

C.N.E.A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
Nº	AÑO
1	1961

. 01.61.02  
GRUNFELD



A13

universidad de cuyo  
instituto de física de san carlos de bariloche

efecto raman externo en cristales moleculares /

tesis

verónica grüinfeld /

efecto raman externo en cristales moleculares

tesis

para el doctorado en física

presentada por verónica grüinfeld

dirigida por el profesor

dr. josé a. balseiro

universidad de cuyo

instituto de física de san carlos de bariloche

enero 1961

# EFEECTO RAMAN EXTERNO EN CRISTALES MOLECULARES

Verónica GRUNFELD

Instituto de Física de San Carlos de Bariloche

## RESUMEN.

Se ha tomado un modelo (debidamente justificado) para estudiar dinámicamente las libraciones de las moléculas que constituyen la celda unidad cristalográfica, suponiéndolas giróscopos **asimétricos**, rígidos, sometidas a un cierto potencial externo elástico y acopladas también elásticamente entre sí. Para ello se usaron los parámetros de Euler. Pasando a la forma invariante de la ecuación de Schrödinger, se obtuvieron las autofunciones de los niveles de energía, que resultan ser los de seis osciladores armónicos monodimensionales, con términos de perturbación. (Para el caso en que hay dos moléculas por celda unidad cristalográfica). Se hallan asimismo expresiones para los momentos eléctricos inducidos, para calcular las intensidades de las líneas y formular reglas de selección.

El modelo tomado permite:

- Dar expresiones para las intensidades (equivalentes a las de Kastler y Rousset, (1), (2)) y además enunciar reglas de selección para las transiciones, cosa que esos autores no pueden hacer con su modelo semiclásico.
- Justificar rigurosamente las expresiones usadas por Ichishima para calcular la entropía, el calor específico y su variación con la temperatura, estando estos resultados de acuerdo con los datos experimentales.
- Dar una interpretación física al potencial tomado, partiendo de resultados recientes de Coulson y Davies (7), (8), en base a los cuales y al formalismo usado se explica en forma cualitativa la dependencia térmica observada experimentalmente en numerosos espectros. (Ichishima (4); Fruhling (3)).

## I N T R O D U C C I O N

En una cantidad de cristales iónicos y moleculares ha sido observado un efecto Raman característico del estado cristalino de las sustancias en cuestión, y que ha sido denominado "externo", en contraposición del llamado "interno", que aparece sin apreciables modificaciones del espectro a que da lugar en los estados líquido y gaseoso.

Las características generales del espectro han sido determinadas experimentalmente por Kastler y Rousset (1), (2), A. Fruhling (3) e Isao Ichishima (4). En sus trabajos se encuentran las referencias más completas al respecto.

Las líneas en la totalidad de los casos son de baja frecuencia (entre  $50 \text{ cm}^{-1}$  y  $300 \text{ cm}^{-1}$ ) aproximadamente. A bajas temperaturas (del orden de  $80^\circ \text{ K}$ ) consisten en pocas líneas bien

definidas y nítidas de variable intensidad. Al aumentar la temperatura algunas de estas líneas se ensanchan formando bandas y disminuyen de intensidad hasta que en la fusión todo el espectro se reduce a un fondo continuo depolarizado. Asimismo, algunos pares de líneas que son distinguibles una de otra, formando dobletes a temperatura baja, se superponen fusionándose en líneas individuales al calentar el cristal. Las bajas frecuencias, el pequeño número de líneas y su aparición únicamente en el estado cristalino han conducido a los autores mencionados a establecer que los movimientos que producen este espectro son los de las unidades constitutivas del cristal, moléculas o iones, considerados rígidos. Estos movimientos se clasifican en:

Vibraciones traslacionales: debidas a las oscilaciones de las moléculas o iones (reducidas a su centro de masa).

Vibraciones rotacionales o libraciones: Oscilaciones angulares de pequeña amplitud alrededor de un eje, quedando fijo el centro de masa.

Si la celda unidad cristalográfica consta de  $n$  moléculas, y consideramos un cristal de  $N$  celdas, el número de modos de vibración del cristal, provenientes de los seis grados de libertad de las moléculas consideradas rígidas, será  $6nN$ . El número de líneas que aparecen en el espectro Raman externo, debido a estos modos de oscilación es muchísimo menor. Esto se explica teniendo en cuenta que puesto que la longitud de onda de la luz dispersada es del orden de  $10^3$  veces los parámetros de red (o dimensiones de la celda unidad) sólo aquellos modos de vibración en que todas las celdas del cristal vibren en fase, podrán dar una haz difundido coherente, mientras que los modos que resulten de la superposición de vibraciones moleculares con diferencias de fase arbitrarias darán haces que en total se anularán por interferencia.

Esto significa que para hallar las frecuencias de vibración que dan origen a este espectro (frecuencias ópticas límites de la teoría de Born) basta estudiar las oscilaciones de las moléculas en la celda unidad, y no es necesario hacer un estudio de la distribución de frecuencias de la red. (Bhagavantam, (9); Fruhling (3). Ver también la discusión en IV, (a).

Por otra parte, en el caso de los cristales moleculares, la estructura del espectro depende fundamentalmente de la simetría molecular y no de la cristalografica (al contrario de lo que sucede en el caso de los cristales iónicos). Esto está de acuerdo con el tipo de fuerzas esencialmente distintas en ambos casos. Las fuerzas de cohesión coulombianas, que son relativamente grandes y de largo alcance, imponen un tratamiento que tenga en cuenta la simetría cristalográfica, como sería un modelo tipo Born para hallar la distribución de las frecuencias del cristal y en el que se estudia el movimiento de todas las moléculas de la red en conjunto. Las oscilaciones en ese caso corresponden al movimiento de cada una de las mallas simples de iones de la misma clase, respecto de la otra. (A. Rousset (2), pg. 18).

En los cristales moleculares, en cambio, las fuerzas son de tipo Van der Waals, de alcance mucho menor y menos intensas, y las moléculas al formar el cristal guardan su carácter de tales casi sin alteración.

Como consecuencia de las consideraciones anteriores, surge como una aproximación apropiada para estudiar el efecto Raman en cristales moleculares, el tratar los modos normales de vibración de las moléculas que constituyen la celda unidad suponiéndolas giróscopos asimétricos, rígidos, bajo un cierto potencial conservativo.

Tal ha sido el modelo semiclásico de Kastler y Rousset (1); (2) para describir las libraciones de las moléculas en cristales.- En el caso de los cristales moleculares las tras-

laciones rara vez son activas. Ver A. Rousset (2), pgs. 21, 22).

El modelo que se toma aquí permite hacer un tratamiento matemático más riguroso que el de Kastler y Rousset. En particular se pasa en forma inmediata a una formulación cuántica, pudiéndose por lo tanto dar reglas de selección para las transiciones, expresiones para las intensidades individuales de las líneas, y explicar la distinta intensidad de las líneas Stokes y Antistokes de la misma frecuencia, introduciendo como es usual los factores de Boltzmann correspondientes a la población de los niveles respectivos.

Kastler y Rousset han tratado formalmente sólo el caso de una molécula en cada celda unidad ( $n = 1$ ) y extienden los resultados obtenidos al caso de tener  $n = 2$  en forma puramente heurística. Su descripción en términos de los ángulos de Euler es inapropiada para hacerlo matemáticamente.

El formalismo usado aquí, es particularmente apto para hacer tal extensión, y además admite una interpretación física en base a trabajos recientes sobre fuerzas de Van der Waals en cristales moleculares de compuestos cíclicos y aromáticos.

Resumimos a continuación lo desarrollado en los capítulos subsiguientes:

En I, se trata dinámicamente el movimiento de una molécula rígida bajo la acción de un potencial conservativo. El modelo consiste como dijimos en considerarla un giróscopo asimétrico y en vez de la descripción habitual del movimiento en términos de los ángulos eulerianos, se han usado los parámetros de Euler (sugeridos por la teoría clásica de oscilaciones de pequeña amplitud; ver p.ej. Whittaker, Analytical Dynamics) y definidos en términos de aquellos. El potencial a que está sometida la molécula puede ser tomado del

tipo elástico, ya que se trata de describir pequeñas oscilaciones alrededor de una posición de equilibrio. Se halla que los modos normales consisten en libraciones que pueden descomponerse según tres ejes que pasan por el centro de masa; éste resultado es el que se obtiene del tratamiento clásico del problema (dado en Whittaker, loc.cit.). Aquí se ha calculado el Hamiltoniano cuántico del sistema (partiendo de la forma invariante de la ecuación de Schrödinger) y las autofunciones y niveles de energía hallados son en aproximación de orden cero, los de un oscilador armónico tridimensional. Se indican las correcciones de orden superior al Hamiltoniano, provenientes de la energía cinética y se discute la influencia de estos términos anarmónicos en el espectro.

En II, se extiende el tratamiento anterior al caso en que hayan dos moléculas por celda unidad cristalográfica. Se las supone a ambas rígidas, iguales y acopladas elásticamente entre sí. La energía potencial  $V$  se descompone en una parte  $B$  que representa la interacción de cada una de las moléculas con el resto del cristal, y una parte  $C$  que corresponde a su acoplamiento mutuo. Se discute la influencia de cada una en los autovalores de la energía.

En III se hallan expresiones para los momentos inducidos dipolares eléctricos que resultan lineales en las variables usadas. Con las autofunciones calculadas al primer orden del cálculo de perturbaciones se hallan expresiones para las intensidades de las líneas Rayleigh (difusión elástica de la onda incidente) y de las líneas Raman. Se han clasificado las líneas, enunciándose reglas de selección para las transiciones permitidas, de acuerdo al cambio en los números cuánticos y en la paridad de las autofunciones entre los estados inicial y final. Comparando el número de líneas predicho

teóricamente con el observado, el acuerdo es satisfactorio.

En IV se formula el Hamiltoniano incluyendo la parte de traslación (vibraciones del centro de masa) y se estudia en particular la influencia de términos de interacción de éstas con las libraciones, que no son nulos si el eje de libración no pasa por el centro de masa. Es posible predecir la presencia de líneas débiles, debidas a estos términos, y se enuncian las reglas de selección correspondientes.

En V, se comparan las predicciones teóricas con los datos experimentales.

En V-A se ve que el modelo conduce a una función de partición que da un buen acuerdo cuantitativo de los valores experimentales y los calculados, para la contribución de los modos libratorios a la entropía y al calor específico, y a la variación de éste último con la temperatura, en una serie de compuestos.

En V-B.1, a, se hace una reseña de las conclusiones experimentales más importantes en lo que respecta a la variación de las características de los espectros con la temperatura en numerosas sustancias.

En V-B.2 se ve que el formalismo desarrollado en I, II, y III, explica el corrimiento de las frecuencias al variar la temperatura y la estructura de dobletes de las líneas.

En V-B.3, se da una interpretación física que justifica la separación del potencial  $V$  en las dos partes (B) y (C) hecha en II, en base a los trabajos de Coulson y Davies (7); (8), sobre la desviación de la energía de Van der Waals de su expresión usual proporcional a  $d^{-6}$ , para  $d$  (distancia intermolecular) chica en el caso de moléculas cíclicas y aromáticas como las que tratamos. Esto permite explicar además la distinta dependencia de (B) y de (C) de la temperatura.

Finalmente en V-B.4, se hacen algunas predicciones en

base al modelo, sobre la variación de la intensidad y del ancho de las líneas con la temperatura, sobre lo cual no hay datos experimentales, debido a la poca resolución de que se dispone en las mediciones.

En el apéndice 2 se consignan, debido a que los artículos originales están en japonés, las mediciones hechas por Ichishima.

ESTUDIO DE LAS LIBRACIONES DE UNA MOLECULA SUPUESTA RIGIDA, BAJO LA ACCION DE UN POTENCIAL DE TIPO ELASTICO EN TERMINOS DE LOS PARAMETROS DE EULER.-

La energía cinética T de un cuerpo rígido con momentos principales de inercia  $A_1, A_2, A_3$ ; que rota alrededor de un eje que forma ángulos  $\alpha, \beta, \gamma$  con un triedro fijo al cuerpo, con velocidad angular  $\vec{\omega}$ , de componentes  $\omega_1, \omega_2, \omega_3$  respecto de ese triedro fijo, estará dada por:

$$2 T = A_1 \omega_1^2 + A_2 \omega_2^2 + A_3 \omega_3^2 \quad (1.1)$$

Si expresamos la orientación instantánea del cuerpo con los ángulos de Euler  $\vartheta, \varphi, \psi$ , que relacionan el triedro móvil (fijo al cuerpo) con otro triedro fijo en el espacio (que es el de las posiciones de equilibrio de los ejes principales del elipsoide de inercia), siendo origen de ambos triedros coordenados el centro de masa del cuerpo, las componentes de  $\vec{\omega}$  en función de los ángulos de Euler están dados por: (Whittaker, loc.cit.pg.16.)

$$\begin{aligned} \omega_1 &= \dot{\vartheta} \operatorname{sen} \psi - \dot{\varphi} \operatorname{sen} \vartheta \cos \psi \\ \omega_2 &= \dot{\vartheta} \cos \psi + \dot{\varphi} \operatorname{sen} \vartheta \operatorname{sen} \psi \\ \omega_3 &= \dot{\psi} + \dot{\varphi} \cos \vartheta \end{aligned}$$

La energía cinética (1.1) es ahora:

$$\begin{aligned} 2T &= (A_1 \operatorname{sen}^2 \psi + A_2 \cos^2 \psi) \dot{\vartheta}^2 + (A_1 \operatorname{sen}^2 \vartheta \cos^2 \psi + \\ &+ A_2 \operatorname{sen}^2 \vartheta \operatorname{sen}^2 \psi + A_3 \cos^2 \vartheta) \dot{\varphi}^2 + A_3 \dot{\psi}^2 + 2A_3 \cos \vartheta \dot{\varphi} \dot{\psi} - \\ &- 2(A_1 - A_2) \operatorname{sen} \vartheta \operatorname{sen} \psi \cos \psi \dot{\vartheta} \dot{\psi} \end{aligned}$$

No nos interesa estudiar rotaciones completas sino libraciones de pequeña amplitud alrededor de una posición de equilibrio. En ese caso veremos que es más útil expresar la

energía cinética en función de los parámetros de Euler que se relacionan con los ángulos eulerianos como sigue: (Whittaker, loc. cit. pg. 11)

$$\begin{aligned} \xi &= \operatorname{sen} \frac{\theta}{2} \operatorname{sen} \frac{\psi - \varphi}{2} & \zeta &= \cos \frac{\theta}{2} \operatorname{sen} \frac{\psi + \varphi}{2} \\ \eta &= \operatorname{sen} \frac{\theta}{2} \cos \frac{\psi - \varphi}{2} & \chi &= \cos \frac{\theta}{2} \cos \frac{\psi + \varphi}{2} \end{aligned}$$

Queremos expresar  $2T$  en función de las velocidades generalizadas o sea de las derivadas temporales de los parámetros de Euler.

Simplificaremos la notación escribiendo:

$$\xi'_1 = \xi; \xi'_2 = \eta; \xi'_3 = \zeta; \xi'_4 = \chi = (1 - \xi_1'^2 - \xi_2'^2 - \xi_3'^2)^{1/2}$$

Las  $\omega_i$  son funciones lineales de las  $\xi'_i$ , a saber

$$\omega_1 = \frac{2}{\xi_4'} \left[ a_1 \xi_1' + c_2 \xi_2' + b_3 \xi_3' \right]$$

$$\omega_2 = \frac{2}{\xi_4'} \left[ b_1 \xi_1' + a_2 \xi_2' + c_3 \xi_3' \right]$$

$$\omega_3 = \frac{2}{\xi_4'} \left[ c_1 \xi_1' + b_2 \xi_2' + a_3 \xi_3' \right]$$

siendo:

$$a_1 = \xi_4'^2 + \xi_1'^2 \quad a_2 = \xi_4'^2 + \xi_2'^2 \quad a_3 = \xi_4'^2 + \xi_3'^2$$

$$b_1 = \xi_1' \xi_2' - \xi_3' \xi_4' \quad b_2 = \xi_2' \xi_3' - \xi_1' \xi_4' \quad b_3 = \xi_1' \xi_3' - \xi_2' \xi_4'$$

$$c_1 = \xi_1' \xi_3' + \xi_2' \xi_4' \quad c_2 = \xi_1' \xi_2' + \xi_3' \xi_4' \quad c_3 = \xi_2' \xi_3' + \xi_1' \xi_4'$$

Sustituyendo en la expresión de  $2T$ , queda:

$$2T = \sum g_{ij} \dot{\xi}'_i \dot{\xi}'_j \quad (1.4)$$

donde:

$$g_{11} = \frac{4}{\sum_4^2} (A_1 a_1^2 + A_2 b_1^2 + A_3 c_1^2)$$

$$g_{33} = \frac{4}{\sum_4^2} (A_1 b_3^2 + A_2 c_3^2 + A_3 a_3^2)$$

$$g_{12} = \frac{4}{\sum_4^2} (A_1 a_1 c_2 + A_2 a_2 b_1 + A_3 c_1 b_2) = g_{21}$$

$$g_{23} = \frac{4}{\sum_4^2} (A_1 c_2 b_3 + A_2 a_2 c_3 + A_3 a_3 b_2) = g_{32}$$

$$g_{13} = \frac{4}{\sum_4^2} (A_1 a_1 b_3 + A_2 b_1 c_3 + A_3 a_3 c_1) = g_{31}$$

$$g_{22} = \frac{4}{\sum_4^2} (A_1 c_2^2 + A_2 a_2^2 + A_3 b_2^2)$$

En función de los impulsos  $p_i$  canónicamente conjugados a las coordenadas  $\xi'_i$ , la energía cinética clásica es:

$$2T = \sum g^{ij} p_i p_j \quad (1.5)$$

siendo  $g^{ij}$  los elementos de la matriz adjunta de la de los coeficientes  $g_{ij}$  de la energía cinética expresada en términos de las velocidades generalizadas  $\dot{\xi}'_i$ . Llamando  $g$  al determinante de los  $g_{ij}$  dado por:

$$g = g_{11}(g_{22}g_{33} - g_{23}^2) + g_{12}(g_{13}g_{23} - g_{12}g_{33}) + g_{13}(g_{12}g_{32} - g_{13}g_{22})$$

Los  $g^{ij}$  son:

$$g^{11} = g^{-1} (g_{22} g_{33} - g_{23}^2)$$

$$g^{22} = g^{-1} (g_{11} g_{33} - g_{13}^2)$$

$$g^{33} = g^{-1} (g_{11} g_{22} - g_{12}^2)$$

$$g^{12} = g^{-1} (g_{32} g_{21} - g_{12} g_{33}) = g^{21}$$

$$g^{23} = g^{-1} (g_{31} g_{21} - g_{11} g_{23}) = g^{32}$$

$$g^{13} = g^{-1} (g_{21} g_{32} - g_{31} g_{22}) = g^{31}$$

$$g_{22} g_{33} - g_{23}^2 = \frac{16}{\xi_4'^2} \left[ A_1 A_2 \xi_2'^2 + A_1 A_3 \xi_3'^2 + A_2 A_3 \xi_4'^2 \right]$$

$$g_{11} g_{33} - g_{13}^2 = \frac{16}{\xi_4'^2} \left[ A_1 A_2 \xi_1'^2 + A_1 A_3 \xi_4'^2 + A_2 A_3 \xi_3'^2 \right]$$

$$g_{11} g_{22} - g_{12}^2 = \frac{16}{\xi_4'^2} \left[ A_1 A_2 \xi_4'^2 + A_1 A_3 \xi_1'^2 + A_2 A_3 \xi_2'^2 \right]$$

$$g_{32} g_{13} - g_{12} g_{33} = \frac{16}{\xi_4'^2} \left[ (A_2 - A_1) A_3 \xi_3' \xi_4' - A_1 A_2 \xi_1' \xi_2' \right]$$

$$g_{21} g_{32} - g_{31} g_{22} = \frac{16}{\xi_4'^2} \left[ (A_1 - A_3) A_2 \xi_2' \xi_4' - A_1 A_3 \xi_1' \xi_3' \right]$$

$$g_{13} g_{21} - g_{11} g_{23} = \frac{16}{\xi_4'^2} \left[ (A_3 - A_2) A_1 \xi_1' \xi_4' - A_2 A_3 \xi_2' \xi_3' \right]$$

$$g = |g_{ij}| = 64 \frac{A_1 A_2 A_3}{\xi_4'^2} \quad (1.6)$$

$$\begin{aligned}
 g^{11} &= \frac{1}{4} \left[ \frac{\xi_2'^2}{A_3} + \frac{\xi_3'^2}{A_2} + \frac{\xi_4'^2}{A_1} \right] \\
 g^{22} &= \frac{1}{4} \left[ \frac{\xi_1'^2}{A_3} + \frac{\xi_3'^2}{A_1} + \frac{\xi_4'^2}{A_2} \right] \\
 g^{33} &= \frac{1}{4} \left[ \frac{\xi_2'^2}{A_1} + \frac{\xi_1'^2}{A_2} + \frac{\xi_4'^2}{A_3} \right] \\
 g^{12} &= \frac{1}{4} \left[ \frac{A_2 - A_1}{A_1 A_2} \xi_3' \xi_4' - \frac{\xi_1' \xi_2'}{A_3} \right] \\
 g^{23} &= \frac{1}{4} \left[ \frac{A_3 - A_2}{A_2 A_3} \xi_1' \xi_4' - \frac{\xi_2' \xi_3'}{A_1} \right] \\
 g^{13} &= \frac{1}{4} \left[ \frac{A_1 - A_3}{A_1 A_3} \xi_2' \xi_4' - \frac{\xi_1' \xi_3'}{A_2} \right]
 \end{aligned} \tag{1.7}$$

$$|g^{ij}| = g^{-1} = \frac{\xi_4'^2}{64 A_1 A_2 A_3}$$

### Energía Cinética Cuántica

Sea  $2T$  dada en (1.5) la energía cinética del sistema expresada en función de los impulsos canónicos clásicos  $p_i$ . El operador de energía cinética cuántico correspondiente será entonces:

$$T_{op} = \frac{1}{2} \frac{1}{(S')^{1/2}} g^{1/4} \sum_{ij} p_i^{op} g^{-1/2} g^{ij} p_j^{op} g^{1/4} (S')^{1/2} \tag{1.8}$$

Con

$$p_i^{op} = -i \hbar \frac{\partial}{\partial \xi_i'} ; \quad [p_i, \xi_j'] = -i \hbar \delta_{ij} \quad (i, j=1, 2, 3)$$

para un sistema de autofunciones normalizadas con un factor

de peso  $s'$  es decir

$$H^{op} \Psi = (T^{op} + V^{op}) \Psi = E \Psi, \text{ siendo } \int \Psi^* \Psi S' d\tau = 1$$

y siendo  $g^{ij}$  los coeficientes de  $2T$  en (1.5) y  $g$  el determinante de los  $g^{ij}$ . ( $V$  es la energía potencial).

En nuestro caso:

$$S' = \sum_4'^{-1} \quad (S')^{-1/2} = \sum_4'^{1/2} \quad g^{-1} = \frac{1}{64 A_1 A_2 A_3} \sum_4'^2$$

$$g^{1/2} = (64 A_1 A_2 A_3)^{1/2} \sum_4'^{-1} \quad g^{-1/4} = (64 A_1 A_2 A_3)^{-1/4} \sum_4'^{1/2}$$

$$T^{op} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_4' \frac{\partial}{\partial \xi_i'} \left[ \sum_4'^{-1} g^{ij} \frac{\partial}{\partial \xi_j'} \right]$$

$$T^{op} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_4' \left[ \frac{\partial \sum_4'^{-1}}{\partial \xi_i'} g^{ij} \frac{\partial}{\partial \xi_j'} + \sum_4'^{-1} \frac{\partial g^{ij}}{\partial \xi_i'} \cdot \frac{\partial}{\partial \xi_j'} + \sum_4'^{-1} g^{ij} \frac{\partial^2}{\partial \xi_i' \partial \xi_j'} \right] \quad (1.20)$$

$$T^{op} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum \left[ \xi_i' \sum_4'^{-2} g^{ij} \frac{\partial}{\partial \xi_j'} + \frac{\partial g^{ij}}{\partial \xi_i'} \cdot \frac{\partial}{\partial \xi_j'} + g^{ij} \frac{\partial^2}{\partial \xi_i' \partial \xi_j'} \right]$$

Se puede poner:

$$T^{op} = -\frac{\hbar^2}{8} \sum a_{ij}$$

$$a_{ij} = 4 \left[ g^{ij} \sum_i' \sum_4'^{-2} \frac{\partial}{\partial \xi_j'} + \frac{\partial g^{ij}}{\partial \xi_i'} \cdot \frac{\partial}{\partial \xi_j'} + g^{ij} \frac{\partial^2}{\partial \xi_i' \partial \xi_j'} \right]$$

Como:

$$\frac{\partial g^{11}}{\partial \xi_1'} = \frac{1}{4} \left( -\frac{2\xi_1'}{A_1} \right) \quad \frac{\partial g^{22}}{\partial \xi_2'} = \frac{1}{4} \left( -2 \frac{\xi_2'}{A_2} \right) \quad \frac{\partial g^{33}}{\partial \xi_3'} = \frac{1}{4} \left( -2 \frac{\xi_3'}{A_3} \right)$$

$$\frac{\partial g^{12}}{\partial \xi_1'} = -\frac{1}{4} \left( \frac{\xi_2'}{A_3} + \frac{A_2-A_1}{A_1 A_2} \xi_1' \xi_3' \right); \quad \frac{\partial g^{21}}{\partial \xi_2'} = -\frac{1}{4} \left( \frac{\xi_1'}{A_3} + \frac{A_2-A_1}{A_1 A_2} \xi_2' \xi_3' \right)$$

$$\frac{\partial g^{23}}{\partial \xi_2'} = -\frac{1}{4} \left( \frac{\xi_3'}{A_1} + \frac{A_3-A_2}{A_2 A_3} \xi_1' \xi_2' \right); \quad \frac{\partial g^{32}}{\partial \xi_3'} = -\frac{1}{4} \left( \frac{\xi_2'}{A_1} + \frac{A_3-A_2}{A_2 A_3} \xi_1' \xi_3' \right)$$

$$\frac{\partial g^{31}}{\partial \xi_3'} = -\frac{1}{4} \left( \frac{\xi_1'}{A_2} + \frac{A_1-A_3}{A_1 A_3} \xi_2' \xi_3' \right); \quad \frac{\partial g^{13}}{\partial \xi_1'} = -\frac{1}{4} \left( \frac{\xi_3'}{A_2} + \frac{A_1-A_3}{A_1 A_3} \xi_1' \xi_2' \right)$$

$$a_{11} = \left( \frac{\xi_2'^2}{A_3} + \frac{\xi_3'^2}{A_2} + \frac{\xi_4'^2}{A_1} \right) \left[ \xi_4'^{-2} \xi_1' \frac{\partial}{\partial \xi_1'} + \frac{\partial^2}{\partial \xi_1'^2} \right] - \frac{2}{A_1} \xi_1' \frac{\partial}{\partial \xi_1'}$$

$$a_{22} = \left( \frac{\xi_1'^2}{A_3} + \frac{\xi_3'^2}{A_1} + \frac{\xi_4'^2}{A_2} \right) \left[ \xi_4'^{-2} \xi_2' \frac{\partial}{\partial \xi_2'} + \frac{\partial^2}{\partial \xi_2'^2} \right] - \frac{2}{A_2} \xi_2' \frac{\partial}{\partial \xi_2'}$$

$$a_{33} = \left( \frac{\xi_2'^2}{A_1} + \frac{\xi_1'^2}{A_2} + \frac{\xi_4'^2}{A_3} \right) \left[ \xi_4'^{-2} \xi_3' \frac{\partial}{\partial \xi_3'} + \frac{\partial^2}{\partial \xi_3'^2} \right] - \frac{2}{A_3} \xi_3' \frac{\partial}{\partial \xi_3'}$$

$$a_{12} = \left( \frac{A_2-A_1}{A_1 A_2} \xi_3' \xi_4' - \frac{\xi_1' \xi_2'}{A_3} \right) \left[ \xi_4'^{-2} \xi_1' \frac{\partial}{\partial \xi_2'} + \frac{\partial^2}{\partial \xi_1' \partial \xi_2'} \right] - \left( \frac{\xi_2'}{A_3} + \frac{A_2-A_1}{A_1 A_2} \xi_1' \xi_3' \right) \frac{\partial}{\partial \xi_2'}$$

$$a_{21} = \left( \frac{A_2-A_1}{A_1 A_2} \xi_3' \xi_4' - \frac{\xi_1' \xi_2'}{A_3} \right) \left[ \xi_4'^{-2} \xi_2' \frac{\partial}{\partial \xi_1'} + \frac{\partial^2}{\partial \xi_1' \partial \xi_2'} \right] - \left( \frac{\xi_1'}{A_3} + \frac{A_2-A_1}{A_1 A_2} \xi_2' \xi_3' \right) \frac{\partial}{\partial \xi_1'}$$

$$a_{23} = \left( \frac{A_3-A_2}{A_2 A_3} \xi_1' \xi_4' - \frac{\xi_2' \xi_3'}{A_1} \right) \left[ \xi_4'^{-2} \xi_2' \frac{\partial}{\partial \xi_3'} + \frac{\partial^2}{\partial \xi_2' \partial \xi_3'} \right] - \left( \frac{\xi_3'}{A_1} + \frac{A_3-A_2}{A_2 A_3} \xi_1' \xi_2' \right) \frac{\partial}{\partial \xi_3'}$$

$$a_{32} = \left( \frac{A_3 - A_2}{A_2 A_3} \xi_1' \xi_4' - \frac{\xi_2' \xi_3'}{A_1} \right) \left[ \xi_4'^{-2} \xi_3' \frac{\partial}{\partial \xi_2'} + \frac{\partial^2}{\partial \xi_2' \partial \xi_3'} \right] = \left( \frac{\xi_2'}{A_1} + \frac{A_3 - A_2}{A_2 A_3} \xi_1' \xi_3' \right) \frac{\partial}{\partial \xi_2'}$$

$$a_{31} = \left( \frac{A_1 - A_3}{A_1 A_3} \xi_2' \xi_4' - \frac{\xi_1' \xi_3'}{A_2} \right) \left[ \xi_4'^{-2} \xi_3' \frac{\partial}{\partial \xi_1'} + \frac{\partial^2}{\partial \xi_1' \partial \xi_3'} \right] = \left( \frac{\xi_1'}{A_2} + \frac{A_1 - A_3}{A_1 A_3} \xi_2' \xi_3' \right) \frac{\partial}{\partial \xi_1'}$$

$$a_{13} = \left( \frac{A_1 - A_3}{A_1 A_3} \xi_2' \xi_4' - \frac{\xi_1' \xi_3'}{A_2} \right) \left[ \xi_4'^{-2} \xi_1' \frac{\partial}{\partial \xi_3'} + \frac{\partial^2}{\partial \xi_1' \partial \xi_3'} \right] = \left( \frac{\xi_3'}{A_2} + \frac{A_1 - A_3}{A_1 A_3} \xi_1' \xi_2' \right) \frac{\partial}{\partial \xi_3'}$$

Simplificando y despreciando términos cúbicos en coordenadas y de orden superior queda:

$$T_{\text{op}} = \frac{\hbar^2}{8} \left\{ \frac{1}{A_1} \frac{\partial^2}{\partial \xi_1'^2} + \frac{1}{A_2} \frac{\partial^2}{\partial \xi_2'^2} + \frac{1}{A_3} \frac{\partial^2}{\partial \xi_3'^2} - \left( \frac{1}{A_1} + \frac{1}{A_2} + \frac{1}{A_3} \right) \left( \xi_1' \frac{\partial}{\partial \xi_1'} + \xi_2' \frac{\partial}{\partial \xi_2'} + \xi_3' \frac{\partial}{\partial \xi_3'} \right) + \left[ \frac{\xi_2'^2}{A_3} + \frac{\xi_3'^2}{A_2} - \frac{1}{A_1} (\xi_1'^2 + \xi_2'^2 + \xi_3'^2) \right] \frac{\partial^2}{\partial \xi_1'^2} + \left[ \frac{\xi_1'^2}{A_3} + \frac{\xi_3'^2}{A_1} - \frac{1}{A_2} (\xi_1'^2 + \xi_2'^2 + \xi_3'^2) \right] \frac{\partial^2}{\partial \xi_2'^2} + \left[ \frac{\xi_1'^2}{A_2} + \frac{\xi_2'^2}{A_1} - \frac{1}{A_3} (\xi_1'^2 + \xi_2'^2 + \xi_3'^2) \right] \frac{\partial^2}{\partial \xi_3'^2} - 2 \left[ \frac{\xi_1' \xi_2'}{A_3} \frac{\partial^2}{\partial \xi_1' \partial \xi_2'} + \frac{\xi_1' \xi_3'}{A_2} \frac{\partial^2}{\partial \xi_1' \partial \xi_3'} + \frac{\xi_2' \xi_3'}{A_1} \frac{\partial^2}{\partial \xi_2' \partial \xi_3'} \right] + 2 \left[ \frac{A_2 - A_1}{A_1 A_2} \xi_3' \frac{\partial^2}{\partial \xi_1' \partial \xi_2'} + \frac{A_2 - A_3}{A_2 A_3} \xi_1' \frac{\partial^2}{\partial \xi_2' \partial \xi_3'} + \frac{A_1 - A_3}{A_1 A_3} \xi_2' \frac{\partial^2}{\partial \xi_1' \partial \xi_3'} \right] \quad (1.12)$$

podemos expresar T de la siguiente manera:

$$T = T_0 \left( \frac{\partial^2}{\partial \xi_1'^2} ; \xi_1' \frac{\partial}{\partial \xi_1'} \right) + T_1 \left( \xi_1' \frac{\partial^2}{\partial \xi_j' \partial \xi_k'} \right) + T_2 \left( \xi_1' \xi_j' \frac{\partial^2}{\partial \xi_1' \partial \xi_j'} \right) \quad (1.12.1)$$

Se ha hallado la expresión cuántica de la energía cinética de un cuerpo rígido que se mueve bajo la acción de un sistema de fuerzas conservativas describiendo oscilaciones libratorias de pequeña amplitud alrededor de un eje. Estas libraciones se descomponen según los ejes de un triedro fijo, que es el de las posiciones de equilibrio de los ejes principales de inercia del cuerpo, y la posición instantánea del triedro está especificada con los parámetros de Euler que definen la orientación del sistema móvil unido al cuerpo (ejes principales de inercia) respecto del triedro fijo. Tomaremos  $\xi_1', \xi_2', \xi_3'$ , como variables independientes y  $\xi_4'$  definido por:

$$\xi_1'^2 + \xi_2'^2 + \xi_3'^2 + \xi_4'^2 = 1$$

Nos interesa qué forma tendrá el potencial  $V$ . Puesto que se trata de oscilaciones de pequeña amplitud <sup>(alrededor)</sup> de la posición de equilibrio, haciendo un desarrollo en serie de  $\xi_i'$ :

$$V(\xi_i', \xi_j') = V(0) + \left(\frac{\partial V}{\partial \xi_i'}\right)_0 \xi_i' + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \xi_i' \partial \xi_j'}\right) \xi_i' \xi_j' + \dots \quad (1.13)$$

$$V = \sum b_{ij}' \xi_i' \xi_j' \quad (i, j = 1, 2, 3) \quad (1.14)$$

tomando hasta los términos cuadráticos solamente:

Puesto que a las variables dinámicas  $\xi_i'$  le corresponden los operadores de multiplicación, el potencial cuántico es el mismo (1.14). El Hamiltoniano del sistema en orden cero de aproximación está dado por:

$$H^0 = T^0 + V = T^0 \left( \frac{\partial^2}{\partial \xi_i'^2}; \xi_i' \frac{\partial}{\partial \xi_i'} \right) + \sum b_{ij}' \xi_i' \xi_j' \quad (1.15)$$

Este es el que se debe resolver para encontrar los niveles de energía y autofunciones del sistema no perturbado.  $H^0$  una vez diagonalizado es separable, correspondiendo cada término del Hamiltoniano a un oscilador armónico monodimensional. Con las autofunciones conocidas al orden cero, se calculan las co-

respondientes al primer orden, considerando los términos  $T_1'$  y  $T_2'$  como una perturbación.-

Solución de la ecuación al orden cero.

$$H^0 \Psi = E^0 \Psi \quad (1.16)$$

$$H^0 = \frac{-\hbar^2}{8} \left\{ \sum_i \left( \frac{1}{A_i} \frac{\partial^2}{\partial \xi_i^2} - \mathcal{V} \xi_i \frac{\partial}{\partial \xi_i} \right) + \sum b_{ij}' \xi_i' \xi_j' \right\}$$

$$\mathcal{V} = - \frac{1}{A_1} + \frac{1}{A_2} + \frac{1}{A_3}$$

Definiendo nuevas variables:

$$\xi_i'' = \sqrt{A_i} \xi_i' \quad ; \quad b_{ij} = b_{ij}' / \sqrt{A_i A_j}$$

Queda:

$$H^0 = \frac{-\hbar^2}{8} \left\{ \sum_i \left( \frac{\partial^2}{\partial \xi_i''^2} - \mathcal{V} \xi_i'' \frac{\partial}{\partial \xi_i''} \right) + \sum b_{ij} \xi_i'' \xi_j'' \right\}$$

Nos interesa que este  $H^0$  sea una forma cuadrática pura en los términos de la energía potencial, quedando igual la energía cinética. Pasamos así al sistema de coordenadas normales por una transformación de las  $\xi_i''$ , dada por una matriz ortogonal de 3x3, es decir:

$$\begin{pmatrix} \xi_1 \\ \xi_2 \\ \xi_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & \alpha_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \xi_1'' \\ \xi_2'' \\ \xi_3'' \end{pmatrix} ; (\alpha)(\alpha^+) = U_3 \quad (1.17)$$

$U_3$ : matriz unidad de 3x3.

y en esta nueva base, el  $H^0$  es una forma cuadrática pura:

$$H^0 = \frac{-\hbar^2}{8} \sum_i \left[ \frac{\partial^2}{\partial \xi_i^2} - \mathcal{V} \xi_i \frac{\partial}{\partial \xi_i} + \frac{k_i}{2} \xi_i^2 \right] \quad (1.16.1)$$

La ecuación de Schrödinger es  $H^0 \Psi = E^0 \Psi$  que se puede escribir:

$$\left\{ \sum_i \left[ \frac{\partial^2}{\partial \xi_i^2} - \mathcal{V} \xi_i \frac{\partial}{\partial \xi_i} + \frac{8}{\hbar^2} (E_{ni}^0 - \frac{k_i}{2} \xi_i^2) \right] \right\} \Psi_{n_1 n_2 n_3}(\xi_1 \xi_2 \xi_3) = 0 \quad (1.18)$$

Por el método usual de separación de variables, haciendo:

$$\Psi_{n_1 n_2 n_3}^0(\xi_1 \xi_2 \xi_3) = \Psi_{n_1}^0(\xi_1) \Psi_{n_2}^0(\xi_2) \Psi_{n_3}^0(\xi_3)$$

obtenemos las tres ecuaciones en derivadas totales separadas:

$$\left\{ \frac{d^2}{d\xi_i^2} - \mathcal{V}_{\xi_i} \frac{\partial}{\partial \xi_i} + \frac{8}{h^2} \left[ E_{n_i}^0 - \frac{k_i}{2} \xi_i^2 \right] \right\} \Psi_{n_i}^0(\xi_i) = 0 \quad (1.19)$$

$$(i = 1, 2, 3).$$

Solución de la ecuación tipo

$$\Psi''(x') - \mathcal{V} x' \Psi'(x') + (\lambda - \alpha x'^2) \Psi(x') = 0 \quad (1.19.1)$$

Haciendo la sustitución:  $\Psi(x') = \phi(x') \exp(\mathcal{V} x'^2/4)$

$$\Psi'(x') = \left[ \frac{\mathcal{V}}{2} x' \phi(x') + \phi'(x') \right] \exp(\mathcal{V} x'^2/4)$$

$$\Psi''(x') = \left[ \frac{\mathcal{V}^2 x'^2}{4} \phi(x') + \mathcal{V} x' \phi'(x') + \frac{\mathcal{V}}{2} \phi(x') + \phi''(x') \right] \exp(\mathcal{V} x'^2/4)$$

$$\phi''(x') + (\lambda' - \beta x'^2) \phi(x') = 0 \quad (1.19.2)$$

donde:  $\beta = \alpha + \mathcal{V}^2/4$

Queremos llevarla a la forma:

$$\phi''(x) + [2n + 1 - x^2] \phi(x) = 0 \quad (1.19.3)$$

cuya solución es:

$$\phi(x) = H_n(x) (2^n n! \sqrt{\pi})^{-1/2} \exp[-x^2/2] \quad (1.19.4)$$

Para ello hacemos un cambio de variable con un parámetro a fijar  $\gamma$

$$x = \sqrt{\gamma} x' \quad x'^2 = \frac{x^2}{\gamma}$$

Entonces la ec. (1.19.2) nos queda en la forma

$$\phi''(x) + \left[ \frac{\lambda'}{\gamma} - \frac{\beta}{\gamma^2} x^2 \right] \phi(x) = 0$$

Haciendo  $\chi^2 = \beta$  y llamando  $\frac{\lambda'}{\gamma} = \mu$   
 la (1.19.5) queda en la forma (1.19.3)

$$\phi''(x) + [\mu - x^2] \phi(x) = 0$$

Cuyas soluciones son justamente las (1.19.4) para  $\mu = 2n+1$   
 La solución de la ecuación que nos interesa (1.19.1) es entonces:

$$\psi_n(x') = \exp\left[-x'^2\left(\frac{\sqrt{\beta}}{2} - \frac{\theta}{4}\right)\right] H_n(\sqrt{\beta} x') \cdot (2^n n! \sqrt{\pi})^{-1/2} \quad (1.19.6)$$

Las soluciones de (1.19) son:

$$\psi_{n_i}^0(\xi_i) = \exp\left[-\xi_i^2\left(\frac{\sqrt{\beta_i}}{2} - \frac{\theta}{4}\right)\right] H_{n_i}(\sqrt{\beta_i} \xi_i) \cdot (2^{n_i} n_i! \sqrt{\pi})^{-1/2} \quad (1.19.7)$$

donde

$$\beta_i = \chi_i^2 = \alpha_i + \frac{\theta^2}{4} = \frac{4 k_i}{\hbar^2} + \frac{\theta^2}{4} \quad (1.19.8)$$

pues la (1.19) puede llevarse a la forma (1.19.1) inmediatamente haciendo

$$\frac{8E_{n_i}^0}{\hbar^2} = \lambda_i \quad ; \quad \frac{4 k_i}{\hbar^2} = \alpha_i$$

Los autovalores de energía al orden cero de perturbación tienen la expresión usual para osciladores armónicos:

$$E_{n_i}^0 = -\frac{\hbar^2}{8} \left[ (2 n_i + 1) \sqrt{\beta_i} - \frac{\theta}{2} \right] \quad (1.20)$$

donde  $\beta_i$  está dado explícitamente en (1.19.8)

Las autofunciones (1.19.7) no son estrictamente ortogonales debido a la presencia del factor  $\exp(\theta \xi_i^2/4)$ . Este, así como el término en  $\frac{\theta}{2}$  en la energía (1.20), proviene de los términos en  $\xi_i \frac{\partial}{\partial \xi_i}$  en las ecuaciones (1.18) y (1.19).

En el apéndice (1) se demuestra que  $\delta$  es mucho menor que  $\sqrt{\beta_i}$  (por lo menos del orden del centésimo) y por lo tanto puede tomarse

$$\delta \approx 0 \quad \text{en (1.19.7); (1.19.8) y (1.20).}$$

La autofunción total solución de (1.18) es:

$$\Psi^{n_1 n_2 n_3}(\xi_1 \xi_2 \xi_3) = \prod_i \Psi_{n_i}^0(\xi_i) \quad (i=1,2,3) \quad (1.21)$$

Teniendo ahora en cuenta los términos cúbicos en la energía cinética T en (1.21.1) haciendo el cálculo de perturbaciones se comprueba que no hay contribución de primer orden a la energía; sí la hay al segundo orden. Para ello se han usado las siguientes relaciones de recurrencia de las autofunciones (1.19.6) (calculadas en base a las cumplidas por los polinomios de Hermite).

$$x \Psi_n^0(x) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \sqrt{n} \Psi_{n-1}^0(x) + \sqrt{n+1} \Psi_{n+1}^0(x) \right] \quad (1.22)$$

$$x^2 \Psi_n^0(x) = \frac{1}{2} \left[ \sqrt{n(n-1)} \Psi_{n-2}^0(x) + (n+1) \Psi_n^0(x) + \sqrt{n(n+1)} \Psi_{n+2}^0(x) \right]$$

$$\frac{d \Psi_n^0(x)}{d x} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \sqrt{n} \Psi_{n-1}^0(x) - \sqrt{n+1} \Psi_{n+1}^0(x) \right]$$

$$\frac{d^2 \Psi_n^0(x)}{d x^2} = \frac{1}{2} \left[ \sqrt{n(n-1)} \Psi_{n-2}^0(x) - \frac{1}{2} \Psi_n^0(x) + \sqrt{n(n+1)} \Psi_{n+2}^0(x) \right]$$

Si en el Hamiltoniano total se hacen las transformaciones de variable necesarias para diagonalizar el  $H^0$ , se ve que los términos de orden superior de la energía cinética (términos anarmónicos) expresados en función de las coordenadas normales  $\xi_i$  serán de la forma:

$$f_{ii}^i \xi_i \frac{\partial^2}{\partial \xi_i^2}; \quad f_{jj}^i \xi_i \frac{\partial^2}{\partial \xi_j^2}; \quad f_{ij}^i \xi_i \frac{\partial^2}{\partial \xi_i \partial \xi_j}; \quad f_{jk}^i \xi_i \frac{\partial^2}{\partial \xi_j \partial \xi_k}$$

y con las relaciones de recurrencia precedentes se ve inmediatamente que la contribución de estos términos a  $E^{(1)}$  (energía al primer orden) es nula.

Estos términos serán usados para calcular las autofunciones corregidas al primer orden de perturbaciones, al calcular los elementos de matriz correspondientes a las transiciones "débiles". (Ver III).

Tienen contribución no nula a la energía en cambio los términos de cuarto orden, que son de la forma general:

$$g_{ii}^{ii} \sum_i^2 \frac{\partial^2}{\partial \xi_i^2} ; g_{jj}^{ii} \sum_i^2 \frac{\partial^2}{\partial \xi_j^2} ; g_{kk}^{ij} \sum_i \sum_j \frac{\partial^2}{\partial \xi_k \partial \xi_l} \quad (1.23)$$

En este caso como en el anterior, los índices  $i, j, k$ , varían de 1 a 3, correspondiendo a los distintos grados de libertad (o coordenadas normales). Los  $g_{ij}^{kl}$  y los  $f_{jk}^i$  son factores numéricos función de los momentos principales de inercia de la molécula ( $A_1, A_2, A_3$ ) y de los coeficientes de la transformación a coordenadas normales  $\alpha_{ij}$ .

La presencia de estos términos de anharmonicidad proviene de que el Hamiltoniano sólo es exactamente separable y soluble en primera aproximación (lo cual es de esperar por otra parte por tratarse de un giróscopo asimétrico). Dicho de otra forma, las soluciones "armónicas" dan una aproximación buena para el cómputo de los niveles de energía, ya que las correcciones a ésta debido a los términos anharmónicos aparecen sólo al segundo orden. Físicamente esto se traduciría en una estructura fina de las líneas espectrales o sea en un ancho de las mismas. La poca resolución que se puede obtener experimentalmente no ha permitido apreciarla hasta el presente. Debe notarse sin embargo, que esta anharmonicidad y la estructura fina que origina son por lo menos en principio distinguibles de las que provendrían de términos de corrección al potencial (ver también V-B.4).

La presencia de anarmónicidades influye más apreciablemente en las expresiones de las intensidades, y en las reglas de selección para las transiciones permitidas, puesto que al calcular los elementos de matriz de los momentos inducidos, lo haremos con las autofunciones calculadas al primer orden del cálculo de perturbaciones.

El tratamiento dinámico hecho para estudiar las libraciones de una molécula en un potencial elástico se extiende en forma inmediata al caso en que se trata de dos moléculas por celda unidad.

La energía cinética es simplemente la suma de las contribuciones de cada una por separado, sin términos de interacción. La energía potencial, empero, tendrá términos de acoplamiento.

La extensión es necesaria para poder cotejar nuestros resultados y las predicciones del modelo con los datos experimentales, ya que en casi todos los ejemplos estudiados se trata de dos moléculas por celda unidad. En el caso del benceno, aunque hay cuatro moléculas por celda unidad cristalográfica, sólo hay dos orientaciones distintas de las mismas en el cristal, es decir que para nuestro tratamiento se puede considerar como celda unidad a un par de moléculas, una de cada orientación.

## II

LIBRACIONES DE DOS MOLECULAS ACOPLADAS ELASTICAMENTE. EXTENSION A ESTE CASO DE LO CALCULADO EN I.

Sean ahora dos moléculas, iguales y orientadas de determinada forma una respecto de la otra, que realizan pequeñas libraciones como en el caso anterior pero acopladas entre sí. El acoplamiento se traduce en un término adicional de la ener-

gía potencial  $V$ , que consiste en una suma de productos de los desplazamientos de cada una.

Llamando:

$\xi'_i$  : coordenadas de la molécula 1. ( $i= 1,2,3,$ )

$\eta'_i$  : " " " " " 2.

$A_i$  : momentos principales de inercia de las moléculas.

$b_{ij}$  : constantes elásticas.

Los Hamiltonianos de las moléculas sin la interacción son:

$$\begin{aligned} H(1) &= \sum_i A_i \xi_i'^2 + \sum_{ij} b'_{ij} \xi'_i \xi'_j = T(1) + V(1) \\ H(2) &= \sum_i A_i \eta_i'^2 + \sum_{ij} b'_{ij} \eta'_i \eta'_j = T(2) + V(2) \end{aligned} \quad (2.1)$$

El acoplamiento  $H(1,2)$  está dado por:

$$V(1,2) = \sum c_{ij} \xi'_i \eta'_j \quad (2.2)$$

Es decir, el potencial total es:

$$V = V(1) + V(2) + V(1,2) = \sum_{ij} b'_{ij} (\xi'_i \xi'_j + \eta'_i \eta'_j) + c'_{ij} \xi'_i \eta'_j \quad (2.3)$$

y en términos de las coordenadas  $\xi''_i = \sqrt{A_i} \xi'_i$ ;  $\eta''_i = \sqrt{A_i} \eta'_i$

$$V = \sum_{ij} b_{ij} (\xi''_i \xi''_j + \eta''_i \eta''_j) + c_{ij} \xi''_i \eta''_j$$

En forma matricial, sobre una base de vectores  $\begin{pmatrix} \xi''_1 \\ \eta''_3 \end{pmatrix}$ , la energía cinética se halla ya en forma diagonal.

El potencial  $V$  se puede poner:

$$V = \begin{pmatrix} B & 0 \\ 0 & B \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & C \\ C & 0 \end{pmatrix} \quad (2.4)$$

siendo  $B, C$  explícitamente:

$$B = \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} & b_{13} \\ b_{21} & b_{22} & b_{23} \\ b_{31} & b_{32} & b_{33} \end{pmatrix} ; \quad C = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} \end{pmatrix} \quad (2.5)$$

Las matrices B ( $b_{ij}$ ); C ( $c_{ij}$ ) son simétricas; si no lo fueran, siempre es posible simetrizarlas dada la forma de V. Para pasar a coordenadas normales, se debe diagonalizar la energía potencial, manteniendo diagonal T. Como antes, esto se hace por una transformación ortogonal  $[\alpha]$ .

$$[\alpha] \quad (\alpha_{ij}) \quad \text{donde } (i,j : 1...6)$$

Los valores propios de V son las raíces de la ecuación:

$$|V - \lambda U_6| = 0 \quad ; \quad U_6 : \text{matriz unidad de } 6 \times 6. \quad (2.6)$$

Por transformaciones algebraicas elementales podemos llevar la ecuación (2.6) a una forma particularmente útil:

$$\begin{aligned} \begin{vmatrix} B - \lambda U_3 & C \\ C & B - \lambda U_3 \end{vmatrix} &= \begin{vmatrix} B+C & -\lambda U_3 & C \\ B+C & -\lambda U_3 & B - \lambda U_3 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} B+C & -\lambda U_3 & C \\ 0 & & B-C - \lambda U_3 \end{vmatrix} \\ &= |B + C - \lambda U_3| \cdot |B - C - \lambda U_3| \end{aligned} \quad (2.7)$$

En el caso particular de que C tienda a 0, se ve que la ecuación (2.7) tiende a tener raíces dobles:

$$|B - \lambda U_3|^2 = 0 \quad (2.8)$$

Suponiendo que las matrices B fueran dependientes de un parámetro externo, vemos que las raíces de la ecuación secular lo serían también; la dependencia es a través de B y de C; es decir, para C pequeño distinto de cero por ejemplo, la estructura de las raíces es como tres pares o tres dobletes, cuya posición y separación dependen de ese parámetro.

Todo esto está intrínsecamente justificado, ya que el polinomio característico es invariante bajo las transformaciones que llevan al sistema de coordenadas normales.

Al hacer la interpretación física de los distintos términos de la energía potencial, como en la del parámetro externo, veremos que los resultados aquí obtenidos se ajustan

muy bien con lo determinado experimentalmente.

Se ve que la extensión que hemos hecho del tratamiento dinámico al caso de tener dos moléculas, iguales con distinta orientación es inmediata; además a él corresponden todos los ejemplos experimentales a que tuvimos acceso. Hemos trabajado con la expresión clásica del Hamiltoniano, por cuanto las transformaciones necesarias para llevar el sistema a coordenadas normales son las mismas que para el Hamiltoniano cuántico; y las conclusiones que sacaremos para los distintos términos de la energía potencial, su dependencia de la temperatura y el acuerdo experimental también. Es evidente además que las autofunciones y niveles de energía, se obtienen en forma inmediata calcando los pasos del caso unimolecular.

La autofunción total será un producto de seis autofunciones del tipo (1.19.7) puesto que la ecuación de Schrödinger se separa ahora en seis ecuaciones del tipo (1.19) y los niveles de energía corresponderán a seis frecuencias distintas, y serán de la misma forma (1.21) con  $i = 1 \dots 6$ .

$$\Psi_{n_1 \dots n_6}^0 (\xi_1 \dots \eta_3) = \prod_{i=1}^3 \Psi_{n_i}^0 (\xi_i) \cdot \prod_j^3 \Psi_{n_j}^0 (\eta_j)$$

MOMENTOS INDUCIDOS. INTENSIDADES Y REGLAS DE SELECCION.

Sea un sistema atómico o molecular que realiza oscilaciones alrededor de una posición de equilibrio, y cuyas coordenadas generalizadas son  $q_j$ . Las componentes  $M_i$  del momento dipolar eléctrico  $\vec{M}$  tendrán una expresión de la forma:

$$M_i = \sum \gamma_{oij} q_j + \sum \gamma_{lijk} q_j q_k \quad (3.1)$$

El tensor de polarizabilidades estará definido por la variación de  $M_i$ :

$$\frac{\partial M_i}{\partial q_j} = \gamma_{oij} + \sum_k \gamma_{lijk} q_k \quad (3.2)$$

Llamemos

$$\mathcal{M}_i = \sum \frac{\partial M_i}{\partial q_j} = M'_{oi} + M'_i,$$

a la variación del momento eléctrico  $M_i$ ; entonces:

$$M'_i = \sum_{j,k} \gamma_{lij} q_k \text{ dará las líneas Raman (variación del}$$

momento inducido debido a la variación del tensor de polarizabilidad), y  $M'_{oi} = \sum_j \gamma_{oij}$  dará las líneas Rayleigh.

Kastler y Rousset (1); (2), han hallado expresiones de  $M'_{oi}$ ;  $M'_i$  a partir de los ángulos infinitesimales de rotación usados en su modelo, y las intensidades relativas calculadas por ellos son concordes aproximadamente con la experiencia.

Haciendo un cálculo enteramente análogo al suyo (por lo cual no se repite aquí), obtenemos las expresiones para  $M'_{oi}$ ,  $M'_i$  en términos de las coordenadas normales  $\xi_i$  definidas en (1.17).

Como en el caso general,  $M'_{oi}$  es constante y

$$M'_i = \sum d_{ij} \xi_j \quad (3.3)$$

es una función lineal de las coordenadas. Los coeficientes  $d_{ij}$  son funciones de una serie de parámetros, a saber:

- 1) De las componentes  $G_{ij}$  del tensor de refractividades de la molécula en el cristal (que en ocasiones puede aproximarse por el de la molécula aislada. Ver Kastler y Rousset, (1),(2).)
- 2) De  $a_i, b_i, c_i$ , ( $i = 1, 2, 3$ ), cosenos directores entre los ejes de la molécula en el cristal y los ejes principales cristalográficos.
- 3) De los momentos principales de inercia de la molécula  $A_i$ .
- 4) De los coeficientes  $d_{ij}$  de la transformación (1.17) a coordenadas normales.

Hasta el presente se tienen valores numéricos de sólo algunos de estos parámetros, por lo cual no pudimos calcular cuantitativamente las intensidades de las líneas.

Con las autofunciones obtenidas en I, II, y las perturbadas al primer orden que se calculan a partir de éstas en la forma usual, se han determinado los elementos de matriz correspondientes a las transiciones que dan origen a las líneas Raman y Rayleigh. Se enuncian reglas de selección para ellas y se clasifican las líneas según su intensidad, en fuertes, débiles primarias (cumplen las mismas reglas de selección que las fuertes pero tienen menor intensidad) y débiles.

#### Cálculo de las intensidades y reglas de selección.

Las intensidades están dadas por  $\langle \mathcal{M}_i \rangle_{nm}$  siendo  $\mathcal{M}_i$  de acuerdo a (3.2); y (3.3):

$$\mathcal{M}_i = M_i^0 + M_i' = M_{0i}' + \sum_k d_{ik} \xi_k$$

la variación del momento dipolar eléctrico, y  $\langle \mathcal{M}_i \rangle_{nm}$  el elemento de matriz correspondiente a la transición  $n-m$ , indicando con  $n, m$ , a las ternas de números cuánticos  $n_1, n_2, n_3; m_1, m_2, m_3$ , respectivamente. Las autofunciones con que calculamos los elementos de matriz son las calculadas al primer orden del cálculo de perturbaciones, a saber

$$\psi_n^{(1)} = \psi_n^0 + \sum_{n'} a_{nn'} \psi_{n'}^0$$

que normalizan con un factor de peso  $s'$ .

$$s' = (1 - \xi_1^2 - \xi_2^2 - \xi_3^2)^{-1/2}$$

que aproximamos en nuestros cálculos por:

$$s' \approx 1 + \frac{1}{2} (\xi_1^2 + \xi_2^2 + \xi_3^2)$$

y donde los  $a_{nn'}$  están dados como es usual por:

$$a_{nn'} = \frac{\langle n' | H_1 | n \rangle}{E_n^0 - E_{n'}^0} = \frac{1}{E_n^0 - E_{n'}^0} \int \Psi_n^{(0)} H_1 \Psi_{n'}^{(0)} d\xi_1 d\xi_2 d\xi_3$$

$$H_1 = \sum f_{jk}^i \xi_i \frac{\partial^2}{\partial \xi_j \partial \xi_k} \quad (H_1 = T_1 \text{ de 1,12.1})$$

Los  $\Psi_n^0$ ;  $\Psi_m^0$  son los polinomios de Hermite normalizados dados en (1.21) y que normalizan de la siguiente manera:

$$\int \Psi_n^{0x} \Psi_m^0 d\xi_1 d\xi_2 d\xi_3 = \delta_{nm}$$

Los valores de  $n'$  que dan  $a_{nn'}$  distintos de cero son los que figuran en la tabla (1) a continuación, y los deducidos de éstos por permutación de los índices 1, 2, 3.

Tabla 1.-

$n_1'$	$n_1-3$	$n_1-1$	$n_1+1$	$n_1+3$	$n_1+2$	$n_1+2$	$n_1-2$	$n_1-2$	$n_1-1$	$n_1+1$
$n_2'$	$n_2$	$n_2$	$n_2$	$n_2$	$n_2-1$	$n_2+1$	$n_2-1$	$n_2+1$	$n_2-1$	$n_2+1$
$n_3'$	$n_3$	$n_3$	$n_3$	$n_3$	$n_3$	$n_3$	$n_3$	$n_3$	$n_3-1$	$n_3+1$

A. LINEAS RAMAN

Calculando ahora los elementos de matriz  $(M_i^1)_{nm}$ :

$$\langle n | M_i^1 | m \rangle = \langle \Psi_{n_1 n_2 n_3}^{(1)} | M_i^1 | \Psi_{m_1 m_2 m_3}^{(1)} \rangle =$$

$$= \langle \Psi_{n_1 n_2 n_3}^0 | M_i^1 | \Psi_{m_1 m_2 m_3}^0 \rangle + \sum_{n'} a_{nn'} \langle \Psi_{n_1 n_2 n_3}^0 | M_i^1 | \Psi_{m_1 m_2 m_3}^0 \rangle +$$

$$+ \sum_m a_{mm'} \langle \Psi_{n_1 n_2 n_3}^0 | M_i^1 | \Psi_{m_1 m_2 m_3}^0 \rangle - \sum_{n'} \sum_{m'} a_{nn'} a_{mm'} \langle \Psi_{n_1 n_2 n_3}^0 | M_i^1 | \Psi_{m_1 m_2 m_3}^0 \rangle$$

Los términos que nos interesan son el primero y el tercero ya que este último es enteramente análogo al segundo. Despreciamos la contribución en  $(a)^2$ . Tendremos términos de la forma:

$$\langle \Psi_{n_1 n_2 n_3}^0 | M_i^1 | \Psi_{m_1 m_2 m_3}^0 \rangle = \int \left[ 1 + \frac{1}{2} (\xi_1^2 + \xi_2^2 + \xi_3^2) \right] \Psi_{n_1 n_2 n_3}^0 (\sum d_{ij} \xi_j) \Psi_{m_1 m_2 m_3}^0 d\tau$$

$$\langle \Psi_{n_1 n_2 n_3}^0 | M_i^1 | \Psi_{m_1' m_2' m_3'}^0 \rangle = \int \Psi_{n_1 n_2 n_3}^0 (\sum d_{ij} \xi_j) \Psi_{m_1' m_2' m_3'}^0 d\tau$$

Teniendo en cuenta los valores de  $m'$  correspondientes a un dado  $m$ , según la tabla (1) y llamando  $\Delta n_i$  al valor  $(n_i - m_i)$  ( $i = 1, 2, 3$ ) se pueden enunciar reglas de selección. En ellas, a las transiciones permitidas las caracterizamos por los valores de  $\Delta n_i$  para  $i = 1, 2, 3$ , y serán las indicadas en los cuadros y las que se obtienen de ellas por permutación de los índices 1, 2 y 3. Además podemos caracterizar los distintos grupos de líneas por  $\sum |\Delta n_i|$  y por la igual o distinta paridad de las autofunciones inicial y final, que indicamos con  $\pi(i)$ ;  $\pi(f)$  respectivamente.

Cuadro A.1. Líneas Raman fuertes.

Proviene del término:  $\int \Psi_n^0 (M_i^1) \Psi_m^0 d\tau$

$\Delta n_1$	$\pm 1$		
$\Delta n_2$	0	$\sum  \Delta n_i  = 1$	$\pi(i) = \pi(f)$
$\Delta n_3$	0		

(y las obtenidas de éstas por permutación de los índices 1, 2, 3)

Cuadro A.2. Líneas Raman "débiles primarias".

Proviene del término:  $\int \Psi_n^0 M_i^1 \Psi_m^0 (\xi_1^2 + \xi_2^2 + \xi_3^2) d\tau$

$\Delta n_1$	$\pm 3$	$\pm 2$	$\pm 1$	
$\Delta n_2$	0	$\pm 1$	0	$\sum  \Delta n_i  = 1, 3$ ; $\pi(i) = -\pi(f)$
$\Delta n_3$	0	0	0	

(Y las obtenidas de éstas por permutación de los índices 1, 2, 3)

Cuadro A.3. Líneas Raman débiles.

Proviene de

$$\int \psi_n^0 M_i^1 \psi_m^0 d\tau \quad \text{y} \quad \int \psi_n^0 M_i^1 \psi_m^0 d\tau$$

$\Delta n_1$	$\pm 4$	$\pm 2$	$\pm 1$	$\pm 3$	0	+2	-2	0	0
$\Delta n_2$	0	0	$\pm 1$	$\pm 1$	0	+1	-1	+1	-1
$\Delta n_3$	0	0	0	0	0	+1	-1	+1	-1

$$\sum |\Delta n_i| = 0, 2, 4 \quad \pi(i) = \pi(f)$$

(Y las obtenidas de éstas por permutación de los índices 1,2,3)

B. Líneas Rayleigh.

Cuadro B.1. Líneas Rayleigh fuertes.

Proviene de:

$$\int \psi_n^0 M_i^0 \psi_m^0 d\tau$$

$\Delta n_1$	0	$\sum  \Delta n_i  = 0$	$\pi(i) = \pi(f)$
$\Delta n_2$	0		
$\Delta n_3$	0		

(Y las obtenidas de éstas por permutación de los índices 1,2,3)

Cuadro B.2. Líneas Rayleigh débiles primarias.

Proviene de

$$\int \psi_n^0 M_i^0 \psi_m^0 (\xi_1^2 + \xi_2^2 + \xi_3^2) d\tau$$

$\Delta n_1$	$\pm 2$	0	$\sum  \Delta n_i  = 0, 2$	$\pi(i) = \pi(f)$
$\Delta n_2$	0	0		
$\Delta n_3$	0	0		

(Y las obtenidas de éstas por permutación de los índices 1,2,3)

Cuadro B.3. Líneas Rayleigh débiles.

Proviene de

$$\int \psi_n^0 M_i^0 \psi_m^0 d\tau \quad \text{y} \quad \int \psi_n^0 M_i^0 \psi_m^0 d\tau$$

$\Delta n_1$	$\pm 3$	$\pm 1$	$\pm 2$	+1	-1	$\sum  \Delta n_i  = 1, 3$	$\pi(i) = -\pi(f)$
$\Delta n_2$	0	0	$\pm 1$	+1	-1		
$\Delta n_3$	0	0	0	+1	-1		

(Y las obtenidas de éstas por permutación de los índices 1,2,3)

Resumiendo ahora en la tabla (2) los resultados anteriores, (cuadros (A,1,2,3; B, 1,2,3;)) tenemos

Tabla 2. Reglas de selección.

	Líneas Raman		Líneas Rayleigh	
	$\sum  \Delta n_i $	$\pi$	$\sum  \Delta n_i $	$\pi$
Fuertes	0,1	$\pi(i) = -\pi(f)$	0	$\pi(i) = \pi(f)$
Débiles Primarias	1,3	$\pi(i) = -\pi(f)$	0,2	$\pi(i) = \pi(f)$
Débiles	0,2,4	$\pi(i) = \pi(f)$	1,3	$\pi(i) = -\pi(f)$

Para una transición caracterizada por  $\pm \Delta n_i (i = 1,2,3)$ , vale la convención usual de asignar el signo + a la línea Stokes y el signo - a la línea Antistokes de la misma frecuencia.

En base a la tabla (2) podemos enunciar las siguientes reglas de selección:

1).- Para las líneas Rayleigh como para las Raman, las líneas fuertes y las débiles primarias por una parte, y las líneas débiles correspondientes al Hamiltoniano de perturbación por otra, aparecen en transiciones distintas.

2).- Las líneas fuertes y débiles primarias Raman coinciden en algunos casos con las líneas Rayleigh débiles; y recíprocamente, pueden corresponder a una misma transición, las líneas débiles Raman y líneas fuertes y débiles primarias Rayleigh. Ejemplo del primer caso es la transición

$$\Delta n_1 = 1 ; \Delta n_2 = \Delta n_3 = 0$$

que da una línea Raman fuerte y débil primaria y una línea Rayleigh débil, y las

$$\Delta n_1 = 3 ; \Delta n_2 = \Delta n_3 = 0$$

$$\Delta n_1 = 2 ; \Delta n_2 = 1 ; \Delta n_3 = 0$$

que dan líneas débiles primarias Raman y débiles Rayleigh.

Ejemplo del segundo caso serían las transiciones

$$\Delta n_1 = \Delta n_2 = \Delta n_3 = 0$$

para un a Rayleigh fuerte y débil primaria, y una Raman débil, y

$$\Delta n_1 = 2 ; \quad \Delta n_2 = 0 ; \quad \Delta n_3 = 0$$

para una Raman débil y Rayleigh débil primaria.

En lo que se refiere a las líneas "fuertes" tenemos tres Raman y una Rayleigh para el caso de una molécula por celda. La relación de las intensidades de las líneas Stokes y Anti-Stokes de una misma frecuencia Raman estará dada como siempre por el factor de Boltzmann que da las poblaciones relativas de los respectivos niveles.

Las líneas débiles no se han observado experimentalmente lo que se explica pues su intensidad según nuestros cálculos debe ser mucho menor que las de las líneas fuertes, por provenir de términos de perturbación del Hamiltoniano. Por otra parte, uno de los problemas experimentales mayores en la detección de las líneas es la pérdida de intensidad, aún para las líneas fuertes, requiriéndose exposiciones prolongadas. (ver Fruhling, 3).

En los casos cuyos datos experimentales se mencionan después, se trata de dos moléculas por celda unidad cristalográfica. El cálculo del momento eléctrico se hace en la misma forma, conduciendo a una función lineal en las seis coordenadas normales del sistema. (Clásicamente el cálculo ha sido hecho por Kastler y Rousset (1); (2); Fruhling (3),). Se verá que la presencia de términos de acoplamiento en el potencial hacen que aparezcan tres pares de líneas en el espectro, con estructura de dobletes. En su modelo semiclásico Kastler y Rousset relacionan las dos componentes de cada doblete con las libraciones de las dos moléculas de la celda unidad, en fase y en oposición de fase, respectivamente, alrededor del mismo eje molecular.

Es interesante notar que la justificación matemática de

Kastler y Rousset para reducir el problema a las oscilaciones mutuas de las dos moléculas de la celda unidad cristalográfica, partiendo de una cadena lineal infinita de moléculas con dos orientaciones de equilibrio, diferentes y acopladas entre sí, sólo se puede hacer. en el caso bidimensional (un solo grado de libertad) y no puede generalizarse al tridimensional. Esto es una consecuencia de la asimetría esencial en el significado físico de cada ángulo euleriano en la formulación usada por estos autores.

En nuestro modelo, puesto que las libraciones de cada molécula se describen por los parámetros de Euler, que desempeñan funciones equivalentes, las libraciones en el espacio de una cadena de moléculas con dos orientaciones de equilibrio distintas se estudian análogamente al caso simple dado por Rousset (2), llevando, en el límite de  $\lambda$  tendiendo a infinito, a considerar los modos normales de libración de las dos moléculas de la celda unidad, acopladas elásticamente entre sí, en la misma forma que en el caso bidimensional.

#### I V

#### OSCILACIONES DE TRASLACION, INTERACCION CON LAS LIBRACIONES

Además de las líneas rotacionales o de libración, aparecen en algunos casos líneas debidas a los movimientos traslacionales de las moléculas que consisten en oscilaciones de la molécula rígida suponiendo toda su masa concentrada en un punto G (centro de masa de la molécula). Para estudiar este movimiento nos referiremos al problema de una molécula considerada como un giróscopo asimétrico rígido cuyo movimiento se descompone en las libraciones alrededor de un eje y en oscilaciones traslatorias del centro de masa. Se ve en forma inmediata que la energía cinética total será:

$$T = T_r + T_t + T_i \quad (4.1)$$

$T_r$ : energía cinética de rotación restringida (o libración)

$T_t$ : energía cinética de traslación.

$T_i$ : energía cinética de interacción rotación-libración.

Si las libraciones se producen alrededor de un eje que pasa por G (centro de masa),  $T_i = 0$ . Si el eje de rotación pasa por un punto Q distinto de G,  $T_i$  tiene la forma:

$$T_i = \vec{\omega} \cdot \vec{L}_v = \vec{\omega} \cdot (\vec{r}' \times M \vec{v}_t) \quad (4.2)$$

donde  $\vec{L}_v$  es el impulso angular asociado a la vibración,  $\vec{r}'$  está definido por  $M\vec{r}' = \sum_i m_i \vec{r}_i$ , y da la posición del centro de masa.  $\vec{v}_t$  es la velocidad de traslación.

Nos interesa la influencia del término de interacción (4.2)

Haremos algunas consideraciones previas. Es importante notar que tanto para las oscilaciones traslatorias como para las de libración, el modelo tomado de una molécula en un potencial elástico, o de dos, y su tratamiento como fuera desarrollado en I y II, aunque justificado por las razones que dimos en la Introducción, (escaso número de líneas, dependencia del espectro de la simetría molecular y no de la cristalográfica, fuerzas de corto alcance, etc.) puede llevar a conclusiones erróneas si se aplica indiscriminadamente. Por ejemplo en el caso de las oscilaciones de traslación, es posible tratarlas dinámicamente considerando las vibraciones del centro de masa en un potencial conservativo. Esto conduce a la aparición de tres o seis frecuencias de traslación para el caso de una o dos moléculas por celda unidad, respectivamente. Sin embargo, estas líneas no se observan en la experiencia en la inmensa mayoría de los casos.

La razón es inmediata si se buscan los modos normales de la red de puntos (centros de masa de las moléculas). Puesto que en el caso de los cristales moleculares se trata de moléculas de igual masa y que difieren solo en la orientación respectiva, el movimiento oscilatorio de traslación no dará ninguna frecuencia óptica. Esto es equivalente a decir que la "celda unidad" que se debe tomar para los modos traslacionales en que solo interesa la masa y no la orientación, es

monomolecular, puesto que se trata de moléculas idénticas. (ver Rousset, (2)). En el caso de los cristales iónicos, por el contrario, las oscilaciones de traslación son casi siempre activas; esto se explica por tratarse de las oscilaciones mutuas de dos redes, cada una constituida por iones de distinta masa; el problema es análogo al caso de una red lineal de puntos de dos masas distintas; habrá dos "ramas", una acústica, la otra óptica, cuyas frecuencias respectivas tienden a 0 y a un valor finito (frecuencia límite) al tender a infinito la longitud de la onda elástica en el cristal. (ver Blackman (5); Rousset, (2).)

En forma general el Hamiltoniano de la molécula será ahora función de las coordenadas generalizadas  $q_i$ , y de los impulsos canónicamente conjugados  $p_i$ . Tres de estos  $q_i$  corresponden a las libraciones de la molécula y serán las coordenadas normales dadas en función de los parámetros de Euler en (1,17). Las tres restantes serán coordenadas normales  $x_j$  definidas como combinaciones lineales de los desplazamientos cartesianos del centro de masa,  $x_j'$ .

El Hamiltoniano de libración será por lo tanto el mismo de I, II. Para construir el de las oscilaciones traslacionales, puesto que aquí como para las libraciones, se trata de vibraciones de pequeña amplitud alrededor de una posición de equilibrio, se puede tomar un potencial cuadrático en los desplazamientos cartesianos  $x_j'$ :

$$V_t = \sum d_{ij} x_i' x_j' \quad (4.3)$$

El término de interacción es como vimos de la forma:

$$H' = \vec{\omega} \cdot \vec{L} = \sum \omega_i L_i \quad (4.4)$$

Tomemos el término  $\omega_1 L_1$ . Cuanticamente:

$$\omega_1 L_1 = \frac{-\hbar^2}{2A_1} (\xi_4 \partial_1 + \xi_2 \partial_3 - \xi_3 \partial_2)(x_2 \partial_3 - x_3 \partial_2)$$

y tomando  $\xi_4 \cong 1$

$$\omega_1 L_1 = \frac{\hbar^2}{2A_1} \left\{ \partial_1 [x_2 \partial_3 - x_3 \partial_2] + (\xi_2 \partial_3 - \xi_3 \partial_2) [x_2 \partial_3 - x_3 \partial_2] \right\}$$

La autofunción total de  $H^0$  será de la forma:

$$\Psi_{\text{tot}}^0 = \Psi_{\text{ns}}^0 = \prod_{i,j} \pi_{n_i}^0(x_i) \cdot \Psi_{s_j}^0(\xi_j) \quad (i,j = 1,2,3)$$

$$\Psi_{s_j}^0(\xi_j) \text{ son de la forma } H_{s_i}(\xi_j) \cdot \exp[-\xi_j^2/2]$$

$$\Psi_{n_i}^0(x_i) \text{ son de la forma } H_{n_i}(x_i) \cdot \exp[-x_i^2/2]$$

$H_{n_i}, H_{s_i}$  polinomios de Hermite de orden  $n_i, s_i$

El momento dipolar eléctrico  $M$  se puede expresar como en (3.1)

$$M_i = \sum \gamma_{oij} q_i + \sum \gamma_{li,jk} q_j q_k$$

donde ahora  $q_k$ , coordenadas generalizadas, comprenden las  $\xi_i$  y las  $x_i$ .

El tensor de polarizabilidades, como en (3.2) estará definido por:

$$\frac{\partial M_i}{\partial q_j} = \gamma_{oij} + \sum \gamma_{li,jk} q_k = M_{ij}^0 + M_{ij}'$$

Las transiciones tendrán lugar para:

$$\langle M_i' \rangle_{ns,mt} = \langle n s | M_i' | m t \rangle \neq 0$$

Es decir

$$\langle n s | \sum \gamma_{oij} + \sum \gamma_{li,jk} q_k | m t \rangle \neq 0$$

- $\langle n s | \sum_j \gamma_{oij} | m t \rangle$  corresponde a las líneas Rayleigh
- $\langle n s | \sum_{kj} \gamma_{li,jk} q_k | m t \rangle$  corresponde a las líneas Raman.

Las autofunciones  $\Psi_{ns}^{(1)}$  calculadas al primer orden teniendo en cuenta la perturbación  $H^1 = \vec{C} \cdot \vec{L}$  serán:

$$\Psi_{ns}^{(1)}(x, \xi) = \Psi_{ns}^0(x, \xi) + \sum_{n's', ns, n's'} a_{n's', ns, n's'} \Psi_{n's'}^0(x, \xi) \quad (4.6)$$



Los  $a_{ns,n's}$  distintos de cero son:

$$\begin{aligned}
 & a_{n_1+1, n_2 n_3; s_1+1, s_2-1, s_3} & a_{n_1+1, n_2 n_3; s_1-1, s_2+1, s_3} \\
 & a_{n_1-1, n_2 n_3; s_1+1, s_2-1, s_3} & a_{n_1-1, n_2 n_3; s_1-1, s_2+1, s_3} \\
 & a_{n_1-1, n_2-1, n_3; s_1+1, s_2-1, s_3} & a_{n_1-1, n_2-1, n_3; s_1-1, s_2+1, s_3} \\
 & a_{n_1+1, n_2+1, n_3; s_1+1, s_2-1, s_3} & a_{n_1+1, n_2+1, n_3; s_1-1, s_2+1, s_3} \\
 & a_{n_1+1, n_2-1, n_3; s_1+1, s_2-1, s_3} & a_{n_1+1, n_2-1, n_3; s_1-1, s_2+1, s_3}
 \end{aligned}$$

y los obtenidos a partir de éstos por permutación cíclica de los índices 1, 2, 3.

El elemento de matriz a calcular es:

$$\begin{aligned}
 \langle ns | M_i^{\dagger} | mt \rangle &= \langle ns | M_i^{\dagger} | mt \rangle + \sum a_{ns,n's} \langle n' s' | M_i^{\dagger} | mt \rangle + \\
 + \sum a_{ns,m' s'} \langle ns | M_i^{\dagger} | m' t' \rangle &+ \sum \sum a_{ns,n's} a_{mt,m't'} \langle m' s' | M_i^{\dagger} | m' t' \rangle
 \end{aligned} \tag{4.9}$$

El primer término nos da las líneas fuertes. Como  $M_i^{\dagger}$  vimos que era lineal en las  $q_k$ , este término dará en general tres líneas rotacionales y tres traslacionales Raman, amén de las tres líneas Rayleigh correspondientes a las transiciones donde sean  $\Delta n_i = 0$  ( $i = 1, 2, 3$ ).

Traslacionales		Rotacionales	
$m_1 = n_1 \pm 1$	$s_1 = t_1$	$m_1 = n_1$	$s_1 = t_1 \pm 1$
$m_2 = n_2$	$s_2 = t_2$	$m_2 = n_2$	$s_2 = t_2$
$m_3 = n_3$	$s_3 = t_3$	$m_3 = n_3$	$s_3 = t_3$

(4.10)

y las obtenidas de éstas por permutación de los índices 1, 2, 3.

Como siempre, el signo + corresponde a las líneas Stokes, y el signo - corresponde a las Antistokes.

Las transiciones con

$$\Delta n_i = 0; \Delta s_i = 0, \quad (\Delta n_i = n_i - m_i; \Delta s_i = s_i - t_i)$$

dan las líneas Rayleigh.

Los términos segundo y tercero de (4.9) corresponden a las líneas "débiles", o sea transiciones inducidas por la interacción vibración-libración, su orden de intensidad es menor en un factor  $(a)^2$  del de las líneas fuertes, siendo  $(a)$  coeficiente genérico del desarrollo de la  $\Psi^{(1)}$  en el cálculo de perturbaciones. El cuarto término se puede despreciar.

### Resumiendo

La interacción entre las oscilaciones de libración y las de traslación sólo será activa cuando las primeras se realicen alrededor de un eje que no pasa por el centro de masa de la molécula. Esto no se verifica en ninguno de los casos experimentales a que hemos tenido acceso. (La orientación y posición del eje de rotación ha sido determinada en varios compuestos por difracción de rayos X. (ver Cruickshank (6)). Suponiendo que hubiera algún caso con interacción libración traslación no nula, es posible enunciar reglas de selección para las líneas que aparecen. Las indicamos en el apéndice (3), al final.

## V

### COMPARACION DE LOS RESULTADOS Y CONCLUSIONES DEL MODELO CON LOS DATOS DETERMINADOS EXPERIMENTALMENTE.-

#### A. Propiedades Termodinámicas. Su variación con la temperatura.

El modelo tomado para dar cuenta de las frecuencias Raman correspondientes a las libraciones de las moléculas rígidas en el cristal, e.g. vibraciones de un oscilador armónico tridimensional, permite asimismo calcular la función  $Z_1(T)$  correspondiente a estas libraciones, y de ella, la contribución a las funciones termodinámicas tales como la entropía rotacional,  $S_{rot}$ ; y el calor específico. Este cálculo ha sido hecho en el caso de naftaleno por Cruickshank (6) usando las frecuencias determinadas experimentalmente por Ichishima, (4), dando un resultado acorde con la experiencia. Ichishima determinó también las frecuencias Raman de la piridina y el benceno, y

calculando la entropía y el cambio del calor específico a partir de esos datos, obtuvo buena concordancia con los valores experimentales.

Nuestro modelo conduce rigurosamente a la función de partición (5.1) tomada por Ichishima como una aproximación posible pero sin haber supuesto ningún modelo teórico que la justificara. Es la correspondiente a un sistema de osciladores armónicos de frecuencia  $\nu_i$

$$Z_{\text{libr}}(T) = \prod_{i=1}^6 \left(1 - e^{-h \nu_i / kT}\right)^{-N} \exp \left[ - \sum_n N h \nu_n / 2k T \right] \quad (5.1)$$

La entropía de rotación será entonces:

$$= R \sum_i \left[ - \ln (1 - e^{-x_i}) + \frac{x_i}{e^{x_i} - 1} \right] ; \quad x_i = \frac{h \nu_i}{k T} \quad (5.2)$$

El cambio del calor específico  $C_p$  debido a las variaciones de las frecuencias de libración  $\nu_i$  con la temperatura ha sido calculado por Ichishima en base a la fórmula

$$C_p = R \sum_i \frac{x_i e^{x_i}}{(e^{x_i} - 1)^2} , \quad \frac{\nu_{oi}}{\nu_i} + C_{v(i)} \quad (5.3)$$

Siendo

$$\nu_i = \nu_{oi} - a_i T \quad (5.4)$$

la variación experimental de  $\nu_i$  con la temperatura determinada por Ichishima.

El cambio en el calor específico estará dado finalmente por

$$\Delta C_p = \sum_i C_{v(i)} \frac{a_i T}{\nu_i} \quad (5.5)$$

$C_{v(i)}$  depende sólo de las frecuencias "internas" de vibración intramolecular, y por consiguiente no varía por efecto de la expansión térmica.

Damos cuenta a continuación de los resultados de los cálculos de Ichishima y su comparación con los datos experimentales.

Tabla 1.-

Variación de  $C_p$  con la temperatura.

T (°K)	$\Delta C_p$ (calculado) cal/°K.mol	$\Delta C_p$ (exper.)
60	0.70	0.62
100	1.50	0.89
140	2.38	1.68
180	2.86	2.32
220	4.38	4.44
260	5.64	7.11

Para el naftaleno, nos referimos al trabajo de Cruickshank (6) que da la contribución a la entropía (experimental y calculada) de los modos de vibración. Para el benceno y la piridina, damos los resultados de Ichishima (4).

Tabla 2.-

Contribución a  $S_r$ . (Benceno y Piridina)

T °K	$S_r$ (calc.) cal/°K. mol	$S_r$ (exper.)
60	5.95	6.66
100	11.52	11.99
140	16.16	16.56
180	20.60	20.64
220	24.80	24.65
260	28.56	28.79
Piridina		
80	8.9	10.15

Se observa la concordancia de los cálculos con las mediciones experimentales.

B. COMPORTAMIENTO TERMICO DE LOS ESPECTROS, VARIACION DE LAS FRECUENCIAS, ANCHOS E INTENSIDADES DE LAS LINEAS CON LA TEMPERATURA. INTERPRETACION FISICA DE LAS CONSTANTES ELASTICAS EN EL POTENCIAL (2.4).-

Se reseñan a continuación las principales características del espectro Raman externo de numerosos compuestos, consignados en las referencias (2) (3) y (4) para interpretarlas luego en base al modelo tomado. Nos referimos en particular a los datos de Ichishima (4) por ser los más completos, sobre todo en lo referente a comportamiento térmico de los espectros.

(1) Principales conclusiones experimentales.

Las líneas Raman externas, como lo anticipáramos en la Introducción, provienen en todos los casos de las interacciones intermoleculares (debidas a las fuerzas de Van der Waals de cohesión en los cristales moleculares) y no de las fuerzas intramoleculares que dan lugar a las líneas internas. Esto se manifiesta particularmente en la fuerte dependencia de las frecuencias, anchos e intensidades de las líneas con la temperatura (al contrario de lo que sucede con las líneas externas).

A temperaturas cercanas al punto de fusión las líneas en general son anchas y en la fusión desaparecen dando un fondo continuo depolarizado. Al ir enfriando desde temperatura ambiente hasta 83°K las mediciones de Ichishima revelan:

- a) Un corrimiento de todas las líneas hacia frecuencias mayores, lineal en T, de la forma:

$$\nu_i = \nu_{oi} - a_i T \quad (\text{como en 5.4})$$

- b) Un desdoblamiento de líneas que se hallaban superpuestas a una temperatura superior, con intensidades individuales distintas y constituyendo un doblete. Por características de polarización se puede ver que en los casos estudiados

las componentes del doblete corresponden a lo que clásicamente se describiría por las libraciones en fase o en oposición de fase de las dos moléculas de la celda alrededor del mismo eje molecular, y que en nuestro formalismo serían la combinación simétrica o antisimétrica de las autofunciones individuales.

- c) Las intensidades de las líneas varían con la temperatura y también sus anchos (dentro de las resoluciones que se tienen que son pobres en general). Estas variaciones son distintas para cada línea; veremos después algunos casos particulares.

La dependencia de la temperatura es explicada por Ichishima tomando como base que las fuerzas, en cualquier modelo que se tome, no pueden ser estrictamente armónicas, sino que tienen términos anarmónicos que dan lugar a un coeficiente de expansión térmica apreciable. (Esto significa que la distancia de equilibrio entre las moléculas del cristal varía fuertemente con la temperatura y por lo tanto varían también las constantes elásticas  $b_{ij}$  de (1.14) y (1.16) en el modelo que tomamos.

Ichishima llega a la conclusión que para tratar teóricamente el problema, puede tomarse como una aproximación razonable un modelo de una molécula en un potencial de fuerzas que corresponde a la interacción de ella con todo el cristal, y que tal aproximación debe dar por lo menos aproximadamente el número correcto de líneas y la estructura cualitativa del espectro.

Veremos que el modelo tomado aquí cumple todas esas condiciones.

## (2). Comportamiento térmico del espectro.

El formalismo desarrollado en II, describe cualitativamente el comportamiento de las líneas al variar la temperatura.

Recordemos para ello la ecuación (2.7) que daba las frecuencias propias de libración:

$$|B + C - \lambda U_3|, |B - C - \lambda U_3| = 0$$

Si tomamos como parámetro externo a la temperatura, de modo que sean

$$B = B(T) \quad C = C(T)$$

la separación de los dobletes, así como la posición de las líneas serán función de T, como ya se indicó.

Daremos ahora una interpretación física a la separación de V en [B] y en [C], señalando también que la dependencia de T será a través de ambas, pero la variación de cada una con T modificará la posición de las líneas en distinta forma; en particular, si [C] tiende a cero, de modo que se confunden las componentes del doblete, la dependencia ulterior de las frecuencias con la temperatura será la de [B]. Para [C] distinto de 0, además del corrimiento de las líneas debido a la variación de [B] habrá una mayor separación de las componentes de cada doblete de acuerdo al cambio de [C].

Estudiando los ejemplos dados por Ichishima (ver apéndice 2) se ve que todas estas características se presentan en la experiencia y son comunes a todos los espectros estudiados.

### (3). Interpretación física del potencial (2.4).

La separación en las matrices (B) y (C) tiene un sentido físico inmediato. La matriz (B) corresponde a las constantes elásticas que determinarían el movimiento si las dos moléculas que se consideran no estuvieran acopladas entre sí; provienen de las fuerzas ejercidas por todo el cristal sobre la molécula considerada. La matriz (C) en cambio, corresponde a los términos cruzados en los desplazamientos de las dos moléculas de la celda y representa la interacción entre ellas. Veremos que si bien los dos tipos de interacción provienen

de fuerzas del mismo tipo (fuerzas de Van der Waals de cohesión en los cristales moleculares) las correspondientes a (C) pueden tener una dependencia distinta de la temperatura y este hecho (que se manifiesta experimentalmente) justifica la separación que hemos hecho de la energía potencial.

En efecto: C.A. Coulson y P.L. Davies (7), (8) han hecho un estudio de las fuerzas de Van der Waals de corto y largo alcance en moléculas grandes, tipo cadena, cíclicas y aromáticas; entre éstas se encuentran el benceno naftaleno, piridina y otros compuestos que nos interesan. Los autores llegan a las siguientes conclusiones:

La energía de interacción para este modelo de moléculas que los autores llaman "osciladores extendidos" cumple la ley  $d^{-6}$  ( $d$ : distancia entre los centros de los dipolos) sólo para valores de  $d$  mayores del doble de las dimensiones moleculares. Para distancias menores o de ese orden, la energía de interacción sigue una ley apreciablemente distinta de la dada.

Los autores han hecho un cálculo aproximado para las moléculas del tipo "cadenas lineales" como polyenes, y han mostrado que básicamente las mismas conclusiones son válidas en el caso de moléculas cíclicas y aromáticas (como las que nos interesan) e incluso notan el carácter marcadamente direccional de las fuerzas en estos casos, con lo que explican que las posiciones de equilibrio de las moléculas en estos cristales sean para ángulos bien determinados de sus planos, ángulos que corresponden al mínimo de energía.

Coulson y Davies no han dado una expresión cuantitativa para la ley a distancias intermoleculares chicas en estos casos. Sin embargo, sus conclusiones cualitativas caben perfectamente en el modelo que hemos tomado y coinciden con las mediciones experimentales del espectro Raman externo de estos cristales. La dependencia de la temperatura de los espectros observados

proviene de la dilatación térmica; puesto que al modificarse los parámetros de red y distancias intermoleculares variarán necesariamente las constantes elásticas  $b_{ij}$  y  $c_{ij}$  (que corresponden a las fuerzas de cohesión de Van der Waals del cristal). De acuerdo a los resultados de Coulson y Davies, esta dependencia de la distancia intermolecular es distinta para las interacciones a gran distancia (que corresponden a la matriz B; interacción de la molécula considerada con todo el cristal) y para aquellas que son del orden de las dimensiones moleculares. Este es el orden de las distancias entre las dos moléculas de la celda en todos los casos; ver los trabajos de Roberston (12) Cox (10), Abrahams, Roberston y White (11) sobre posición y tamaño de las moléculas en la celda unidad para benceno, naftaleno y antraceno. Como la energía de interacción para estas distancias está representada por la matriz (C) de acoplamiento entre las dos moléculas de la celda unidad, es de esperar que las variaciones con las distancias de equilibrio de las características del espectro provenientes de las de las matrices (B) y (C) respectivamente sean distintas.

Recordemos que en las conclusiones generales encontradas en II sobre los autovalores de la matriz de energía potencial V (previas a la interpretación física), al variar un parámetro externo, T en este caso, la variación de (B) se traducía en un corrimiento de las raíces de la ecuación secular y la de (C) en una variación de la apertura o separación de las componentes de cada doblete.

Analizando los ejemplos experimentales de que se dispone se ve que las dos características, apertura de los dobletes y corrimiento de las líneas en conjunto, dependen en distinta forma de la temperatura. En particular, se puede ver que aún cuando las dos componentes de un doblete dado sean ya indistinguibles dentro del error experimental, una variación

posterior de la temperatura produce un corrimiento apreciable de esa línea doble.

Estos hechos, que se observan en todos los ejemplos experimentales, justifican la separación que hemos hecho del potencial  $V$  en las matrices (B) y (C) y la interpretación física de cada una es inmediata gracias a los resultados de Coulson y Davies. Nos referimos como ilustración nuevamente al apéndice 2, donde damos un resumen de los datos hallados por Ichishima.

#### (4). Variación de las intensidades con la temperatura.

Estudiando los ejemplos anteriores se ve que la dependencia de los anchos e intensidades de las líneas con la temperatura es demasiado complicada para poder dársele siquiera una interpretación cualitativa. Sin embargo, nuestro modelo permite predecir algunas características que podrían revelarse experimentalmente si las técnicas se refinaran al punto de dar la estructura fina de las líneas fuertes debida a la presencia de términos anarmónicos. En particular podría verse si tal estructura fina proviene exclusivamente de las anarmonicidades de la energía cinética o si contribuyen también términos superiores del potencial, y cuál de los dos es el preponderante. Esto proviene de lo siguiente (recordar consideraciones hechas en I al final).

A priori ambos tipos de anchos de líneas dependen de la temperatura en virtud de que términos anarmónicos llevan a intervalos desiguales entre los distintos niveles (contrariamente a lo que sucede en el caso de perfecta armonicidad). Por lo tanto, como a temperaturas mayores habrá un número apreciable de estados excitados poblados, las transiciones desde los distintos niveles superiores darán una serie de líneas (estructura fina) cuya intensidad dependerá de los factores de Boltzmann respectivos.

En el caso de la energía potencial, por la índole de las fuerzas a que corresponde físicamente, las constantes elásticas  $b_{ij}$  y  $c_{ij}$  dependerán de la temperatura y lo mismo sucederá con los coeficientes de los términos cúbicos o de orden superior. Este cambio en la estructura del espectro con la temperatura debido también a términos anarmónicos se ve que es distinto del anterior.

### C O N C L U S I O N E S

Como consecuencia de las consideraciones hechas en la Introducción se ha visto que una aproximación apropiada para estudiar el efecto Raman externo en cristales moleculares es tratar dinámicamente los modos normales de vibración de las moléculas que constituyen la celda unidad cristalográfica, suponiéndolas giróscopos asimétricos, rígidos, sometidos a un potencial conservativo.

El movimiento se descompone en oscilaciones del centro de masa (traslacionales) y en libraciones alrededor de un eje dado. Las oscilaciones de traslación en general no son activas en el caso de los cristales moleculares.

La libraciones alrededor de un eje que no pasa por el centro de masa darían líneas debidas a la interacción vibración-rotación. Estas no han sido observadas, habiéndose comprobado por difusión de Rayos X que en todos los espectros estudiados el eje alrededor del cual se efectúan las libraciones pasa por el centro de masa. Refiriéndonos a las libraciones, puesto que se trata de oscilaciones de pequeña amplitud, se ha formulado el Hamiltoniano clásico y cuántico correspondiente en términos de los parámetros de Euler. El potencial, cuadrático en los mismos, se descompone (en el caso más general de tener dos moléculas por celda unidad cristalográfica) en una parte correspondiente a la interacción de las moléculas con el resto del cristal (B) y en un acoplamiento de ellas entre sí,  $\rho(C)$ . Las

autofunciones y niveles de energía del sistema, determinados al primer orden del cálculo de perturbaciones, permiten dar expresiones para las intensidades, y formular reglas de selección. Los momentos eléctricos inducidos resultan funciones lineales de las coordenadas normales usadas, con coeficientes que no son enteramente conocidos, pues dependen de parámetros propios de la molécula. (tales como el tensor de refractividades de la misma en el cristal). Como ya lo señaláramos en III, esto impide hacer una estimación cuantitativa de las intensidades relativas y del grado de depolarización de las líneas.

Las reglas de selección en el caso de haber dos moléculas por celda unidad cristalográfica indican la aparición de seis líneas Raman, y una línea Rayleigh fuertes, lo que está de acuerdo, dentro de la resolución experimental, con lo observado.

En lo referente a las líneas débiles, las reglas de selección dadas en III permiten clasificarlas de acuerdo al cambio de números cuánticos y a la paridad de las autofunciones de los estados inicial y final.

Para las líneas Raman fuertes, las predicciones teóricas concuerdan muy bien con la experiencia.

En primer lugar, la función de partición derivada rigurosamente del modelo que hemos supuesto, es la postulada heurísticamente por Ichishima, a partir de la cual ha calculado él valores para la entropía y el calor específico y su variación con la temperatura, coincidentes con los experimentalmente observados.

El modelo del potencial que hemos tomado predice además las siguientes características para todos los espectros, en base a la ecuación de autovalores de  $V$  (2.7).

Hay seis raíces distintas que tienden a confundirse en tres dobles si (C) (acoplamiento de las dos moléculas de la cel-

da entre sí) tiende a cero; en el caso general (C) menor que (B), siendo (B) la energía de interacción de cada una con todo el cristal, habrá tres dobletes, la separación de cuyas componentes dependerá de la magnitud de (C). Eventualmente, esta separación puede ser menor que la resolución experimental y en ese caso el doblete aparecerá como una línea única.

(B) y (C) dependen de la temperatura debido a la expansión térmica que modifica las distancias intermoleculares de equilibrio. Es de esperar por lo tanto un corrimiento de las líneas hacia las frecuencias mayores y viceversa.

La separación del potencial en (B) y (C) tiene una justificación física puesto que la energía de interacción para distancias intermoleculares  $d$  del orden de las dimensiones de las moléculas en las sustancias cuyos espectros fueron estudiados, no sigue la ley usual de London  $d^{-6}$  sino que tiene una dependencia distinta, según los trabajos de Coulson y Davies (7), (8). Es de esperar entonces una variación diferente con la temperatura de (B) (o sea de la posición media de los dobletes) y de (C) es decir de la separación de las componentes. Este hecho también se verifica en los ejemplos estudiados experimentalmente.

En lo que se refiere a la variación de las intensidades y del ancho de las líneas con la temperatura éste es demasiado complicado aún para dar una predicción cualitativa. Sin embargo podemos resumir algunas características no verificables con los datos y técnicas actuales, predichas por nuestro modelo, y los refinamientos experimentales necesarios para revelarlas.

Las líneas débiles y débiles primarias predichas por las reglas de selección dadas en III podrían revelarse de tener métodos de detección enormemente sensibles, ya que el problema es su baja intensidad y la gran pérdida de luz en las mediciones.

La estructura fina de las líneas observadas, debido a la presencia de anharmonicidades en el Hamiltoniano, provenientes de términos superiores de la energía cinética y del potencial. Para determinarla son necesarios aparatos de gran resolución. Idealmente sería posible distinguir la preponderancia de unos u otros, estudiando la variación de los anchos de las líneas con la temperatura. Los términos anharmónicos de la energía potencial dependen de la temperatura, lo cual significa un cambio en la estructura fina con T. El cambio de esa misma estructura fina debido a las anharmonicidades de la energía cinética, consiste en una modificación de las intensidades individuales de las líneas, debido a la distinta población de los niveles y sin desplazamiento de ellas.

Finalmente señalamos que el uso de los parámetros de Euler permite hacer la reducción del problema de las oscilaciones mutuas de una cadena lineal infinita de moléculas con orientaciones de equilibrio diferentes, alternadas, acopladas entre sí, llevándolo al de las libraciones de las dos moléculas que constituyen la celda unidad. Esta generalización fue hecha para el caso de libraciones espaciales (tres grados de libertad) con nuestro formalismo, mientras que Kastler y Rousset sólo pueden hacerla en el caso elemental de un grado de libertad, debido a la asimetría esencial en el significado físico de los ángulos eulerianos usados por ellos.

o"o"o"o"o"o"o"o

Debemos agradecer en forma especial al Dr. Kenichi Goto, quien realizó la traducción de los trabajos de Ichishima, y nos elucidó numerosos problemas durante su estadía en la Argentina en el año 1959 y sin cuya ayuda gran parte del trabajo no hubiera podido realizarse.

Agradecemos asimismo a los Dres. Guido Beck, Norah Cohan y Federico Gaeta, quienes han tenido la gentileza de mantener discusiones y darnos múltiples y provechosas sugerencias sobre distintos puntos del trabajo.

o"o"o"o"o"o"o"o

Apéndice 1.-

Discusión del término en  $\xi_i \frac{\partial}{\partial \xi_i}$  en las ecuaciones (1.18) y (1.19).

Las  $\xi_i$  son las coordenadas normales definidas en (1.17).

Como:

$\xi_i$  tienen dimensiones  $g^{1/2}$  cm

$k_i$  tienen dimensiones  $sc^{-2}$

$\nu = \sum_{A_i} \frac{1}{A_i}$  tienen dimensiones  $g^{-1}$  cm<sup>-2</sup>

Se ve inmediatamente que la ecuación (1.19) es dimensionalmente correcta.

Las soluciones de (1.19) son las autofunciones (1.19.7) que no son ortogonales. Si lo son en cambio las funciones:

$$H_{n_i}(\xi_i \sqrt{\beta_i}) [2^{n_i} n_i! \sqrt{\pi}]^{-1/2} \cdot \exp[-\sqrt{\beta_i} \xi_i^2 / 2] \quad (A.1.1)$$

$$\Psi_{on_i}(\xi_i) = H_{n_i}(\xi_i \sqrt{\beta_i}) [2^{n_i} n_i! \sqrt{\pi}]^{-1/2} \cdot \exp[-(2\sqrt{\beta_i} - \nu) \xi_i^2 / 4]$$

Demostramos a continuación que

$$\nu / 2 \ll \sqrt{\beta_i}$$

es decir que pueden tomarse las autofunciones (A.1.1) en vez de las (1.19.7) lo que equivale a despreciar el término en

$$\xi_i \frac{\partial}{\partial \xi_i}$$

en el Hamiltoniano (1.16.1)

En efecto:

$$\sqrt{\beta_i} = \sqrt{\frac{4 k_i}{h^2} + \frac{\nu^2}{4}} \approx \sqrt{\frac{4 k_i}{h^2}} = \frac{2}{h} \sqrt{k_i}$$

Como veremos que  $\nu \ll \frac{k_i}{h}$  podemos despreciar el término en  $\nu^2$

Tomando una línea con  $\nu \sim 100$  cm<sup>-1</sup> tenemos:

$$\sqrt{k_i} = 3 \cdot 10^{12} \text{ se}^{-1} \quad \text{y} \quad \therefore \quad \frac{\sqrt{k_i}}{h} = 3 \cdot 10^{39} \text{ g}^{-1} \text{ cm}^{-2}$$

El menor de los  $A_i$  para el benceno es del orden de

$$A_i = 1,5 \cdot 10^{-38} \text{ g cm}^2$$

o sea  $\frac{1}{A_i}$  será aproximadamente:  $0.6 \cdot 10^{-38} \text{ g}^{-1} \text{ cm}^{-2}$

y podemos tomar  $\nu/2 \leq 3 \cdot 10^{37} \text{ g}^{-1} \text{ cm}^{-2}$

Esto es, como

$$\sqrt{\beta}_i = \frac{2 k_i}{h} \geq 6 \cdot 10^{39} \text{ g}^{-1} \text{ cm}^{-2}$$

Se ve que es

$$\frac{\nu}{2} \approx 10^{-2} \sqrt{\beta}_i$$

### Apéndice 2.-

En lo que sigue, resumimos algunas de las observaciones de Ichishima (4) de los espectros Raman de naftaleno, benceno y diclorobenceno a distintas temperaturas. Estos ejemplos sirven para ilustrar las características de los espectros con la temperatura reseñadas en (V,B); en particular puede verse claramente la mayor nitidez de las líneas y separación de los dobletes a baja temperatura, y el corrimiento de las líneas hacia frecuencias menores al aumentar ésta. Las frecuencias  $\nu_i$  están dadas en  $\text{cm}^{-1}$ . Los números entre paréntesis indican las intensidades relativas, y las letras, (b) indica una línea ancha y (bb) una muy ancha.

#### Naftaleno

TOC	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$	$\nu_5$
+25	46(5b)		73(10b)	106(5bb)	122(5bb)
-80	51(3)	59(3)	79(10)	113(7)	133(6)
-190	56(1)	68(1)	86(10)	120(9)	139(8)

Se observa que las frecuencias, como en el caso del benceno, decrecen linealmente al aumentar la temperatura.

La línea  $\nu_1$  de frecuencia más baja es de intensidad apreciable a temperatura ambiente y pierde intensidad regularmente al bajar la temperatura. A  $-80^\circ \text{C}$  se separa formando un doblete al aparecer la línea  $\nu_2$ . Se ve que al disminuir la temperatu-

ra a  $-190^{\circ}$  hay un corrimiento de ambas aumentando la separación entre ellas. ( $12 \text{ cm}^{-1}$ ). La línea  $\nu_3$  mantiene su intensidad pero se hace más nítida, además de desplazarse, al enfriar de  $25^{\circ} \text{ C}$  a  $-190^{\circ} \text{ C}$ . Ichishima no le ha encontrado estructura de doblete, pero no descarta que se la pueda constatar con mejor resolución experimental.

Las líneas  $\nu_4$  y  $\nu_5$  forman un doblete y en las mediciones de Ichishima se observa que se hacen muy anchas a temperatura ambiente, (más que las otras) variando también su intensidad.

Kastler y Rousset obtienen frecuencias ligeramente distintas, y hallan una estructura de doblete para  $\nu_3$ , en  $74$  y  $76 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente.

#### Diclorobenceno

$T^{\circ} \text{ C}$	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$
25	27(3b)	47(6b)	53(6b)	95(3bb)
-80		52(6b)	59(6b)	102(5b)
-190		56(6)	65(6)	107( <u>6</u> )

También en este caso las frecuencias disminuyen linealmente al aumentar la temperatura.

$\nu_1$  no se aprecia a baja temperatura

$\nu_2$ ,  $\nu_3$  constituyen un doblete de igual intensidad.

El corrimiento al disminuir la temperatura es análogo al del caso anterior, con aumento de la separación de las componentes.

La línea  $\nu_4$  tiene a temperatura ambiente un ancho medio de casi  $10 \text{ cm}^{-1}$ , (es prácticamente una banda) y de escasa intensidad. A temperaturas menores se hace más neta y fina, y también de intensidad apreciable.

Benceno

Tº C	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$
-10	42(6b)	68(7b)		104(3bb)
-50	47(6b)	70(8b)		113(4bb)
-80	50(5b)	73(9b)	87(2b)	117(6bb)
-140	56(3)	78(9)	95(2)	123(8b)
-190	61(2)	82(10)	101(2)	131(10)

También aquí las frecuencias varían linealmente con la temperatura. Las líneas  $\nu_2$  y  $\nu_3$  forman un doblete que sólo puede distinguirse a temperaturas menores que  $-80^\circ$  C. Por encima de esa temperatura las dos líneas se superponen en una banda ancha ( $\nu_2$ ).

Pueden compararse estos datos sobre el benceno con los de Fruhling (3). Este autor menciona la presencia de otra línea en  $105 \text{ cm}^{-1}$ , que por su polarización es distinguible de las otras..

Los datos de Fruhling no coinciden exactamente con los de Ichishima lo cual da una idea de la incerteza de las determinaciones experimentales; sin embargo tanto éstos como aquellos muestran todas las características predichas por nuestro modelo. Más ejemplos pueden encontrarse en el trabajo de Fruhling (3); Cruickshank (6), Kastler y Rousset (1), (2).

Apéndice 3

Reglas de selección para la interacción rotación-vibración.

	Rotacionales				Traslacionales			
$\Delta n_1$	0,	2,	-2	1, -1	1 -1	1 -1	1 -1	
$\Delta n_2$	0,	1,	-1	1, -1	0 1 -1	0 1 -1	0 1 -1	
$\Delta n_3$		0		0 1 -1	0	0	0	
$\Delta s_1$	1		-1	1 -1	0 2	1 -1	1 -1	
$\Delta s_2$	1		-1	1 -1	1 -1	-1 1	-1 1	
$\Delta s_3$		0		0	0	1 -1	1 -1	

Las líneas se identifican por los valores de los

$\Delta n_i$ ,  $\Delta s_i$ , ( $i = 1, 2, 3$ ) correspondientes a cada transición. El conjunto total de las líneas débiles debidas a la interacción vibración-libración se obtiene de la tabla haciendo las permutaciones cíclicas de los índices 1, 2, 3. Son transiciones permitidas las que corresponden a combinar los  $\Delta n_i$ ,  $\Delta s_i$ , que se hallan en una misma columna. Tales por ejemplo:

$$\Delta n_1 = 2 \quad \Delta n_2 = 1 \quad \Delta n_3 = 0 \quad \Delta s_1 = 1 \quad \Delta s_2 = 1 \quad \Delta s_3 = 0$$

y

$$\Delta n_1 = 1 \quad \Delta n_2 = -1 \quad \Delta n_3 = 0 \quad \Delta s_1 = 1 \quad \Delta s_2 = -1 \quad \Delta s_3 = -1$$

pero no lo son

$$\Delta n_1 = 2 \quad \Delta n_2 = 1 \quad \Delta n_3 = -1 \quad \Delta s_1 = 1 \quad \Delta s_2 = 1 \quad \Delta s_3 = 0$$

ni

$$\Delta n_1 = 1 \quad \Delta n_2 = -1 \quad \Delta n_3 = 0 \quad \Delta s_1 = 2 \quad \Delta s_2 = 1 \quad \Delta s_3 = 0$$

Las líneas débiles se obtienen como frecuencias de combinación de las líneas fuertes Raman de traslación o de libración pura. En algún caso particular podrán coincidir con alguna de ellas o con una línea Rayleigh. Tal sería el caso por ejemplo, si fueran casi iguales dos de las frecuencias de traslación, por ejemplo  $\nu_{t_1}$  y  $\nu_{t_2}$ . Una transición posible entonces, como la

$$\Delta n_1 = \Delta n_2 = \Delta n_3 = 0 \quad ; \quad \Delta s_1 = 1; \Delta s_2 = -1; \Delta s_3 = 0$$

sería coincidente con una de las líneas Rayleigh.

Asimismo para  $\nu_{t_1} \approx \nu_{t_2}$  la transición dada por

$$\Delta n_1 = 0 \quad ; \quad \Delta n_2 = 1 \quad ; \quad \Delta n_3 = 0 \quad ; \quad \Delta s_1 = 1 \quad ; \quad \Delta s_2 = -1 \quad ; \quad \Delta s_3 = 0$$

daría una línea casi coincidente con la línea fuerte de libración pura de frecuencia  $\nu_2$  Raman. Si en cambio fueran iguales dos de las frecuencias de libración, se obtendría una línea de frecuencia muy próxima a la de una línea fuerte de traslación pura Raman.

R E F E R E N C I A S

- (1) Kastler y Rousset. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris, 1941, 212, pgs. 191, 354, 645
- (2) Rousset. La diffusion de la lumière par les molécules rigides. C.N.R.S. Paris, 1947
- (3) A. Fruhling. Recherches sur quelques monocristaux aromatiques. Ann. Phys. 6, 401. (1951)
- (4) I. Ichishima. Investigation of Raman effect due to lattice vibrations. Journal Chemical Society of Japan. 70, p 391 (1949) 71 p 332, p 336, p 443, p. 485, p. 551, p. 607. (1950).
- (5) Blackman . The Specific Heat of Solids. Hand. Phys. Vol VII
- (6) D.W. Cruickshank. The variation of the vibration amplitudes with temperature in some molecular crystals. Acta Cryst. 2 . 12, p. 1005.  
The entropy of crystalline naphthalene. Acta Cryst. 2, 12, p. 1010.  
On the Lattice vibrations of benzene, naphthalene and anthracene. Revs. Mod. Phys. 30 , 1, p. 163 (1958)
- (7) Coulson C.A. y P.L. Davies. Long range forces between large chain molecules. Trans. Far. Soc. 48, 777 (1952)
- (8) P.L. Davies. Polarizabilities of long chain conjugated molecules. Trans. Far. Soc. 48 789 (1952)
- (9) Bhagavantam. Scattering of light and the Raman effect(1942)
- (10)G. Cox. Crystal Structure of Benzene. Proc. Roy. Soc. (London) A 135, 491 (1932 ) Revs. Mod. Phys. 30 ,1,(1958)
- (11)Abrahams, Robertson & White. Crystal structure of naphthalene. Acta Cryst. 2 , 4, p. 233, 238 (1949)
- (12)J.M. Robertson. Structure of Naphtalene and Anthracene. Revs. Mod. Phys. 30 , 1, (1958)