

## SOBRE LA TEORIA CUANTICA DE LAS MOLECULAS

Original publicado por

M. Born & R. Oppenheimer

Versión castellana por

Arnulfo Poveda\*, José Luis Villaveces† y Gloria Esperanza Moyano†

### Resumen

**Poveda, A., Villaveces, J. L. & Moyano, G. E.:** Sobre la Teoría Cuántica de las moléculas. Rev. Acad. Colomb. Cienc. **22**(84): 375-391. 1998. ISSN 0370-3908.

Se muestra que las partes conocidas de los términos espectrales moleculares, correspondientes a la energía de los movimientos electrónicos, rotaciones nucleares y vibraciones nucleares, pueden obtenerse sistemáticamente como los miembros de un desarrollo en serie de potencias de la raíz cuarta de la relación entre la masa del electrón y la masa promedio de los núcleos. El procedimiento lleva a unas ecuaciones para las rotaciones que representan una generalización de la hipótesis de Kramers y Pauli (del trompo con momentum angular intrínseco). También se obtiene una justificación de las observaciones presentadas por Franck y Condon sobre la intensidad de las líneas de banda. Esto se muestra para el caso de las moléculas diatómicas.

**Palabras claves:** Aproximación de Born-Oppenheimer. Términos espectroscópicos de moléculas Teoría cuántica Teoría de perturbaciones.

### Abstract

It is shown that the parts of molecular spectral terms corresponding to electronic motion, nuclear rotational and nuclear vibrational energies may be obtained systematically as members of a power series development on the fourth root of the ratio between the electron mass and the average nuclear mass. Such procedure leads to rotational equations which represent a generalization of the Kramers and Pauli hypotheses (about a top with intrinsic angular momentum). Furthermore, justifications of the Franck and Condon considerations about the band intensities are given. This is shown for diatomic molecules.

**Key words:** Born-Oppenheimer approximation Spectral terms for molecules Quantum Theory Perturbation theory.

\* Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia, Santa Fe de Bogotá.

† Grupo de Química Teórica, Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia, Santa Fe de Bogotá.

## Introducción

Los términos espectroscópicos de las moléculas pueden ser clasificados por ordenes de magnitud (de mayor a menor). El orden de magnitud mayor lo tienen los movimientos electrónicos, luego están las componentes de vibración nuclear y por último las de rotación nuclear, esta comparación se fundamenta en la relación entre la masa de los electrones y la masa de los núcleos.

En un trabajo de Born y Heisenberg<sup>1</sup> sobre este asunto, basado en la teoría cuántica vieja, se propone que las componentes de la energía aumentan en función creciente de  $\sqrt{m/M}$ , donde  $m$  es la masa del electrón y  $M$  es la masa promedio de los núcleos, así aparecen las componentes vibracional y rotacional en la ecuación de segundo orden. Sin embargo, esto contradice lo que se había encontrado experimentalmente (al menos para números cuánticos de rotación pequeños).

En este trabajo tratamos el problema, de nuevo en el marco de la teoría cuántica<sup>2</sup>. Así se encuentra que los desarrollos no deben hacerse con base en  $\sqrt[2]{m/M}$ , sino en  $\sqrt[4]{m/M}$ . A diferencia del caso anterior, en la serie de la energía, podemos distinguir las vibraciones nucleares en los miembros de segundo orden y las rotaciones en los términos de cuarto orden. Los términos de órdenes primero y tercero desaparecen; la razón de esto en el caso del primer orden depende de la existencia de una posición de equilibrio para los núcleos, donde la energía electrónica para el sistema con los núcleos fijos toma un valor mínimo.

Los términos de cuarto orden para los movimientos rotacionales constituyen una generalización de la hipótesis de Kramers y Pauli<sup>3</sup>, quienes han reproducido el comportamiento de una molécula usando el modelo de un trompo con momentum angular intrínseco.

Para determinar las funciones propias y, con ellas, las probabilidades de transición, sólo en una aproximación de orden cero se debe llevar a cabo el cálculo de la energía hasta el cuarto orden. También se obtienen así, valores de las probabilidades de saltos simultáneos en los números cuánticos electrónicos, de vibración y de rotación que son

una expresión precisa de los propuestos por Franck<sup>4</sup> y generalizados por Condon<sup>5</sup>.

En este trabajo no se tratan las aproximaciones de órdenes superiores al cuarto. Tales casos corresponderían a acoplamientos entre los tres tipos básicos de movimiento ya mencionados. Un cálculo de estos efectos sólo tendría sentido si se tuvieran en cuenta, al mismo tiempo, todas las degeneraciones de los movimientos electrónicos para núcleos fijos, sobre todo las degeneraciones resonantes de Heisenberg debidas a la indistinguibilidad de los electrones (y también, dado el caso, de algunos núcleos) y, para las moléculas diatómicas la degeneración de las rotaciones propias alrededor del eje internuclear; nosotros haremos aquí caso omiso de estas situaciones complicadas.

Como ejemplo, consideraremos con detalle las moléculas diatómicas, no sólo con el método general sino también con otro en el cual se tendrán en cuenta las rotaciones mediante separación de variables incluso en una aproximación de orden cero, de modo semejante a como lo hicieron Born y Hückel<sup>6</sup> en la teoría cuántica vieja.

## 1. Nomenclatura y definiciones

Simbolizamos las masas y las coordenadas rectangulares de los electrones mediante

$$m, x_k, y_k, z_k,$$

y las de los núcleos por

$$M_1, X_1, Y_1, Z_1.$$

Si  $M$  representa el promedio de los valores  $M_1$  de las masas de los núcleos, entonces podemos definir

$$\kappa = \sqrt[4]{m/M} \quad (1)$$

y

$$M_1 = M \frac{1}{\mu_1} = \frac{m}{\kappa^4 \mu_1}; \quad (2)$$

donde los  $\mu_1$  son números puros de orden de magnitud 1.

La energía potencial del sistema será

$$U(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots; X_1, Y_1, Z_1, X_2, Y_2, Z_2, \dots) = U(x, X); \quad (3)$$

<sup>1</sup> M. Born y W. Heisenberg, *Ann. der Phys.* **74**:1 (1924).

<sup>2</sup> Para la discusión de los fundamentos de este trabajo tuvimos apoyo, entre otros, del Dr. P. Jordan, a quien deseamos dar nuestros agradecimientos por sus valiosos aportes.

<sup>3</sup> H.A. Kramers *Zeitschr. f. Phys.* **13**:343 (1923); H.A. Kramers y W. Pauli **13**:351 (1923).

<sup>4</sup> J. Franck, *Trans. Faraday Soc.* (1925).

<sup>5</sup> E. Condon, *Phys. Rev.* **28**:1182 (1926); *Proc. Nat. Acad.* **13**:462 (1927).

<sup>6</sup> M. Born y E. Hückel, *Phys. Ztschr.* **24**:1 (1923)

Aquí, como en todo lo que sigue, vamos a representar la totalidad de las coordenadas electrónicas con la letra  $x$  y las de los núcleos con la letra  $X$ . La función  $U$  depende solamente de la posición relativa de las partículas. Sin embargo, no utilizaremos sus formas explícitas (como la ley de Coulomb). A la energía cinética de los electrones del sistema le corresponde el operador

$$T_E = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \sum_x \sum_k \frac{\partial^2}{\partial x_k^2}, \quad (4)$$

en el cual  $\sum_x$  representa la suma de los miembros que aparecen, reemplazando cíclicamente  $x$ , por  $y$ , por  $z$ .

La energía cinética de los núcleos es

$$T_K = -\kappa^4 \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \sum_x \sum_1 \mu_1 \frac{\partial^2}{\partial X_1^2}, \quad (5)$$

La energía total corresponde al operador

$$H = H_0 + \kappa^4 H_1, \quad (6)$$

donde se ha puesto

$$\begin{cases} T_E + U = H_0 \left( x, \frac{\partial}{\partial x}; X \right), \\ T_K = \kappa^4 H_1 \left( \frac{\partial}{\partial X} \right) \end{cases} \quad (7)$$

Ahora, en lugar de trabajar con las coordenadas rectangulares de los núcleos, vamos a usar  $3N-6$  funciones nuevas, es decir

$$\xi_i = \xi_i(X), \quad (8)$$

que fijan la posición relativa de los núcleos entre sí, y  $6$  funciones

$$\vartheta_i = \vartheta_i(X) \quad (9)$$

que determinan las posiciones de las configuraciones nucleares en el espacio. Esto se puede hacer de manera simétrica introduciendo las coordenadas rectangulares  $r_1, \pi_1, \lambda_1$  de los núcleos, que están relacionadas con las posiciones instantáneas de los ejes principales del momento de inercia; entre éstas se establecen las seis ecuaciones

$$\sum_1 M_1 r_1 = 0, \dots \quad \sum_1 M_1 \pi_1 \lambda_1 = 0, \dots$$

Se puede entonces expresar las  $r_1, \dots$  en función de los  $3N-6$  parámetros independientes  $\xi_1, \xi_2, \dots$

$$r_1 = r_1(\xi), \dots$$

por lo tanto, entre las coordenadas nucleares antiguas y las nuevas existen las ecuaciones de transformación

$$X_1 = X_0 + \sum_y \alpha_{xy}(\vartheta, \varphi, \psi) \pi_1(\xi); \quad (10)$$

$X_0, Y_0, Z_0$  son las coordenadas de los centros de masa y  $\alpha_{xy}$  los coeficientes de la matriz ortogonal de rotación, que son funciones conocidas de los ángulos de Euler  $\vartheta, \varphi, \psi$ . Los valores  $X_0, Y_0, Z_0, \vartheta, \varphi, \psi$  son los señalados con  $\vartheta_i$  en la ecuación (9). Las  $X_1$  se determinan mediante (10) como funciones de las  $\vartheta_i, \xi_i$ ; mediante resolución se obtienen las expresiones de (8) y (9)<sup>7</sup>.

Mediante esta transformación la energía  $H$  no se separa naturalmente en partes de translación, rotación y movimiento relativo de los núcleos. Sin embargo,  $H_1$  se puede separar en tres partes que se comportan de un modo diferente, que es característico, como sigue

$$H_1 = H_{\xi\xi} + H_{\xi\vartheta} + H_{\vartheta\vartheta}, \quad (11)$$

$H_{\xi\xi}$  es lineal y homogénea en  $\frac{\partial^2}{\partial \xi_i \partial \xi_j}$ ;  $H_{\xi\vartheta}$  contiene a  $\frac{\partial}{\partial \xi_i}$ ;  $H_{\vartheta\vartheta}$  es independiente de todas las derivadas con

respecto a  $\xi_i$ . Sobre estos operadores todavía se pueden dar conclusiones generales. Si se hace actuar el operador completo  $H_1$  sobre cualquier función  $f(\xi)$  de las coordenadas nucleares relativas  $\xi_i$ , entonces el valor resultante  $H_1 f(\xi)$  de las posiciones en el espacio debe ser independiente de los  $\vartheta_i$ . Especialmente en  $H_{\xi\xi}$ , los coeficientes de  $\frac{\partial^2}{\partial \xi_i \partial \xi_j}$  no dependen de  $\vartheta_i$ . Por el

contrario, en  $H_{\xi\vartheta}$  aparecen las derivadas  $\frac{\partial}{\partial \xi_i}$  junto con

<sup>7</sup> El que esta solución conduzca, en general, a funciones ambiguas no juega aquí ningún papel, pero sí tiene importancia física. Compárese con F. Hund, Ztschr. f. Phys. 43:805 (1927).

las  $\xi_i$ , las  $\vartheta_i$  junto con las  $\frac{\partial}{\partial \vartheta_i}$  y en  $H_{99}$  aparecen las

$$\frac{\partial^2}{\partial \vartheta_i \partial \vartheta_j} \text{ con las } \frac{\partial}{\partial \vartheta_j}, \text{ las } \xi_i \text{ y las } \vartheta_i.$$

Vamos a dar estas funciones de operadores explícitamente para moléculas diatómicas. El problema mecánico que se debe resolver es

$$(H_0 + \kappa^4 H_1 - W)\psi = 0. \quad (12)$$

Mostraremos que la solución, que corresponde a una unión de los núcleos y los electrones en una molécula estable, puede ser obtenida en forma de una serie de potencias de  $\kappa$ .

## 2. Movimientos electrónicos para núcleos fijos

Si se toma en (12)  $\kappa = 0$  se obtiene una ecuación diferencial para los  $x_k$  únicamente en la que  $X_1$  figura como parámetro:

$$\left\{ H_0 \left( x, \frac{\partial}{\partial x}; X \right) - W \right\} \psi = 0. \quad (13)$$

claramente ésta corresponde al movimiento de los electrones con los núcleos fijos. Aceptemos que este problema de valores propios está resuelto. Los valores propios sólo dependen de las funciones  $\xi_i$  de  $X_i$ .

Entonces se puede hacer coincidir el sistema de coordenadas con el sistema de los ejes principales de inercia, obteniéndose que  $X_1 = r_1(\xi)$ . En este sistema de ejes, las funciones propias también dependen de los  $\xi_i$ , además de depender de los  $x_k$ . Pero si se hace la transformación inversa sobre ejes fijos y arbitrarios en el espacio, entonces aparecen también las variables  $\vartheta_i$ .

Daremos los siguientes nombres al valor propio  $n$ -ésimo y a su función propia normalizada correspondiente

$$W = V_n(\xi), \quad \psi = \varphi_n(x; \xi, \vartheta), \quad (14)$$

de tal manera que se cumpla

$$\left\{ H_0 \left( x, \frac{\partial}{\partial x}; \xi, \vartheta \right) - V_n(\xi) \right\} \varphi_n(x; \xi, \vartheta) = 0 \quad (15)$$

Aquí aceptamos que  $V_n$  es un valor propio simple. En realidad esto casi nunca es el caso, puesto que, por la indistinguibilidad de los electrones, asociada a la degeneración resonante descubierta por Heisenberg y Dirac, aparece degeneración en el momentum angular alrededor del eje de las moléculas diatómicas. Pero aquí estamos interesados sólo en sistematizar el proceso de aproximación, entonces ignoraremos esa degeneración. El tenerla en cuenta, llevaría a ecuaciones seculares como las de las aproximaciones de órdenes superiores.

La meta más importante de nuestra investigación es comprobar que la función  $V_n(\xi)$  juega el papel de energía potencial para los movimientos de los núcleos. Para esto son necesarias algunas fórmulas auxiliares que vamos a deducir. De lo que se trata es de mostrar que la matriz correspondiente al desarrollo del operador

$$H_0 \left( x, \frac{\partial}{\partial x}; \xi, \vartheta \right) \text{ en términos de } \xi_i$$

(por tanto, con  $x, \frac{\partial}{\partial x}$  fijos) se puede deducir desarrollando la función  $V_n(\xi)$ .

En lugar de construir directamente los desarrollos en  $\xi_i$ , reemplazaremos  $\xi_i$  por  $\xi_i + \kappa \zeta_i$  y diferenciaremos con respecto a  $\kappa$ . El coeficiente de una potencia de  $\kappa$  es entonces un polinomio homogéneo en  $\zeta_i$  cuyos coeficientes son los desarrollos en  $\xi_i$ . Entonces escribimos

$$V_n(\xi + \kappa \zeta) = V_n^0 + \kappa V_n^{(1)} + \kappa^2 V_n^{(2)} + \dots, \quad (16)$$

donde

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{a) } V_n^{(0)} = V_n(\xi), \\ \text{b) } V_n^{(1)} = \sum_i \zeta_i \frac{\partial V_n}{\partial \xi_i}, \\ \text{c) } V_n^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{ij} \zeta_i \zeta_j \frac{\partial^2 V_n}{\partial \xi_i \partial \xi_j}, \\ \dots \end{array} \right. \quad (17)$$

y correspondientemente

$$\left\{ \begin{array}{l} H_0 = H_0^0 + \kappa H_0^{(1)} + \kappa^2 H_0^{(2)} + \dots, \\ \varphi_n = \varphi_n^{(0)} + \kappa \varphi_n^{(1)} + \kappa^2 \varphi_n^{(2)} + \dots \end{array} \right. \quad (18)$$

Ahora se pueden desarrollar las  $\varphi_n^{(1)}, \varphi_n^{(2)}$  en términos de las funciones propias  $\varphi_n^0(x; \xi, \vartheta)$ . Escribimos

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{a) } \varphi_n^{(1)} = \sum_{n'} u_{nn'}^{(1)} \varphi_{n'}^0, \\ \text{b) } \varphi_n^{(2)} = \sum_{n'} u_{nn'}^{(2)} \varphi_{n'}^0, \\ \dots \end{array} \right. \quad (19)$$

Aquí cada  $u_{nn'}^{(r)}$  es un polinomio homogéneo de grado  $r$  en  $\zeta_i$ , por ejemplo<sup>8</sup>

$$\left\{ \begin{array}{l} u_{nn'}^{(1)} = \sum_i \zeta_i \int \overline{\varphi_{n'}^0} \frac{\partial \varphi_n^0}{\partial \xi_i} dx, \\ u_{nn'}^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{ij} \zeta_i \zeta_j \int \overline{\varphi_{n'}^0} \frac{\partial^2 \varphi_n^0}{\partial \xi_i \partial \xi_j} dx. \end{array} \right. \quad (20)$$

Las integrales que aquí aparecen, en las cuales  $dx$  representa el elemento de volumen en el espacio de configuraciones de los electrones, son independientes de la orientación del sistema nuclear en el espacio, es decir, de  $\vartheta_i$ . Estas se pueden calcular en el sistema de los ejes principales del momento de inercia.

Ahora, si  $F$  es algún operador dependiente de las  $x_i$ , entonces tendremos

$$\int \overline{\varphi_{n'}^0} F \varphi_n^{(r)} dx = F_{nn'}^{(r)} \quad (21)$$

para el elemento matricial de orden  $r$  de  $F$ . Para  $r = 0$  éste se transforma en el elemento matricial acostumbrado

$$F_{nn'}^0 = F_{nn'} = \int \overline{\varphi_{n'}^0} F \varphi_n^0 dx \quad (22)$$

El caso general, de acuerdo con (19) es

$$F_{nn'}^{(r)} = \sum_{n''} u_{nn''}^{(r)} F_{n''n'} \quad (23)$$

Ahora, según (15), cuando  $\kappa = 0$

$$(H_0^0 - V_n^0)_{nn'}^{(r)} = u_{nn'}^{(r)} (V_{n'}^0 - V_n^0) \quad (24)$$

Además, sustituyendo (16) y (18) en (15) aparecen las

identidades

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{a) } (H_0^0 - V_n^0) \varphi_n^{(1)} + (H_0^{(1)} - V_n^{(1)}) \varphi_n^0 = 0, \\ \text{b) } (H_0^0 - V_n^0) \varphi_n^{(2)} + (H_0^{(1)} - V_n^{(1)}) \varphi_n^{(1)} + (H_0^{(2)} - V_n^{(2)}) \varphi_n^0 = 0, \\ \dots \end{array} \right. \quad (25)$$

si éstas se multiplican por  $\overline{\varphi_n^0}$  y se integran sobre las  $x_i$ , entonces se obtiene, teniendo en cuenta (24):

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{a) } u_{nn'}^{(1)} (V_{n'}^0 - V_n^0) + (H_0^{(1)})_{nn'} - V_n^{(1)} \delta_{nn'} = 0, \\ \text{b) } u_{nn'}^{(2)} (V_{n'}^0 - V_n^0) + (H_0^{(1)} - V_n^{(1)})_{nn'} + (H_0^{(2)})_{nn'} - V_n^{(2)} \delta_{nn'} = 0, \\ \dots \end{array} \right. \quad (26)$$

de aquí se pueden calcular las expresiones correspondientes a  $(H_0^{(1)})_{nn'}, (H_0^{(2)})_{nn'}, \dots$ , es decir, los elementos

$$\text{matriciales } \left( \frac{\partial H_0}{\partial \xi_i} \right)_{nn'}, \left( \frac{\partial^2 H_0}{\partial \xi_i \partial \xi_j} \right)_{nn'}, \dots$$

De estas fórmulas haremos uso luego<sup>9</sup>.

### § 3. Construcción de las ecuaciones de aproximación

Naturalmente, con un procedimiento general de aproximación no se puede tratar cualquier configuración de electrones y núcleos. Aquí trataremos sólo los estados que correspondan a una molécula estable. Por lo tanto, hacemos la siguiente pregunta: ¿Existe un sistema de valores de las coordenadas nucleares relativas  $\xi_i$  de tal tipo que las funciones propias  $\psi_n$  de los operadores de energía (6), en cuanto a su dependencia de los  $\xi_i$ , tomen valores apreciablemente diferentes de cero sólo en una vecindad pequeña de ese sistema de valores?

Este requerimiento de la mecánica ondulatoria corresponde a la condición clásica de que los núcleos sólo llevan a cabo pequeñas vibraciones alrededor del punto de equilibrio; pues  $|\psi_n|^2$  es la probabilidad de que, para una energía dada, se tenga una configuración determinada.

<sup>9</sup> El análogo clásico para las conclusiones más sencillas de estas fórmulas, según las cuales, de (26a) para  $n = n'$  se tiene la identidad  $(H_0^{(1)})_{nn} = V_n^{(1)}$  se encuentra en W. Pauli, Ann. d. Phys. 68:177 (1922). Compárese especialmente con § 4, fórmula (11).

<sup>8</sup>  $\bar{z}$  es el complejo conjugado de  $z$ .

Como sistema no perturbado, tomamos entonces el movimiento de los electrones para una primera configuración cualquiera de los núcleos que no se cambiará después de seleccionada y que denominaremos  $\xi_i$ .

Entonces desarrollamos todas las cantidades en términos de pequeñas desviaciones de  $\xi_i$ , que denominaremos  $\kappa\zeta_i$ ; así estamos aceptando de antemano que el "rango de vibración" tiende a cero con  $\kappa$ . Suposición que sólo será validada por el éxito

Entonces tendremos como en § 2, (18) el desarrollo

$$H_0\left(x, \frac{\partial}{\partial x}; \xi + \kappa\zeta, \vartheta\right) = H_0^0 + \kappa H_0^{(1)} + \kappa^2 H_0^{(2)} + \dots, \quad (27)$$

donde

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{a) } H_0^0 = H_0\left(x, \frac{\partial}{\partial x}; \xi\right), \\ \text{b) } H_0^{(1)} = \sum_i \zeta_i \frac{\partial H_0}{\partial \xi_i}, \\ \text{c) } H_0^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{ij} \zeta_i \zeta_j \frac{\partial^2 H_0}{\partial \xi_i \partial \xi_j}, \\ \dots \end{array} \right. \quad (28)$$

y según (11), ya que  $\frac{\partial}{\partial \xi} = \frac{1}{\kappa} \frac{\partial}{\partial \zeta}$ :

$$\left\{ \begin{array}{l} \kappa^4 H_1\left(X, \frac{\partial}{\partial X}\right) = \kappa^4 \left( \frac{1}{\kappa^2} H_{\zeta\zeta} + \frac{1}{\kappa} H_{\zeta\vartheta} + H_{\vartheta\vartheta} \right) \\ \left[ \kappa^2 H_{\zeta\zeta}^0 + \kappa^3 (H_{\zeta\vartheta}^0 + H_{\zeta\zeta}^{(1)}) + \kappa^4 (H_{\vartheta\vartheta}^0 + H_{\zeta\vartheta}^{(1)} + H_{\zeta\zeta}^{(2)}) + \dots \right] \end{array} \right. \quad (29)$$

donde

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{a) } H_{\zeta\zeta}^0 = H_{\zeta\zeta}^0\left(\xi, \frac{\partial^2}{\partial \zeta_i \partial \zeta_j}\right), \\ \text{b) } H_{\zeta\zeta}^{(1)} = \sum_i \zeta_i \frac{\partial H_{\zeta\zeta}^0}{\partial \xi_i}, \\ \dots \end{array} \right. \quad (30)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{a) } H_{\zeta\vartheta}^0 = H_{\zeta\vartheta}^0\left(\xi, \vartheta, \frac{\partial}{\partial \zeta}, \frac{\partial}{\partial \vartheta}\right), \\ \text{b) } H_{\zeta\vartheta}^{(1)} = \sum_i \zeta_i \frac{\partial H_{\zeta\vartheta}^0}{\partial \xi_i}, \\ \dots \end{array} \right. \quad (31)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{a) } H_{\vartheta\vartheta}^0 = H_{\vartheta\vartheta}^0\left(\xi, \vartheta, \frac{\partial^2}{\partial \vartheta_i \partial \vartheta_j}\right), \\ \text{b) } H_{\vartheta\vartheta}^{(1)} = \sum_i \zeta_i \frac{\partial^2 H_{\vartheta\vartheta}^0}{\partial \xi_i^2}, \\ \dots \end{array} \right. \quad (32)$$

de aquí en adelante tomaremos los argumentos  $\xi_i$  como constantes.

El operador de energía total es, por lo tanto:

$$\left\{ \begin{array}{l} H = H_0^0 + \kappa H_0^{(1)} + \kappa^2 (H_0^{(2)} + H_{\zeta\zeta}^0) \\ \quad + \kappa^3 (H_0^{(3)} + H_{\zeta\vartheta}^0 + H_{\zeta\zeta}^{(1)}) \\ \quad + \kappa^4 (H_0^{(4)} + H_{\vartheta\vartheta}^0 + H_{\zeta\vartheta}^{(1)} + H_{\zeta\zeta}^{(2)}) + \dots \end{array} \right. \quad (33)$$

Los siguientes miembros tienen la misma forma y se generan del miembro con  $\kappa^4$  aumentando el superíndice en 1.

Ahora desarrollamos la función propia buscada y el parámetro energético en series de potencias de  $\kappa$ :

$$\left\{ \begin{array}{l} \psi = \psi^0 + \kappa\psi^{(1)} + \kappa^2\psi^{(2)} + \dots, \\ W = W^0 + \kappa W^{(1)} + \kappa^2 W^{(2)} + \dots \end{array} \right. \quad (34)$$

Después obtenemos las siguientes ecuaciones aproximadas:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{a) } (H_0^0 - W^0)\psi^0 = 0, \\ \text{b) } (H_0^0 - W^0)\psi^{(1)} = (W^{(1)} - H_0^{(1)})\psi^0, \\ \text{c) } (H_0^0 - W^0)\psi^{(2)} = (W^{(2)} - H_0^{(2)} - H_{\zeta\zeta}^0)\psi^0 + (W^{(1)} - H_0^{(1)})\psi^{(1)}, \\ \text{d) } (H_0^0 - W^0)\psi^{(3)} = (W^{(3)} - H_0^{(3)} - H_{\zeta\zeta}^0 - H_{\zeta\zeta}^{(1)})\psi^0 \\ \quad + (W^{(2)} - H_0^{(2)} - H_{\zeta\zeta}^0)\psi^{(1)} + (W^{(1)} - H_0^{(1)})\psi^{(2)}, \\ \text{e) } (H_0^0 - W^0)\psi^{(4)} = (W^{(4)} - H_0^{(4)} - H_{\vartheta\vartheta}^0 - H_{\zeta\vartheta}^{(1)} - H_{\zeta\zeta}^{(2)})\psi^0 \\ \quad + (W^{(3)} - H_0^{(3)} - H_{\zeta\vartheta}^0 - H_{\zeta\zeta}^{(1)})\psi^{(1)} + (W^{(2)} - H_0^{(2)} - H_{\zeta\zeta}^0)\psi^{(2)} + (W^{(1)} - H_0^{(1)})\psi^{(3)} \end{array} \right. \quad (35)$$

#### 4. Solución de las ecuaciones para las aproximaciones de orden cero y de primer orden

La ecuación de orden cero (35a) representa el movimiento electrónico para los núcleos fijos mencionado en § 2. A partir de la solución que se introdujo en § 2, es decir, la función propia normalizada  $\varphi_n^0(x; \xi, \vartheta)$  perteneciente al valor propio  $V_n^{(0)} = V_n(\xi)$ , se obtiene una solución general de la forma

$$\Psi_n^0 = \chi_n^0(\zeta, \vartheta) \varphi_n^0(x; \xi, \vartheta), \quad (36)$$

donde  $\chi_n^0$  es, ante todo, una función arbitraria de los argumentos  $\zeta_i, \vartheta_j$ ; ésta debe definirse para obtener la solución de las ecuaciones de aproximación posteriores.

La ecuación de aproximación siguiente (35b)

$$(H_0^0 - W_n^0) \Psi_n^{(1)} = (W_n^{(1)} - H_0^{(1)}) \Psi_n^0 \quad (37)$$

solo es soluble cuando el lado derecho es ortogonal a  $\Psi_n^0$  (con referencia a las coordenadas electrónicas  $x_i$ )<sup>10</sup>. Esto da la condición

$$\{(H_0^{(1)})_{nn} - W^{(1)}\} \chi_n^0(\zeta, \vartheta) = 0, \quad (38)$$

donde  $(H_0^{(1)})_{nn}$  es el elemento diagonal del operador  $H_0^{(1)}$ , referido a las coordenadas  $x_i$ , que de acuerdo con la ecuación (28b) es una función lineal homogénea de los  $\zeta_i$ . Esta según (38) debe ser constante, puesto que  $\chi_n^0(\zeta, \vartheta)$  no puede ser idénticamente cero sin que lo mismo valga para  $\Psi_n^0$ . De esto se concluye que

$$W^{(1)} = 0, \quad (H_0^{(1)})_{nn} = 0. \quad (39)$$

Sin embargo, según (26a) y (17)

$$(H_0^{(1)})_{nn} = V_n^{(1)} = \sum_i \zeta_i \frac{\partial V_n}{\partial \xi_i}$$

por lo que también se obtiene

$$\frac{\partial V_n}{\partial \xi_i} = 0. \quad (40)$$

La posibilidad de llevar adelante nuestro procedimiento de aproximación requiere, por consiguiente, que la selección de las coordenadas nucleares relativas  $\xi_i$  no sea al azar, sino que se haga de tal modo que éstas correspondan a un valor extremo de la energía electrónica  $V_n(\xi)$ . La existencia de tal extremo es una condición para la posibilidad de existencia de la molécula, postulado que generalmente se da por cierto. Vamos a mostrar que tal valor extremo debe ser necesariamente un mínimo.

La función  $\chi_n^0(\zeta, \vartheta)$  permanece por lo pronto indeterminada, pero si se coloca en (37)  $W_n^0 = V_n(\xi) = V_n^0, W_n^{(1)} = 0$  y  $\Psi_n^0 = \chi_n^0 \varphi_n^0$ , entonces se obtiene para  $\Psi_n^{(1)}$  la ecuación aproximada

$$(H_0^0 - V_n^0) \Psi_n^{(1)} = -H_0^{(1)} \varphi_n^0 \chi_n^0. \quad (41)$$

Una solución de ésta, según (25a) es

$$\Psi_n^{(1)} = \chi_n^0 \varphi_n^{(1)},$$

donde  $\varphi_n^{(1)}$  es la función (19a), definida a partir de (18). La solución general se obtiene adicionando la solución  $\varphi_n^0$  de la ecuación homogénea por el factor indeterminado por el momento  $\chi_n^{(1)}(\xi, \vartheta)$ :

$$\Psi_n^{(1)} = \chi_n^0 \varphi_n^{(1)} + \chi_n^{(1)} \varphi_n^0. \quad (42)$$

#### § 5. Solución de las ecuaciones de segundo y tercer orden: vibraciones nucleares

Pasamos ahora a la ecuación aproximada (35c), la cual, después de sustituir las soluciones ya encontradas, queda:

$$(H_0^0 - V_n^0) \Psi_n^{(2)} = (W_n^{(2)} - H_0^{(2)} - H_{\zeta\zeta}^0) \chi_n^0 \varphi_n^0 -$$

$$H_0^{(1)} (\chi_n^0 \varphi_n^{(1)} + \chi_n^{(1)} \varphi_n^0) \quad (43)$$

<sup>10</sup> Definimos la ortogonalidad entre dos funciones  $f(x)$  y  $g(x)$  mediante la expresión  $\int \overline{f(x)} g(x) dx = 0$

Para que (43) sea soluble, de nuevo, la parte derecha debe ser ortogonal a  $\varphi_n^0$ , de acuerdo con lo mencionado en § 2 y debido a (39), esto lleva a

$$\{(H_0^{(2)} + H_{\zeta\zeta}^0)_{nn} + (H_0^{(1)})_{nn}^{(1)} - W_n^{(2)}\} \chi_n^0 = 0.$$

Pero según (26b), para  $V_n^{(1)} = 0$  se produce

$$(H_0^{(2)})_{nn} + (H_0^{(1)})_{nn}^{(1)} = V_n^{(2)} \quad (44)$$

Puesto que  $H_{\zeta\zeta}^0$ , de acuerdo con (30a) no es dependiente de las  $X_k$  tendremos

$$\{H_{\zeta\zeta}^0 + V_n^{(2)} - W_n^{(2)}\} \chi_n^0 = 0. \quad (45)$$

Si se tiene en cuenta el significado dado por (17c) y (30a) a  $H_{\zeta\zeta}^0$  y  $V_n^{(2)}$ , se observa que la ecuación (45) representa las vibraciones nucleares armónicas:

$$\left\{ H_{\zeta\zeta}^0 \left( \xi, \frac{\partial^2}{\partial \zeta_i \partial \zeta_j} \right) + \frac{1}{2} \sum_{ij} \zeta_i \zeta_j \frac{\partial^2 V_n}{\partial \xi_i \partial \xi_j} - W_n^{(2)} \right\} \chi_n = 0 \quad (46)$$

Esta ecuación muestra que la función  $V_n(\xi)$  juega el papel de energía potencial para los núcleos hasta los miembros de segundo orden. Para establecer la existencia de una molécula estable se requiere de la condición adicional de que el valor extremo determinado mediante (40) debe ser un mínimo de  $V_n(\xi)$ ; pues la forma cuadrática  $V_n^{(2)}$  debe ser definida positiva, con lo cual es posible que todos los grados de libertad  $\zeta_i$  sean estables y sean vibraciones alrededor de la posición de equilibrio. Se sabe que mediante una transformación lineal de las  $\zeta_i$  de la ecuación (46) en "coordenadas normales"  $\eta_i$  ésta se hace separable. Si  $\sigma_{ns}^0(\zeta)$  es la función propia normalizada de (46) correspondiente al valor propio  $W_{ns}^{(2)}$ , entonces la solución general es

$$\begin{cases} \text{a) } W^{(2)} = W_{ns}^{(2)}, \chi_n^0 = \chi_{ns}^0, \text{ donde} \\ \text{b) } \chi_{ns}^0 = \rho_{ns}^0(\vartheta) \sigma_{ns}^0(\zeta). \end{cases} \quad (47)$$

El índice  $s$  debe recorrer los números cuánticos de las vibraciones nucleares.  $\rho_{ns}^0(\vartheta)$  es una función indeterminada por el momento de los  $\vartheta_i$ , que es necesario introducir para seguir adelante con el procedimiento.

Se sabe que  $\sigma_{ns}^0(\zeta)$  es combinación lineal de productos de funciones ortogonales de Hermite, de las coordenadas normales separadas  $\eta_i$ ; estas funciones tienen la propiedad de tender a cero muy rápidamente (exponencialmente) fuera de los límites permitidos por la mecánica clásica. Con esto se muestra que nuestro término  $(\xi + \kappa\zeta)$  conduce a soluciones que en relación con las oscilaciones de  $\xi$  permanecen dentro de los límites que tienden a cero con  $\kappa$ . Usamos también la propiedad de las funciones de Hermite de ser, o bien funciones pares o bien impares de sus argumentos. Si  $\Phi$  es cualquier operador expresado en términos de las variables  $\zeta_i$  entonces podemos definir la matriz

$$\Phi_{nn'} = \int \overline{\sigma_{n's'}^0} \Phi \sigma_{ns}^0 d\zeta \quad (48)$$

donde  $d\zeta$  es el elemento de volumen en el espacio de las coordenadas  $\zeta_i$ .

Para resolver (43), de acuerdo con (45), colocamos en la parte derecha

$$(W_{ns}^{(2)} - H_{\zeta\zeta}^0) \chi_{ns}^0 = V_n^{(2)} \chi_{ns}^0$$

entonces, (43) queda

$$\{(H_0^0 - V_n^0) \psi_n^{(2)} = \quad (49)$$

$$(V_n^{(2)} - H_0^{(2)}) \chi_{ns}^0 \varphi_n^0 - H_0^{(1)} (\chi_{ns}^0 \varphi_n^{(1)} + \chi_{ns}^{(1)} \varphi_n^0)$$

cuya solución general es

$$\psi_n^{(2)} = \chi_{ns}^0 \varphi_n^{(2)} + \chi_{ns}^{(1)} \varphi_n^{(1)} + \chi_{ns}^{(2)} \varphi_n^0 \quad (50)$$

donde  $\chi_{ns}^{(2)}$  es una nueva función indeterminada de  $\zeta_i, \vartheta_j$ , lo cual es fácil de ver con base en las identidades (25).

Ahora examinaremos la ecuación aproximada de tercer orden (35d), la cual, después de sustituir los valores ya determinados, queda

$$\left\{ \begin{aligned} (H_0^0 - V_n^0) \psi_n^{(3)} &= (W^{(3)} - H_0^{(3)} - H_{\zeta\vartheta}^0 - H_{\zeta\zeta}^{(1)}) \chi_{ns}^0 \phi_n^0 \\ &+ (W_{ns}^{(2)} - H_0^{(2)} - H_{\zeta\zeta}^0) (\chi_{ns}^0 \phi_n^{(1)} + \chi_{ns}^{(1)} \phi_n^0) \\ &- H_0^{(1)} (\chi_{ns}^0 \phi_n^{(1)} + \chi_{ns}^{(1)} \phi_n^{(1)} + \chi_{ns}^{(2)} \phi_n^0). \end{aligned} \right. \quad (51)$$

Podemos pensar en desarrollar la parte derecha en términos de las  $\phi_n^0$ . Para ello, escribimos

$$(H_0^0 - V_n^0) \psi_n^{(3)} = W^{(3)} \chi_{ns}^0 \phi_n^0 - \sum_{n'} F_{nn'}^{(3)} \phi_{n'}^0, \quad (52)$$

donde

$$F_{nn'}^{(3)} = F_{nn'}^{(3,1)} \chi_{ns}^{(2)} + F_{nn'}^{(3,2)} \chi_{ns}^{(1)} + F_{nn'}^{(3,3)} \chi_{ns}^0; \quad (53)$$

Aquí los operadores F, expresados en términos de  $\zeta$  y  $\vartheta$  son, en efecto

$$\left\{ \begin{aligned} \text{a)} \quad F_{nn'}^{(3,1)} &= (H_0^{(1)})_{nn'} \\ \text{b)} \quad F_{nn'}^{(3,2)} &= (H_{\zeta\zeta}^0 - H_0^{(2)} - W_{ns}^{(2)})_{nn'} + (H_0^{(1)})_{nn'}^{(1)}, \end{aligned} \right. \quad (54)$$

por ahora sólo podemos decir que  $F_{nn'}^{(3,3)}$  es una función homogénea de tercer grado en  $\zeta_i$  y en  $\frac{\partial}{\partial \zeta_i}$ . Para que (52)

sea soluble se debe cumplir

$$W^{(3)} \chi_{ns}^0 - F_{nn}^{(3)} = 0$$

esto significa, según (53) y (54a)

$$F_{nn}^{(3,2)} \chi_{ns}^{(1)} = (W^{(3)} - F_{nn}^{(3,3)}) \chi_{ns}^0, \quad (55)$$

donde, de acuerdo con (54b) y (44)

$$F_{nn}^{(3,2)} = H_{\zeta\zeta}^0 - V_n^{(2)} - W_{ns}^{(2)}$$

entonces, (55) es la ecuación inhomogénea que corresponde a la ecuación de vibración (45); ya que (45) tiene por solución la función normalizada  $\sigma_{ns}^0$  para el valor propio

$W_{ns}^{(2)}$ , (55) sólo es soluble cuando la parte derecha, multiplicada por  $\overline{\sigma_{ns}^0}$  tiene una integral nula en el espacio de coordenadas  $\zeta$ . Debido a (47b), esto da la siguiente ecuación diferencial para  $\rho_{ns}^0(\vartheta)$ :

$$\left( F_{nn}^{(3,3)} - W^{(3)} \right) \rho_{ns}^0 = 0.$$

Pero como nosotros ya vimos,  $F_{nn}^{(3,3)}$  es función impar de  $\zeta_i$  y  $\frac{\partial}{\partial \zeta_i}$ , entonces el elemento diagonal de la matriz  $\zeta$  correspondiente debe anularse. Si se hace la transformación a las coordenadas normales  $\eta_i$ , entonces  $\sigma_{ns}^0$  se convierte en una suma de productos de polinomios ortonormales de Hermite,  $F_{nn}^{(3,3)}$  es un polinomio de orden impar en  $\eta_i$  y en  $\frac{\partial}{\partial \eta_i}$ , de tal manera que cada miembro contiene al

menos una de las  $\eta_i$  o de las derivadas  $\frac{\partial}{\partial \eta_i}$  en potencia

impar; por lo tanto, al formar la matriz  $\zeta$  desaparece cada miembro independiente. Por lo tanto, se obtiene

$$W^{(3)} = 0, \quad (56)$$

y  $\rho_{ns}^0$  sigue permaneciendo indeterminada.

Ahora podemos resolver (55)

$$\chi_{ns}^{(1)} = S_{ns}^{(1)} \rho_{ns}^0, \quad (57)$$

donde  $S_{ns}^{(1)}$  corresponde al siguiente operador en relación con  $\vartheta_i$ :

$$S_{ns}^{(1)} = \sum_{s'} \frac{F_{nn}^{(3,3)} \sigma_{ns'}^0}{W_{ns}^{(2)} - W_{ns'}^{(2)}}. \quad (58)$$

Finalmente, la solución de (52) será

$$\psi_n^{(3)} = \sum_{n'} \frac{F_{nn'}^{(3,3)} \phi_{n'}^0}{V_n^0 - V_{n'}^0}, \quad (59)$$

que de acuerdo con (53), tiene la forma

$$\Psi_n^{(3)} = \sum_{n'} (G_{nn'}^{(3,1)} \chi_{ns}^{(2)} \varphi_{n'}^0 + G_{nn'}^{(3,2)} \chi_{ns}^{(1)} \varphi_{n'}^0 + G_{nn'}^{(3,3)} \chi_{ns}^0 \varphi_{n'}^0) \quad (60)$$

donde se ha puesto

$$G_{nn'}^{(3,2)} = \frac{F_{nn'}^{(3,2)}}{V_n^0 - V_{n'}^0} \quad (61)$$

De acuerdo con (54),  $G_{nn'}^{(3,1)}$  es un número,  $G_{nn'}^{(3,2)}$  un operador diferencial relacionado con  $\zeta_i$ ,  $G_{nn'}^{(3,3)}$  un operador relacionado con  $\zeta_i$  y  $\vartheta_j$ .

Según § 2, (26a) es

$$\sum_{n'} G_{nn'}^{(3,1)} \chi_{ns}^{(2)} \varphi_{n'}^0 = \sum_{n'} \frac{(H_0^{(1)})_{nn'} \varphi_{n'}^0}{V_n^0 - V_{n'}^0} \chi_{ns}^{(2)} =$$

$$\sum_{n'} u_{nn'}^{(1)} \varphi_{n'}^0 \chi_{ns}^{(2)} = \varphi_n^{(1)} \chi_{ns}^{(2)}$$

por lo que también se hará

$$\Psi_n^{(3)} = \varphi_n^{(1)} \chi_{ns}^{(2)} + \sum_{n'} (G_{nn'}^{(3,2)} \chi_{ns}^{(1)} \varphi_{n'}^0 + G_{nn'}^{(3,3)} \chi_{ns}^0 \varphi_{n'}^0) \quad (62)$$

**6. Soluciones de las ecuaciones de cuarto orden de aproximación y órdenes superiores: rotaciones y efectos de acoplamiento.**

Después de sustituir los resultados ya obtenidos en (35e), la ecuación aproximada de cuarto orden (35e) queda:

$$\left\{ \begin{aligned} (H_0^0 - V_n^0) \Psi_n^{(4)} &= (W^{(4)} - H_0^{(4)} - H_{ss}^0 - H_{\zeta\zeta}^{(1)} - H_{\zeta\zeta}^{(2)}) \chi_{ns}^0 \varphi_n^0 \\ &\quad - (H_0^{(3)} + H_{\zeta\theta}^0 + H_{\zeta\zeta}^{(1)}) (\chi_{ns}^{(0)} \varphi_n^0 + \chi_{ns}^0 \varphi_n^{(1)}) \\ &\quad + (W_{ns}^{(2)} - H_0^{(2)} + H_{\zeta\zeta}^0) (\chi_{ns}^{(2)} \varphi_n^0 + \chi_{ns}^{(1)} \varphi_n^{(1)} + \chi_{ns}^0 \varphi_n^{(2)}) \\ &\quad - H_0^{(1)} \{ \varphi_n^{(1)} \chi_{ns}^{(2)} + \sum_{n'} (G_{nn'}^{(3,2)} \chi_{ns}^{(1)} \varphi_{n'}^0 + G_{nn'}^{(3,3)} \chi_{ns}^0 \varphi_{n'}^0) \} \end{aligned} \right. \quad (63)$$

Una vez más, desarrollamos la parte derecha de acuerdo con  $\varphi_n^0$ :

$$(H_0^0 - V_n^0) \Psi_n^{(4)} = W^{(4)} \chi_{ns}^0 \varphi_n^0 - \sum_{n'} F_{nn'}^{(4)} \varphi_{n'}^0, \quad (64)$$

donde

$$F_{nn'}^{(4)} = F_{nn'}^{(4,2)} \chi_{ns}^{(2)} + F_{nn'}^{(4,3)} \chi_{ns}^{(1)} + F_{nn'}^{(4,4)} \chi_{ns}^0; \quad (65)$$

aquí

$$F_{nn'}^{(4,2)} = (H_{\zeta\zeta}^0 - H_0^{(2)} - W_{ns}^{(2)})_{nn'} + (H_0^{(1)})_{nn'}^{(1)} \quad (66)$$

y esta es idéntica a  $F_{nn'}^{(3,2)}$  en (54b), mientras que  $F_{nn'}^{(4,3)}$  es de orden impar en  $\zeta_i$ ,  $\frac{\partial}{\partial \zeta_i}$ ;  $F_{nn'}^{(4,4)}$  es de orden par. La

condición de integrabilidad de (64) es

$$W^{(4)} \chi_{ns}^0 - F_{nn}^{(4)} = 0;$$

esto significa, de acuerdo con (65):

$$F_{nn}^{(4,2)} \chi_{ns}^{(2)} = (W^{(4)} - F_{nn}^{(4,4)}) \chi_{ns}^0 - F_{nn}^{(4,3)} \chi_{ns}^{(1)}. \quad (67)$$

La parte izquierda, debido a (66), está totalmente de acuerdo con la ecuación de vibración (45). La parte derecha, por lo tanto, debe ser normal a  $\sigma_{ns}^0$ . Si sustituimos los valores de  $\chi_{ns}^{(1)}$  y  $\chi_{ns}^{(2)}$  de (47b) y (57) y usamos el símbolo

$$\left\{ \begin{aligned} (\Phi)_{ss'}^{(1)} &= \int \overline{\sigma_{ns}^0} \Phi S_{ns}^{(1)} d\zeta \\ &= \sum_{s''} \frac{(\Phi F_{nn}^{(3,3)})_{ss''}}{W_{ns}^{(2)} - W_{ns''}^{(2)}} \end{aligned} \right. \quad (68)$$

entonces se obtiene

$$\left\{ F_{nn}^{(4,4)} + (F_{nn}^{(4,3)})_{ss}^{(1)} - W^{(4)} \right\} \rho_{ns}^0 = 0. \quad (69)$$

esta ecuación es la que finalmente determina  $\rho_{ns}^0(\vartheta)$ , es decir, el movimiento del sistema de los ejes principales de inercia en el espacio, las translaciones y rotaciones. El término principal del operador en (69) es aquel que contiene la segunda derivada con respecto a  $\vartheta_i$ ; una mirada a (63) muestra que surge de  $H_{\vartheta\vartheta}^0 \chi_{ns}^0 \varphi_n^0$ , a él corresponde, por lo tanto, en  $F_{nn}^{(4,4)}$  el término,

$$\overline{(H_{\vartheta\vartheta}^0)}_n = \int \overline{\varphi_n^0} H_{\vartheta\vartheta}^0 (\varphi_n^0 \dots) dx, \quad (70)$$

donde, en el lugar de los puntos se debe colocar la función sobre la cual actúa el operador. Puesto que el operador (70) es independiente de los  $\zeta_i$ , entonces los miembros de la diagonal de la matriz correspondiente son idénticamente iguales a él. El hecho de que, en lugar del operador sencillo  $H_{\vartheta\vartheta}^0$  intervenga el complicado  $\overline{(H_{\vartheta\vartheta}^0)}_n$  significa físicamente que hay un acoplamiento del movimiento de rotación de los núcleos con el movimiento de los electrones. De lo que se trata, como veremos luego en el ejemplo de las moléculas diatómicas, es del efecto que habían intentado representar Kramers y Pauli<sup>11</sup> mediante el modelo de un trompo impulsado que gira. Dado que, en (69) hay términos que se obtienen del operador  $H_{\zeta\vartheta}$ , ellos corresponden a un acoplamiento del movimiento del trompo con momentum angular, que se obtiene debido a las vibraciones de los núcleos. Finalmente, hay miembros que, puesto que no dependen de  $\vartheta_i$ , dan una contribución adicional de orden  $\kappa^4$  a la energía de vibración.

Puesto que las translaciones siempre se dejan separar trivialmente, nos ocuparemos de las rotaciones. Si  $r$  es el número cuántico correspondiente, entonces para la solución de (70) se debe escribir:

$$W^{(4)} = W_{nsr}^{(4)}; \quad \rho_{ns}^0 = \rho_{nsr}^0(\vartheta) \quad (71)$$

así se puede resolver (67) y finalmente (64). Sin embargo, no tiene sentido escribir las fórmulas explícitamente.

Queda claro que el procedimiento se puede continuar sin que en ello aparezca, en principio, algo nuevo. Las aproximaciones de orden superior describen los acoplamientos entre rotaciones, vibraciones y movimientos electrónicos. No vuelven a aparecer números cuánticos nuevos aparte de los ya introducidos.

Ahora haremos un resumen de los aspectos característicos de la solución encontrada. El resultado más evidente es que para la determinación completa, así sea sólo en orden cero, de las funciones propias, es necesario resolver las ecuaciones diferenciales hasta el cuarto orden, pues se tiene

$$\Psi_{nsr}(x, \zeta, \vartheta) = \varphi_n^0(x, \zeta, \vartheta) \sigma_{ns}^0(\zeta) \rho_{nsr}^0(\vartheta) + \dots, \quad (72)$$

donde  $\varphi_n^0$  es la función propia del movimiento electrónico para núcleos fijos,  $\sigma_{ns}^0$  es la función propia de las vibraciones nucleares y  $\rho_{nsr}^0$  la de las rotaciones. Aquí se deben tener en cuenta las coordenadas de vibración  $\zeta_i$  desde una posición de equilibrio  $\xi_i$ , que está determinada por la condición de que, en ella, la energía del movimiento electrónico  $V_n(\xi)$  es un mínimo. La determinación de las tres funciones  $\varphi_n^0$ ,  $\sigma_{ns}^0$  y  $\rho_{nsr}^0$  produce al mismo tiempo la energía hasta el cuarto orden, es decir:

$$W_{nsr} = V_n^0 + \kappa^2 W_{ns}^{(2)} + \kappa^4 W_{nsr}^{(4)} + \dots; \quad (73)$$

en la que  $V_n^0$  es el valor mínimo de la energía electrónica que corresponde a la molécula rígida en observación,  $W_{ns}^{(2)}$  es la energía de las vibraciones nucleares y  $W_{nsr}^{(4)}$  es la energía de las rotaciones (junto con algunos términos adicionales de la energía de vibración). En esta aproximación (hasta  $\kappa^4$ ) aparecen "separados" los tres tipos básicos de movimiento; si se quiere averiguar los acoplamientos deben tenerse en cuenta potencias más altas de  $\kappa$ .

Con base en (72) se pueden sacar conclusiones sobre las probabilidades de transición (intensidades de las líneas de banda).

El momento dipolar de la molécula  $\mathfrak{M}$  se deja descomponer en una parte de los núcleos  $\mathfrak{P}$  y otra de los electrones  $\mathfrak{p}$ , siendo una componente

<sup>11</sup> H.A. Kramers y W. Pauli, Ztschr. f. Phys. 13:343, 351 (1923).

$$\mathfrak{M}_x = \mathfrak{M}_x + \mathfrak{p}_x, \begin{cases} \mathfrak{M}_x = \sum_1 e_1 X_1, \\ \mathfrak{p}_x = e \sum_k \dot{x}_k. \end{cases} \quad (74)$$

De aquí se construye la serie dependiente de los elementos matriciales relativos a  $x_k, \zeta_i, \vartheta_j$ ; en primer lugar

$$(\mathfrak{p}_x)_{n'}^n = \int \mathfrak{p}_x \varphi_n^0 \overline{\varphi_{n'}^0} dx \quad (75)$$

es una función de  $\zeta_i, \vartheta_j$ , luego

$$(\mathfrak{p}_x)_{n's'}^{ns} = \int (\mathfrak{p}_x)_{n'}^n \sigma_{ns}^0 \overline{\sigma_{n's'}^0} d\zeta, \quad (\mathfrak{M}_x)_{n's'}^{ns} =$$

$$\int \mathfrak{M}_x \sigma_{ns}^0 \overline{\sigma_{n's'}^0} d\zeta \quad (76)$$

son sólo funciones de  $\vartheta_j$ , finalmente

$$\begin{cases} (\mathfrak{p}_x)_{n's'r'}^{nsr} = \int (\mathfrak{p}_x)_{n's'}^{ns} \rho_{nsr}^0 \overline{\rho_{n's'r'}^0} d\vartheta, \\ (\mathfrak{M}_x)_{n's'r'}^{nsr} = \int (\mathfrak{M}_x)_{n's'}^{ns} \rho_{nsr}^0 \overline{\rho_{n's'r'}^0} d\vartheta \end{cases} \quad (77)$$

son constantes numéricas que determinan la intensidad de la transición  $nsr \rightarrow n's'r'$ . Esta construcción paso a paso puede interpretarse como si a cada salto del electrón  $n \rightarrow n'$  perteneciera un oscilador virtual con momento  $(\mathfrak{p}_x)_{n'}^n$ , a éste se superpone la matriz  $(\mathfrak{p}_x)_{n's'}^{ns}$ , que

corresponde a un sistema de bandas vibracionales (transiciones  $s \rightarrow s'$ ) de acuerdo con una regla que se aparta algo de lo usual, según la cual se utiliza una función propia del nivel electrónico bajo y otra del nivel electrónico alto [Fórmula (76)]. Lo correspondiente se repite para las líneas de una banda (transiciones  $r \rightarrow r'$ ).

Aquí están contenidas las estimaciones hechas primeramente por Franck<sup>12</sup>, ampliadas luego por Condon<sup>13</sup>, sobre la intensidad de las bandas de vibración.

De manera precisa, la estimación de estas intensidades depende sólo del comportamiento de las funciones  $V_n(\xi)$  y  $V_{n'}(\xi)$ . Sólo en la vecindad de sus mínimos las funciones propias correspondientes a  $\sigma_{ns}^0, \sigma_{n's'}^0$  difieren apreciablemente de cero y por lo tanto su producto sólo difiere de cero cuando ellas se superponen. Cuando la función  $V_n(\xi)$  cambia sólo un poco en su forma por un salto electrónico  $n \rightarrow n'$ , entonces las bandas debidas a pequeños cambios de  $s$  son intensas, pero si  $V_n(\xi)$  cambia fuertemente debido a la transición  $n \rightarrow n'$ , entonces sólo es posible una superposición del intervalo en el cual las  $\sigma_{ns}^0, \sigma_{n's'}^0$  no cambian, para diferencias muy grandes  $s - s'$ . Estos comportamientos fueron discutidos cuantitativamente por Condon. Apreciaciones similares deben poder desarrollarse, *mutatis mutandis*, también para las rotaciones.

## 7. Caso especial de las moléculas diatómicas

Como ejemplo, trataremos de modo abreviado las moléculas diatómicas. Para éstas se tiene además de la degeneración de resonancia debida a la indistinguibilidad de los electrones, otra degeneración adicional, en la cual a cada valor de energía corresponden dos movimientos con momentos angulares iguales alrededor de la línea de unión de los núcleos pero con sentido contrario, pero como aquí no haremos una discusión sobre la estructura fina de las bandas, dejaremos de lado esa degeneración. Por lo tanto, delimitaremos nuestras observaciones a aquellos casos donde el momentum angular alrededor del eje se anula y donde la energía del movimiento electrónico no depende del mismo o depende muy poco.

Para dos núcleos tenemos sólo una coordenada  $\xi$ , la distancia nuclear  $\xi$ , y cinco coordenadas  $\vartheta$ , es decir, las coordenadas del centro de masa  $X_0, Y_0, Z_0$  y las coordenadas polares  $\vartheta, \omega$  del eje de unión de los núcleos.

La energía cinética de los núcleos será:

<sup>12</sup> J. Franck, Trans. Faraday Soc. (1925).

<sup>13</sup> E. Condon, Phys. Rev. 28:1182 (1926); Proc. Nat. Acad. 13:462 (1927).

$$T_K = -\kappa^4 \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \left\{ \Delta_0 + \frac{\mu}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left( \xi^2 \frac{\partial}{\partial \xi} \right) + \frac{\mu}{\xi^2} \Delta_\vartheta \right\}, \quad (78)$$

donde se ha puesto

$$\kappa = \sqrt[4]{\frac{m}{M_1 + M_2}}, \quad \mu = \frac{(M_1 + M_2)^2}{M_1 M_2} \quad (79)$$

y

$$\begin{cases} \Delta_0 = \frac{\partial^2}{\partial X_0^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_0^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_0^2}, \\ \Delta_\vartheta = \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \omega^2} + \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right). \end{cases} \quad (80)$$

Por lo tanto tenemos

$$\begin{cases} H_{\xi\xi} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \mu \frac{\partial^2}{\partial \xi^2}, \\ H_{\xi\vartheta} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \frac{2\mu}{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi}, \\ H_{\xi\xi} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \left( \Delta_0 + \frac{\mu}{\xi^2} \Delta_\vartheta \right). \end{cases} \quad (81)$$

si se reemplaza  $\xi$  por  $\xi + \kappa\zeta$  y se construye el desarrollo en  $\kappa$ , entonces se obtiene

$$\begin{cases} H_{\zeta\zeta}^0 = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \mu \frac{\partial^2}{\partial \zeta^2}, \\ H_{\zeta\zeta}^{(p)} = 0, \quad p = 1, 2, \dots \end{cases} \quad (82)$$

$$\begin{cases} H_{\zeta\vartheta}^0 = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \frac{2\mu}{\xi} \frac{\partial}{\partial \zeta}, \\ H_{\zeta\vartheta}^{(1)} = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \frac{2\mu}{\xi^2} \zeta \frac{\partial}{\partial \zeta}, \\ \dots \end{cases} \quad (83)$$

$$\begin{cases} H_{\vartheta\vartheta}^0 = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \left( \Delta_0 + \frac{\mu}{\xi^2} \Delta_\vartheta \right), \\ H_{\vartheta\vartheta}^{(1)} = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \frac{2\mu}{\xi^2} \zeta \Delta_\vartheta, \\ \dots \end{cases} \quad (84)$$

La distancia nuclear  $\xi$  se determina mediante las ecuaciones

$$V'_n = \frac{dV_n}{d\xi} = 0. \quad (85)$$

La ecuación (45) de las vibraciones nucleares se escribe aquí:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \mu \frac{d^2}{d\zeta^2} + \frac{1}{2} \zeta^2 V''_n(\xi) W_n^{(2)} \right\} \chi_n^0 = 0. \quad (86)$$

Si se coloca ahora

$$\begin{cases} a = \frac{8\pi^2 m}{\hbar^2} \mu W_n^{(2)}, & b = \frac{8\pi^2 m}{\hbar^2} \frac{1}{2\mu} V''_n, \\ \eta = \zeta^4 \sqrt{b}, \end{cases} \quad (87)$$

entonces se tiene<sup>14</sup>

$$\left\{ \frac{d^2}{d\eta^2} + \left( \frac{a}{\sqrt{b}} - \eta^2 \right) \right\} \chi_n^0 = 0.$$

Los valores propios son

$$\frac{a}{\sqrt{b}} = 2s + 1 \quad (s = 0, 1, 2, \dots)$$

<sup>14</sup> E. Schrödinger, Ann. d. Phys. 79: 361, §3 (1926).

y las funciones propias

$$\sigma_{ns}^0 = e^{-\frac{\eta^2}{2}} H_s(\eta)$$

donde  $H_s$  es el s-ésimo polinomio de Hermite.

La energía de vibración es, por lo tanto

$$\kappa^2 W_{ns}^{(2)} = a \frac{h^2 \kappa^2 \mu}{8\pi^2 m} = (2s+1)\sqrt{b} \frac{h^2 \kappa^2 \mu}{8\pi^2 m} = (s+\frac{1}{2})h \cdot \frac{1}{4\pi} \sqrt{\kappa^4 \frac{\mu}{m}} V_n''$$

o

$$\kappa^2 W_{ns}^{(2)} = (s+\frac{1}{2})h\nu_0; \quad (88)$$

en donde

$$\frac{1}{4\pi} \sqrt{\kappa^4 \frac{\mu}{m}} V_n'' = \frac{1}{4\pi} \sqrt{\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right)} V_n'' = \nu_0 \quad (89)$$

es la frecuencia del oscilador.

Ahora colocamos la ecuación (69) para las rotaciones pero dejamos de lado el tratamiento detallado de las correcciones de la energía de vibración. Puesto que  $H_{\zeta\vartheta}$ , de acuerdo con (81) no contiene las derivadas con respecto a  $\vartheta_j$ , entonces en (69) sólo debemos tomar en cuenta el término  $(H_{\vartheta\vartheta}^0)_n$ ; todos los demás miembros los encerramos en la constante  $C_{ns}$ . Entonces la ecuación de rotación (69) queda:

$$\left\{ \overline{(H_{\vartheta\vartheta}^0)_n} + C_{ns} - W^{(4)} \right\} \rho_{ns}^0 = 0. \quad (90)$$

donde hemos dejado de lado la parte de las translaciones en  $H_{\vartheta\vartheta}^0$ . Entonces, según (70) y (84) tendremos que para una función cualquiera  $f(\vartheta)$ :

$$\overline{(H_{\vartheta\vartheta}^0)_n} f(\vartheta) = -\frac{h^2 \mu}{8\pi^2 m \xi^2} \int \overline{\varphi_n^0} \Delta_{\vartheta} (\varphi_n^0 f) dx$$

y según (80)

$$\Delta_{\vartheta} (\varphi_n^0 f) = \varphi_n^0 \Delta_{\vartheta} f + f \Delta_{\vartheta} \varphi_n^0 + 2 \left( \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial \varphi_n^0}{\partial \omega} \frac{\partial f}{\partial \omega} + \frac{\partial \varphi_n^0}{\partial \vartheta} \frac{\partial f}{\partial \vartheta} \right).$$

De aquí, entonces

$$\overline{(H_{\vartheta\vartheta}^0)_n} f = -\frac{h^2 \mu}{8\pi^2 m \xi^2} \left\{ \Delta_{\vartheta} f + f \cdot \int \overline{\varphi_n^0} \Delta_{\vartheta} \varphi_n^0 dx + 2 \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial f}{\partial \omega} \int \overline{\varphi_n^0} \frac{\partial \varphi_n^0}{\partial \omega} dx + 2 \frac{\partial f}{\partial \vartheta} \int \overline{\varphi_n^0} \frac{\partial \varphi_n^0}{\partial \vartheta} dx \right\}$$

donde escribimos  $\Delta_{\vartheta}$  en la forma

$$\Delta_{\vartheta} = \frac{\partial^2}{\partial \vartheta^2} + c \operatorname{tg} \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \omega^2}$$

y vemos que es conveniente introducir las siguientes abreviaturas

$$\begin{cases} \overline{\Theta}_n = \int \overline{\varphi_n^0} \frac{\partial \varphi_n^0}{\partial \vartheta} dx, & \overline{\Omega}_n = \int \overline{\varphi_n^0} \frac{\partial \varphi_n^0}{\partial \omega} dx, \\ \overline{\Theta}_n^2 = \int \overline{\varphi_n^0} \frac{\partial^2 \varphi_n^0}{\partial \vartheta^2} dx, & \overline{\Omega}_n^2 = \int \overline{\varphi_n^0} \frac{\partial^2 \varphi_n^0}{\partial \omega^2} dx. \end{cases} \quad (91)$$

Estos valores son los elementos diagonales de las matrices  $\rho_{\vartheta}, \rho_{\omega}$  y también de  $\rho_{\vartheta}^2, \rho_{\omega}^2$  (abstracción hecha del

factor  $\frac{h}{2\pi^2}$  o, respectivamente de  $-\frac{h^2}{4\pi^2}$ ) indican por lo

tanto los valores promedio de los momentos angulares en los movimientos electrónicos perteneciente al ángulo de Euler y, respectivamente, a los valores promedio de sus cuadrados. Entonces, la ecuación (90) queda de una manera completa así:

$$\left\{ \left( \frac{\partial^2}{\partial \vartheta^2} + 2\overline{\Theta}_n \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \overline{\Theta}_n^2 \right) + c \operatorname{tg} \vartheta \left( \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \overline{\Theta}_n \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \left( \frac{\partial^2}{\partial \omega^2} + 2\overline{\Omega}_n \frac{\partial}{\partial \omega} + \overline{\Omega}_n^2 \right) + \frac{8\pi^2 m \xi^2}{h^2 \mu} (W^{(4)} - C_{ns}) \right\} \rho_{ns}^0 = 0. \quad (92)$$

Esta ecuación es muy parecida a la obtenida por Kramers y Pauli para el rotor con un grado de inercia intrínseco. La diferencia consiste esencialmente en que para esos autores, en lugar de los promedios cuadráticos  $\overline{\Theta}_n^2, \overline{\Omega}_n^2$  aparecen los cuadrados de los promedios  $\overline{\Theta}_n, \overline{\Omega}_n$ .

Además se puede determinar la dependencia de los valores de (91) con respecto a los ángulos  $\vartheta, \omega$  mediante algunos análisis elementales, cuando se acepta que, para este objetivo, los elementos diagonales de las matrices mecánico cuánticas se pueden reemplazar por los promedios clásicos correspondientes. El movimiento del vector momentum angular del movimiento electrónico puede descomponerse en una oscilación irregular sin rotación promedio y una rotación regular superpuesta alrededor del eje molecular. Reemplazamos la oscilación en promedio por un vector fijo, de modo que este rote de modo uniforme alrededor del eje. Se tiene entonces un comportamiento similar al de un trompo simétrico cuyo momento angular proviene de un sistema de referencia ligado al trompo, que tuviera componentes L, M, N. En función de éstos se pueden expresar las componentes del momento angular correspondientes a los ángulos  $\vartheta, \omega$ , así<sup>15</sup>

$$\Theta = L \cos \gamma - M \sin \gamma,$$

$$\Omega = L \sin \vartheta \sin \gamma + M \sin \vartheta \cos \gamma + N \cos \vartheta$$

aquí  $\gamma$  es el ángulo de la rotación propia alrededor del eje.

Dividiendo por  $\gamma$  se obtiene:

$$\overline{\Theta} = 0, \quad \overline{\Omega} = N \cos \vartheta,$$

$$\overline{\Theta^2} = \frac{1}{2}(L^2 + M^2), \quad \overline{\Omega^2} = \frac{1}{2}(L^2 + M^2) \sin^2 \vartheta + N^2 \cos^2 \vartheta.$$

Aquí hay que identificar a N con el número cuántico p que da el momentum angular alrededor del eje y  $\frac{1}{2}(L^2 + M^2)$ ,  $\frac{1}{2}N^2$  con los promedios cuadráticos

$\overline{p_{\perp}^2}$ ,  $\overline{p_{\parallel}^2}$ , del momento angular total de los electrones

perpendicular y paralelo al eje; puesto que N es constante se tiene que  $\overline{p_{\parallel}^2} = p^2$ . Entonces se obtiene

$$\begin{cases} \overline{\Theta_n} = 0, & \overline{\Omega_n} = p \cos \vartheta, \\ \overline{\Theta_n^2} = \overline{p_{\perp}^2}, & \overline{\Omega_n^2} = \overline{p_{\perp}^2} \sin^2 \vartheta + p^2 \cos^2 \vartheta \end{cases} \quad (93)$$

Este resultado requiere, como es lógico, una comprobación mecanocuántica rigurosa, probablemente  $p^2$  se puede reemplazar por  $p(p+1)$ . Mediante el problema de valor es el momento de inercia de los núcleos en equilibrio.

propio (92), el valor  $\frac{8\pi^2 m \xi^2}{h^2 \mu} W^{(4)}$  resulta igual a una

función numérica del número rotacional r, casi igual a  $g_{ns}(r)$ ; entonces para la energía de rotación se obtiene

$$\kappa^4 W_{nsr}^{(4)} = \frac{h^2 \mu \kappa^4}{8\pi^2 m \xi^2} g_{ns}(r) = \frac{h^2}{8\pi^2 J} g_{ns}(r), \quad (94)$$

donde

$$J = \frac{m}{\mu \kappa^4} \xi^2 = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \xi^2 \quad (95)$$

Una discusión de las aproximaciones de orden superior sin tener en cuenta las degeneraciones no tiene ningún sentido y, por lo tanto, no la haremos aquí.

Por el contrario, vamos a mostrar de una manera rápida que las moléculas diatómicas pueden tratarse por otro procedimiento de perturbaciones muy diferente cuyo análogo clásico fue desarrollado por Born y Hückel<sup>16</sup>. En tal caso no se toma como aproximación de orden cero al sistema electrónico para núcleos fijos, sino el sistema electrónico para rotaciones regulares de los núcleos.

## 8. Tratamiento independiente para las moléculas diatómicas

Recordemos la ecuación (12), que escribiremos reemplazando (11):

$$\left\{ H_0 + \kappa^4 (H_{\xi\xi} + H_{\xi\vartheta} + H_{\vartheta\vartheta}) - W \right\} \psi = 0.$$

Para las moléculas diatómicas es notable el hecho de que  $H_{\xi\vartheta}$  no depende de  $\vartheta$ ; en este caso el método conduce al objetivo de separar las translaciones y las rotaciones al mismo tiempo. Según (81) se obtiene (dejando de lado los miembros de translación):

$$\left\{ H_0 - \frac{h^2 \mu}{8\pi^2 m} \kappa^4 \left( \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + \frac{2}{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} + \frac{1}{\xi^2} \Delta_{\vartheta} \right) - W \right\} \psi = 0. \quad (96)$$

<sup>15</sup> Compárese por ejemplo con: F. Klein y A. Sommerfeld, *Theorie des Kreisels* 1, p.108.

<sup>16</sup> M. Born y E. Hückel, *Phys. Ztschr.* 24:1 (1923).

Si se toma

$$\psi = Y_r(\vartheta, \omega) \Psi_r(x; \xi), \quad (97)$$

donde  $Y_r$  es la función esférica de orden  $r$ -ésimo. Entonces la ecuación

$$\Delta_{\vartheta} Y_r + r(r+1)Y_r = 0$$

es suficiente para que se mantenga la condición para  $\Psi_r$

$$\left\{ H_0 - \frac{\hbar^2 \mu}{8\pi^2 m} \kappa^4 \left( \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + \frac{2}{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} - \frac{r(r+1)}{\xi^2} \right) - W \right\} \Psi_r = 0 \quad (98)$$

Ahora reemplazamos de nuevo  $\xi$  por  $\xi + \kappa \zeta$  y buscamos las vibraciones alrededor del estado de rotación regular. Describimos la energía de este estado por

$$R = \frac{\hbar^2 \mu \kappa^2}{8\pi^2 m} \frac{r(r+1)}{\xi^2} = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 J} r(r+1) \quad (99)$$

y si reemplazamos

$$W = E + R, \quad (100)$$

entonces la ecuación (98) se convierte en

$$(H^0 + \kappa H^{(1)} + \kappa^2 H^{(2)} + \dots - E) \Psi_r = 0, \quad (101)$$

donde

$$\left\{ \begin{array}{l} H^0 = H_0^0, \\ H^{(1)} = H_0^{(1)} + \zeta R', \\ H^{(2)} = H_0^{(2)} + \frac{1}{2} \zeta^2 R'' - \frac{\hbar^2 \mu}{8\pi^2 m} \frac{\partial^2}{\partial \zeta^2}, \\ H^{(3)} = H_0^{(3)} + \frac{1}{6} \zeta^3 R''' - \frac{\hbar^2 \mu}{8\pi^2 m} \frac{2}{\zeta} \frac{\partial}{\partial \zeta}, \\ \dots \end{array} \right. \quad (102)$$

$H_0^0, H_0^{(1)}, \dots$  representan los operadores señalados de esta manera en las secciones anteriores. Todas las fórmulas del § 2 valen sin cambio alguno. Las ecuaciones de aproximación son

$$\left\{ \begin{array}{l} a) (H^0 - E^0) \Psi_r^0 = 0, \\ b) (H^0 - E^0) \Psi_r^{(1)} = (E^{(1)} - H^{(1)}) \Psi_r^0, \\ c) (H^0 - E^0) \Psi_r^{(2)} = (E^{(2)} - H^{(2)}) \Psi_r^0 + \\ \quad \quad \quad (E^{(1)} - H^{(1)}) \Psi_r^{(1)}, \end{array} \right. \quad (103)$$

La primera tiene por solución

$$E^0 = V_n(\xi), \quad \Psi_r^0 = \Psi_m^0 = \sigma_m^0(\zeta) \varphi_n^0(x; \xi). \quad (104)$$

donde el potencial  $V_n(\xi)$  y las funciones  $\varphi_n^0(x; \xi)$  son las que se introdujeron en las secciones anteriores, y  $\sigma_m^0(\zeta)$  es arbitrario. La condición de integrabilidad para (103b) dice:

$$(E^{(1)} - H_{nn}^{(1)}) \sigma_m^0(\zeta) = 0.$$

Ahora, según § 2 (26a) es

$$H_{nn}^{(1)} = (H_0^{(1)})_{nn} + \zeta R' = V_n^{(1)} + \zeta R' = \zeta \frac{d}{d\xi} (V_n + R).$$

De aquí se deduce como antes (§ 4) que

$$E^{(1)} = 0, \quad \frac{d}{d\xi} (V_n + R) = 0 \quad (105)$$

Esta condición indica claramente que para que prevalezca la rotación no perturbada debe existir un equilibrio entre la fuerza centrífuga y la fuerza cuasielástica, que se opone al retroceso del núcleo debido al movimiento de los electrones

La fuerza centrífuga es explícitamente

$$-\left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \frac{p_r^2}{\xi^3} = -\left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \frac{\hbar^2}{4\pi^2} \frac{r(r+1)}{\xi^3},$$

en donde se introduce el valor mecanocuántico  $\frac{\hbar}{2\pi} \sqrt{r(r+1)}$  para el momento angular  $p_r$  y esto concuerda con  $R'$ , según (99) y (95).

De la relación (105) se puede calcular la distancia de equilibrio  $\xi_r$  que es dependiente del número cuántico de rotación  $r$ . Para valores pequeños de la energía de rotación  $R$  se puede desarrollar  $\xi_r$  en potencias de

$$\beta = \kappa^4 \frac{\mu}{m} \frac{h^2}{4\pi^2} r(r+1) = \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \frac{h^2}{4\pi^2} r(r+1) \quad (106)$$

y se obtiene<sup>17</sup>

$$\xi_r = \xi + \frac{1}{\xi^3 V_n'''} \beta - \frac{3}{\xi^7 V_n''^2} \left( 1 + \frac{\xi}{6} \frac{V_n''''}{V_n'''} \right) \beta^2 + \dots \quad (107)$$

Puesto que  $\beta$  es del orden de  $\kappa^4$ , para un tratamiento sistemático se necesitarán en esta serie tantos miembros como corresponda al grado de aproximación del método de perturbación. Como vamos a referirnos de nuevo a este lo haremos de forma resumida, ya que el método es el mismo de antes, sólo que simplificado al dejar de lado las rotaciones. La solución de (103b) correspondiente a (42) dice

$$\Psi_m^{(1)} = \sigma_m^0 \varphi_n^{(1)} + \sigma_m^{(1)} \varphi_n^0 \quad (108)$$

y la condición de integrabilidad de (102c) produce

$$\left\{ H_{nn}^{(2)} + (H^{(1)})_{nn}^{(1)} - E_n^{(2)} \right\} \sigma_m^0 = 0$$

Esta es, sin embargo, la ecuación de vibración

$$\left\{ -\frac{h^2 \mu}{8\pi^2 m} \frac{\partial^2}{\partial \zeta^2} + \frac{1}{2} \zeta^2 (V_n'' + R'') - E_n^{(2)} \right\} \sigma_m^0 = 0. \quad (109)$$

que se convierte, como en § 7 en

$$\kappa^2 E_{ms}^{(2)} = \left( s + \frac{1}{2} \right) h\nu_r, \quad (110)$$

donde la frecuencia

$$\nu_r = \frac{1}{4\pi} \sqrt{\left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) (V_n'' + R'')} \quad (111)$$

depende aún del número cuántico rotacional  $r$  que aparece en  $R$ .

Además, como en § 7

$$\sigma_{ms}^0 = e^{-\frac{\eta^2}{2}} H_s(\eta) \quad (112)$$

con

$$\eta = \zeta^4 \sqrt{b}, \quad b = \frac{8\pi^2}{h^2} \frac{m}{2\mu} (V_n'' + R'') \quad (112a)$$

el método se deja desarrollar en la forma conocida.

Se encuentra que  $E^{(3)} = 0$ , mientras que  $E^{(4)}$  contiene, además de las desviaciones de la ley de vibración armónica, un acoplamiento con el movimiento electrónico. Sin embargo, dentro del marco de este tratamiento, las fórmulas dadas de una manera detallada podrían fallar si sólo se tuviese en cuenta el fundamento del desarrollo; por otro lado, los cálculos de las aproximaciones superiores sólo tienen sentido cuando, al mismo tiempo, se tienen en cuenta las degeneraciones.

(Sometido el 25 de agosto de 1927)

## Referencias

1. Fukui, K. (1970): "A formulation of the reaction coordinate", *J.Phys.Chem.* 74:4161.
2. Combes, J.M., Duclos, P. y Seiler P. (1980): "The Born-Oppenheimer approximation"; en *Rigorous Atomic and Molecular Physics*, eds. G. Velo y A.S. Wightman, NATO serie B vol 74.
3. Moyano, G. Villaveces, J.L. "Approximation to Wave Functions, Energies, and Energy Derivatives for Molecular Systems Based on Distribution Theory" *Int. J. Chem. In. Press.* 1998.
4. Sutcliffe, B.T. (1992): *The chemical bond and molecular structure*; *J. Mol.Struct. (Theochem)*, 259:29.
5. Sutcliffe, B.T. (1993): *The coupling of nuclear and electronic motions in molecules*; *J.Chem.Soc.Faraday Trans.*, 89:2321.
6. Woolley, R.G. (1991): *Quantum chemistry beyond the Born-Oppenheimer approximation*, *J. Mol.Struct. (Theochem)*, 230:17.

<sup>17</sup> Estas fórmulas se puede extraer sencillamente del trabajo ya citado de Born y Hückel.