

La aproximación de Born-Oppenheimer

POR

A. REQUENA y F. ROMERO

RESUMEN

Se efectúa un estudio comparativo de las aproximaciones adiabática, diabática y de Born-Oppenheimer (A.B.O.) para el tratamiento teórico de sistemas moleculares. Se examina un método de detección de la ruptura de la aproximación de Born-Oppenheimer y se muestra como se pueden determinar, a partir de datos experimentales precisos, los parámetros que caracterizan la extensión de la ruptura de la A.B.O. Finalmente, se estudia el efecto de la sustitución isotópica sobre la curva de potencial, consecuencia de la inaplicabilidad de la A.B.O. en ciertas moléculas diatómicas.

ABSTRACT

A comparative study of adiabatic, diabatic, and Born-Oppenheimer approximation in molecular systems is made. A method to reveal the breakdown of the Born-Oppenheimer approximation is examined and a procedure to determine, from precise experimental data, the characteristic parameters of the extension of the breakdown is showed. Finally the isotopic effect in potencial curve, derived of the inapplicability of the Born-Oppenheimer approximation in some molecules is studied.



I. INTRODUCCION

La masa relativamente grande de los núcleos atómicos, es tal vez uno de los hechos más importantes en la Química-Física Molecular. Si no fuera por este hecho, no sería posible la localización razonable de los núcleos dentro de las moléculas y, por tanto, las bases de la Química Estructural desaparecerían.

Así, si un sistema físico tiene variables que cambian lentamente, y variables que cambian rápidamente, parece intuitivamente evidente que el comportamiento de las variables rápidas no estará significativamente influenciado por la velocidad de cambio de las variables lentas. Un desacoplamiento tal, entre variables lentas y rápidas, es la base de la aproximación de Born-Oppenheimer (1, 2).

En un sistema molecular, los electrones y los núcleos están confinados en un volumen correspondiente al tamaño de la molécula. Si una partícula está confinada en un intervalo de anchura L , entonces el principio de incertidumbre nos dice que la partícula puede tener un momento \hbar/L , donde \hbar es la constante de Planck dividida por 2π . Ya que la masa nuclear es, cuando menos, 1.840 veces más grande que la del electrón, el principio de incertidumbre nos lleva a que la velocidad del electrón es del orden de 1.000 veces la del núcleo. Es por eso que los núcleos están de hecho mucho más localizados en las moléculas que los electrones, pues las velocidades nucleares son considerablemente más pequeñas que las de éstos.

El desacoplamiento entre las velocidades de los núcleos y las de los electrones permite plantear la resolución del sistema molecular (en lo que se llama «Aproximación de Born-Oppenheimer») de la siguiente manera: Primero, a los núcleos se les asignan posiciones fijas, y entonces el movimiento de los electrones en el entorno nuclear fijo se determina a partir de la ecuación de Schrödinger. La distribución electrónica resultante origina un campo actuando sobre los núcleos, y éstos se mueven gobernados por la energía potencial de interacción de los núcleos y el campo de los electrones. Para moléculas estables, las posiciones de equilibrio de los núcleos son aquellas en las cuales la fuerza sobre cada núcleo debida al campo total es cero. Los núcleos no permanecerán siempre en sus posiciones de equilibrio, y el abandono de éstas ocasionará la aparición de fuerzas restauradoras, las cuales, en primera aproximación, dependen linealmente de los desplazamientos nucleares individuales.

En mecánica clásica, una fuerza restauradora lineal ocasiona una osci-

lación armónica en el caso de una partícula simple. Para una molécula poliatómica, el movimiento de los núcleos bajo la influencia de fuerzas restauradoras puede ser descrito en términos de un grupo de vibraciones normales simultáneas. La solución cuántica de este problema consta de la independiente cuantización de cada modo normal. Para el movimiento armónico, la correspondencia entre los tratamientos clásico y cuántico es particularmente muy grande. La diferencia más importante es la aparición de una vibración en el punto cero. Por otra parte, ya que la frecuencia de vibración es dependiente de la masa, se dan efectos isotópicos que nos conducen a la posibilidad de distinguir entre isótopos diferentes. Lo más importante, sin embargo, es que los movimientos nucleares son similares, para pequeñas amplitudes, a vibraciones clásicas en los alrededores de las posiciones de equilibrio.

II. APROXIMACIONES ADIABATICA Y DE BORN-OPPENHEIMER

El punto de partida de la Aproximación de Born-Oppenheimer (A.B.O.) (3, 4) así como el de la Aproximación Adiabática que también vamos a reseñar en este punto, es la escritura del hamiltoniano de cualquier sistema molecular en la forma:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 \quad (1)$$

con

$$\hat{H}_0 = U(q, Q) + V(Q) + T_e(q)$$

$$\hat{H}_1 = T_N(Q)$$

$$T_e(q) = - \sum_{\mu} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial q_{\mu}^2}$$

$$T_N(Q) = - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \frac{\partial^2}{\partial Q_I^2}$$

donde Q y q designan globalmente las coordenadas nucleares y electrónicas, respectivamente; $U(q, Q)$ la energía potencial de los electrones en el campo de los núcleos y $V(Q)$ la de los núcleos; $T_e(q)$ y $T_N(Q)$ son los operadores de energía cinética de los electrones y de los núcleos, respectivamente; m y M_I sus masas respectivas.

Los operadores \hat{H}_0 y Q conmutan, por lo que para resolver el pro-

blema de los valores propios de \hat{H}_0 , se puede fijar la posición de los núcleos y escribir para cada una de estas posiciones:

$$\hat{H}_0 | \psi_n(q, Q) \rangle = E_n^0(Q) | \psi_n(q, Q) \rangle \quad (2)$$

Suponemos que $\psi_n(q, Q)$ son reales y normalizadas para cada posición nuclear Q .

$$\langle \psi_n(q, Q) | \psi_n(q, Q) \rangle = 1 \quad (3)$$

La función de onda total del sistema está desarrollado como una suma de productos

$$\psi(q, Q) = \sum_n \psi_n(q, Q) \chi_n(Q) \quad (4)$$

La búsqueda de los valores propios y funciones propias de la ecuación

$$\hat{H}_0 + \hat{H}_1 | \psi(q, Q) \rangle = E^{\text{vib}} | \psi(q, Q) \rangle \quad (5)$$

conduce, siendo E^{vib} la energía vibrónica global, al sistema de ecuaciones acopladas que denen las $\chi(Q)$:

$$\begin{aligned} \{ \hat{T}_N + E_n^0(Q) + \mathcal{H}_{nn}(Q) - E^{\text{vib}} \} | \chi_n(Q) \rangle \\ = - \sum_{m \neq n} \mathcal{H}_{nm} | \chi_m(Q) \rangle \end{aligned} \quad (6)$$

Los $\mathcal{H}_{nm} = \langle \psi_n(q, Q) | \hat{T}_N | \psi_m(q, Q) \rangle$ son operadores que presentan la forma (3,5, 6)

$$\mathcal{H}_{nm}(Q) = A_{nm}(Q) + (1 - \delta_{nm}) B_{nm}(Q) \frac{\delta}{\delta Q} \quad (7)$$

donde $A_{nm}(Q)$ y $B_{nm}(Q)$ son:

$$\begin{aligned} A_{nm} &= \langle \psi_n(q, Q) | \hat{T}_N | \psi_m(q, Q) \rangle = \\ &= \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \langle \psi_n(q, Q_I) | \frac{\partial^2}{\partial Q_I^2} | \psi_m(q, Q_I) \rangle; \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} &\langle \psi_n(q, Q_I) | \frac{\partial^2}{\partial Q_I^2} | \psi_m(q, Q_I) \rangle = \\ &= \sum_k \langle \psi_n(q, Q_I) | \frac{\partial}{\partial Q_I} | \psi_k(q, Q_I) \rangle \langle \psi_k(q, Q_I) | \frac{\partial}{\partial Q_I} | \psi_m(q, Q_I) \rangle + \\ &\quad + \frac{\partial}{\partial Q_I} \langle \psi_n(q, Q_I) | \frac{\partial}{\partial Q_I} | \psi_m(q, Q_I) \rangle; \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} B_{nm} &= -2 \sum_I \langle \psi_n(q, Q_I) | \frac{\partial}{\partial Q_I} | \psi_m(q, Q_I) \rangle \\ &= -2 \sum_I \{ E_m^0(Q_I) - E_n^0(Q_I) \}^{-1} \langle \psi_n(q, Q_I) | \frac{\partial U(q, Q_I)}{\partial Q_I} | \psi_m(q, Q_I) \rangle; \end{aligned} \quad (10)$$



Para $m=n$, $B_{nm}(Q)$ es nulo, en efecto, derivando la relación (3) con respecto a Q_i se demuestra que (7):

$$\langle \psi_m(q, Q_i) | \frac{\partial}{\partial Q_i} | \psi_m(q, Q_i) \rangle = 0 \quad (11)$$

La supresión de los términos \mathcal{H}_{nn} y \mathcal{H}_{mn} (que incluyen derivadas de las ψ_n con respecto a las coordenadas nucleares, y por tanto despreciables en el contexto de separación de los movimientos electrónico y nuclear) de las ecuaciones (6), conduce a la Aproximación de Born-Oppenheimer propiamente dicha:

$$\{\hat{T}_N + E_n^0(Q)\} | \chi_{ni}^{BO}(Q) \rangle = E_{ni}^{BO} | \chi_{ni}(Q) \rangle \quad (12)$$

E_n^0 se ha obtenido previamente de la ecuación (2), y suministra el potencial que el que se mueven los núcleos.

La Aproximación Adiabática se obtiene despreciando los segundos miembros de las ecuaciones (6); el término \mathcal{H}_{mn} se puede interpretar como un elemento de corrección al movimiento nuclear debido al acoplamiento de los movimientos nuclear y electrónico; cada función vibracional $\chi_{ni}^{AD}(Q)$ asociada al nivel i del estado electrónico n , es solución de:

$$\{\hat{T}_N + E_n^0(Q) + \mathcal{H}_{mn}(Q)\} | \chi_{ni}^{AD}(Q) \rangle = E_{ni}^{AD} | \chi_{ni}^{AD}(Q) \rangle \quad (13)$$

Cuando las funciones de onda electrónicas ψ_m y ψ_n varían lentamente con los desplazamientos nucleares, los elementos no diagonales del tipo:

$$\langle \psi_m | \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} | \psi_n \rangle$$

y los del tipo

$$\langle \psi_m | \frac{\partial}{\partial Q_i} | \psi_n \rangle$$

son pequeños ante las diferencias $E_m^0 - E_n^0$. Esta es una de las razones del éxito de los métodos adiabático y de B-O.

En resumen: En el marco de la A.B.O. la ecuación (2) describe el comportamiento electrónico del sistema para un grupo fijo de coordenadas nucleares Q . Esta ecuación debe ser resuelta para cada grupo de posiciones nucleares fijas, y, consecuentemente, el autovalor electrónico E_n^0 , depende de Q . La ecuación (12) de la A.B.O. para el movimiento nuclear contiene los autovalores electrónicos como un potencial. En la Aproximación Adiabática, se introduce para la ecuación del movimiento nuclear, ecuación (13), el término correctivo $\mathcal{H}_{mn}(Q)$ que promedia la energía cinética nuclear en el sistema electrónico.



Como regla general, los niveles de energía electrónicos, $E_n^0(Q)$ estarán separados por unos pocos e-v para niveles de energía cercanos al estado fundamental electrónico. Por supuesto que las diferencias entre niveles cambian para diferentes configuraciones nucleares, pero para una fija las diferencias entre niveles electrónicos altamente excitados son generalmente más pequeñas.

Las diferencias entre niveles vibracionales son más pequeñas que las de los estados electrónicos, esencialmente a causa del hecho de que la frecuencia de vibración es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la masa nuclear. Aproximadamente, la razón de las diferencias entre niveles vibracionales y electrónicos es del orden de $(m/M_k)^{1/2}$, o sea, la raíz cuadrada de la razón de las masas electrónica y nuclear.

Esta última estimación nos permite hacer comparaciones con niveles rotacionales, cuya energía es inferior a la de los niveles vibracionales en un factor de 10^2 a 10^3 . De hecho, a temperatura ambiente, hay ocupados varios niveles rotacionales siempre.

García Sucre, Goychmán y Lefebvre (8) han demostrado, de una parte, que las soluciones B-O pueden ser mejores en ciertos casos, que las soluciones adiabáticas, y por otra parte, además de cumplirse el teorema de Brattsev (9) que afirma que para el estado fundametal:

$$E_{ni}^{BO} < E_n^{vib} < E_{ni}^{AD}$$

se tiene *siempre*, que

$$E_{ni}^{BO} < E_{ni}^{AD}$$

III APROXIMACION DIABATICA

La validez de las aproximaciones de B.O. y Adiabática se puede poner en entredicho, en la medida en que los operadores $\mathcal{H}_{nn}(n \neq m)$ que se han despreciado en las ecuaciones (6) y que dependen, de forma crítica, de la inversa de las diferencias entre las energías electrónicas (véanse ecuaciones 8-10) posean valores importantes, lo cual ocurrirá cuando se dé un cruce entre estados (figura 1) o una cuasidegeneración de estados electrónicos (figura 2).

En tal caso, se impone otra descripción del movimiento nuclear, llamada «Diabática», en la cual se considera la intersección de dos curvas electrónicas $E_n^{diab}(Q)$ asociadas a las funciones de onda $\psi_n^{diab}(q, Q)$ que no son más que funciones propias del hamiltoniano electrónico \hat{H}_0 pero que tienen una débil dependencia en Q . Esto se produce, por ejem-

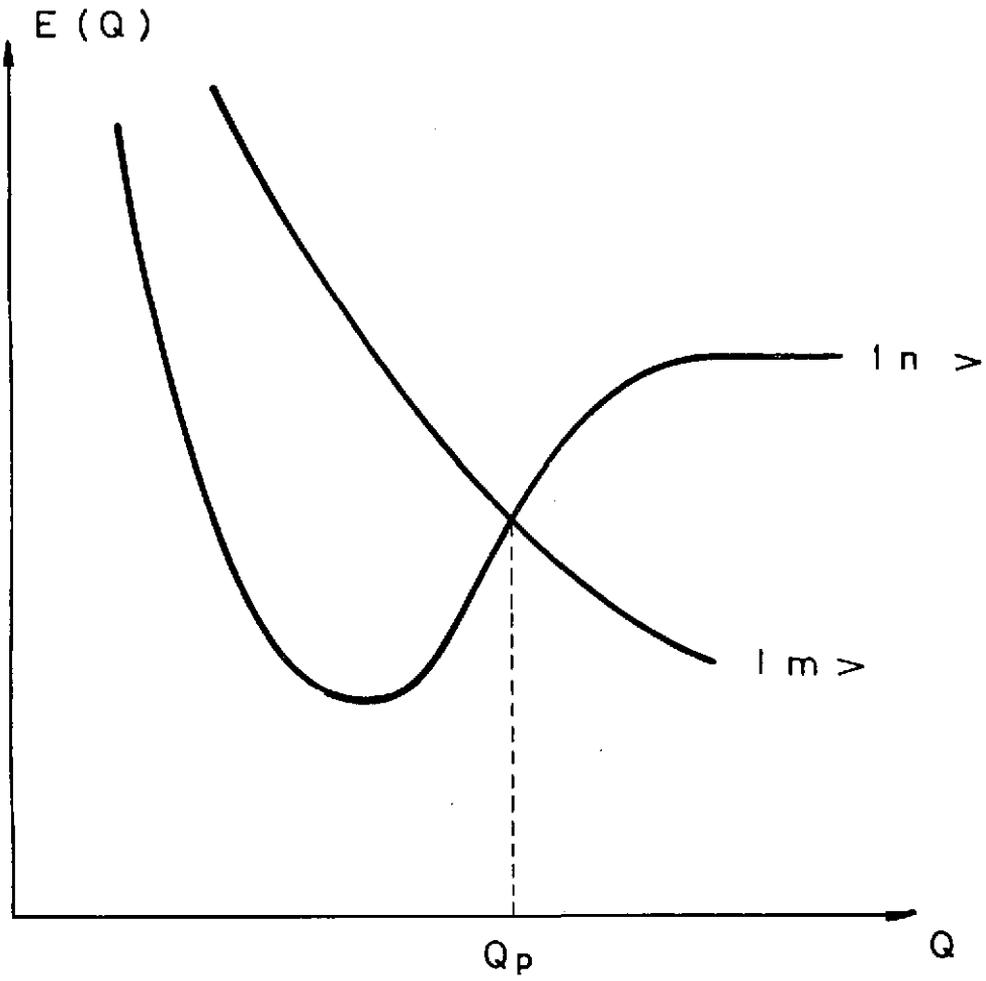


Fig. 1.—Estados que se cruzan en Ω_p

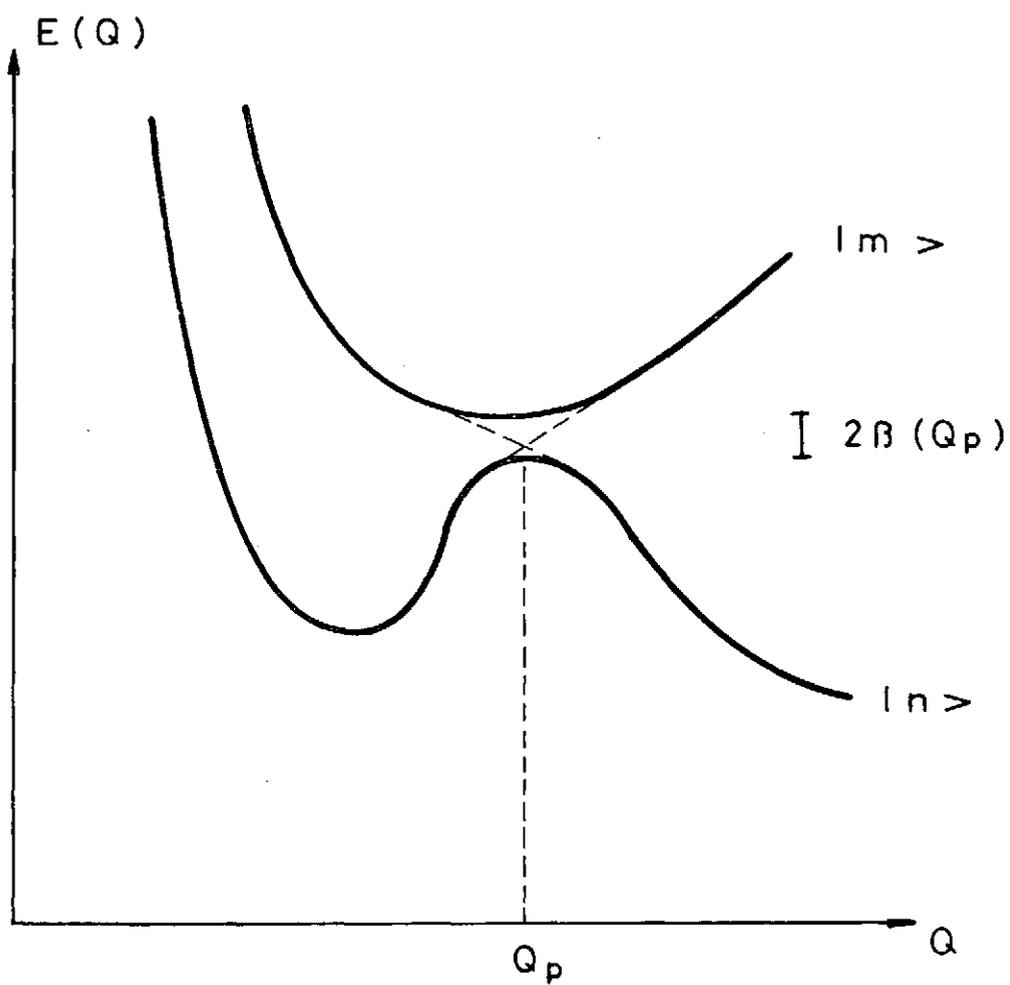


Fig. 2.—Estados cuasidegenerados en Q_p ,

plo, cuando las $\psi_n^{\text{diab}}(q, Q)$ no se obtienen como soluciones de la ecuación (2), sino que se construyen a partir de configuraciones. Las funciones nucleares $\chi_{nl}^{\text{diab}}(Q)$ son soluciones de la ecuación:

$$\begin{aligned} \{\hat{T}_N(Q) + E_n^{\text{diab}}(Q)\} |\chi_{nl}^{\text{diab}}(Q)\rangle &= \\ &= E_{nl}^{\text{diab}} |\chi_{nl}^{\text{diab}}(Q)\rangle \end{aligned} \quad (14)$$

Si estamos ante un problema en el que un elemento matriz de interacción de configuración electrónica definido por:

$$\beta(Q) = \langle \psi_n^{\text{config.}} | \hat{H}_0 | \psi_m^{\text{config.}} \rangle \quad (15)$$

donde $|\psi_n^{\text{config.}}\rangle$ designa la función de onda aproximada, obtenida de las configuraciones atómicas, que es débil; lo que significa que existe uno o varios puntos Q_p para los cuales:

$$\beta(Q_p) = \frac{1}{2} \{ E_m^0(Q_p) - E_n^0(Q_p) \} \quad (16)$$

y

$$E_m^0(Q_p) \approx E_n^0(Q_p) \quad (17)$$

entonces, la descripción adiabática es inadecuada (véase figura 2). Por contra, los elementos no diagonales de \hat{H}_0 , en el modelo diabático se escriben:

$$\begin{aligned} \langle \psi_{nl}^{\text{diab}}(q, Q) | \hat{H}_0 | \psi_{mj}^{\text{diab}}(q, Q) \rangle &= \\ = \langle \chi_{nl}^{\text{diab}}(Q) | \langle \psi_n^{\text{diab}}(q, Q) | \hat{H}_0 | \psi_m^{\text{diab}}(q, Q) \rangle | \chi_{mj}^{\text{diab}}(Q) \rangle &= \\ = \langle \chi_{nl}^{\text{diab}}(Q) | \beta(Q) | \chi_{mj}^{\text{diab}}(Q) \rangle \end{aligned} \quad (18)$$

Estos términos perturbadores tienen un efecto un tanto menos importante y, por consiguiente, la aproximación diabática es tanto más precisa cuanto más débil es $\beta(Q)$. Las energías E_{nl}^{diab} correctas de primer orden podrían mejorarse por un tratamiento de perturbaciones de segundo orden:

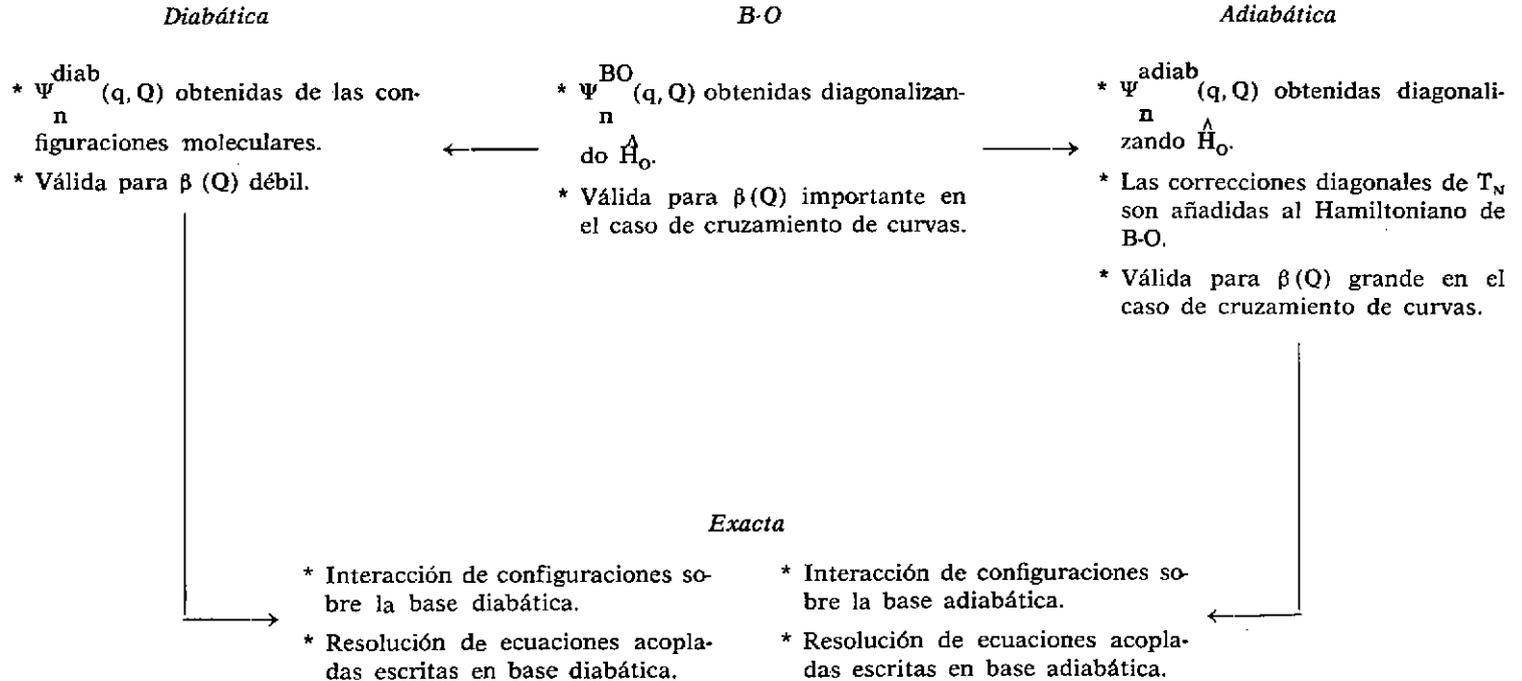
$$E^{vb} = E_{nl}^{\text{diab}} + \sum_{i \neq j} \frac{|\langle \psi_{ni}^{\text{diab}} | \hat{H} | \psi_{mj}^{\text{diab}} \rangle|^2}{E_{ni}^{\text{diab}} - E_{mj}^{\text{diab}}} \quad (19)$$

La solución exacta del problema, en definitiva, puede lograrse bien resolviendo las ecuaciones acopladas (5), o bien haciendo un cálculo de interacción de configuraciones y partiendo de una base diabática o adiabática.

El organigrama (1) resume el conjunto de estos modelos con su condición de validez. El modelo diabático de una parte, los modelos de B-O y adiabático de otra, forman dos grandes vías de aproximación.

La solución exacta se obtendrá directamente vía tratamiento diabático-interacción de configuraciones mejor que sobre el diabático en la medida en que $\beta(Q)$ sea más débil, y en caso contrario, con $\beta(Q)$ grande, es la vía B-O adiabática-interacción de configuraciones sobre la adiabática, la que proporcionará mejores resultados.

ORGANIGRAMA 1



IV. RUPTURA DE LA A.B.O. EN MOLECULAS DIATOMICAS

Lo que se pretende con este punto es mostrar cómo se puede detectar la «ruptura» de la A.B.O. (es decir, su incapacidad de aplicación) mediante la determinación de valores precisos de la longitud de enlace y la constante de fuerza de una molécula diatómica en un estado fundamental ${}^1\Sigma$. También vamos a mostrar cómo los parámetros que caracterizan la extensión de la ruptura de la A.B.O. se pueden determinar a partir de datos experimentales precisos.

IV.A SERIE DE DUNHAM

Dentro de la estructura de la A.B.O. una molécula diatómica en un estado electrónico ${}^1\Sigma$ está caracterizada por un número de constantes tales como la distancia internuclear de equilibrio R_e , las constantes de fuerza a_0, a_1, a_2 , etc., el momento dipolar M_z , el momento cuadrupolar y la polarizabilidad. Si se detecta la ruptura de la A.B.O. es necesario introducir parámetros «extra» en la descripción del estado. Estos parámetros «extra» describirían la extensión en que no se cumple la A.B.O., y son de dos tipos: coeficientes de corrección adiabáticos, que llamaremos k_i y coeficientes de corrección no adiabáticos, que llamaremos l_i .

Con el fin de caracterizar con precisión el estado, es necesario conocer cómo intervienen estos parámetros en las expresiones para las constantes moleculares y cómo sus valores, así como los valores precisos para R_e , los a_i , M_z , etc., se pueden determinar a partir de datos precisos. También es interesante conocer qué errores se introducen en la determinación de dichas constantes, etc.

Vamos a mostrar cómo, para una molécula diatómica en un estado electrónico aislado ${}^1\Sigma$, los valores de los términos (valores de expectación de operadores de rotación-vibración) de rotación-vibración (niveles de energía en cm^{-1}) se pueden desarrollar mediante una serie de Dunham (10). Por ejemplo, podemos expresar los términos $F(v, J)$ como:

$$F(v, J) = \sum_{i,j} Y_{ij}(v + \frac{1}{2})^i [J(J + 1)]^j \quad (20)$$

donde v y J son los números cuánticos vibracional y rotacional, respectivamente. Sin embargo, las expresiones para los coeficientes Dunham Y_{ij} incluyen ahora los parámetros k_i y l_i así como los parámetros R_e y a_i . Vamos a obtener las expresiones explícitas para los coeficientes Dunham en términos de todos estos parámetros. También veremos cómo la dependencia con la masa nuclear de las correcciones en los valores



a_1 y R_e obtenidos de la A.B.O., son del orden de (B_e^2/ω_e^2) veces los valores de a_1 o R_e , respectivamente; estas correcciones son despreciables siempre, excepto cuando requerimos resultados muy precisos.

IV.B EXPRESIONES CORREGIDAS PARA LOS COEFICIENTES DUNHAM

Como ya sabemos, en la A.B.O. se ignora el efecto del operador energía cinética nuclear \hat{T}_N sobre las funciones de ondas electrónicas. Para obtener el efecto de \hat{T}_N sobre los estados electrónicos, es conveniente proceder en dos etapas. En la primera etapa (aproximación adiabática) se usa la teoría de perturbaciones de primer orden, y solamente consideramos las correcciones diagonales que resultan del efecto de \hat{T}_N sobre cada estado electrónico. En la segunda (cálculo no adiabático) admitimos la interacción entre estados electrónicos causada por \hat{T}_N y esto conduce a las energías no relativistas exactas. En la A.B.O., los efectos sobre las funciones de onda electrónica de otros términos dependientes de la masa nuclear son, de hecho, ignorados; estos términos, junto con \hat{T}_N , constituyen el hamiltoniano perturbante \hat{H}' (véase la ecuación (24) más adelante). A continuación vamos a determinar ambos efectos adiabático y no adiabático sobre los coeficientes Dunham.

IV.B.1 Correcciones adiabáticas

La corrección adiabática (en cm^{-1}) viene dada por (11):

$$A(\xi) = \langle n | \hat{H}' | n \rangle = B_e(k_0 + k_1 \xi + k_2 \xi^2 + \dots) \quad (21)$$

donde

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 \mu R_e c} \quad , \quad \xi = \frac{R - R_e}{R_e}$$

μ es la masa reducida nuclear, R_e es el valor de la distancia internuclear R , en el mínimo de la curva A.B.O. de energía potencial; $|n\rangle$ es la función de onda del estado electrónico fundamental, y los coeficientes k_i son isotópicamente invariantes. Definimos también $\omega_e = 2(\alpha_0 B_e)^{1/2}$ donde la curva de energía potencial de la A.B.O. (en cm^{-1}) se expande como

$$V(\xi) = \alpha_0 \xi^2 (1 + \alpha_1 \xi + \alpha_2 \xi^2 + \dots) \quad (22)$$

El efecto, sobre los niveles de energía de vibración-rotación, de añadir $A(\xi)$ a la curva potencial se determina usando los elementos matriz

diagonales de ξ^n en las funciones de vibración-rotación (Herman y Short, ref. (12)). Como decíamos antes, los niveles de energía perturbada pueden representarse por una serie de Dunham (véase ec. (20)) pero las expresiones para los coeficientes Dunham Y_{ij} estarán modificadas. Si denotamos por Y_{ij}^{BO} las expresiones obtenidas dentro de la A.B.O.) por Dunham (12), entonces las expresiones adiabáticas de Y_{ij}^α son:

$$\begin{aligned}
 Y_{00}^\alpha &= Y_{00}^{BO} + B_e k_0 \\
 Y_{10}^\alpha &= Y_{10}^{BO} + (B_e^2/\omega_e) (-3 \alpha_1 k^1 + 2 k_2) \\
 Y_{01}^\alpha &= Y_{01}^{BO} + (B_e^3/\omega_e^2) (4 k_1) \\
 Y_{20}^\alpha &= Y_{20}^{BO} + (B_e^3/\omega_e^2) \left(-\frac{45}{2} \alpha_1^3 k^1 + 39 \alpha_1 \alpha_2 k_1 - 15 \alpha_3 k_1 \right. \\
 &\quad \left. + 15 \alpha_1^2 k_2 - 6 \alpha_2 k_2 - 15 \alpha_1 k_3 + 6 k_4 \right) \\
 Y_{11}^\alpha &= Y_{11}^{BO} + (B_e^4/\omega_e^3) (48 k_1 + 54 \alpha_1 k_1 + 54 \alpha_1^2 k_1 \\
 &\quad - 48 \alpha_2 k^1 - 12 k_2 - 36 \alpha_1 k_2 + 24 k_3) \\
 Y_{02}^\alpha &= Y_{02}^{BO} + (B_e^5/\omega_e^4) (-24 \alpha_1 k_1 - 48 k_1 + 16 k_2)
 \end{aligned} \tag{23}$$

y los otros coeficientes Dunham son ya insensibles a la corrección adiabática.

Observemos que el término B_e/k_0 da origen a un cambio constante de todos los niveles relativo al mínimo de la curva de energía potencial de B.O. Es difícil ver cómo el valor de este cambio se puede determinar a partir de resultados experimentales, pero en un cálculo «ab initio» (4) para el estado fundamental de H_2 se ha calculado este incremento y ha sido de 114.59 cm^{-1} .

IV.B.2 Correcciones no adiabáticas

Siguiendo a Kolos y Wolniewicz (3), podemos escribir:

$$\hat{H}' = \hat{H}'_1 + \hat{H}'_2 \tag{24}$$

donde (en cm^{-1})

$$\begin{aligned}
 \hat{H}'_1 &= -B(\xi) \frac{\partial}{\partial \xi} \left[(1 + \xi)^2 \frac{\partial}{\partial \xi} \right] + \\
 &\quad + B(\xi) [(J^2 - J_z^2) + (L^2 - L_z^2)] - \\
 &\quad - \frac{i h}{8 \pi^2 \mu_\alpha R_e c} \frac{\partial}{\partial \xi} P_s +
 \end{aligned} \tag{25}$$

$$+ \frac{i \hbar}{16 \pi^2 \mu_\alpha R_e (1 + \xi) c} (L^+ P^- - L^- P^+) + \frac{\hbar}{32 \pi^2 \mu c} P^2$$

y

$$\hat{H}'_2 = -B(\xi) (J^+ L^- + J^- L^+) + \frac{i \hbar}{16 \pi^2 \mu_\alpha R_e (1 + \xi) c} (J^- P^+ - J^+ P^-) \quad (26)$$

donde

$$B(\xi) = \frac{\hbar}{8 \pi^2 \mu R_e^2 c} = B_e (1 + \xi)^{-2}$$

J^2 es el cuadrado del operador momento angular total, $J^\pm = J_x \pm i J_y$, L^2 es el cuadrado del momento angular electrónico, $L^\pm = L_x \pm i L_y$ (despreciamos el momento angular de spin), P es el operador impulso, dado por

$$P = -i \sum_{j=1}^n \nabla_j$$

(donde hay n electrones), $P^\pm = P_x \pm i P_y$

y

$$\mu_\alpha = \frac{m_a m_b}{(m_a + m_b)}$$

donde m_a y m_b son las masas nucleares de la molécula diatómica. Para evaluar las correcciones no adiabáticas de segundo orden, ΔY_{ij} , para los coeficientes Dunham, podemos expandir la corrección de segundo orden de la energía:

$$\Delta E = \sum_{n'v'r'} \frac{\langle nvr | \hat{H}'_1 | n'v'r' \rangle \langle n'v'r' | \hat{H}'_2 | nvr \rangle}{E_{nvr} - E'_{n'v'r'}} \quad (27)$$

en la forma

$$\sum_j (\Delta Y_{ij}) (v + 1/2) [J(J + 1)]^j \quad (28)$$

donde $|n'v'r'\rangle$ es un estado rovibrónico asociado con el estado electrónico excitado $|n'\rangle$ y $E'_{n'v'r'}$ es su energía.

Fijémonos que \hat{H}'_1 mezcla el estado excitado ${}^1\Sigma$ (perturbaciones homogéneas $\Delta \Lambda = 0$), y \hat{H}'_2 mezcla el estado fundamental con estados excitados ${}^1\Pi$ (perturbaciones heterogéneas con $\Delta \Lambda = \pm 1$).



El elemento matriz de \hat{H}'_1 entre el nivel de rotación del estado electrónico fundamental y un nivel de rotación-vibración de un estado electrónico excitado, es la suma de varios términos, sin embargo, dos de esos términos son de un orden de magnitud mayor que los restantes, ya que incluyen la diferenciación de una función vibracional con respecto a ξ (Van Vleck (13)). Estos términos son:

$$\begin{aligned} \langle nvr | \hat{H}'_1 | n'v'r' \rangle \approx & - \frac{h}{4 \pi^2 \mu R_e^2 c} \left\langle v | \langle n | \frac{\partial}{\partial \xi} | n' \rangle \frac{\partial}{\partial \xi} | v' \right\rangle \\ & - \frac{h}{8 \pi^2 \mu_{\alpha} R_e c} \left\langle v | n | i P_z | n' \right\rangle \frac{\partial}{\partial \xi} | v' \rangle \end{aligned} \quad (29)$$

que escribimos como:

$$\begin{aligned} & - \frac{h}{4 \pi^2 \mu R_e^2 c} \left\langle v | \Omega_{nn'} \frac{\partial}{\partial \xi} | v' \right\rangle \quad (30) \\ & - \frac{h}{8 \pi^2 \mu_{\alpha} R_e c} \left\langle v | \Pi_{nn'} \frac{\partial}{\partial \xi} | v' \right\rangle \end{aligned}$$

donde los elementos matriz $\Omega_{nn'}$ y $\Pi_{nn'}$ incluyen coordenadas electrónicas y son función de ξ . Para determinar la corrección de energía de estas expresiones usando la ecuación (27) expandimos ambos $\Omega_{nn'}$ y $\Pi_{nn'}$ mediante una serie de Taylor como

$$\Omega_{nn'} = c_{nn'}^{(0)} + c_{nn'}^{(1)} \xi + c_{nn'}^{(2)} \xi^2 + \dots \quad (31)$$

y

$$\Pi_{nn'} = \frac{1}{R_e} d_{nn'}^{(0)} + d_{nn'}^{(1)} \xi + d_{nn'}^{(2)} \xi^2 + \dots \quad (32)$$

y veamos también que:

$$\Omega_{nn'} \Omega_{n'n} = - |\Omega_{nn'}|^2 \quad (33)$$

$$\Pi_{nn'} \Pi_{n'n} = - |\Pi_{nn'}|^2 \quad (34)$$

Usando estas relaciones y haciendo la aproximación $E_{nvr} - E'_{nvr} = E_n - E'_n$, podemos resolver la ecuación (27) para la corrección de segundo orden de la energía ΔE_1 , que resulta de la perturbación causada por \hat{H}'_1 . Desarrollando esta corrección como en la ecuación (28) determinamos las correcciones no adiabáticas ΔY_{00} y ΔY_{10} y ΔY_{20} dadas más adelante en la ecuación (35). El efecto de \hat{H}'_1 es cambiar solamente los coeficientes con $j=0$ y que la perturbación no tiene dependencia de J .

La perturbación heterogénea causada por H'_j depende de J y corrige todos los Y_{lj} para $j \neq 0$. Para determinar el efecto de segundo orden de esta perturbación, efectuamos un desarrollo de Taylor de $|\langle n|L^+|n'\rangle|^2$ y $|\langle n|P^+|n'\rangle|^2$, y otra vez más hacemos la aproximación de que $E_{nvr} - E'_{nvr} = E_n - E'$. Usando los bien conocidos elementos matriz de J^+ y J^- (Condon y Shortley (14)), podemos determinar las correcciones a los coeficientes de Dunham. Las correcciones a Y_{01} y Y_{11} de la teoría de perturbaciones de segundo orden vienen dadas en las ecuaciones (35).

En resumen, las correcciones a los coeficientes de Dunham que resultan de las correcciones no adiabáticas de segundo orden son:

$$\begin{aligned} \Delta Y_{10} &= Y_{10}^{n\alpha} - Y_{10}^{\alpha} = \frac{B_e^2}{\omega_e} (-8 l_1) \\ \Delta Y_{20} &= Y_{20}^{n\alpha} - Y_{20}^{\alpha} = \frac{B_e^2}{\omega_e^2} (-24 \alpha_2 l_1 + \\ &\quad + 12 \alpha_1 l_2 - 8 l_3) \\ \Delta Y_{01} &= Y_{01}^{n\alpha} - Y_{01}^{\alpha} = \frac{B_e^3}{\omega_e^2} (-8 l_4) \quad (35) \\ \Delta Y_{11} &= Y_{11}^{n\alpha} - Y_{11}^{\alpha} = \frac{B_e^4}{\omega_e^3} (24 \alpha_1 l_5 - \alpha_{16} l_6) \\ \Delta Y_{00} &= Y_{00}^{n\alpha} - Y_{00}^{\alpha} = 0 \end{aligned}$$

Si tomamos la corrección no adiabática de tercer orden de la teoría de perturbaciones, seríamos capaces de determinar las correcciones no adiabáticas de orden superior de los coeficientes Dunham.

IV.C CORRECCIONES DEPENDIENTES DE LA MASA NUCLEAR PARA LOS VALORES EFECTIVOS DE R_e Y α_1

Muchas veces se acostumbra despreciar las correcciones adiabática y no adiabática para los coeficientes Dunham y se toman los Y_{lj} deducidos experimentalmente, para un estado electrónico determinado, a las expresiones Dunham que solamente incluyen R_e y los α_i . Por este camino se pueden determinar valores efectivos de R_e y α_1 que casi, pero no absolutamente, caracterizan la curva de energía potencial de B.O.

del estado. (Similarmente al uso de los resultados del procedimiento RKR en la terminación de la curva de energía potencial «efectiva»). Si se desprecian las correcciones adiabática y no adiabática, que dependen de la masa nuclear, estos valores efectivos R_e y α_1 variarán con la masa nuclear. Es importante establecer el orden de magnitud en la dependencia de la masa nuclear ya que se suele ignorar siempre.

Para determinar el orden de magnitud de las correcciones dependientes de la masa nuclear, vamos a considerar solamente el efecto de las correcciones adiabáticas. En la aproximación adiabática la función potencial es

$$\begin{aligned} V(\xi)^\alpha &= V(\xi) + A(\xi) = \\ &= B_e k_0 + B_e k_1 \xi + (A_0 + B_e k_2) \xi^2 + \dots \end{aligned} \quad (36)$$

La distancia internuclear de equilibrio en la aproximación adiabática, R_e^α es tal que

$$(d/d\xi) V(\xi)^\alpha = 0 \quad (37)$$

y viene dada por (11)

$$R_e^\alpha = \left[1 - \left(\frac{B_e k_1}{2 A_0} \right) \right] R_e \quad (38)$$

$$= \left[1 - \left(\frac{B_e^2}{\omega_e^2} \right) 2 k_1 \right] R_e \quad (39)$$

Vemos que la corrección dependiente de la masa nuclear en R_e^α es del orden de (B_e^2/ω_e^2) veces R_e .

Las correcciones dependientes de la masa nuclear en las constantes de fuerza adiabáticas, α_i^α se pueden obtener haciendo la sustitución (obtenida de la ec. (39)):

$$\begin{aligned} \xi &= \xi^\alpha - (B_e^2/\omega_e^2) 2 k_1 (1 + \xi^\alpha) \\ (R - R_e^\alpha) & \end{aligned} \quad (40)$$

donde $\xi^\alpha = \frac{(R - R_e^\alpha)}{R_e^\alpha}$, en la ecuación (36), entonces queda en la forma

$$V(\xi)^\alpha - B_e k_0 = \alpha_0^\alpha (\xi^\alpha)^2 \left[1 + \alpha_1^\alpha \xi^\alpha + \alpha_2^\alpha (\xi^\alpha)^2 + \dots \right] \quad (41)$$

la expresión resultante conduce a los resultados

$$\alpha_0^\alpha = \alpha_0 \left[1 + \left(\frac{B_e^2}{\omega_e^2} \right) (4 k_2 - 4 k_1 - 6 \alpha_1 k_1) \right]$$

$$\alpha_0^\alpha \alpha_1^\alpha = \alpha_0 \alpha_1 \left[1 + \left(\frac{B_e^2}{\omega_c^2} \right) \left(4 k_3/\alpha_1 - 6 k_1 - \frac{8 \alpha_2 k_1}{\alpha_1} \right) \right] \quad (42)$$

$$\alpha_0^\alpha \alpha_2^\alpha = \alpha_0 \alpha_2 \left[1 + \left(\frac{B_e^2}{\omega_c^2} \right) \left(4 k_4/\alpha_2 - 8 k_1 - 10 \alpha_3 k_1/\alpha_2 \right) \right]$$

Las correcciones a las constantes de fuerza son todas proporcionales a μ^{-1} y del orden de (B_e^2/ω_c^2) veces la constante de fuerza; esto es, menos del 0.1 % para todas las moléculas diatómicas. El orden de magnitud de esta corrección ha sido calculado ya, por Tipping y Terman (15), y los resultados dados en las ecuaciones (39) y (42) anteriores son consistentes con otros resultados (12). Este orden de magnitud no se cambia por la inclusión de efectos no adiabáticos procedentes de la consideración del estado electrónico. Esto es lo que se encuentra para los estados fundamentales de las moléculas diatómicas.

IV.D LA EVALUACIÓN DE LOS PARÁMETROS, A PARTIR DE LOS Y_{1j}

Tal vez no está claro cómo emplear las expresiones obtenidas en la sección IV.B para obtener los parámetros R_e , α_1 , k_1 y l_1 a partir de los valores Y_{1j} . En este punto vamos a discutir una forma de determinar valores precisos de Y_{1j} para una serie de especies isotópicas de una molécula. Podemos también determinar k_1 y k_2 si tenemos datos «extra» que nos permitan determinar la extensión de las perturbaciones no adiabáticas para Y_{10} y Y_{01} .

La determinación de R_e y α_e ha sido discutida por varios autores (11, 16) y resumimos el método, con una extensión de cómo determinar los otros valores de α_i . Las expresiones completas para Y_{10} y Y_{01} (omitiendo el superíndice «n α » y despreciando los términos de orden superior (B_e^2/ω_c^2)) son:

$$Y_{01} = B_e + \left\{ \frac{B_e^2}{2 \omega_c^2} \left[15 + 14 \alpha_1 - 9 \alpha_2 + 15 \alpha_3 - 23 \alpha_1 \alpha_2 + \frac{21 (\alpha_1^2 + \alpha_1)}{2} \right] \right\} + \left\{ \frac{4 B_e^3}{\omega_c^2} k_1 \right\} + \left\{ \frac{-8 B_e^3}{\omega_c^2} l_1 \right\} \quad (43-a)$$

$$\begin{aligned}
 Y_{01} = \omega_e + & \left\{ \frac{B_e^2}{4 \omega_e} \left[25 \alpha_4 - \frac{95 \alpha_1 \alpha_3}{2} - \frac{67 \alpha_2}{4} + \right. \right. \\
 & \left. \left. + \frac{459 \alpha_1^2 \alpha_2}{8} - \frac{1155 \alpha_1^4}{64} \right] \right\} + \left\{ \frac{B_e}{\omega_e} (2 k_3 - 3 \alpha_1 k_1) \right\} \\
 & + \left\{ - \frac{8 B_e}{\omega_e} l_1 \right\} \quad (43-b)
 \end{aligned}$$

donde $B_e = h / (8 \pi^2 \mu R_e c)$, $\omega_e = 2 (\alpha_0 B_e)^{1/2}$ y μ es la masa reducida nuclear. Podemos escribir:

$$Y_{01} = B_e + \mu^{-2} S_{01} \quad (44-a)$$

y

$$Y_{10} = \omega_e + \mu^{-3/2} S_{10} \quad (44-b)$$

donde S_{01} y S_{10} son isotópicamente independientes (despreciando la dependencia isotópica de los coeficientes l_1). Podemos también escribir:

$$\begin{aligned}
 Y_{11} &= \frac{6 B_e}{\omega_e} (1 + \alpha_1) + \mu^{-5/2} S_{11} \\
 Y_{20} &= \frac{3 B_e}{2} (\alpha_2 - 5 \alpha_1^2/4) + \mu^{-2} S_{20} \\
 Y_{21} &= \frac{6 B_e^3}{\omega_e^2} [5 + 10 \alpha_1 - 3 \alpha_2 + 5 \alpha_3 - 13 \alpha_1 \alpha_2 \\
 &\quad + 15 (\alpha_1^2 + \alpha_1^3)/2] + \mu^{-3} S_{21} \\
 Y_{30} &= \frac{B_e}{2 \omega_e} (10 \alpha_4 - 35 \alpha_1 \alpha_3 - 17 \alpha_2^2/2 \\
 &\quad + 225 \alpha_1^2 \alpha_2/4 - 705 \alpha_1^4/32) + \mu^{-5/2} S_{30}
 \end{aligned} \quad (45)$$

y

$$Y_{03} = - \frac{4 B_e^3}{\omega_e^2} + \mu^{-3} S_{03} \quad (46)$$

$$Y_{12} = - (12 B_e^4 / \omega_e^3) (\alpha_1^2/2 + 9 \alpha_1 + \frac{9}{2} \alpha_1^3 - 4 \alpha_2) + \mu^{-7/2} S_{12}$$

donde los S_{ij} son isotópicamente independientes e incluyen factores Dunham, adiabáticos y no adiabáticos. Si tenemos valores para los Y_{ij} para un rango de isótopos, entonces de las interacciones a $\mu^{-1} = 0$ ($\mu \rightarrow \infty$) de las gráficas de $\mu (i/2 + j) Y_{ij}$ frente a μ^{-1} es posible determina B_e , ω_e ,

$\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ y α_4 ; de las pendientes de estas gráficas podemos determinar los S_{ij} . Para determinar k_1 y k_2 de S_{01} y S_{10} necesitamos conocer los valores de correcciones no adiabáticas. Como discutimos anteriormente (11) se puede demostrar que:

$$\Delta Y_{01} = - \frac{8 B_e^3}{\omega_c^2} l_4 = B_e^{\text{atom}} - B_e + \frac{m_e}{m_p} g_I B_e \quad (47)$$

donde $B_e^{\text{atom}} = \mu B_e / \mu^{\text{atom}}$ y $m_e g_I / m_p$ es el valor rotacional de g en magnetones de Böhr. Así, si conocemos g_I podemos calcular la contribución no adiabática para Y_{01} . Sustituyendo la ecuación (47) y la (43-a):

$$Y_{01} = B_e^{\text{atom}} + \left\{ \frac{B_e}{2 \omega_c^2} \left[15 + 14 \alpha_1 - 9 \alpha_2 + 15 \alpha_3 - 23 \alpha_1 \alpha_2 + \frac{21 (\alpha_1 + \alpha_3)}{2} \right] \right\} + \frac{4 B_e^3}{\omega_c^2} k_1 + \frac{m_e}{m_p} g_I B_e \quad (48)$$

Conociendo $B_e, S_{01}, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, g_I$ y ω_c , podemos determinar k_1 . El valor de $B_e k_1$ da la pendiente de la curva de corrección adiabática $A(\xi)$ a $\xi=0, (R=R_0)$. Conociendo k_1 podemos determinar R_c^a usando la ec. (39).

La corrección adiabática para Y_{01} es $(4 B_e^3 / \omega_c^2) k_1$ y parte de esta corrección ha recibido cierta atención bajo el nombre de interacción «wobble-stretch» (16).

$$A(\xi) = B_e (1 + \xi)^2 \langle 0 | L^2 | 0 \rangle - B_e \langle 0 | \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} | 0 \rangle + \frac{h}{32 \pi^2 \mu c} \langle 0 | P^2 | 0 \rangle \quad (49)$$

Si despreciamos los dos segundos términos, despreciamos la dependencia del elemento matriz de L^2 sobre la distancia internuclear, y desarrollamos $(1 + \xi)^2$ podemos escribir:

$$A(\xi) = B_e [\langle L^2 \rangle - 2 \langle L^2 \rangle \xi + 3 \langle L^2 \rangle \xi^2 - 4 \langle L^2 \rangle \xi^3 + \dots] \quad (50)$$

y por tanto,

$$k_0 = \langle L^2 \rangle, \quad k_1 = -2 \langle L^2 \rangle, \quad k_2 = 3 \langle L^2 \rangle, \quad \text{etc...}$$

Usando este valor aproximado de k_1 vemos que la corrección adiabática a Y_{01} es $(-B_e^3 / \omega_c^2) 8 \langle L^2 \rangle$, esta parte de la corrección adiabática se llama interacción «wobble-stretch» (17). Vemos que usando esta aproximación podemos determinar $\langle L^2 \rangle$ de k_1 .



La constante k_2 puede determinarse a partir de S_{10} si tenemos bastantes datos para poder calcular separadamente las correcciones no adiabáticas y Dunham. Por analogía con la ecuación (47) podemos escribir:

$$\Delta Y_{10} = - \frac{8 B_e}{\omega_e} l_1 = \omega_e^{\text{atom}} - \omega_e + \frac{m_e \gamma_v \omega_e}{m_p} \quad (51)$$

donde ω_e^{atom} incluye la masa atómica reducida y el término de corrección $m_e \gamma_v \omega_e / m_p$. Sustituyendo la ecuación (51) en la ecuación (43-b) obtenemos la siguiente expresión para Y_{10} :

$$\begin{aligned} Y_{10} = & \omega_e^{\text{atom}} + \frac{B_e}{4 \omega_e} - 25 \alpha_4 - \frac{95 \alpha_1 \alpha_3}{2} - \\ & - \frac{67 \alpha_2^2}{4} + \frac{459 \alpha_1^2 \alpha_2}{8} - \frac{1155 \alpha_4^4}{64} + \\ & + \frac{D^2}{\omega_e} (2 k_2 - 3 \alpha_1 k_1) + \frac{m_e}{m_p} \gamma_v \omega_e \end{aligned} \quad (52)$$

Si es posible determinar el valor de γ_v (una primera aproximación podría ser tomar $\gamma_v=0$) entonces se puede determinar la contribución no adiabática para S_{10} . La corrección Dunham para S_{10} se puede obtener a partir de las constantes de fuerza verdaderas o efectivas. Restando estas dos contribuciones de S_{10} , obtenemos la contribución adiabática, que es $B_e (2 k_2 - 3 \alpha_1 k_1) / \omega_e$. Si conocemos k_1 , de un análisis de S_{01} , entonces podemos determinar la expresión para α_4^0 usando la ecuación (22). El valor de $B_e k_2$ da la curvatura de la curva de corrección adiabática $A(\xi)$ a $R=R_e$. Si las aproximaciones son satisfactorias, sobre todo la que reduce $A(\xi)$ a la expresión dada en la ecuación (50), entonces podemos esperar que $k_2 = -3 k_1 / k_3$. De esta manera es posible analizar la precisión de la aproximación wobble-stretch.

Estos resultados se pueden aplicar a los datos experimentales existentes de la molécula de CO (17, 18, 19) y las moléculas de haluro de hidrógeno (20, 21, 22, 23). La molécula de CO fue la primera que se consideró (11), y de un análisis de los resultados de microondas (17) se determinaron los valores μB_e y R_e . También es posible obtener α_4^0 determinadas por Rank, St Pierre y Wiggins (18), y de g_1 obtenido por Rosenblum y colaboradores (17) se pueden determinar los valores de k_1 y l_4 . Los resultados se resumen en la tabla 1, junto con el valor de $\langle L^2 \rangle$ obtenido usando la ecuación (50) y el valor de R_e^0 de la ecua-

ción (39). La tabla 1 expone también los resultados obtenidos para los haluros de hidrógeno.

TABLA 1

PARAMETROS MOLECULARES PRECISOS PARA LOS ESTADOS ELECTRONICOS FUNDAMENTALES DE CO, HCl, HBr y HI

	CO	HCl	HBr	HI
μB_e (μ MHz) ...	397028.3 ± 1.5	311077.8 ± 5.1	252593.1 ± 1.0	195206 ± 18
S_{01} (μ^2 MHz) ...	-1190 ± 14	-142 ± 11	-118.5 ± 1.1	-107 ± 27
R_e (Å) ...	$1.12823 \pm 5 \times 10^{-5}$	$1.27460 \pm 5 \times 10^{-5}$	$1.41448 \pm 6 \times 10^{-5}$	$1.6090 \pm 2 \times 10^{-4}$
l_4 ...	66.42 ± 0.1	2.8 ± 0.2	4.2 ± 0.2	1.14 ± 0.03
k_1 ...	-4.8 ± 1.8	-3.4 ± 0.7	-2.6 ± 0.5	-2.8 ± 4.7
(L^2) ...	2.4 ± 0.9	1.7 ± 0.4	1.3 ± 0.3	1.4 ± 2.4
R_e^{α} (Å)	$R_e(1 + 52 \times 10^{-5} \mu^{-1})$	$R_e(84 \times 10^{-5} \mu^{-1})$	$R_e(1 + 53 \times 10^{-5} \mu^{-1})$	$R_e(1 + 44 \times 10^{-5} \mu^{-1})$

Las incertidumbres en la constante de Planck y el número de Avogadro, impiden una determinación de R_e con una precisión de ± 0.00005 Å, y este es el orden de las dimensiones nucleares. Sin embargo, el valor de R_e en unidades atómicas se puede determinar más precisamente de la relación $B_e = R_{\infty} m_e / (\mu R_e^2)$ donde m_e es la masa del electrón y R_{∞} es la constante de Rydberg. La tabla 2 da el valor de la corrección $\mu^{-2} S_{01}$ (la diferencia $Y_{01} - B_e$) para moléculas como el $^{12}C^{16}O$, ^{35}ClH , ^{79}BrH y ^{127}IH (corrección Dunham), $\mu^{-2} S_{01}^{(a)}$ (corrección adiabática) y $\mu^{-1} S_{01}^{(na)}$ (corrección no adiabática). También se da el valor de B_e^{atom} .

TABLA 2

LAS CONTRIBUCIONES A Y_{01} PARA $^{12}C^{16}O$, $H^{35}Cl$, $H^{79}Br$, $H^{127}I$

	$^{12}C^{16}O$	$H^{35}Cl$	$H^{79}Br$	$H^{127}I$
B_e (MHz) ...	57923.7 ± 0.5	317728.8 ± 5.2	253969.8 ± 1.0	195334 ± 18
$\mu^{-2} S_{01}^{(D)}$ (MHz)	-0.06	-4.8	-5.49	-4.71
$\mu^{-2} S_{01}^{(a)}$ (MHz)	-0.88 ± 0.10	-54 ± 11	-27 ± 5	-17 ± 28
$\mu^{-2} S_{01}^{(na)}$ (MHz)	-24.38 ± 0.02	-89 ± 5	-88 ± 4	-86 ± 2
Y_{01} (MHz) ...	57898.568	317580.203	253850.328	195227.525
B_e^{atom} (MHz) ...	57907.8 ± 0.5	317558.3 ± 5.2	253832.5 ± 1.0	195229 ± 18

De los datos de infrarrojo de ^{35}ClH y ^{35}ClD obtenidos por Rank y colaboradores (22, 23) es posible determinar el valor de $\mu^{1/2} \omega_e$ y S_{10} para ClH . Del valor de S_{10} y las α_i^{sf} (23) junto con el valor de k_1 determinado anteriormente (y asumiendo que $\gamma_v=0$) podemos determinar k_2 .



Estos resultados se dan en la tabla 3, juntos con ω_e^{atom} (^{35}ClH) y la contribución de $\mu^{-3/2} S_{10}$. Vemos que la relación simple $k_2 = -3 k_1/2$ no sirve para la molécula HCl y esto indica que las aproximaciones efectuadas reduciendo $A(\xi)$ a la expresión dada en la ecuación (50) no son adecuadas y/o que γ_v no es despreciable. Obviamente, se requiere una determinación independiente de γ_v .

TABLA 3
ANÁLISIS DE LOS DATOS Y_{10} PARA H^{35}Cl

$$\begin{aligned} \mu^{1/2} \omega_e &= 2960.39 \mu^{1/2} \text{cm}^{-1} \\ S_{10} &= -0.89 \mu^{1/2} \text{cm}^{-1} \\ l_1 &= 2.7 \\ k_2 &= 12 \pm 3 \\ \omega_e &= 2991.87 \text{ cm}^{-1} \\ \mu^{-3/2} S_{10}^{(v)} &= 0.12 \text{ cm}^{-1} \\ \mu^{-3/2} S_{10}^{(n)} &= 0.00 \text{ cm}^{-1} \\ \mu^{-3/2} S_{10}^{(na)} &= 0.80 \text{ cm}^{-1} \\ Y_{10} &= 2990.95 \text{ cm}^{-1} \\ \omega_e^{\text{atom}} &= 2991.07 \text{ cm}^{-1} \\ \alpha_0 &= 211149 \text{ cm}^{-1} \\ \alpha & \\ \alpha_e &= a_e (1 + 0.00017 \mu^{-1}) \text{ cm}^{-1} \\ \alpha & \\ \alpha_e (\text{H}^{35}\text{Cl}) &= 211186 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

V. EFECTO ISOTÓPICO EN LA RUPTURA DE LA A.B.O.

En una consecuencia directa de la A.B.O. que la superficie potencial de cada estado electrónico de una molécula es invariante a la sustitución isotópica. Sin embargo, para moléculas como los hidruros diatómicos es posible medir la separación de energía entre los mínimos de dos curvas de potencial (llamados v_e), con suficiente precisión, para una sustitución isotópica. Este cambio de v_e con la sustitución isotópica se denomina «efecto isotópico». Como ejemplos, el valor v_e para la transición $B^1\Sigma - X^1\Sigma$ del BH es 12.7 cm^{-1} más pequeño que para BD (24, 25) y el valor de v_e para el tránsito $A^1\Sigma - ^1\Sigma$ de CuH es 22.2 cm^{-1} mayor que para el CuD (Herzberg, (26)). Estos cambios (o efectos) isotópicos se pueden comprender teóricamente y se puede deducir una fórmula simple para calcularlos.

Bunker (27), aplicando la aproximación adiabática no relativista, encuentra que las curvas de potencial $V_i(R)$ de un estado electrónico ψ_e^i pueden expresarse como:

$$V_i^\alpha(R) = E_i^0(R) + Q_{ii}^0(R) + P_{ii}^0(R) + S_{ii}^0 - \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \Lambda_i^2 \quad (53)$$

donde

$$\Lambda_i = \int \dots \int \psi_e^{*i} \hat{M}_z \psi_e^i dr$$

$$Q_{ii}^0(R) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \int \dots \int \psi_e^{*i} \frac{\partial^2}{\partial R^2} \psi_e^i dr \quad (55)$$

$$P_{ii}^0(R) = \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \int \dots \int \psi_e^{*i} (\hat{M}_x^2 + \hat{M}_y^2) \psi_e^i dr \quad (56)$$

$$S_{ii}^0(R) = -\frac{\hbar^2}{8\mu} \int \dots \int \psi_e^{*i} \left[\sum_{j=1}^n \nabla_j \nabla_j \right] \psi_e^i dr \quad (57)$$

donde μ es la masa reducida molecular. R es la distancia internuclear. r son las coordenadas electrónicas y ∇_i es el operador nabla:

$$\nabla_i = \frac{\partial}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial y_i} + \frac{\partial}{\partial z_i}$$

y \hat{M}_x , \hat{M}_y y \hat{M}_z son las componentes del momento angular orbital electrónico.

El cambio en el valor mínimo de $V_i^\alpha(R)$ con la sustitución isotópica, está dado por (suponiendo que R_e no cambia con la contribución isotópica):

$$V_i^\alpha(R_e) - V_i^\alpha(R_e)^* = [Q_{ii}^0(R_e) - Q_{ii}^{0*}(R_e)] +$$

$$+ [P_{ii}^0(R_e) - P_{ii}^{0*}(R_e)] + [S_{ii}^0(R_e) - S_{ii}^{0*}(R_e)] -$$

$$- [1/\mu - 1/\mu^*] \frac{\hbar^2}{2R_e^2} \Lambda_i^2 \quad (58)$$

donde los valores con asteriscos son los de la molécula sustituida isotópicamente.

De las ecuaciones (54), (55), (56) y (57), se tiene que:

$$V_i^\alpha(R_e) - V_i^\alpha(R_e)^* = [1/\mu - 1/\mu^*] \left\{ \left\langle -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial R^2} \right\rangle_i + \right.$$

$$+ \left\langle \frac{\hbar^2}{2R^2} (\hat{M}_x^2 + \hat{M}_y^2) \right\rangle + \left\langle -\frac{\hbar^2}{8} \sum_{j,k=1}^n \nabla_j \nabla_k \right\rangle_i -$$

$$\left. - \left\langle \frac{\hbar^2}{2R^2} \right\rangle_i \Lambda_i^2 \right\} R = R_e^i \quad (59)$$



El cambio isotópico de una transición incluye los cambios isotópicos de los niveles superior e inferior en la transición, y la expresión para el cambio isotópico de una transición $\alpha \leftarrow \beta$, dada, viene expresado por (evaluando todo en cm^{-1}):

$$\begin{aligned} \Delta\nu_e &= [V_\alpha^\alpha(R_e) - V_\alpha^\alpha(R_e)^*] - & (60) \\ & - [V_\beta^\alpha(R_e) - V_\beta^\alpha(R_e)^*] = \\ & = [1/\mu - 1/\mu^*] \left\{ \left[\left\langle -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial R^2} \right\rangle_\alpha - \left\langle -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial R^2} \right\rangle_\beta \right] \right. \\ & + \left[\left\langle \frac{\hbar^2}{2R^2} (\hat{M}_x^2 + \hat{M}_y^2) \right\rangle_\alpha - \left\langle \frac{\hbar^2}{2R^2} (\hat{M}_x^2 + \hat{M}_y^2) \right\rangle_\beta \right] \\ & + \left[\left\langle -\frac{\hbar^2}{8} \sum_{j,k=1}^n \nabla_j \nabla_k \right\rangle_\alpha - \left\langle -\frac{\hbar^2}{8} \sum_{j,k=1}^n \nabla_j \nabla_k \right\rangle_\beta \right] \\ & - \left[\left\langle \frac{\hbar^2}{2R^2} \right\rangle_x \Delta_\alpha^2 - \right. \\ & \left. \left\langle \frac{\hbar^2}{2R_e} \right\rangle_\beta \Delta_\beta^2 \right] \left. \right\} \end{aligned}$$

donde todos los valores de expectación están dados a $R=R_e$ para los respectivos estados α o β y los valores de R_e para los estados α y β no son necesariamente los mismos.

Kolos y Wolniewicz (4, 28) han obtenido los siguientes resultados para los estados $B^1\Sigma_u^+$ y $X^1\Sigma_g^+$ de la molécula de hidrógeno:

$$\begin{aligned} \left[\left\langle -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial R^2} \right\rangle_x + \left\langle \frac{\hbar^2}{2R^2} (\hat{M}_x^2 + \hat{M}_y^2) \right\rangle_x \right]_{R=R_e} &= 19.19 \text{ cm}^{-1} \text{ u} \\ \left[\left\langle -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial R^2} \right\rangle_B + \left\langle \frac{\hbar^2}{2R^2} (\hat{M}_x^2 + \hat{M}_y^2) \right\rangle_B \right]_{R=R_e^B} &= 32.90 \text{ cm}^{-1} \text{ u} \\ \left[\left\langle -\frac{\hbar^2}{8} \sum_{j,k=1}^2 \nabla_j \nabla_k \right\rangle_x \right]_{R=R_e^x} &= 38.11 \text{ cm}^{-1} \text{ u} \\ \left[\left\langle -\frac{\hbar^2}{8} \sum_{j,k=1}^2 \nabla_j \nabla_k \right\rangle_B \right]_{R=R_e^B} &= 27.52 \text{ cm}^{-1} \text{ u} \end{aligned}$$

Así, para H_2-HD , calculamos:

$$\Delta\nu_e = (2-1.5) [(32.90-19.19) + (27.52-38.11)] = 1.6 \text{ cm}^{-1}$$

El efecto isotópico experimentalmente observado por Wilkinson (29) es de 0.6 cm^{-1} , lo que está en perfecto acuerdo, teniendo en cuenta los términos despreciados y la imprecisión experimental del valor obtenido por Wilkinson.

El cambio isotópico de la transición B-X para el H_2-D_2 es

$$\Delta\nu_e = (2-1) [(32.90-19.19) + (27.52-38.11)] = 3.1 \text{ cm}^{-1}$$

El resultado experimental de Wikinson es 0.7 cm^{-1} pero su valor es muy impreciso y este resultado teórico es nuevamente satisfactorio.

Observando la ecuación (59) vemos que el efecto de la sustitución isotópica sobre una curva de potencial, para cualquier valor de R es directamente proporcional a $[1/\mu - 1/\mu^*]$, por consiguiente, éste será pequeño excepto para hidruros diatómicos y sus correspondientes deuterados.

REFERENCIAS

1. E. TELLER and H. SAHLIN, *Physical Chemistry, an advanced treatise*, Academic Press, New York (1969).
2. IRA N. LEVINE, *Química Cuántica*, Ed. AC, Madrid (1977).
3. W. KOLOS and L. WOLNIEWICZ, *Rev. Mod. Phys.*, **35**, 473 (1963).
4. W. KOLOS and L. WOLNIEWICZ, *J. Chem. Phys.*, **41**, 3662 (1964).
5. R. LEFEBVRE and M. G. SUCRE, *Inter. Journ. Quantum Chem.*, **15**, 339 (1967).
6. W. D. HOBEY and A. D. McLACHLAN, *J. Chem. Phys.*, **33**, 1695 (1960).
7. A. MESSIAH, *Mécanique Quantique*, Ed. Dund, Paris (1965).
8. M. G. SUCRE, F. GOYCHMAN and R. LEFEBVRE, *Phys. Rev. A*, **2**, 1738 (1970).
9. V. F. BRATTSEV, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **160**, 570 (1965).
10. J. L. DUNHAM, *Phys. Rev.*, **41**, 721 (1932).
11. P. R. BUNKER, *J. Mol. Spectrosc.*, **35**, 306 (1970); **37**, 1977 (1971).
12. R. M. HERMAN and S. SHORT, *J. Chem. Phys.*, **48**, 1266 (1968); **50**, 572 (1969).
13. J. H. VAN VLECK, *J. Chem. Phys.*, **4**, 327 (1936).
14. E. U. CONDON and G. H. SHORTLEY, *The theory of Atomic Spectra*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1963.
15. R. TIPPING and R. M. HERMAN, *J. Chem. Phys.*, **44**, 3112 (1966).
16. P. R. BUNKER, *J. Mol. Spectrosc.*, **39**, 90 (1971).
17. B. ROSENBLUM, A. H. NETHERCOT, Jr., and C. H. TOWNES, *Phys. Rev.*, **109**, 400 (1958).
18. D. H. RANK, A. G. ST. PIERRE and T. A. WIGGINS, *J. Mol. Spectrosc.*, **18**, 418 (1965).
19. A. W. MANTZ, E. R. NICHOLS, B. D. ALPERT and K. N. RAO, *J. Mol. Spectrosc.*, **35**, 325 (1970).
20. E. W. KAISER, *J. Chem. Phys.*, **53**, 1686 (1970).
21. F. C. DE LUCIA, P. HELMINGER and W. GORDY, *Phys. Rev.*, **A3**, 1849 (1971).
22. D. H. RANK, D. P. EASTMAN, B. S. RAO and T. A. WIGGINS, *J. Opt. Soc. Amer.*, **52**,
23. D. H. RANK, B. S. RAO and T. A. WIGGINS, *J. Mol. Spectrosc.*, **17**, 122 (1965).
24. S. H. BAUER, G. HERZBERG and J. W. C. JOHNS, *J. Mol. Spectrosc.*, **13**, 256 (1964).
25. J. W. C. JOHNS, F. A. GRIMM and R. F. PORTER, *J. Mol. Spectrosc.*, **22**, 435 (1967).
26. G. HERZBERG, *The spectra of diatomic molecules*, Van Nostrand, Princeton, New Jersey (1950).
27. P. R. BUNKER, *J. Mol. Spectrosc.*, **28**, 422 (1968).
28. W. KOLOS and L. WOLNIEWICZ, *J. Chem. Phys.*, **45**, 509 (1966).
29. P. G. WILKINSON, *Can. J. Phys.*, **46**, 1225 (1968).

