.0004)
31	0.582(-.0025)	0.582(-.0025)	0.582(-.0025)	0.582(-.0025)	0.582(-.0025)	0.582(-.0025)	0.582(-.0025)	0.582(-.0025)
32	0.127(-.0000)	0.127(-.0000)	0.127(-.0000)	0.127(-.0000)	0.127(-.0000)	0.127(-.0000)	0.127(-.0001)	0.127(-.0001)
33	0.070(-.0001)	0.070(-.0001)	0.069(-.0001)	0.069(-.0001)	0.069(-.0001)	0.069(-.0001)	0.069(-.0001)	0.069(-.0001)
34	0.054(-.0001)	0.054(-.0001)	0.054(-.0001)	0.054(-.0001)	0.054(-.0001)	0.053(-.0002)	0.053(-.0002)	0.053(-.0002)
35	0.034(-.0006)	0.034(-.0006)	0.034(-.0006)	0.034(-.0006)	0.034(-.0006)	0.034(-.0006)	0.034(-.0006)	0.034(-.0006)
36	0.000(-.0000)	0.000(-.0000)	0.000(-.0000)	0.000(-.0000)	0.000(-.0000)	0.000(-.0000)	0.000(-.0000)	0.000(-.0000)
THE WEIGHTED SUM OF THE SQUARES OF THE ERRORS								
.3491E-04		.3297E-04	.3140E-04	.3014E-04	.2912E-04	.2829E-04	.2763E-04	.2709E-04
350 THE FORCE CONSTANTS								
1	5.832000	5.832000	5.832000	5.832000	5.832000	5.832000	5.832000	5.832000
2	2.876000	2.876000	2.876000	2.876000	2.876000	2.876000	2.876000	2.876000
3	13.957000	13.957000	13.957000	13.957000	13.957000	13.957000	13.957000	13.957000
4	16.930000	16.930000	16.930000	16.930000	16.930000	16.930000	16.930000	16.930000
5	2.120000	2.120000	2.120000	2.120000	2.120000	2.120000	2.120000	2.120000
6	17.081000	17.081000	17.081000	17.081000	17.081000	17.081000	17.081000	17.081000
7	.950000	.950000	.950000	.950000	.950000	.950000	.950000	.950000
8	.507000	.507000	.507000	.507000	.507000	.507000	.507000	.507000
9	.268000	.268000	.268000	.268000	.268000	.268000	.268000	.268000
10	.450000	.450000	.450000	.450000	.450000	.450000	.450000	.450000
11	.300000	.300000	.300000	.300000	.300000	.300000	.300000	.300000
12	.466000	.466000	.466000	.466000	.466000	.466000	.466000	.466000
13	.817000	.817000	.817000	.817000	.817000	.817000	.817000	.817000
14	.000528	.000668	.000785	.000882	.000963	.001030	.001086	.001133
15	.763192	.764791	.765563	.766246	.766854	.767398	.767887	.768328
16	.003564	.004688	.005702	.006617	.007444	.008189	.008861	.009467
17	.131170	.137595	.143154	.147925	.151995	.155456	.158379	.160849
18	.757000	.757000	.757000	.757000	.757000	.757000	.757000	.757000
19	-.637780	-.637873	-.637954	-.638026	-.638087	-.638141	-.638188	-.638229
20	.102000	.102000	.102000	.102000	.102000	.102000	.102000	.102000
21	17.002700	17.002700	17.002700	17.002700	17.002700	17.002700	17.002700	17.002700
22	.040147	.041318	.042356	.043278	.044097	.044825	.045474	.046052
23	-.023202	-.028645	-.033543	-.037952	-.041921	-.045493	-.048708	-.051601
24	-.339745	-.336971	-.334013	-.331030	-.328125	-.325373	-.322802	-.320433
25	-.084600	-.084600	-.084600	-.084600	-.084600	-.084600	-.084600	-.084600
26	.062193	.063623	.064831	.065858	.066734	.067487	.068136	.068700
360								
REFINEMENT 16								
MOLECULE 1								
1	2.7875(-.0028)	2.7875(-.0028)	2.7874(-.0027)	2.7874(-.0027)	2.7873(-.0026)	2.7873(-.0026)	2.7872(-.0026)	2.7872(-.0025)
2	2.7509(-.0036)	2.7508(-.0038)	2.7507(-.0039)	2.7505(-.0040)	2.7504(-.0041)	2.7503(-.0042)	2.7502(-.0043)	2.7501(-.0044)
3	2.7094(-.0005)	2.7097(-.0009)	2.7100(-.0012)	2.7103(-.0014)	2.7105(-.0017)	2.7107(-.0019)	2.7109(-.0021)	2.7111(-.0022)
4	2.2265(-.0001)	2.2266(-.0001)	2.2266(-.0001)	2.2266(-.0001)	2.2266(-.0001)	2.2266(-.0001)	2.2266(-.0001)	2.2266(-.0001)
5	2.580(-.0011)	2.580(-.0011)	2.580(-.0011)	2.580(-.0011)	2.580(-.0011)	2.580(-.0011)	2.580(-.0011)	2.580(-.0011)
6	2.536(-.0003)	2.536(-.0003)	2.537(-.0003)	2.537(-.0003)	2.537(-.0003)	2.538(-.0003)	2.538(-.0003)	2.538(-.0003)
7	1.467(-.0001)	1.467(-.0001)	1.467(-.0001)	1.467(-.0001)	1.468(-.0002)	1.468(-.0002)	1.468(-.0002)	1.468(-.0002)
8	1.441(-.0038)	1.444(-.0035)	1.447(-.0032)	1.449(-.0030)	1.451(-.0028)	1.453(-.0026)	1.454(-.0025)	1.456(-.0023)
9	1.341(-.0032)	1.341(-.0032)	1.341(-.0032)	1.341(-.0032)	1.341(-.0032)	1.341(-.0032)	1.341(-.0032)	1.341(-.0033)
10	1.116(-.0009)	1.116(-.0009)	1.116(-.0009)	1.116(-.0009)	1.116(-.0009)	1.116(-.0009)	1.116(-.0009)	1.116(-.0009)
11	1.057(-.0009)	1.057(-.0008)	1.057(-.0008)	1.057(-.0008)	1.057(-.0008)	1.057(-.0008)	1.057(-.0008)	1.057(-.0008)
12	0.983(-.0006)	0.983(-.0005)	0.983(-.0005)	0.982(-.0005)	0.982(-.0005)	0.982(-.0005)	0.982(-.0004)	0.982(-.0004)
13	0.801(-.0005)	0.801(-.0005)	0.801(-.0005)	0.801(-.0005)	0.801(-.0005)	0.801(-.0005)	0.801(-.0005)	0.801(-.0005)
14	0.657(-.0049)	0.657(-.0049)	0.657(-.0049)	0.657(-.0049)	0.657(-.0049)	0.657(-.0049)	0.657(-.0049)	0.656(-.0049)
15	0.127(-.0001)	0.127(-.0001)	0.127(-.0001)	0.127(-.0001)	0.127(-.0001)	0.127(-.0001)	0.127(-.0001)	0.127(-.0001)
16	0.089(-.0001)	0.089(-.0001)	0.089(-.0001)	0.089(-.0001)	0.089(-.0001)	0.089(-.0001)	0.089(-.0001)	0.089(-.0001)
17	0.069(-.0002)	0.069(-.0002)	0.069(-.0002)	0.069(-.0002)	0.069(-.0002)	0.069(-.0002)	0.069(-.0002)	0.069(-.0002)
18	0.049(-.0006)	0.049(-.0006)	0.049(-.0006)	0.049(-.0006)	0.049(-.0006)	0.049(-.0006)	0.049(-.0006)	0.049(-.0006)
19	0.034(-.0006)	0.034(-.0006)	0.034(-.0006)	0.034(-.0006)	0.034(-.0006)	0.034(-.0006)	0.034(-.0006)	0.034(-.0006)
20	0.000(-.0000)	0.000(-.0000)	0.000(-.0000)	0.000(-.0000)	0.000(-.0000)	0.000(-.0000)	0.000(-.0000)	0.000(-.0000)
21	0.000(-.0000)	0.000(-.0000)	0.000(-.0000)	0.000(-.0000)	0.000(-.0000)	0.000(-.0000)	0.000(-.0000)	0.000(-.0000)
22	2.7517(-.0114)	2.7513(-.0110)	2.7508(-.0105)	2.7504(-.0101)	2.7501(-.0098)	2.7498(-.0095)	2.7495(-.0092)	2.7492(-.0089)
23	2.7091(-.0002)	2.7094(-.0005)	2.7097(-.0008)	2.7099(-.0011)	2.710			

THE WEIGHTED SUM OF THE SQUARES OF THE ERRORS
 420 .2666E-04 .2632E-04 .2603E-04 .2580E-04 .2562E-04 .2547E-04 .2516E-04 .2526E-04

THE FORCE CONSTANTS

1	5.832000	5.832000	5.832000	5.832000	5.832000	5.832000	5.832000	5.832000
2	2.876000	2.876000	2.876000	2.876000	2.876000	2.876000	2.876000	2.876000
3	13.957000	13.957000	13.957000	13.957000	13.957000	13.957000	13.957000	13.957000
4	16.930000	16.930000	16.930000	16.930000	16.930000	16.930000	16.930000	16.930000
5	2.120000	2.120000	2.120000	2.120000	2.120000	2.120000	2.120000	2.120000
6	17.081000	17.081000	17.081000	17.081000	17.081000	17.081000	17.081000	17.081000
7	.950000	.950000	.950000	.950000	.950000	.950000	.950000	.950000
8	.507000	.507000	.507000	.507000	.507000	.507000	.507000	.507000
9	.268000	.268000	.268000	.268000	.268000	.268000	.268000	.268000
10	.450000	.450000	.450000	.450000	.450000	.450000	.450000	.450000
11	.300000	.300000	.300000	.300000	.300000	.300000	.300000	.300000
12	.466000	.466000	.466000	.466000	.466000	.466000	.466000	.466000
13	.817000	.817000	.817000	.817000	.817000	.817000	.817000	.817000
14	.001171	.001208	.001239	.001266	.001291	.001314	.001335	.001354
15	.768728	.769089	.769417	.769714	.769984	.770229	.770451	.770652
16	.010013	.010504	.010948	.011346	.011706	.012029	.012320	.012582
17	.162918	.164664	.166133	.167365	.168393	.169266	.169992	.170601
18	.757000	.757000	.757000	.757000	.757000	.757000	.757000	.757000
19	-.638264	-.638296	-.638323	-.638346	-.638367	-.638385	-.638400	-.638413
20	.102000	.102000	.102000	.102000	.102000	.102000	.102000	.102000
21	17.002700	17.002700	17.002700	17.002700	17.002700	17.002700	17.002700	17.002700
22	.046568	.047028	.047438	.047806	.048134	.048427	.048689	.048923
23	-.054205	-.054548	-.054856	-.055125	-.055355	-.055547	-.055705	-.055840
24	-.318263	-.318295	-.318323	-.318346	-.318367	-.318385	-.318400	-.318413
25	-.084600	-.084600	-.084600	-.084600	-.084600	-.084600	-.084600	-.084600
26	.069191	.069621	.069999	.070333	.070627	.070888	.071120	.071326

450

REFINEMENT 24 25 26 27

MOLECULE 1

1	2.7872(-.0025)	2.7872(-.0025)	2.7871(-.0025)	2.7871(-.0024)
2	2.7501(.0045)	2.7500(.0045)	2.7500(.0046)	2.7499(.0046)
3	2.7112(-.0024)	2.7114(-.0025)	2.7115(-.0026)	2.7116(-.0027)
4	2.2266(-.0002)	2.2266(-.0002)	2.2266(-.0002)	2.2266(-.0002)
5	.2580(.0032)	.2580(.0032)	.2580(.0032)	.2580(.0032)
6	.2538(.0001)	.2538(.0001)	.2539(.0001)	.2539(.0001)
7	.1469(-.0003)	.1469(-.0003)	.1469(-.0003)	.1469(-.0003)
8	.1457(.0022)	.1458(.0021)	.1459(.0020)	.1460(.0019)
9	.1341(-.0033)	.1341(-.0033)	.1341(-.0033)	.1341(-.0033)
10	.1116(-.0009)	.1116(-.0009)	.1116(-.0009)	.1116(-.0009)
11	.1057(.0008)	.1057(.0008)	.1057(.0008)	.1057(.0008)
12	.0982(-.0004)	.0982(-.0004)	.0981(-.0004)	.0981(-.0004)
13	.0801(-.0005)	.0801(-.0005)	.0801(-.0005)	.0801(-.0005)
14	.0656(-.0049)	.0656(-.0049)	.0656(-.0049)	.0656(-.0049)
15	.0127(-.0001)	.0127(-.0001)	.0127(-.0001)	.0127(-.0001)
16	.0089(.0001)	.0089(.0001)	.0089(.0001)	.0089(.0001)
17	.0069(.0002)	.0068(.0002)	.0068(.0002)	.0068(.0002)
18	.0049(.0006)	.0049(.0006)	.0049(.0006)	.0049(.0006)
19	.0034(.0006)	.0034(.0006)	.0034(.0006)	.0034(.0006)
20	.0000(.0000)	.0000(.0000)	.0000(.0000)	.0000(.0000)
21	.0000(.0000)	.0000(.0000)	.0000(.0000)	.0000(.0000)
22	2.7490(-.0087)	2.7488(-.0085)	2.7486(-.0083)	2.7485(-.0082)
23	2.7109(-.0020)	2.7110(-.0021)	2.7111(-.0022)	2.7112(-.0023)
24	.2580(.0032)	.2580(.0032)	.2580(.0032)	.2580(.0032)
25	.1469(-.0003)	.1469(-.0003)	.1469(-.0003)	.1469(-.0003)
26	.1229(.0001)	.1229(.0002)	.1229(.0002)	.1228(.0003)
27	.1116(-.0009)	.1116(-.0009)	.1116(-.0009)	.1116(-.0009)
28	.1055(.0011)	.1055(.0011)	.1055(.0011)	.1055(.0011)
29	.0982(-.0039)	.0982(-.0040)	.0981(-.0040)	.0981(-.0040)
30	.0656(.0005)	.0656(.0005)	.0656(.0005)	.0656(.0005)
31	.0582(.0025)	.0582(.0025)	.0582(.0025)	.0582(.0025)
32	.0127(-.0001)	.0127(-.0001)	.0127(-.0001)	.0127(-.0001)
33	.0069(.0002)	.0068(.0002)	.0068(.0002)	.0068(.0002)
34	.0053(.0002)	.0053(.0002)	.0053(.0002)	.0053(.0002)
35	.0034(.0006)	.0034(.0006)	.0034(.0006)	.0034(.0006)
36	.0000(.0000)	.0000(.0000)	.0000(.0000)	.0000(.0000)

THE WEIGHTED SUM OF THE SQUARES OF THE ERRORS
 450 .2518E-04 .2512E-04 .2507E-04 .2502E-04

THE FORCE CONSTANTS

1	5.832000	5.832000	5.832000	5.832000
2	2.876000	2.876000	2.876000	2.876000
3	13.957000	13.957000	13.957000	13.957000
4	16.930000	16.930000	16.930000	16.930000
5	2.120000	2.120000	2.120000	2.120000
6	17.081000	17.081000	17.081000	17.081000
7	.950000	.950000	.950000	.950000
8	.507000	.507000	.507000	.507000
9	.268000	.268000	.268000	.268000
10	.450000	.450000	.450000	.450000
11	.300000	.300000	.300000	.300000
12	.466000	.466000	.466000	.466000
13	.817000	.817000	.817000	.817000
14	.001372	.001389	.001404	.001418
15	.770835	.771000	.771150	.771284
16	.012818	.013030	.013221	.013393
17	.171115	.171547	.171913	.172221
18	.757000	.757000	.757000	.757000
19	-.638425	-.638435	-.638445	-.638454
20	.102000	.102000	.102000	.102000
21	17.002700	17.002700	17.002700	17.002700
22	.049133	.049320	.049488	.049637
23	-.067517	-.068517	-.069416	-.070223
24	-.307129	-.306323	-.305606	-.304972
25	-.084600	-.084600	-.084600	-.084600
26	.071510	.071674	.071821	.071952

500

510

520

***** OBSERVED AND CALCULATED FREQUENCIES OF MOLECULE 1 AFTER 27 REFINEMENT(S) *****

NITROPRUSIATO DE SODIO ISOTOPICAMENTE NORMAL

	OBS. FREQ. (CM-1)	CALC. FREQ. (CM-1)	DIFFERENCE (CM-1)	PERCENT ERROR	WEIGHT	LAMBDA(OBS.) OBS. VIB. VAL. MDYNE/(ANG. AMU)	LAMBDA(CALC.) CALC. VIB. VAL. MDYNE/(ANG. AMU)	
530								
1	2174.0	2174.9	-.9	-.04	.0075	2.78469	2.78712	
2	2162.2	2160.4	1.8	.08	.0076	2.75454	2.74990	
3	2144.2	2145.3	-1.1	-.05	.0077	2.70887	2.71162	
4	1943.9	1944.0	-.1	-.00	.0094	2.22641	2.22658	
5	665.7	661.7	4.0	.61	.0799	.26110	.25795	
6	656.5	656.4	.1	.01	.0822	.24539	.25188	
7	498.8	499.3	-.5	-.10	.1424	.14659	.14690	
8	501.0	497.8	3.2	.64	.1411	.14789	.14601	
9	471.2	477.0	-5.8	-1.24	.1595	.13082	.13407	
10	433.5	435.2	-1.7	-.40	.1865	.11072	.11160	
11	425.2	423.6	1.6	.37	.1959	.10652	.10574	
12	407.3	408.1	-.8	-.20	.2135	.09774	.09814	
13	370.0	368.8	1.2	.34	.2587	.08066	.08012	
14	321.1	331.8	-12.7	-3.94	.3435	.06075	.06563	
15	146.6	146.9	-.3	-.22	1.6480	.01266	.01272	
16	123.7	122.9	.8	.65	2.3187	.00902	.00890	
17	109.3	107.8	1.5	1.39	2.9648	.00704	.00684	
18	96.8	91.5	5.3	5.46	3.7799	.00552	.00493	
19	82.5	75.7	6.8	8.20	5.2038	.00401	.00338	
20	.0	.0	.0	.00	.0000	.00000	.00000	
21	.0	.0	.0	.00	.0000	.00000	.00000	
22	2156.6	2159.8	-3.2	-.15	.0076	2.74025	2.74845	
23	2144.2	2145.1	-.9	-.04	.0077	2.70887	2.71121	
24	665.7	661.7	4.0	.61	.0799	.26110	.25795	
25	498.8	499.3	-.5	-.10	.1424	.14659	.14690	
26	457.0	456.5	.5	.12	.1696	.13305	.12277	
27	433.5	435.2	-1.7	-.40	.1865	.11072	.11160	
28	425.2	423.1	2.1	.50	.1959	.10652	.10545	
29	416.3	408.1	8.2	1.96	.2044	.12211	.09814	
30	335.0	333.8	1.2	.37	.3156	.06612	.06563	
31	321.1	314.3	6.8	2.11	.3435	.06075	.05821	
32	146.6	146.9	-.3	-.22	1.6480	.01266	.01272	
33	109.3	107.8	1.5	1.39	2.9648	.00704	.00684	
34	96.8	94.6	2.2	2.24	3.7799	.00552	.00528	
35	82.5	75.7	6.8	8.20	5.2038	.00401	.00338	
36	.0	.0	.0	.00	.0000	.00000	.00000	
0	AVERAGE ERROR= 2.74 CM-1 OR 1.284 PERCENT; SCALE FACTOR FOR WEIGHTS = .020868							

***** THE POTENTIAL ENERGY MATRIX FOR MOLECULE 1 *****

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	2174.9	2160.4	2145.3	1944.0	661.7	656.4	499.3	497.8	477.0	435.2	423.6	408.1	368.8	333.8	146.9	122.9	107.8	91.5
1	.0	.0	.0	13.5	.0	82.8	.0	4.3	2.4	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	3.2	.0
2	1.1	4.1	.0	.1	.0	13.7	.0	1.1	82.2	.0	.2	.0	.0	.0	.0	.0	5.4	.0
3	.1	.2	.0	81.7	.0	15.3	.0	1.6	1.5	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.1	.0
4	20.1	74.2	.1	.4	.0	.2	.0	.0	5.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0
5	2.9	.8	3.8	.0	4.0	.0	2.7	.1	.0	21.8	69.5	88.2	.0	37.1	4.1	.5	1.3	.0
6	43.1	13.6	39.2	.0	.1	.1	.1	.6	.0	.8	2.3	.3	.0	.2	.2	.2	.0	.0
7	.0	.0	.0	.0	73.8	.0	1.1	.0	.0	9.4	.0	1.0	.0	.1	14.3	.0	.0	.0
8	.0	.0	.0	.0	.2	.0	44.0	.0	30.1	.0	13.4	.0	.0	.3	.0	10.9	.0	.0
9	.0	.0	.0	.0	.2	.0	.3	.0	2.8	.0	6.3	.0	.0	.9	.9	.0	2.6	29.1
10	.0	.0	.0	.0	1.2	4.3	26.2	62.2	.9	39.6	.4	9.4	.0	.1	10.9	33.6	15.8	.0
11	.0	.0	.0	.0	.3	.0	.3	.0	1.7	.0	6.3	.0	.0	10.5	1.4	.0	8.2	70.9
12	.0	.0	.0	.0	.0	2.4	20.1	7.3	.1	.4	.0	.1	.0	.1	.0	.0	27.1	76.2
13	.0	.0	.0	.0	21.8	4.3	1.9	12.7	.1	4.6	.1	.1	.0	.0	.0	.0	69.4	47.6
14	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.1	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0
15	1.0	.3	-1.3	.0	-1.5	.0	-1.0	.0	-7.9	25.3	-32.1	.0	-13.5	-1.5	.2	-.5	.0	.0
16	.0	.0	.0	.0	.0	.3	.0	3.7	.1	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	2.0	.0
17	.0	.0	.0	.0	.0	.0	-2.6	.2	-1.0	-.5	-.8	.0	-.7	.1	-.1	-1.3	-3.4	.0
18	.0	.1	.0	-.3	.0	-12.5	.0	.8	5.2	.0	-.9	.0	.0	.0	.0	.0	-1.5	.0
19	.0	.0	.0	4.7	.0	-5.0	.0	-4.3	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0
20	.0	.0	.0	.0	.0	-2.7	.0	-3.0	3.2	.0	-.1	.0	.0	.0	.0	.0	-4.8	.0
21	31.0	7.1	57.8	.0	.3	.1	.1	.6	.0	.8	2.4	.3	.0	.2	.2	.2	.0	.0
22	.9	-.3	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0
23	-.3	-.1	.4	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0
24	.1	.0	.1	.0	.0	-.1	-.1	-.6	-1.9	.0	-1.8	.3	.6	.0	-.1	-.4	-.8	-.3
25	.0	.0	.0	.0	.0	-3.9	.0	3.4	-.3	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	-2.2	.0
26	.0	.0	.0	.0	.0	1.0	7.2	6.7	-.1	-1.2	.0	.2	.0	.0	.2	-9.5	-10.9	.0
19																		
20																		
21																		
22																		
23																		
24																		
25																		
26																		
610																		
1	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0
2	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0
3	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0
4	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0
5	2.2	.0	.0	3.7	3.8	4.0	2.7	.4	21.8	69.3	88.2	37.1	.0	4.1	1.3	.5	2.2	.0
6	.0	.0	.0	63.5	32.9	.1	.1	.8	.8	2.1	.3	.2	.0	.2	.0	.2	.0	.0
7	.3	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	9.4	.0	1.0	.1	.0	14.3	.0	.0	.3	.0
8	1.2	.0	.0	.0	.0	.2	44.0	.0	30.1	.0	13.4	.0	.0	.3	10.9	.0	1.2	.0
9	14.6	.0	.0	.0	.0	.2	.3	.0	2.8	.0	6.3	.0	.0	.9	2.6	.0	14.6	.0
10	.7	.0	.0	.0	.0	1.2	26.2	77.3	39.6	1.2	9.4	.1	.0	10.9	15.8	30.4	.7	.0
11	71.5	.0	.0	.0	.0	.3	.3	.0	1.7	.0	6.3	10.5	.0	1.4	8.2	.0	71.5	.0
12	10.8	.0	.0	.0	.0	.0	20.1	7.1	.4	.1	.1	.1	.0	.0	76.2	29.8	10.8	.0
13	2.1	.0	.0	.0	.0	21.8	1.9	12.5	4.6	.2	.1	.0	.0	69.4	.0	52.2	2.1	.0
14	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	-.1	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0
15	-.8	.0	.0	1.3	-1.3	-1.5	-1.0	.2	-7.9	25.2	-32.1	-13.5	.0	-1.5	-.5	.2	-.8	.0
16	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	-4.6	.0	-.1	.0	.0	.0	.0	.0	-.1	-.8	.0
17	-1.7	.0	.0	.0	.0	.0	-.2	-.6	-1.0	-.8	-.3	-.7	.0	.1	-3.4	-1.4	-1.7	.0
18	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.2	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0
19	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.3	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0
20	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.3	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0
21	.0	.0	.0	12.2	64.2	.1	.1	.8	.8	2.3	.3	.2	.0	.2	.0	.2	.0	.0
22	.0	.0	.0	-.5	-.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0
23	.0	.0	.0	-.4	.4	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0
24	.0	.0	.0	.1	.1	-.1	-.6	-2.5	-1.8	.5	.5	.1	.0	-.4	-.3	-.8	-.0	.0
25	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0	.0
26	-.9	.0	.0	.0	.0	.0	7.2	7.4	-1.2	.1	.2	.0	.0	.2	-10.9	-9.4	-.9	.0

Referencias

- [1] W. D. Perkins, J., Chem. Educ. **A5**, 63 (1986).
- [2] W. D. Perkins, J., Chem. Educ. **A269**, 64 (1987).
- [3] R. Marqués, Inf. N°45. Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), R. Argentina, (1965).
- [4] J. D. W. van Voorst y P. Hemmerich, J. Chem. Phys. **45**, 3914, (1966).
- [5] G. E. Rigotti, Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias Exactas, U.N.L.P., (1979).
- [6] P. T. Manoharan y W. C. Hamilton, Inorg. Chem. **2**, 1043, (1963).
- [7] F. Bottomley y P. S. White, Acta Cryst., **B35**, 2193, (1979).
- [8] J. H. Swinehart, Coord. Chem. Rev., **2**, 385, (1967).
- [9] B. Folkesson, Acta Chem. Scand. **A28**, 491 (1974).
- [10] H. Fuhrer, V.B. Kartha, K.G. Kidd y P.J. Kreuger, Spectroscopy, Bulletin No.15, National Research Council of Canada, 1976.
- [11] M. Holzbecher y O. Knop, Can. J. Chem. **49**, 1413, (1971).
- [12] G. Paliani, A. Poletti, y A. Santucci, J. Mol. Struct., **8**, 63, (1971).
- [13] L. Tosi, Spectrochim. Acta, **26A**, 1675, (1970).
- [14] J. B. Bates, y R. Khanna, Inorg. Chem. **9**, 1376, (1970).
- [15] A. Sabatini, Inorg. Chem., **6**, 1756, (1967).
- [16] P. Gans, A. Sabatini y L. Sacconi, Inorg. Chem. **5**, 1877, (1966).
- [17] F. A. Cotton, R. Monchamp, R. J. M. Henry, y R. C. Young, J. Inorg. Nucl. Chem., **10**, 28, (1959).
- [18] L. Tosi, Spectrochim. Acta, **29A**, 353, (1973).
- [19] B. B. Kedzia, B. Jesowska-Trzebiatowska y J. Ziolkowski, Bull. Acad. Polon. Sci. Sér. Sci. Chim. **20**, 237, (1972).
- [20] R. K. Khanna, C. W. Brown, y L. H. Jones, Inorg. Chem. **8**, 2195, (1969).
- [21] L. A. Gentil, Tesis Doctoral Facultad de Ciencias Exactas, UNLP (1973).
- [22] S.R. González, P.J. Aymonino y O. E. Piro J. Chem. Phys. **81**, 625 (1984).

- [23] a) S.R. González, Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias Exactas, U.N.L.P., (1984). b) S.R. González, P.J. O. E. Piro y P. J. Aymonino y E. E. Castellano, *Phys. Rev. B* **15**, 33, 5818 (1986)
- [24] R.M. Mirzababaev, *Izvest. Akad. Nauk SSSR*, **26**, 1300, (1990).
- [25] L.Tosi, H. Paulet y J. P. Mathieu, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **268**, 249 (1969).
- [26] A. Burneau y J. Corset, *J. Chem. Phys.*, **1**, 142 (1972).
- [27] E.L. Varetti, Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias Exactas, U.N.L.P., (1969).
- [28] I. Nakagawa, *Coord. Chem. Rev.* **4**, 423 (1969).
- [29] J. Nakagawa y T. Shimanouchi, *Spectrochim. Acta*, **18**, 101 (1962).
- [30] G. Herzberg, "Infrared Raman Spectra of Polyatomic Molecules" Van Nostrand, Inc. NY, 1945.
- [31] G. Herzberg, "Spectra of Diatomic Molecules" Van Nostrand, Inc. NY, 1950.
- [32] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 72^a Ed. (1991 - 1992).
- [33] G. M. Barrow, "Introduction to Molecular Spectroscopy". International Student Edition, MacGraw - Hill Inc., 1962.
- [34] W.S. Benedict, N. Gailar y E.K. Plyler, *J. Chem. Phys.*, **24**, 1139 (1956).
- [35] I.M. Walker y P.J. McCarthy, *Can. J. Chem.* **64**, 1012 (1986).
- [36] B.T. Darling y D.M. Denninson, *Phys. Rev.* **57**, 128 (1940).
- [37] Z. Mudalkhmetov, *Akad. Nauk SSSR*, **39**, 7 (1967).
- [38] R.J.H. Clark y P.D. Mitchell, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 8300 (1973).
- [39] H.D. Lutz, *Structure and Bonding*, **69**, 97 (1988).
- [40] B. Berglund, J. Lindgren y J. Tegenfeldt, *J. Mol. Struct.* **43**, 169 (1978).
- [41] J.L. Griggs y K. Narahari Rao, *J. Mol. Spectrosc.* **22**, 383 (1967).
- [42] S. Pinchas y I. Laulich "Infrared Spectra of Labeled Compounds". Academic Press Inc. (London) Ltd., 1971.
- [43] W. H. Fletcher y G.M. Begun, *J. Chem. Phys.* **27**, 579 (1957).
- [44] P. T. Manoharan y H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 3340 (1965).



