

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO



---

---

FACULTAD DE CIENCIAS

**“Factores de Franck-Condon, a partir de potenciales de Morse  
y por el método de Confinamiento.  
Transiciones vibracionales-rotacionales”**

**TESIS**

que para obtener el título de

**FISICA**

presenta

**GUADALUPE VILLA TORRES**

Director de Tesis

**Dr. Eugenio Ley-Koo**

1996



**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



**FACULTAD DE CIENCIAS  
SECCION ESCOLAR**

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

**M. EN C. VIRGINIA ABRIN BATULE**

Jefe de la División de Estudios Profesionales

Facultad de Ciencias

Presente

Los abajo firmantes, comunicamos a Usted, que habiendo revisado el trabajo de Tesis que realiz(ó)ron la pasante(s) GUADALUPE VILLA TORRES

con número de cuenta 7345688-3 con el Título: \_\_\_\_\_

"Factores de Frank-Condon a partir de potenciales de Morse y por el método de confinamiento: Transiciones Vibracionales-Rotacionales".

Otorgamos nuestro **Voto Aprobatorio** y consideramos que a la brevedad deberá presentar su Examen Profesional para obtener el título de Física

GRADO	NOMBRE(S)	APELLIDOS COMPLETOS	FIRMA
DR.	EUGENIO	LEY KOO	
Director de Tesis	DR.	SALVADOR CRUZ JIMENEZ	
DR.	JOSE FRANCISCO	RECAMIER ANGELINI	
DR.	CARLOS FEDERICO	BUNGE MOLINA	
Sup'ente	DR.	RUBEN SANTAMARIA ORTIZ	
Sup'ente			

## AGRADECIMIENTOS

Esta tesis fue desarrollada bajo la dirección del Dr. Eugenio Ley-Koo, a quien expreso un gran agradecimiento por su muy valiosa asesoría. Su amable disposición de siempre en valiosos comentarios y sugerencias, contribuyeron amplia y definitivamente a clarificar las ideas expuestas en este trabajo.

Agradezco a los investigadores sinodales, Dr. Carlos F. Bunge Molino, Dr. Salvador Cruz Jiménez, Dr. José F. Recamier Angelini y Dr. Rubén Santamaría Ortíz, la revisión de este trabajo y los comentarios y sugerencias que intervinieron para mejorarlo.

También agradezco a la Dra. Rocío Jauregui Renaud y al Dr. Elpidio Chacón Esponda, quienes aún no formando parte del Jurado, me ofrecieron su apoyo en la revisión y sugerencias a esta tesis.

Diciembre de 1996.

# INDICE

## Capítulo I. INTRODUCCION.

I.A.	Estructura y transiciones de moléculas diatómicas. . . . .	1
I.B.	Descripción y crítica del uso del Potencial de Morse. . . . .	4
I.C.	Definición del problema abordado en la tesis y contenido de la misma. . . . .	5

## Capítulo II. DESCRIPCION DE MOLECULAS DIATOMICAS.

II.A.	Ecuación de Schrödinger para una molécula diatómica. . . . .	8
II.B.1.	Aproximación de Born-Oppenheimer. . . . .	9
II.B.2.	Descripción del movimiento electrónico. . . . .	11
II.B.3.	Descripción del movimiento nuclear. . . . .	13
II.C.	Potencial de Morse como aproximación del potencial internuclear. . . . .	15
II.D.	Soluciones de Morse y de Pekeris. . . . .	18
II.E.	Transiciones radiativas y factores de Franck-Condon. . . . .	24

## Capítulo III. EIGENVALORES DE LA ENERGIA Y EIGENFUNCIONES DEL POTENCIAL DE MORSE POR EL METODO DE CONFINAMIENTO.

III.A.	Ecuación de Schrödinger para el potencial de Morse. . . . .	28
III.B.	Solución del problema de eigenvalores en la base de la partícula libre dentro de una caja esférica. . . . .	30
III.C.	Estados vibracionales ( $J=0$ ). . . . .	36
III.D.	Estados vibro-rotacionales ( $J=1$ ). . . . .	38

## Capítulo IV. APLICACIONES A LA MOLECULA DE LITIO.

IV.A.	Estados vibracionales. . . . .	40
IV.B.	Estados vibro-rotacionales. . . . .	44

**Capítulo V. FACTORES DE FRANCK-CONDON.**

V.A. Discusión de los diversos métodos utilizados por otros . . . .	
autores en el cálculo de factores de Frank-Condon. . . . .	48
V.B. Cálculo de los factores de Franck-Condon por el método de	
Confinamiento. . . . .	56
V.C. Aplicaciones a las moléculas de $Li_2$ , $N_2$ , CN, CO y AlO . . . . .	57
Tablas comparativas. . . . .	60

**Capítulo VI. CONCLUSIONES.**

. . . . .	88
-----------	----

**Referencias.**

. . . . .	90
-----------	----

## CAPITULO I

### INTRODUCCION

El objetivo de esta tesis es presentar un método que permite la determinación de los niveles vibro-rotacionales para una molécula diatómica en un estado electrónico determinado, y también de los factores de Franck-Condon<sup>1,2</sup> para transiciones entre dos estados moleculares.

#### I.A. ESTRUCTURA Y TRANSICIONES DE MOLECULAS DIATOMICAS<sup>3-8</sup>.

La información sobre moléculas diatómicas se obtiene del análisis espectroscópico de la radiación electromagnética emitida o absorbida por las mismas. En el espectro de esa radiación se identifica la llamada estructura de bandas caracterizada por conjuntos de líneas espectrales muy próximas entre sí. La frecuencia de una de esas líneas espectrales corresponde a la diferencia de energías de los estados de la molécula involucrados en la transición responsable de la radiación bajo consideración, dividida entre la constante de Planck. En consecuencia, la información espectral de la radiación se traduce en información sobre los estados cuánticos de la molécula; en particular, la estructura de bandas de la radiación asociada a la molécula refleja la estructura de bandas de sus niveles de energía. En términos cuantitativos, las diferentes bandas de energía de una molécula presentan separaciones del orden de 1 eV, mientras que las separaciones entre los niveles de energía que constituyen una banda son de 3 órdenes de magnitud menores. Correspondientemente, las transiciones radiativas entre estados de una banda a otra dan lugar a radiación visible, mientras que las transiciones entre estados dentro de una misma banda tienen asociadas radiaciones en el infrarrojo cercano o lejano.

La descripción de una molécula diatómica desde el punto de vista de la Mecánica Cuántica parte del Hamiltoniano del sistema y requiere la solución de la ecuación

de Schrödinger, para determinar las energías y los estados característicos de la molécula y las posibles transiciones radiativas.

El Hamiltoniano de la molécula diatómica incluye las energías cinéticas de los núcleos y los electrones, las energías Coulombianas de atracción entre núcleos y electrones, y de repulsión entre núcleos y entre electrones. Dada la diferencia de masas de núcleos y electrones, por un factor de 1840, la solución de la ecuación de Schrödinger para la molécula se lleva a cabo dentro de la llamada Aproximación de Born-Oppenheimer<sup>9</sup>. En esta aproximación se toma en cuenta que en una molécula la rapidez del movimiento de los electrones es considerablemente mayor que la de los núcleos, permitiendo la distinción entre ambos tipos de grados de libertad y tomándose en cuenta en forma sucesiva cada uno de ellos. En términos prácticos, la ecuación de Schrödinger se resuelve proponiendo una función de onda molecular como el producto de una función de onda nuclear y una función de onda electrónica para una configuración nuclear fija:

$$\Psi_m(\vec{R}, \vec{r}_i) = \chi_n(\vec{R}) \psi_e(\vec{r}_i; R) \quad (1.1)$$

donde  $\vec{R}$  es el vector de posición internuclear y  $\vec{r}_i$  da la posición de los electrones. La ecuación de Schrödinger se resuelve en dos etapas: la primera para el movimiento electrónico para valores fijos de la separación nuclear, obteniéndose los eigenestados electrónicos  $\psi_e(\vec{r}_i, R)$  y los eigenvalores de la energía electrónica  $E_e(R)$ ; la segunda para el movimiento nuclear, donde  $E_e(R)$  juega el papel de una energía potencial junto con la energía de repulsión Coulombiana entre los núcleos. Los valores típicos de la energía electrónica son del orden de eV y los de la energía del movimiento internuclear son de varios órdenes de magnitud menores. En el movimiento internuclear se pueden distinguir los movimientos de vibración y de vibración-rotación para cada estado electrónico. La estructura de los niveles electrónicos y los niveles nucleares vibro-rotacionales asociados, permite su identificación con la estructura de bandas de los niveles moleculares.

Las transiciones radiativas en la molécula diatómica pueden ocurrir de un nivel electrónico a otro involucrando o no estados nucleares, o bien, dentro de un mismo estado electrónico entre diversos estados nucleares. Las radiaciones respectivas son fáciles de distinguir en base a las energías que portan, o sus frecuencias correspondientes al visible o al infrarrojo (Figura 1). La intensidad de la radiación para transiciones entre bandas depende del cuadrado del elemento



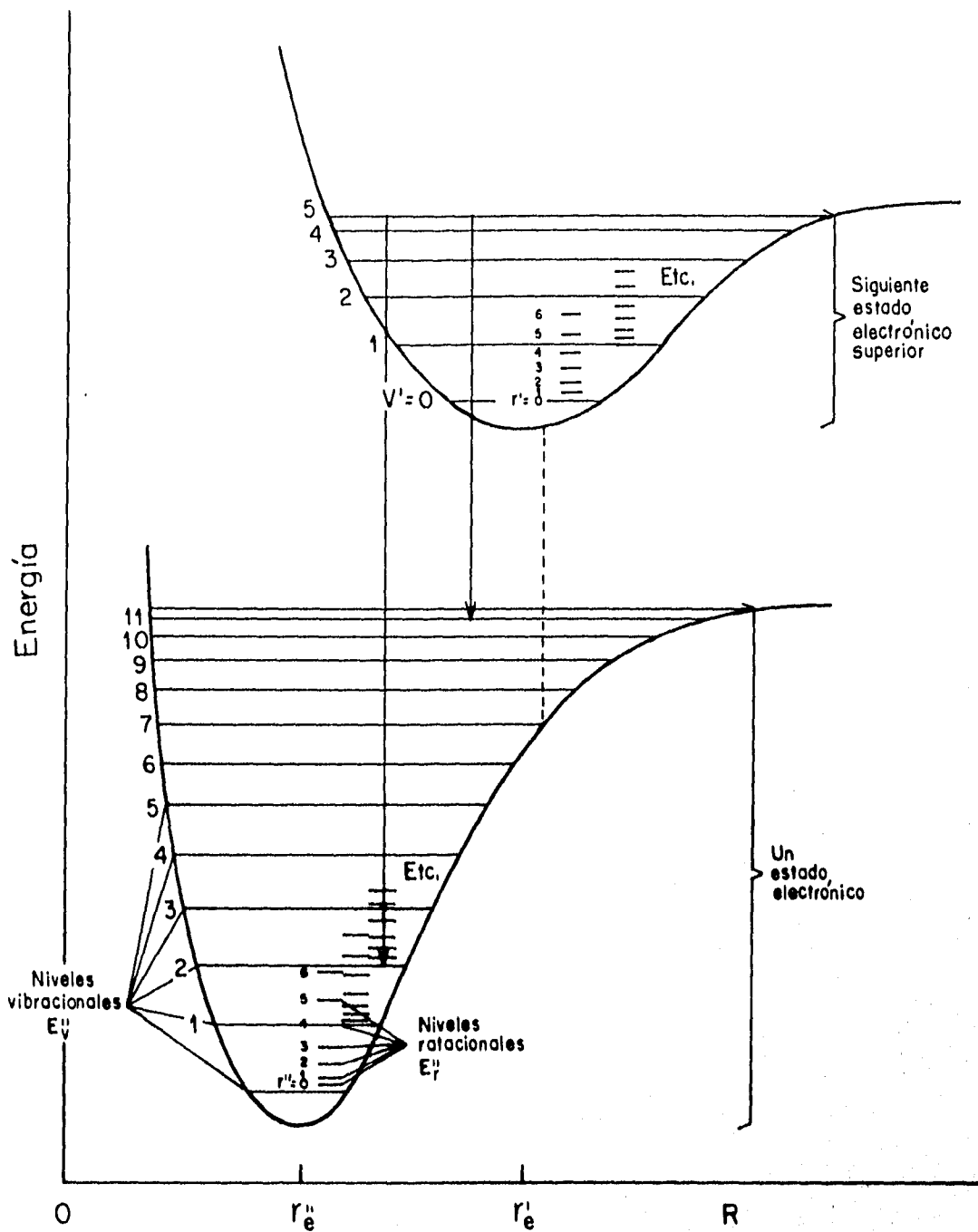


Figura 1 Energía molecular en función de la separación internuclear para el estado base y un estado excitado.

de matriz del momento dipolar eléctrico entre los estados moleculares inicial y final. En vista de la importancia predominante del movimiento electrónico y dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer, la contribución del momento dipolar electrónico es la parte decisiva y la contribución nuclear se da a través del llamado factor de Franck-Condon:

$$\left| \left\langle \chi_n^f(\vec{R}) \left| \chi_n^i(\vec{R}) \right. \right\rangle \right|^2 \quad (1.2)$$

que es el cuadrado del traslape de las funciones de onda nucleares inicial y final.

## I.B. DESCRIPCION Y CRITICA DEL USO DEL POTENCIAL DE MORSE<sup>10</sup>.

El potencial internuclear de una molécula diatómica en un estado electrónico determinado incluye la repulsión Coulombiana y la energía electrónica  $E_e(R)$  en función de la separación internuclear  $R$ . Este potencial tiene las características de ser infinitamente repulsivo para  $R \rightarrow 0$ , tener un mínimo para una distancia internuclear de equilibrio  $R = R_e$ , y tender asintóticamente a un valor constante para  $R \rightarrow \infty$ . La determinación de este potencial requiere el cálculo de la energía electrónica en la aproximación de Born-Oppenheimer. Alternativamente, algunos autores han propuesto formas analíticas con parámetros variables para representarlo.

Morse<sup>10</sup> propuso:

$$V_{in}(R) = D \left[ e^{-2a(R-R_e)} - 2e^{-a(R-R_e)} \right] \quad (1.3)$$

donde  $D$  es la energía de enlace y  $a$  juega el papel de la constante de resorte en la aproximación armónica a esta función de potencial. Este potencial ha sido ampliamente usado por los espectroscopistas moleculares desde 1920.

Morse<sup>10</sup> resolvió la ecuación de Schrödinger para este potencial en el caso de estados puramente vibracionales con momento angular  $J = 0$ , encontrando una solución analítica para las eigenfunciones y las eigenenergías. Sin embargo, es necesario señalar que esa solución la obtuvo considerando el rango  $-\infty < R < \infty$ , que incluye el intervalo no físico  $-\infty < R < 0$ . En palabras propias de Morse: "Dado que hemos admitido que no hemos usado la forma correcta del potencial internuclear, y dado que no pudimos encontrar la verdadera solución de la ecuación de onda radial de cualquier forma, debemos contentarnos con una solución que se desvía de la solución correcta en una porción que tiene poco efecto en los valores de las energías permitidas, especialmente porque las desviaciones son muy pequeñas".

Pekeris<sup>11</sup>, en 1934, resolvió la ecuación de Schrödinger para el potencial de Morse en el caso de estados vibro-rotacionales con momento angular  $J = 1, 2, 3, \dots$ . El también encontró una solución analítica para las eigenfunciones y eigenenergías haciendo algunas aproximaciones. Esta solución también adolece del defecto de la de Morse, de suponer el intervalo  $-\infty < R < \infty$ .

Por otra parte, el potencial de Morse ha sido invocado en el cálculo de factores de Franck-Condon, pero en la práctica muchos autores<sup>12,13</sup> se han limitado a trabajar dentro de la aproximación armónica o aproximaciones que incluyen noarmonicidades de tercer o cuarto orden de este potencial.

## **I.C. DEFINICION DEL PROBLEMA ABORDADO EN LA TESIS Y CONTENIDO DE LA MISMA.**

El problema que se estudia en esta tesis es la solución de la ecuación de Schrödinger para el movimiento internuclear en una molécula diatómica usando el potencial de Morse en la región física  $0 \leq R < \infty$ . El método de solución adoptado consiste en considerar a la molécula dentro de una caja esférica de radio  $R_c$ , de modo que se utiliza la base de eigenfunciones de la partícula libre para construir la matriz del Hamiltoniano para el movimiento internuclear. La diagonalización de tales matrices de orden  $N \times N$  para cajas de radio  $R_c$  proporciona aproximaciones a las eigenfunciones y eigenenergías para los estados

vibracionales con momento angular  $J = 0$ , y los estados vibro-rotacionales con momento angular  $J = 1$ , de la molécula encajonada. Los límites de estos valores para  $N$  y  $R_c$  suficientemente grandes, corresponden a las propiedades de la molécula libre. Adicionalmente se calculan los factores de Franck-Condon para transiciones radiativas entre dos estados electrónicos que se representan usando sendos potenciales de Morse; el traslape de las funciones nucleares respectivas se reduce a multiplicar los eigenvectores correspondientes obtenidos con valores comunes de  $N$  y  $R_c$  que garantizan precisión y convergencia. De esta manera se eliminan los defectos en el uso del potencial de Morse señalados en la sección I.B.

A continuación se da una descripción breve de los temas cubiertos en los siguientes capítulos de la tesis.

En el Capítulo II se presenta una discusión detallada de las características de las moléculas diatómicas, cubriendo sucesivamente la ecuación de Schrödinger y su solución en la aproximación de Born-Oppenheimer, las características del potencial de Morse y sus soluciones vibracionales y vibro-rotacionales según Morse y Pekeris, respectivamente, y la descripción de la probabilidad de transiciones radiativas con énfasis en los factores de Franck-Condon.

El Capítulo III está dedicado a la solución de la ecuación de Schrödinger para el potencial de Morse en la región física usando el método de Confinamiento. Se identifica la base de funciones de la partícula libre dentro de la caja y a partir de ella se construye la matriz del Hamiltoniano tanto para estados vibracionales ( $J = 0$ ), como para estados vibro-rotacionales ( $J = 1$ ). Se describen las rutinas de diagonalización utilizadas y los criterios de convergencia y precisión en función del tamaño de las matrices y del radio de las cajas.

El Capítulo IV presenta resultados numéricos sobre las eigenenergías de la molécula de  $Li_2$  para estados vibracionales y vibro-rotacionales, incluyendo comparaciones con los valores respectivos de las soluciones de Morse y Pekeris.

El Capítulo V está dedicado al cálculo de los factores de Franck-Condon. Se describen algunos métodos de la literatura reconociendo sus limitaciones. Se describe el cálculo por el método de Confinamiento, destacando que no hay aproximaciones adicionales una vez que se ha seleccionado el potencial internuclear.

Se presentan resultados numéricos para las moléculas  $Li_2$ ,  $N_2$ ,  $CN$ ,  $CO$  y  $AlO$ , incluyendo comparaciones con otros cálculos existentes en la literatura.

Finalmente, en el Capítulo VI se presentan las conclusiones en relación a la precisión y confiabilidad de los cálculos realizados en esta tesis, para niveles de energía de estados vibracionales y vibro-rotacionales y para factores de Franck-Condon.

## CAPITULO II

### DESCRIPCION DE MOLECULAS DIATOMICAS

En este capítulo se formula la aproximación de Born-Oppenheimer para construir en dos etapas la solución de la ecuación de Schrödinger para una molécula diatómica. En la primera etapa se analiza el movimiento electrónico y en la segunda el movimiento nuclear, donde la energía electrónica  $E_e(R)$  forma parte de la energía potencial internuclear. Posteriormente, se presenta el potencial de Morse como una aproximación del potencial internuclear y se comenta la solución de la ecuación del movimiento internuclear, según Morse y Pekeris. También se deduce la expresión para los llamados factores de Franck-Condon, como consecuencia del análisis de una transición radiativa entre dos estados electrónicos diferentes.

#### II.A. ECUACION DE SCHRÖDINGER PARA UNA MOLECULA DIATOMICA.

La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para una molécula diatómica está expresada por:

$$\left[ \frac{\hat{p}_a^2}{2m_a} + \frac{\hat{p}_b^2}{2m_b} + \sum_{i=1}^N \frac{\hat{p}_i^2}{2m_e} + V(\vec{r}_i; \vec{R}) \right] \Psi_m = E_m \Psi_m \quad (2.1)$$

con

$$V(\vec{r}_i; \vec{R}) = -\sum_{i=1}^N \frac{Z_a \epsilon^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|} - \sum_{i=1}^N \frac{Z_b \epsilon^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_b|} + \sum_{k < i}^N \frac{\epsilon^2}{|r_k - r_i|} + \frac{Z_a Z_b \epsilon^2}{R} \quad (2.2)$$

donde el primer y segundo términos son la energía potencial electrostática entre cada uno de los núcleos y los  $N$  electrones; el tercer término es la energía potencial entre los electrones; y el cuarto, es la energía de repulsión electrostática internuclear;  $\vec{r}_i$  es el conjunto de vectores de posición de los  $N$  electrones;  $\vec{R} = \vec{R}_b - \vec{R}_a$  es la distancia internuclear y  $Z_a, Z_b$  son los números atómicos de los respectivos núcleos.

### II.B.1. APROXIMACION BORN-OPPENHEIMER <sup>9</sup>.

Una molécula diatómica es un sistema físico mucho más complejo que un sistema atómico, debido a que en las moléculas los electrones ya no se mueven bajo la influencia de un campo central. No obstante, la gran diferencia que existe entre las masas, y por consiguiente entre las energías de las componentes nucleares y electrónicas, permite separar la ecuación de Schrödinger molecular en una ecuación asociada al movimiento electrónico y otra asociada al movimiento nuclear. A continuación se analiza, según Bethe y Jackiw<sup>14</sup>, la diferencia de energías electrónica y nuclear.

Si  $R$  es la distancia internuclear en la molécula, entonces las energías electrónicas son del orden de:

$$E_e \approx \frac{\hbar^2}{mR^2} \approx \text{algunos } eV$$

donde  $m$  es la masa electrónica.

Por otra parte, el movimiento nuclear puede clasificarse en translaciones, vibraciones y rotaciones de los núcleos. El movimiento de translación del sistema como un todo, es el mismo que el de una partícula libre.

La energía vibracional nuclear  $E_v$  es aproximadamente  $h(k_0/M)^{\frac{1}{2}}\left(v + \frac{1}{2}\right)$ , donde  $M$  es la masa molecular,  $k_0$  es la constante de restitución y  $v$  es el número cuántico vibracional. Si la molécula se disocia, el desplazamiento debe ser del orden de  $R$ , y entonces, la energía de vibración sería cerca de  $k_0 R^2$ , considerando la definición de la constante de restitución. Por otra parte, la energía de disociación debe ser del orden de la energía electrónica  $E_e$ ; de aquí que  $k_0 R^2 \approx E_e$ . Entonces, la diferencia de energía entre dos niveles de vibración vecinos es aproximadamente:

$$E_v \approx h\left(\frac{E_e}{MR^2}\right)^{\frac{1}{2}} \approx \left(\frac{m}{M}\right)^{\frac{1}{2}} E_e \approx 0.1\epsilon V$$

donde  $\frac{m}{M}$  generalmente es del orden de  $10^{-3}$  a  $10^{-4}$ .

La energía rotacional de los núcleos  $E_r$  se calcula del momento de inercia  $MR^2$  de la molécula:

$$E_r = \frac{h^2}{MR^2} \approx \frac{m}{M} E_e \approx 0.001\epsilon V$$

Esto muestra que la energía del movimiento nuclear es mucho más pequeña que la energía electrónica y por consiguiente, los períodos nucleares son mucho más grandes que los períodos electrónicos. Por esta razón, y a muy buena aproximación, los núcleos pueden considerarse fijos en el estudio del movimiento electrónico dentro de la molécula. Esta consideración constituye la aproximación de Born-Oppenheimer.

Esta aproximación permite, a partir de esta gran diferencia de energías, construir en dos etapas la solución de la ecuación de Schrödinger molecular. En la primera etapa se considera a los núcleos en una configuración geométrica fija, lo que implica despreciar el término de la energía cinética nuclear y analizar únicamente el movimiento de los electrones. En la segunda, se considera que la energía electrónica  $E_e(R)$ , que depende paraméricamente de la separación nuclear, ahora forma parte de la energía potencial de los núcleos en la molécula y se analiza el movimiento nuclear para un estado electrónico seleccionado.



## II.B.2. DESCRIPCION DEL MOVIMIENTO ELECTRONICO.

En el Hamiltoniano de la ecuación de Schrödinger molecular (ecuación 2.1), aparecen los dos términos correspondientes a la energía cinética de cada núcleo con masas  $m_a$  y  $m_b$ . Sin embargo, es bien conocido que cualquier problema de dos cuerpos, puede reducirse al problema de un sólo cuerpo de masa reducida  $\mu = \frac{m_a m_b}{m_a + m_b}$ , al pasar al sistema centro de masas. Con esta aproximación y utilizando el operador de momento, la ecuación 2.1 se puede reescribir como:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + V(\vec{r}_i; \vec{R}) \right] \Psi_m = E_m \Psi_m \quad (2.3)$$

En la aproximación de Born-Oppenheimer, la energía cinética del movimiento nuclear es mucho más pequeña que la energía electrónica y puede despreciarse en la ecuación 2.3.

La gran diferencia en masa entre componentes nucleares y electrónicas, permite factorizar la función de onda molecular  $\Psi_m$  en una parte netamente nuclear y una parte electrónica que depende paramétricamente de la configuración nuclear  $R$ , tomando la siguiente forma:

$$\Psi_m^{B-O}(\vec{R}; \vec{r}_i) = \chi_n(\vec{R}) \psi_\epsilon(\vec{r}_i; R) \quad (2.4)$$

Bajo esta consideración y sustituyendo la ecuación 2.4 en la ecuación 2.3, se obtiene:

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + V(\vec{r}_i; \vec{R}) \right] \chi_n(\vec{R}) \psi_\epsilon(\vec{r}_i; R) = E_m \chi_n(\vec{R}) \psi_\epsilon(\vec{r}_i; R) \quad (2.5)$$

dado que el Laplaciano  $\nabla_i^2$  sólo actúa sobre las coordenadas electrónicas y que  $\psi_\epsilon(\vec{r}_i; R)$  depende de éstas, después de dividir por  $\Psi_m$ , se tiene:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{\psi_e(\vec{r}_i; R)} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \psi_e(\vec{r}_i; R) + V(\vec{r}_i; \vec{R}) = E_m \quad (2.6)$$

Como

$$V(\vec{r}_i; \vec{R}) = U(\vec{r}_i; \vec{R}) + V(\vec{R}) \quad (2.7)$$

con

$$U(\vec{r}_i; \vec{R}) = -\sum_{i=1}^N \frac{Z_a \epsilon^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|} - \sum_{i=1}^N \frac{Z_b \epsilon^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_b|} + \sum_{k < i}^N \frac{\epsilon^2}{|r_k - r_i|}$$

$$V(\vec{R}) = \frac{Z_a Z_b \epsilon^2}{R}$$

entonces

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{\psi_e(\vec{r}_i; R)} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \psi_e(\vec{r}_i; R) + U(\vec{r}_i; \vec{R}) = E_m - V(\vec{R}) \quad (2.8)$$

Ambos miembros son iguales a una constante, que corresponde a los eigenvalores de la energía electrónica  $E_e(R)$ , que son funciones que dependen paramétricamente de la separación internuclear. Entonces, la ecuación del movimiento electrónico, es:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + U(\vec{r}_i; \vec{R}) \right] \psi_e(\vec{r}_i; R) = E_e(R) \psi_e(\vec{r}_i; R) \quad (2.9)$$

La solución de la parte electrónica de la ecuación de Schrödinger para una configuración nuclear fija, proporciona la parte electrónica de la función de onda  $\psi_e(\vec{r}_i; R)$  y de la energía  $E_e(R)$  con sus dependencias con respecto al parámetro nuclear; el parámetro nuclear se hace variar en su dominio  $0 \leq R < \infty$  para analizar las variaciones correspondientes en la función de onda electrónica y en la energía electrónica. En la práctica, la implementación de la solución de la

parte electrónica de la ecuación de Schrödinger para la molécula diatómica, es una tarea laboriosa desde el punto de vista computacional.

### II.B.3. DESCRIPCION DEL MOVIMIENTO NUCLEAR.

Dado que la energía potencial  $V(\vec{r}_i; \vec{R})$  está compuesta por la parte electrónica  $U(\vec{r}_i; \vec{R})$  y la parte nuclear  $V(\vec{R})$ , la ecuación 2.3 se puede reescribir, como:

$$\begin{aligned} & \left[ \left( \frac{-\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + U(\vec{r}_i; \vec{R}) \right) + \left( \frac{-\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 + V(\vec{R}) \right) \right] \chi_n(\vec{R}) \psi_\epsilon(\vec{r}_i; R) \\ & = E_m \chi_n(\vec{R}) \psi_\epsilon(\vec{r}_i; R) \end{aligned} \quad (2.10)$$

Al utilizar la ecuación electrónica (ecuación 2.9):

$$E_\epsilon(R) \psi_\epsilon \chi_n - \left[ \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 - V(\vec{R}) + E_m \right] \psi_\epsilon \chi_n = 0 \quad (2.11)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 (\psi_\epsilon \chi_n) + \left[ V(\vec{R}) + E_\epsilon(R) - E_m \right] \psi_\epsilon \chi_n = 0$$

y desarrollar el Laplaciano del producto de funciones  $\psi_\epsilon \chi_n$ , se obtiene:

$$\frac{-\hbar^2}{2\mu} \left[ \psi_\epsilon \nabla_R^2 \chi_n + \chi_n \nabla_R^2 \psi_\epsilon + 2 \nabla_R \chi_n \cdot \nabla_R \psi_\epsilon \right] + \psi_\epsilon \left[ V(\vec{R}) + E_\epsilon(R) - E_m \right] \chi_n = 0 \quad (2.12)$$

Multiplicando por  $\psi_\epsilon$  e integrando bajo  $d\tau_\epsilon$  :

$$\begin{aligned} \frac{-\hbar^2}{2\mu} \left[ \int \psi_\epsilon^2 d\tau_\epsilon \nabla_R^2 \lambda_n + \lambda_n \int \psi_\epsilon \nabla_R^2 \psi_\epsilon d\tau_\epsilon + 2 \nabla_R \lambda_n \cdot \nabla_R \int \frac{1}{2} \psi_\epsilon^2 d\tau_\epsilon \right] \\ + \int \psi_\epsilon^2 d\tau_\epsilon \left[ V(\vec{R}) + E_\epsilon(R) - E_m \right] \lambda_n = 0 \end{aligned}$$

Dado que  $\int \psi_\epsilon^2 d\tau_\epsilon = 1$ , si  $\psi_\epsilon$  es real, la tercera integral se anula y  $\int \psi_\epsilon \nabla_R^2 \psi_\epsilon d\tau_\epsilon = \int \nabla_R \cdot (\psi_\epsilon \nabla_R \psi_\epsilon) d\tau_\epsilon = \nabla_R \cdot \nabla_R \int \frac{1}{2} \psi_\epsilon^2 d\tau_\epsilon - \int (\nabla_R \psi_\epsilon)^2 d\tau_\epsilon = - \int (\nabla_R \psi_\epsilon)^2 d\tau_\epsilon$ , la ecuación se reduce a:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 + \frac{\hbar^2}{2\mu} \int (\nabla_R \psi_\epsilon)^2 d\tau_\epsilon + \left( V(\vec{R}) + E_\epsilon(R) - E_m \right) \right] \lambda_n = 0$$

El segundo término en esta ecuación se considera como una despreciable contribución a la energía potencial nuclear (Bethe y Jackiw<sup>14</sup>) y dado que  $V(\vec{R}) = \frac{Z_a Z_b \epsilon^2}{R}$ , según la ecuación 2.7, la ecuación del movimiento nuclear, es:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 + \frac{Z_a Z_b \epsilon^2}{R} + E_\epsilon(R) \right] \lambda_n(\vec{R}) = E_m \lambda_n(\vec{R}) \quad (2.13)$$

De esta discusión, es claro que en la descripción de moléculas se identifique a las contribuciones electrónicas y nucleares tanto vibracionales como rotacionales, con las energías del sistema. De esta forma, la función de onda molecular (ecuación 2.4) puede reescribirse, utilizando como subíndices los números cuánticos  $\alpha$  para los grados de libertad electrónicos y  $v$  y  $J$  para los grados de libertad vibracionales y rotacionales nucleares, como:

$$\Psi_{vJ\alpha}^{B-O}(\vec{R}, \vec{r}_i) = \lambda_{vJ}(\vec{R}) \psi_\alpha(\vec{r}_i; R) \quad (2.14)$$

## II.C. EL POTENCIAL DE MORSE COMO APROXIMACION DEL POTENCIAL INTERNUCLEAR.

El Hamiltoniano nuclear de la ecuación 2.13 incluye la energía cinética para el movimiento nuclear relativo con contribuciones radial y rotacional, la energía de repulsión electrostática internuclear y también la energía electrónica. Al analizar ésto, se observa que el término  $E_e(R)$  determina si el sistema diatómico tiene estados ligados. Efectivamente, la energía cinética rotacional  $J(J+1)h^2/2\mu R^2$  que actúa como potencial centrífugo y la energía de repulsión electrostática internuclear  $Z_a Z_b e^2/R$  tienen ambos un efecto disruptivo sobre el sistema; entonces solamente el término de energía electrónica  $E_e(R)$  puede proporcionar el efecto de ligadura al sistema, si domina sobre los otros dos términos. Si ésto ocurre, se espera que el potencial internuclear  $V_{in}(R) = (Z_a Z_b e^2/R) + E_e(R)$  :

1. Resulte negativo y tenga por lo menos un mínimo en alguna región del dominio  $0 < R < \infty$  .
2. Que para  $R \rightarrow 0$  domine la repulsión coulombiana y el potencial  $V_{in}(R)$  tienda a hacerse infinito positivo, mientras que para  $R \rightarrow \infty$  , el potencial tienda asintóticamente a un valor constante.
3. Que proporcione exactamente los niveles de energía permitidos, como un polinomio finito:

$$W(n) = -D + h\omega_0 \left[ \left( n + \frac{1}{2} \right) - x \left( n + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \quad (2.15)$$

Una limitación en la utilidad de cantidades derivadas de las funciones de onda, en este caso los factores de Franck-Condon, es el realismo del potencial nuclear a partir del cual se derivan las funciones de onda para representar la situación física bajo estudio (Nicholls<sup>15</sup>). El oscilador armónico simple y otros potenciales empíricos (potencial RKR y potencial de Kratzer, capítulo V), se han utilizado en Física Molecular con diferentes grados de realismo.

En 1929 P.M. Morse, bajo la suposición de que la energía potencial internuclear  $V_{in}(R)$  representara de forma similar las curvas de potencial que se habían calculado teóricamente (Heitler y London<sup>16</sup>), y considerando que las funciones con que se había representado hasta entonces este potencial eran muy generales, sugirió que debía buscarse una forma para el potencial internuclear que cubriera los requisitos mencionados anteriormente. Así, la función que Morse propuso para la energía potencial internuclear, es:

$$V_{in}(R) = D \left[ e^{-2a(R-R_e)} - 2e^{-a(R-R_e)} \right] \quad (2.16)$$

- donde  $D$  : energía potencial mínima o energía de enlace.  $D$  es la diferencia de energías  $V_{in}(R \rightarrow \infty) - V_{in}(R_e)$   
 $a$  : constante de restitución, relacionada con la frecuencia vibracional  $\omega_0$  en la aproximación armónica  
 $R_e$  : posición de equilibrio internuclear  
 $R$  : distancia internuclear

La Figura 2 muestra la gráfica del potencial de Morse (cuando  $aR_e > \ln 2$ ).

$D$ ,  $a$  y  $R_e$  dependen del estado electrónico seleccionado y se determinan a partir de los datos espectroscópicos de la molécula (Herzberg<sup>17</sup>).  $D$  puede obtenerse sumando la "energía de disociación"  $D_e$  observada, a la energía vibracional del punto cero  $\hbar\omega_0/2$ .  $D$  también puede calcularse con la fórmula  $D = \omega_0^2/4\omega_0x_0$ , donde  $\omega_0x_0$  es una constante espectroscópica.  $a$ , está relacionada con cantidades conocidas,  $a = .2454(\mu\omega_0x_0)^{1/2}$ , donde  $\mu$  es la masa reducida de la molécula.  $R_e$  puede determinarse a partir de la separación de los niveles de energía rotacional.

Desde hace cerca de sesenta y siete años se ha reconocido al potencial de Morse, como una expresión empírica que reproduce con bastante precisión la energía potencial de un estado ligado de una molécula diatómica para una configuración electrónica dada, y sus eigenvalores representan muy aproximadamente los niveles de energía vibracional medidos experimentalmente. Por otra parte, en esta tesis se elige el potencial de Morse como representación del potencial internuclear, para poder comparar con resultados que presenta la literatura.

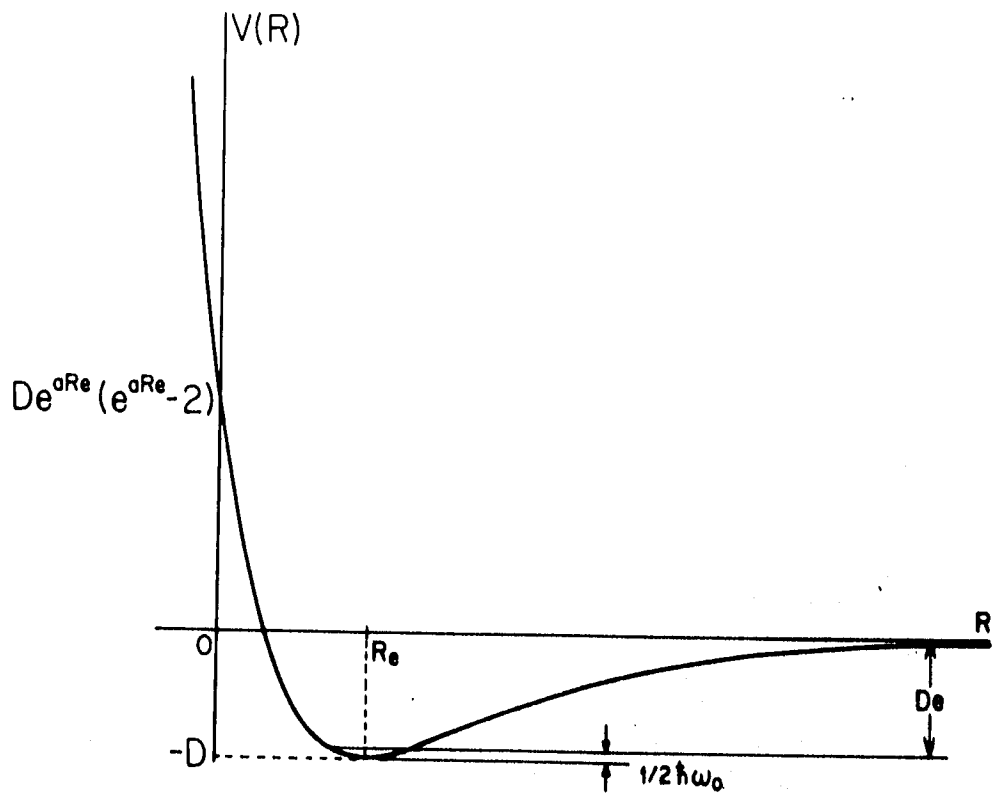


Figura 2 Gráfica del Potencial de Morse

El trabajo de esta tesis se centra en la determinación de eigenvalores de la energía y eigenfunciones de los potenciales de Morse. Las propiedades moleculares evaluadas a partir de estas soluciones, comparadas contra los datos que se obtienen experimentalmente, pueden coincidir o no, dependiendo del grado en que estos potenciales describan los correspondientes potenciales internucleares con verdadera exactitud. Si estas desviaciones son significativas, será conveniente proponer una parametrización diferente para el potencial internuclear en moléculas diatómicas.

## II.D. SOLUCIONES DE MORSE<sup>10</sup> Y PEKERIS<sup>11</sup>.

Como se mostrará a continuación, tanto Morse como Pekeris, con objeto de obtener en forma cerrada la solución de la ecuación radial para la molécula diatómica, suponen el dominio  $-\infty < R < \infty$  de la distancia internuclear, es decir, incluyen la región no-física  $-\infty < R < 0$ . En esta tesis se considera la región física  $0 \leq R < \infty$ , en la solución de dicha ecuación.



## SOLUCION DE MORSE <sup>10</sup>.

Morse resuelve la ecuación del movimiento internuclear para estados puramente vibracionales de una molécula diatómica.

Inicia separando la ecuación de onda para el movimiento nuclear de la molécula diatómica en coordenadas esféricas polares:

$$\nabla^2 \psi_{nuc} + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} \left[ W - \frac{\epsilon^2 Z_a Z_b}{r} + V_\epsilon(r) \right] \psi_{nuc} = 0 \quad (2.17)$$

con  $\frac{\epsilon^2 Z_a Z_b}{r} + V_\epsilon(r) = E(r)$  como la energía potencial nuclear y proponiendo la función factorizable:

$$\psi_{nuc} = N \Phi(\varphi) \Theta(\vartheta) \frac{R(r)}{r} \quad (2.18)$$

con lo que obtiene, después del cambio de variable  $R(r) = \frac{f(r)}{r}$ , una ecuación en la coordenada radial:

$$\left[ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{j(j+1)}{r^2} + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} (W - E(r)) \right] f = 0 \quad (2.19)$$

y sustituye  $E(r)$  por su función de energía potencial internuclear propuesta:

$$E(r) = D \left[ \epsilon^{-2a(r-r_e)} - 2\epsilon^{-a(r-r_e)} \right] \quad (2.20)$$

Elimina el término rotacional poniendo  $j = 0$  y realiza las transformaciones

$$u = r - r_e \quad . \quad y = \epsilon^{-au} \quad \text{y después} \quad f = \epsilon^{-dy} (2dy)^{b/2} F(y).$$

Posteriormente, definiendo  $d = 2\pi(2\mu D)^{1/2}/ah$  ,  $W = -a^2h^2b^2/32\pi^2\mu$  y  $z = 2dy$  obtiene la ecuación:

$$z \left( \frac{d^2 F}{dz^2} \right) + (b+1-z) \frac{dF}{dz} \quad (2.21)$$

$$+ \frac{1}{4d^2} \left[ \left( d^2 - \frac{2\mu D}{a^2 h^2} \right) z + \left( \frac{8\mu D d}{a^2 h^2} - 2bd^2 - 2d^2 \right) + \left( \frac{8\mu E d^2}{a^2 h^2} + b^2 d^2 \right) \frac{1}{z} \right] F = 0$$

donde el dominio de  $z$  es  $0 \leq z < \infty$ , si  $-\infty < r < \infty$ , en cuyo caso esta ecuación se puede reducir a la conocida ecuación hipergeométrica confluyente, igualando a cero el coeficiente de  $z$  y el coeficiente de  $\frac{1}{z}$ :

$$z \frac{d^2 F}{dz^2} + (b+1-z) \frac{dF}{dz} + \left( \frac{8\pi^2 \mu D}{a^2 h^2 d} - \frac{b}{2} - \frac{1}{2} \right) F = 0 \quad (2.22)$$

y cuya solución es un polinomio finito, si

$$\frac{8\pi^2 \mu D}{a^2 h^2 d} - \frac{b}{2} - \frac{1}{2} = n \quad (2.23)$$

es entero positivo, i.e.,  $b = c\epsilon - 1 - 2n$

La solución para  $F$ , es la función hipergeométrica confluyente (Arfken<sup>1a</sup>):

$$F(z) = {}_1F_1(\tilde{a}; c; z) \quad (2.24)$$

con:

$$\tilde{a} = \frac{8\pi^2 \mu D}{a^2 h^2 d} - \frac{b}{2} - \frac{1}{2} , \quad c = b + 1 \quad (2.25)$$

Dado que  $\hat{a}$  es entero positivo, entonces la función hipergeométrica confluyente se convierte en los polinomios generalizados de Laguerre:

$$F = L_{n+b}^b(z) = \frac{d^b}{dz^b} \left[ \epsilon^z \frac{d^{n+b}}{dz^{n+b}} \left( z^{n+b} \epsilon^{-z} \right) \right] \quad (2.26)$$

Por lo que, la función de onda completa  $f$  para la vibración nuclear, es:

$$\left( \frac{2da}{N_{nn}} \right)^{1/2} \exp[-d\epsilon^{-a(r-r_e)}] \left[ 2d\epsilon^{-a(r-r_e)} \right]^{(k-2n-1)/2} L_{k-n-1}^{k-2n-1} \left[ 2d\epsilon^{-a(r-r_e)} \right] \quad (2.27)$$

Los niveles de energía vibracional permitidos, los expresa de la forma siguiente:

$$W(n) = -D + hw_0 \left( n + \frac{1}{2} \right) - \left( \frac{h^2 w_0^2}{4D} \right) \left( n + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (2.28)$$

Respecto a los niveles de energía vibro-rotacionales, Morse incorporó el efecto de la energía rotacional, como una perturbación a los niveles vibracionales y los expresa como:

$$W(n, j) = -D + hw_0 \left( n + \frac{1}{2} \right) \left[ 1 - \frac{hw_0 \left( n + \frac{1}{2} \right)}{4D} - \frac{h^2 j(j+1)}{16\pi^2 D \mu r_e^2} \right] \\ + \left( \frac{h^2 j(j+1)}{8\pi^2 \mu r_e^2} \right) \left[ 1 - \frac{h^2 j(j+1)}{16\pi^4 \mu^2 r_e^4 w_0^2} \right] \quad (2.29)$$

A partir de esta solución y de la ley empírica  $r_e^3 \omega_0 = k$  (donde  $k$  es la misma constante para todas las moléculas y todos los niveles electrónicos de diversas moléculas), Morse analiza los datos experimentales para muchos de los niveles electrónicos de varias moléculas diatómicas y obtiene una tabla de constantes, a partir de la cual se pueden graficar las respectivas curvas de energía potencial.

## SOLUCION DE PEKERIS <sup>11</sup>.

La modificación rotacional en las funciones de onda vibracionales y la modificación resultante de las probabilidades de transición, son de interés especial en Astrofísica, dado que a muy altas temperaturas, se presentan intensidades máximas de cabezas de banda registradas para grandes valores de  $J$ . Esto motivó a Pekeris a examinar el efecto del movimiento rotacional en los niveles vibracionales de una molécula diatómica donde utilizó el potencial internuclear de Morse, y obtener la solución de la ecuación del movimiento internuclear en moléculas diatómicas para estados vibro-rotacionales, con el siguiente procedimiento:

Incluye el término rotacional en la ecuación de onda radial:

$$\frac{d^2 R}{dy^2} + \frac{1}{y} \frac{dR}{dy} + \frac{8\pi^2 \mu}{a^2 h^2} \left[ \frac{W}{y^2} + \frac{2D}{y} - D - \frac{Ar_\epsilon^2}{y^2 r_\epsilon^2} \right] R = 0 \quad (2.30)$$

donde

$$A = \frac{j(j+1)h^2}{8\pi^2 \mu r_\epsilon^2},$$

realiza un cambio de variable y desarrolla una expansión de:

$$\frac{r_\epsilon^2}{r^2} = \frac{1}{(1 - \ln y / ar_\epsilon)^2} \quad (2.31)$$

$$= 1 + \frac{2}{ar_\epsilon}(y-1) + \left[ -\frac{1}{ar_\epsilon} + \frac{3}{a^2 r_\epsilon^2} \right] (y-1)^2 + \left[ \frac{2}{3ar_\epsilon} - \frac{3}{a^2 r_\epsilon^2} + \frac{4}{a^3 r_\epsilon^3} \right] (y-1)^3 + \dots$$

cuyos tres primeros términos sustituye en la ecuación 2.30 .

Realiza otro cambio de variable:

$$R(y) = N e^{-z/2} z^{b/2} F(z) \quad , \quad z = 2dy \quad (2.32)$$

$$d^2 = \frac{8\pi^2\mu(D + c_2)}{a^2h^2}, \quad b^2 = \frac{-32\pi^2\mu(W - c)}{a^2h^2} \quad (2.33)$$

y, al igual que en el desarrollo de Morse, la ecuación que resulta, se puede reducir a la ecuación hipergeométrica confluyente:

$$\frac{d^2F}{dz^2} + \frac{(b+1-z)}{z} \frac{dF}{dz} - \frac{v}{z} F = 0 \quad (2.34)$$

donde:

$$v = (c\epsilon - b - 1)/2 \quad (2.35)$$

Obtiene  $F(z)$  en forma cerrada, aplicando la transformada de Laplace:

$$F(z) = \int_0^{\infty} e^{-zt} f(t) dt \quad (2.36)$$

que al sustituir en la ecuación 2.34 e integrar parcialmente, genera una ecuación diferencial lineal para  $f(t)$ , que es fácilmente integrable. De esta forma, obtiene:

$$F(z) = \frac{c}{2\pi i} \oint \epsilon^{-zt} t^{-(1+v)} (1+t)^{b+v} dt \quad (2.37)$$

donde la trayectoria de integración es circular y de radio muy pequeño alrededor del origen.

Utilizando las ecuaciones 2.33 y 2.35, obtiene los niveles de energía vibro-rotacionales permitidos:

$$W = c - \frac{\left(D - \frac{c_1}{2}\right)^2}{(D + c_2)} + \frac{\left(D - \frac{c_1}{2}\right)ah\left(v + \frac{1}{2}\right)}{\pi[2\mu(D + c_2)]^{\frac{1}{2}}} - \frac{a^2h^2\left(v + \frac{1}{2}\right)^2}{8\pi^2\mu} \quad (2.38)$$

con:

$$c = A\left(1 - \frac{3}{ar_\epsilon} + \frac{3}{a^2r_\epsilon^2}\right), \quad c_1 = A\left(\frac{4}{ar_\epsilon} - \frac{6}{a^2r_\epsilon^2}\right), \quad c_2 = A\left(-\frac{1}{ar_\epsilon} + \frac{3}{a^2r_\epsilon^2}\right)$$

y  $A$  está definida en la ecuación 2.30.

## II.E. TRANSICIONES RADIATIVAS Y FACTORES DE FRANCK-CONDON.

En Astrofísica y Astronomía se tiene especial interés en el conocimiento preciso de parámetros y procesos en Física Atómica y Molecular. Dentro de estas áreas es necesario conocer cantidades como: la sección transversal de excitación y parámetros involucrados con los procesos de colisión atómica, y la intensidad de oscilador y parámetros involucrados con transiciones radiativas, con objeto de tener una clara interpretación de las observaciones de la radiación extraterrestre. Después de la Segunda Guerra Mundial revivió el interés por la Física Atmosférica, y más tarde con el advenimiento de la llamada Física Espacial, se inició el trabajo de laboratorio y el trabajo teórico como soporte específico en el estudio de fenómenos astrofísicos (Nicholls<sup>15</sup>).

Para determinar la probabilidad de transición y excitación radiativa entre estados moleculares, se realiza la medición de la intensidad de bandas de importantes

sistemas. El trabajo teórico, como apoyo en el estudio de algunos fenómenos físico-químicos, lo desarrolla la Teoría Cuántica en el cálculo de factores de Franck-Condon, que están estrechamente relacionados con las probabilidades de transición radiativa. Estos factores se derivan de funciones de onda vibracionales que dependen del potencial nuclear empleado.

La aproximación dipolar considera a la interacción de la radiación con el momento dipolar de la molécula (con sus contribuciones nuclear y electrónica  $\mu = \mu_n + \mu_e$ ), como el término perturbativo dominante que causa la transición al estado final. En esta aproximación dipolar, la probabilidad de transición radiativa entre los estados moleculares final e inicial, es proporcional al cuadrado de la norma del momento de transición radiativa:

$$\langle \Psi_m^f | \vec{\mu} | \Psi_m^i \rangle \quad (2.39)$$

De forma que, si  $\Psi_{v'J'\alpha'}$  es la función de estado molecular final y  $\Psi_{vJ\alpha}$  es la función de estado inicial, el momento de transición o la amplitud de transición radiativa de un estado molecular a otro, está dado por el elemento de matriz del operador momento dipolar eléctrico:

$$\begin{aligned} \langle v'J'\alpha' | \vec{\mu} | vJ\alpha \rangle = & \int d^3R \chi_{v'J'}(\vec{R}) \vec{\mu}_n \chi_{vJ}(\vec{R}) \int d^{3N}r_i \psi_{\alpha'}(\vec{r}_i; R) \psi_{\alpha}(\vec{r}_i; R) + \\ & \int d^3R \chi_{v'J'}(\vec{R}) \chi_{vJ}(\vec{R}) \int d^{3N}r_i \psi_{\alpha'}(\vec{r}_i; R) \vec{\mu}_e \psi_{\alpha}(\vec{r}_i; R) \end{aligned} \quad (2.40)$$

La contribución nuclear (i.e., la primera integral) se anula en virtud de la ortogonalidad de las funciones de onda electrónicas  $\psi_{\alpha'}$  y  $\psi_{\alpha}$  (Levine<sup>19</sup>) para estados electrónicos diferentes y la misma configuración nuclear.

El elemento de matriz del momento dipolar de los electrones o integral de transición electrónica:

$$\left\langle \alpha' \left| \vec{\mu}_\epsilon(R) \right| \alpha \right\rangle = \int d^{3N} r_i v_{\alpha'}(\vec{r}_i; R) \vec{\mu}_\epsilon \psi_\alpha(\vec{r}_i; R) \quad (2.41)$$

depende paramétricamente de la separación internuclear  $R$ . Debido a que esta dependencia es heredada de  $\psi_\alpha(\vec{r}_i; R)$ , su variación con respecto a la coordenada  $R$  es suave:

$$\vec{\mu}_\epsilon(R) = \vec{\mu}_\epsilon(R_0) + (R - R_0) \left. \frac{\partial \vec{\mu}_\epsilon}{\partial R} \right|_{R=R_0} + \dots$$

y dado que los núcleos permanecen prácticamente fijos durante una transición electrónica, según el Principio de Franck-Condon, sólo el primer término del desarrollo de esta ecuación es importante.

Así, la integral electrónica (ecuación 2.41) será constante para todas las líneas que corresponden a la misma transición electrónica.

$$\left\langle \alpha' \left| \vec{\mu}_\epsilon(R_0) \right| \alpha \right\rangle = c t \epsilon. \quad (2.42)$$

y la probabilidad de transición radiativa de un estado molecular a otro es proporcional al cuadrado de la amplitud de transición radiativa (ecuación 2.40):

$$\left| \left\langle v' J' \alpha' \left| \vec{\mu} \right| v J \alpha \right\rangle \right|^2 = \left| \int d^3 R v_{v' J'}(\vec{R}) v_{v J}(\vec{R}) \right|^2 \left| \left\langle \alpha' \left| \vec{\mu}_\epsilon(R_0) \right| \alpha \right\rangle \right|^2 \quad (2.43)$$

donde el cuadrado de la integral de traslape de las funciones de onda nucleares:

$$\left| \int d^3 R v_{v' J'}(\vec{R}) v_{v J}(\vec{R}) \right|^2 \quad (2.44)$$



es el llamado factor de Franck-Condon, que proporciona una medida de los cambios de los estados nucleares involucrados en la transición, y sus valores posibles quedan comprendidos entre 0 y 1. Es claro que la integral de traslape depende fundamentalmente de la relación de fase de las eigenfunciones nucleares final e inicial, efecto específicamente no-clásico al que Condon<sup>20</sup> llamó difracción interna.

Los factores de Franck-Condon son de gran importancia en Física Atómica y Molecular, porque predicen la distribución de intensidad de líneas espectrales de absorción y emisión, reduciendo así tiempo y costo en la obtención de la aproximación de espectros moleculares.

Estos factores están involucrados en el cálculo de vida media radiativa, temperatura vibracional y transferencia de energía cinética; determinan la sección transversal de excitación electrónica de niveles vibracionales y proporcionan información de determinadas transiciones electrónicas, que son importantes en Fisicoquímica, Física Atmosférica y Astrofísica. (Rivas-Silva<sup>13</sup>, Zare<sup>21</sup>, Nicholls<sup>22</sup>).

De esta discusión, es clara la importancia que existe en encontrar eficientes métodos para calcular estos factores; de hecho, existen muy diversos métodos analíticos y algunos de ellos se mencionan en esta tesis.

En el presente trabajo, el cálculo de dichos factores se realiza de forma muy sencilla y confiable por el método de Confinamiento utilizando, para la descripción del movimiento internuclear relativo en la molécula diatómica, el potencial de Morse sin aproximaciones y considerando el dominio físico  $0 \leq R < \infty$ .

## CAPITULO III

### EIGENVALORES DE LA ENERGIA Y EIGENFUNCIONES DEL POTENCIAL DE MORSE POR EL METODO DE CONFINAMIENTO

En este capítulo se describe la solución del problema de eigenvalores para la parte nuclear de una molécula diatómica, utilizando el potencial de Morse completo en el dominio físico  $0 \leq R < \infty$  y el método de Confinamiento.

La matriz del Hamiltoniano de Morse se construye utilizando la base de las eigenfunciones de la partícula libre dentro de una caja. Aplicando el método de Confinamiento en el proceso de diagonalización de las respectivas matrices asociadas a ambos estados electrónicos involucrados en una transición radiativa, se garantiza convergencia y precisión en los eigenvalores de la energía y eigenfunciones nucleares, y a partir de éstas se calculan los respectivos factores de Franck-Condon. Se presenta la expresión explícita de los elementos de matriz del Hamiltoniano de Morse para estados puramente vibracionales ( $J = 0$ ) y estados vibro-rotacionales ( $J = 1$ ).

#### III.A. ECUACION DE SCHRÖDINGER PARA EL POTENCIAL DE MORSE.

Como se mencionó al final de la sección II.B.2, la implementación de la solución de la parte electrónica de la ecuación de Schrödinger es una tarea muy laboriosa desde el punto de vista computacional, además de que  $E_e(R)$  es una función muy complicada de  $R$  y los números cuánticos. En lugar de utilizar las funciones de energía electrónica  $E_e(R)$  que se obtienen a partir de tales soluciones, es conveniente sustituir la energía potencial internuclear  $V_{in}(\vec{R}) = (Z_a Z_b e^2 / R) + E_e(R)$  de la ecuación 2.13, por una función que incorpore la física del problema.

Uno de los potenciales más ampliamente utilizados es el propuesto por Morse. Sin embargo, como se mencionó en la sección II.D, para obtener la solución

"exacta" de la ecuación radial, tanto Morse como Pekeris suponen el dominio  $-\infty < R < \infty$ , i.e., incluyen la región no-física  $-\infty < R < 0$ . Y por otra parte, en muchos trabajos de Espectroscopía Molecular<sup>12,13</sup>, se analizan los datos correspondientes en aproximaciones armónicas al potencial de Morse basadas en el desarrollo de Taylor en diferentes órdenes de aproximación. En esta tesis se utiliza la expresión concreta del potencial de Morse, es decir, sin ninguna aproximación adicional y considerando el dominio físico  $0 \leq R < \infty$  de la distancia internuclear.

Sustituyendo la expresión concreta del potencial de Morse (ecuación 2.16) en la ecuación de Schrödinger para el movimiento relativo de los núcleos en una molécula diatómica, la ecuación 2.13 toma la forma:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 + D \left( e^{-2a(R-R_e)} - 2e^{-a(R-R_e)} \right) \right] \chi_n(\vec{R}) = E_m \chi_n(\vec{R}) \quad (3.1)$$

La solución de esta ecuación se basa en el uso de la base completa de las eigenfunciones de la partícula libre dentro de una caja esférica impenetrable para construir la matriz del Hamiltoniano de Morse. Así, la solución de dicha ecuación se inicia suponiendo una expansión de las eigenfunciones nucleares como función del conjunto de eigenfunciones de la partícula libre, asegurando satisfacer la condición de frontera  $\chi_n(R = R_c, \vartheta, \varphi) = 0$ .

Los estados ligados del sistema corresponden a eigenfunciones cuadráticamente integrables, lo que implica que  $\chi_n(R \rightarrow \infty) \rightarrow 0$  y los eigenvalores de la energía molecular  $E_m < 0$ .

### III.B. SOLUCION DEL PROBLEMA DE EIGENVALORES EN LA BASE DE LA PARTICULA LIBRE DENTRO DE UNA CAJA ESFERICA.

Como se mencionó en la sección anterior, el método de solución del problema de eigenvalores de la ecuación de Schrödinger para el movimiento internuclear con potenciales de Morse (ecuación 3.1), utiliza el método de Confinamiento y hace uso de la base de la partícula libre.

La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para una partícula libre de masa  $\mu$  :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{R}}^2 \Phi(\vec{R}) = E^0 \Phi(\vec{R}) \quad (3.2)$$

tiene soluciones separables en coordenadas esféricas:

$$\Phi(R, \theta, \phi) = N_{nJ} \mathcal{R}(R) Y_{JM}(\theta, \phi) \quad (3.3)$$

con condición a la frontera  $\Phi(R = R_c, \theta, \phi) = 0$ .

La separación de la ecuación 3.2 proporciona la ecuación diferencial ordinaria en la coordenada radial:

$$\left[ \frac{1}{R^2} \frac{d}{dR} R^2 \frac{d}{dR} - \frac{J(J+1)}{R^2} \right] \mathcal{R}(R) = -\frac{2\mu E^0}{\hbar^2} \mathcal{R}(R) \quad (3.4)$$

y la ecuación angular, que involucra los armónicos esféricos:

$$\left[ \frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin\theta \frac{d}{d\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{d^2}{d\phi^2} \right] Y_{JM}(\theta, \phi) = -J(J+1) Y_{JM}(\theta, \phi) \quad (3.5)$$

Las funciones esféricas de Bessel  $j_J\left(\frac{x_{J,n}R}{R_c}\right)$  con ceros en  $x_{J,n}$  satisfacen la ecuación 3.4, al hacer la identificación del número de onda  $k = \sqrt{\frac{2\mu E^0}{\hbar^2}}$ .

Es bien sabido que las funciones esféricas de Bessel tienen muy diversas representaciones, sin embargo, en este trabajo se utiliza su representación trigonométrica (Arfken<sup>18</sup>):

$$j_J(kR) = (-1)^J (kR)^J \left[ \frac{1}{(kR)} \frac{d}{d(kR)} \right]^J \left[ \frac{\sin(kR)}{(kR)} \right] \quad (3.6)$$

con  $k = \frac{x_{J,n}}{R_c}$

Las funciones radiales deben satisfacer la condición de frontera:

$$j_J(kR_c) = 0 \quad (3.7)$$

lo cual aplica restricciones sobre las energías posibles del sistema encajonado.

$$E_{J,n}^0 = \frac{\hbar^2 k_{J,n}^2}{2\mu} = \frac{\hbar^2 x_{J,n}^2}{2\mu R_c^2} \quad (3.8)$$

en términos de las raíces sucesivas  $x_{J,n}$  ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ) de las funciones esféricas de Bessel.

Las eigenfunciones  $\Phi$  de la partícula libre dentro de una caja (ecuación 3.3) constituyen un conjunto ortogonal completo (Merzbacher<sup>23</sup>), que satisface la condición de frontera de la ecuación 3.7 y se pueden reescribir como:

$$\Phi_{nJM}(R, \theta, \phi) = N_{nJ} j_J\left(\frac{x_{J,n}R}{R_c}\right) Y_{JM}(\theta, \phi) \quad (3.9)$$

La constante de normalización  $N_{nJ}$  se elige de forma que:

$$1 = (\Phi, \Phi) = N_{nJ}^2 \int_0^{R_c} R^2 \left[ j_J \left( \frac{x_{J,n}}{R_c} R \right) \right]^2 dR \quad (3.10)$$

Dado que las eigenfunciones  $\Phi$  de la partícula libre forman una base ortonormal completa, y cumplen la condición de frontera  $\Phi(R_c) \rightarrow 0$ , la solución de la ecuación 3.1 se inicia suponiendo una expansión de las eigenfunciones nucleares como función del conjunto de eigenfunciones de la partícula libre (ecuación 3.9):

$$\chi_{rJM}(R, \theta, \phi) = \sum_{n=1}^{\infty} d_{vn}^J \Phi_{nJM}(R, \theta, \phi) \quad (3.11)$$

para construir el Hamiltoniano de Morse, asegurando satisfacer la condición de frontera  $\chi_n(R = R_c, \theta, \phi) = 0$ .

La sustitución de la ecuación 3.11 con las ecuaciones 3.8-3.10 en la ecuación 3.1, utilizando la ortonormalización de la base de la partícula libre en una caja esférica, proporciona los elementos de matriz del Hamiltoniano con el potencial de Morse:

$$\left\langle \Phi_{n'J'M'} \left| \widehat{H} \right| \Phi_{nJM} \right\rangle = \quad (3.12)$$

$$\left\langle \Phi_{n'J'M'} \left| -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 + D \left\{ \epsilon^{-2a_1 R - R\epsilon_1} - 2\epsilon^{-a_1 R - R\epsilon_1} \right\} \right| \Phi_{nJM} \right\rangle =$$

$$\frac{\hbar^2 j_{J,n}^2}{2\mu R_c^2} \delta_{n'n} + D \left\{ \epsilon^{2nR\epsilon} \left\langle \Phi_{n'J'M'} \left| \epsilon^{-2aR} \right| \Phi_{nJM} \right\rangle - 2\epsilon^{aR\epsilon} \left\langle \Phi_{n'J'M'} \left| \epsilon^{-aR} \right| \Phi_{nJM} \right\rangle \right\}$$

donde

$$\left\langle \Phi_{n'J'M'} \left| \epsilon^{-aR} \right| \Phi_{nJM} \right\rangle = N_{n'J'} N_{nJ} \int_0^{R_c} R^2 dR j_{J'} \left( \frac{x_{J',n'}}{R_c} R \right) j_J \left( \frac{x_{J,n}}{R_c} R \right) \epsilon^{-aR} \quad (3.13)$$

y

$$1 = N_{nJ}^2 \int_0^{R_c} R^2 \left[ j_J \left( \frac{x_{J,n}}{R_c} R \right) \right]^2 dR \quad (3.14)$$

donde se ha considerado la normalización a la unidad de los armónicos esféricos (Arfken<sup>18</sup>):

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{J'M'}^* Y_{JM} \sin\theta d\theta d\phi = \delta_{J'J} \delta_{M'M} \quad (3.15)$$

Dado el carácter central del potencial de Morse, la matriz del Hamiltoniano se divide en bloques con las reglas de selección  $J' = J$  y  $M' = M$  para cada valor del momento angular; la energía cinética es también diagonal en los números cuánticos radiales; y la estructura de los elementos de matriz del potencial de Morse se reconoce de inmediato en las ecuaciones 3.12-3.14.

El método que se propone en la solución de la ecuación de Schrödinger para el movimiento internuclear (ecuación 3.1), método de Confinamiento, consiste

en considerar al sistema dentro de una caja esférica de radio  $R = R_c$  con paredes impenetrables, lo que impone la condición de frontera  $\psi_n(R = R_c) = 0$  y analizar el límite cuando  $R_c \rightarrow \infty$ , que corresponde al sistema no-confinado. Esto se traduce en hacer variar el radio  $R_c$  de la caja y el tamaño  $N$  de la matriz en el proceso de diagonalización de la matriz del Hamiltoniano de Morse (ecuación 3.12), hasta garantizar convergencia y confiabilidad en los resultados dentro de la precisión deseada.

El estudio de otros osciladores y átomos confinados muestra que sus energías son funciones que decrecen monótonamente conforme crece el tamaño de la caja, tendiendo asintóticamente a las energías del sistema cuántico no-confinado (Núñez<sup>24,25</sup>). Entonces, el hecho de hacer crecer el tamaño de la matriz y el tamaño de la caja, permite probar la convergencia y precisión de los eigenvectores y los eigenvalores de la energía del sistema confinado, como aproximaciones a sus contrapartes en el sistema no-confinado. De esta manera, la sumatoria en la ecuación 3.11 involucra en principio un número infinito de términos y consecuentemente la matriz en la ecuación 3.12 es una matriz infinita. En la práctica se toma un número finito pero grande de términos  $N$  en la ecuación 3.11 y la matriz de la ecuación 3.12 es de  $N \times N$ . La convergencia y precisión de los resultados numéricos para los eigenvalores de la energía  $E_{v,J}(R)$  y los eigenvectores  $a_{v,n}^J(R)$ , que se obtienen de la diagonalización de la matriz, determinan el umbral de valores de  $N$  para un radio  $R$  dado.

La diagonalización de la matriz 3.12 del potencial de Morse, equivale a resolver la ecuación de Schrödinger para el movimiento internuclear (ecuación 3.1) y la implementación del programa de solución de esta ecuación requiere un detallado trabajo numérico, que comprende los siguientes pasos:

Inicialmente, se determinan los parámetros del potencial de Morse:  $D$ ,  $a$  y  $R_c$  (que dependen del estado electrónico seleccionado), a partir de los datos espectroscópicos de la molécula, como se indica en la sección II.C; la masa reducida  $\mu$  queda determinada por la molécula de interés. Se calculan las constantes de normalización  $N_{v,J}$  (ecuación 3.14) y los elementos de matriz (ecuaciones 3.12-3.13). Y finalmente, la diagonalización de la matriz en cuestión se realiza utilizando la subrutina rápida y precisa HQR11, diseñada por Bunge<sup>26</sup>. Esta diagonalización proporciona los espectros de energía  $E_{v,J}(R_c)$  de la molécula confinada y los coeficientes  $a_{v,n}^J(R_c)$  de los estados puramente vibracionales o vibro-rotacionales del oscilador de Morse en una caja de radio  $R_c$ . Como se ha mencionado, en el proceso de diagonalización, el considerar dimensiones suficientemente grandes



de las matrices y radios grandes de las cajas de confinamiento, permite obtener las aproximaciones de los valores para el oscilador de Morse no-confinado, asegurando convergencia y confiabilidad en los resultados dentro de la precisión deseada. En principio, se desea que  $R_c \rightarrow \infty$  y  $N \rightarrow \infty$ , pero en la práctica se eligen  $R_c \gg R_e$  y  $N$  del orden de algunos cientos, que proporcionen valores aceptables tanto para las energías como para los eigenestados. Los cálculos se realizaron tomando  $R_c \approx 12R_e$  y  $N \approx 600$ .

### III.C. ESTADOS VIBRACIONALES ( $J=0$ ) .

El caso específico de estados puramente vibracionales del potencial de Morse, corresponde al momento angular igual a cero ( $J = 0$ ). De la ecuación 3.6, las funciones esféricas de Bessel de orden cero, son:

$$j_0\left(\frac{x_{0,n} R}{R_c}\right) = \frac{s \epsilon n \left(\frac{x_{0,n} R}{R_c}\right)}{\left(\frac{x_{0,n} R}{R_c}\right)} \quad (3.16)$$

con ceros en  $x_{0,n} = n\pi$ . De forma correspondiente, la constante de normalización en la ecuación 3.10 y los eigenvalores de la energía de la partícula libre en la ecuación 3.8, toman las siguientes formas explícitas:

$$1 = \frac{N_{n0}^2 R_c^2}{n^2 \pi^2} \int_0^{R_c} dR s \epsilon n^2 \left(\frac{n\pi R}{R_c}\right) = \frac{N_{n0}^2 R_c^3}{2n^2 \pi^2} \quad (3.17)$$

y

$$E_{n0}^0 = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2\mu R_c^2} \quad (3.18)$$

La expresión en la ecuación 3.18 es el término correspondiente a la energía cinética en la matriz de la ecuación 3.12 .

Entonces, la expresión explícita de los elementos de matriz del Hamiltoniano de Morse para estados puramente vibracionales, es:

$$\begin{aligned}
\langle n' | \widehat{H} | n \rangle &= \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2\mu R_c^2} \delta_{n'n} + D \left\langle \Phi_{n'00} \left[ \epsilon^{-2a(R-R_c)} - 2\epsilon^{-a(R-R_c)} \right] \Phi_{n00} \right\rangle \\
&= \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2\mu R_c^2} \delta_{n'n} + D \left[ \epsilon^{2aR_c} I_{n'n}(2aR_c) - 2\epsilon^{aR_c} I_{n'n}(aR_c) \right] \quad (3.19)
\end{aligned}$$

donde

$$I_{n'n}(aR_c) = aR_c \left[ \frac{1 - (-)^{n'-n} \epsilon^{-aR_c}}{(n' - n)^2 \pi^2 + (aR_c)^2} - \frac{1 - (-)^{n'+n} \epsilon^{-aR_c}}{(n' + n)^2 \pi^2 + (aR_c)^2} \right] \quad (3.20)$$

son las integrales de las funciones exponenciales multiplicadas por las correspondientes funciones seno de la ecuación 3.16 .

La diagonalización de la matriz de la ecuación 3.12 con las formas explícitas de las ecuaciones 3.16-3.18 y 3.19-3.20, de acuerdo a su realización práctica descrita al final de la sección anterior, produce el espectro de energías  $E_{v0}(R)$  y los eigenvectores  $a_{vn}^0(R)$  para  $v = 0, 1, 2, \dots$  de los estados puramente vibracionales del oscilador de Morse en una caja de radio  $R_c$ .

### III.D. ESTADOS VIBRO-ROTACIONALES (J=1) .

Para el caso en que el momento angular es igual a uno (estados vibro-rotacionales), las eigenfunciones de la partícula libre en la caja, son:

$$\Phi_{n1}(R) = N_{n1} j_1\left(\frac{x_{1,n}R}{R_c}\right) = N_{n1} \left[ \frac{s\epsilon n \left(\frac{x_{1,n}R}{R_c}\right)}{\left(\frac{x_{1,n}R}{R_c}\right)^2} - \frac{\cos\left(\frac{x_{1,n}R}{R_c}\right)}{\left(\frac{x_{1,n}R}{R_c}\right)} \right] \quad (3.21)$$

considerando las funciones esféricas de Bessel de orden uno, según la ecuación 3.6 .

La constante de normalización de la ecuación 3.10 y los eigenvalores de la energía de la partícula libre en la ecuación 3.8, son tales que:

$$1 = N_{n1}^2 R_c^3 \left[ -\frac{1}{x_{1,n}^4} s\epsilon n^2(x_{1,n}) + \frac{1}{4x_{1,n}^3} s\epsilon n(2x_{1,n}) + \frac{1}{2x_{1,n}^2} \right] \quad (3.22)$$

y

$$E_{n1}^0 = \frac{\hbar^2 x_{1,n}^2}{2\mu R_c^2} \quad (3.23)$$

De manera que la forma explícita de los elementos de matriz del Hamiltoniano de Morse para estados vibro-rotacionales ( $J = 1$ ), es:

$$\langle n' | \widehat{H} | n \rangle = \frac{\hbar^2 x_{1,n}^2}{2\mu R_c^2} \delta_{n'n} + D \left[ \epsilon^{2aR_c} I_{n'n}(2aR_c) - 2\epsilon^{aR_c} I_{n'n}(aR_c) \right] \quad (3.24)$$

donde el primer término corresponde a los elementos diagonales de la matriz de la energía cinética. Estos elementos de matriz involucran las integrales de las respectivas exponenciales y las funciones base de la ecuación 3.21 :

$$I_{n'n}(aR_c) = \langle n' | e^{-aR_c} | n \rangle \quad (3.25)$$

$$= N_{n'} N_n R_c^3 \left\{ \frac{1}{x_{1,n'}^2 x_{1,n}^2} \left[ -\operatorname{sen}(x_{1,n'}) \operatorname{sen}(x_{1,n}) e^{-aR_c} \right. \right. \\ \left. \left. - aR_c \int_0^{R_c} \frac{dR}{R} \operatorname{sen}\left(\frac{x_{1,n'} R}{R_c}\right) \operatorname{sen}\left(\frac{x_{1,n} R}{R_c}\right) e^{-aR} \right] \right. \\ \left. + \frac{1}{2x_{1,n'} x_{1,n}} \left[ \frac{aR_c [1 - \cos(x_{1,n'} + x_{1,n}) e^{-aR_c}] + (x_{1,n'} + x_{1,n}) \operatorname{sen}(x_{1,n'} + x_{1,n}) e^{-aR_c}}{(aR_c)^2 + (x_{1,n'} + x_{1,n})^2} \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{aR_c [1 - \cos(x_{1,n'} - x_{1,n}) e^{-aR_c}] + (x_{1,n'} - x_{1,n}) \operatorname{sen}(x_{1,n'} - x_{1,n}) e^{-aR_c}}{(aR_c)^2 + (x_{1,n'} - x_{1,n})^2} \right] \right\}$$

La integral en el segundo término dentro del primer paréntesis cuadrado de la ecuación 3.25 se evalúa numéricamente con el método de Cuadratura de Gauss-Legendre, utilizando los polinomios de Legendre que aparecen en el libro de Abramowitz<sup>27</sup>. La diagonalización de la ecuación 3.24 proporciona en forma convergente y precisa el espectro de energías  $E_{v1}(R)$  y los correspondientes coeficientes  $a_{vn}^1(R)$ , de los estados vibro-rotacionales con momento angular igual a uno.

La diagonalización de la matriz de la ecuación 3.24 (así como de la matriz de la ecuación 3.19, del caso puramente vibracional), para dimensiones suficientemente grandes de las matrices y tamaños grandes de las cajas de confinamiento, se efectúa utilizando la subrutina HQR11. Los programas fueron hechos en Fortran y se corrieron en la computadora MICROVAX-3900 del IFUNAM.

## CAPITULO IV

### APLICACIONES A LA MOLECULA DE LITIO

En este capítulo se presentan los eigenvalores de la energía de los dos estados electrónicos involucrados en la transición radiativa  $A^1 \Sigma_u^+ - X^1 \Sigma_g^+$  para la molécula de  $Li_2$ , tanto para estados puramente vibracionales ( $J = 0$ ), como para estados vibro-rotacionales ( $J = 1$ ). Aunque no se tabulan eigenvalores de la energía para otros estados electrónicos de la molécula de  $Li_2$  ni de alguna otra, se pueden extender los mismos argumentos en cuanto al cálculo numérico, a otras transiciones y otras moléculas diatómicas.

#### IV.A. ESTADOS VIBRACIONALES.

En esta sección se muestran en las Tablas I y II los eigenvalores de la energía para los estados vibracionales ( $J = 0$ ) más bajos de la molécula de  $Li_2$  en los estados electrónicos  $A^1 \Sigma_u^+$  y  $X^1 \Sigma_g^+$ . Los parámetros de los respectivos potenciales de Morse se indican explícitamente. Es conveniente expresar el parámetro de la energía  $D$  en unidades de  $\hbar\omega_0$ , ya que de esta forma se hace accesible comparar con la unidad de separación de los correspondientes niveles del oscilador armónico y poder apreciar las decrecientes separaciones en el potencial de Morse. Ambas tablas incluyen los eigenvalores de la energía de acuerdo a la solución "exacta" de Morse y de acuerdo a los cálculos realizados en esta tesis, para una caja de radio  $R_c = 60 a_0$  (31.74Å) y matrices de 600 x 600; estos tamaños para la caja y la matriz aseguran convergencia y precisión hasta el número de dígitos indicado.

**Tabla 1.** Eigenvalores de la energía del potencial de Morse para la molécula de  ${}^7\text{Li}_2$  en el estado  $A^1 \Sigma_u^+$  ( $d = 34.997$  h.e.,  $a = 0.326$   $a_0^{-1}$ ,  $r_e = 5.876$   $a_0$ ) . de acuerdo a la solución de Morse y de este trabajo ( $R_r = 60a_0$ ,  $N=600$ ).

$v'$	$E_v$ (Morse)	$E_v$ (este trabajo)
0	-34.4987869262	-34.4987858673
1	-33.5130744534	-33.5130728062
2	-32.5416483298	-32.5416466840
3	-31.5845091444	-31.5845075006
4	-30.6416568973	-30.6416552561
5	-29.7130915883	-29.7130899505
6	-28.7988132175	-28.7988115838
7	-27.8988217850	-27.8988201560
8	-27.0131172907	-27.0131156670
9	-26.1416997345	-26.1416981169
10	-25.2845691166	-25.2845675057
11	-24.4417254369	-24.4417238334
12	-23.6131686954	-23.6131671000
13	-22.7988988921	-22.7988973054
14	-21.9989160270	-21.9989144498
15	-21.2132201001	-21.2132185330
16	-20.4418111114	-20.4418095551
17	-19.6846890610	-19.6846875160
18	-18.9418539487	-18.9418524159
19	-18.2133057746	-18.2133042546
20	-17.4990445388	-17.4990430322
21	-16.7990702412	-16.7990687487
22	-16.1133828817	-16.1133814041
23	-15.4419824605	-15.4419809983
24	-14.7848689775	-14.7848675315

**Tabla 2.** Eigenvalores de la energía del potencial de Morse para la molécula de  ${}^7\text{Li}_2$  en el estado  $N^1 \sum_g^+$  ( $d = 24.303 \text{ } h\omega$ ,  $a = 0.459 \text{ } a_0^{-1}$ ,  $r_e = 5.0535 \text{ } a_0$ ), de acuerdo a la solución de Morse y de este trabajo ( $R_c = 60a_0$ ,  $N=600$ ).

$v''$	$E_v$ (Morse)	$E_v$ (este trabajo)
0	-23.80557060241	-23.80557169896
1	-22.82614478764	-22.82614529070
2	-21.86729197197	-21.86729247418
3	-20.92901274846	-20.92901324930
4	-20.01130711711	-20.01130761634
5	-19.11417507793	-19.11417557503
6	-18.23761663092	-18.23761712545
7	-17.38163177607	-17.38163226762
8	-16.54622051338	-16.54622100152
9	-15.73138284285	-15.73138332716
10	-14.93711876449	-14.93711924453
11	-14.16342827829	-14.16342875365
12	-13.41031138426	-13.41031185450
13	-12.67776808239	-12.67776854709
14	-11.96579837269	-11.96579883142
15	-11.27440225515	-11.27440270748
16	-10.60357972977	-10.60358017528
17	-9.95333079655	-9.95333123482
18	-9.32365545550	-9.32365588610
19	-8.71455370662	-8.71455412912
20	-8.12602554990	-8.12602596387
21	-7.55807098534	-7.55807139036
22	-7.01069001295	-7.01069040859
23	-6.48388263272	-6.48388301855
24	-5.97764884465	-5.97764922026



Al comparar ambas columnas en cada tabla, se aprecia hasta qué punto Morse estaba en lo cierto, al esperar pequeñas desviaciones de sus eigenvalores de la energía con respecto a los correctos, y así justificar su aproximación al incluir el dominio no-físico  $-\infty < R < 0$  en la solución. (Ver Descripción y crítica del uso del potencial de Morse, sección I.B.). La Tabla 1 muestra que la concordancia entre ambos grupos de eigenvalores de la energía se extiende a 7 cifras para el estado  $A^1 \Sigma_u^+$  de la molécula de  $Li_2$ , en  $v'=0$  a 24. Para el estado  $X^1 \Sigma_g^+$  (Tabla 2), se tiene concordancia a 7 cifras en  $v''=0$  a 14 y 6 cifras en  $v''=15$  a 24 para esta molécula en particular. Los valores que se obtienen en esta tesis para la energía, son totalmente confiables al número de cifras mostrado en las tablas, es decir, 12 cifras.

Estas tablas muestran el espectro de energías en  $h\omega$ . Sin embargo, con objeto de comparar los valores que se obtienen utilizando el método empírico con potenciales RKR según Kusch<sup>28</sup>, contra los que se obtienen en esta tesis, a continuación se muestran los valores de la energía en  $cm^{-1}$  para ambos estados electrónicos en los estados vibracionales  $v' = 0$  y 24 del estado  $A^1 \Sigma_u^+$ , y  $v'' = 0$  y 14 del estado  $X^1 \Sigma_g^+$ .

$$\begin{aligned} G(v' = 0) &= 127.068 \text{ cm}^{-1} & \text{vs} & 127.269 \text{ cm}^{-1} \\ G(v' = 24) &= 5332.491 \text{ cm}^{-1} & \text{vs} & 5163.199 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

y

$$\begin{aligned} G(v'' = 0) &= 175.032 \text{ cm}^{-1} & \text{vs} & 174.816 \text{ cm}^{-1} \\ G(v'' = 14) &= 4524.776 \text{ cm}^{-1} & \text{vs} & 4335.763 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Las diferencias no deben sorprender, pues deben tomarse en consideración las diferentes hipótesis y metodologías a partir de las cuales han sido determinados los respectivos valores.

#### IV.B. ESTADOS VIBRO-ROTACIONALES.

Las Tablas 3 y 4 muestran los eigenvalores de la energía para estados vibro-rotacionales ( $J = 1$ ), para la misma molécula y los mismos estados electrónicos considerados en la sección anterior.

Ambas tablas incluyen los eigenvalores de la energía, de acuerdo a la solución perturbativa de Morse, la solución de Pekeris y de acuerdo a la solución correcta que se obtiene en este trabajo, para una caja de radio  $R_c = 60 a_0$  (31.74Å) y matrices de 600 x 600.

**Tabla 3.** Eigenvalores de la energía del potencial de Morse para la molécula de  ${}^7\text{Li}_2$  en el estado  $A' \sum_u^+$  ( $d = 34.997 h\omega$ ,  $a = 0.326 a_0^{-1}$ ,  $r_c = 5.876 a_0$ ), de acuerdo a la solución de Morse, Pekeris y este trabajo ( $R_c = 60a_0$ ,  $N=600$ ).

$v'$	$E_v$ (Morse)	$E_v$ (Pekeris)	$E_v$ (este trabajo)
0	-34.4987849282	-34.4949133022	-34.4949133188
1	-33.5130718806	-33.5092418789	-33.5092421193
2	-32.5416457718	-32.5378573944	-32.5378580816
3	-31.5845066020	-31.5807598489	-31.5807612060
4	-30.6416543710	-30.6379492422	-30.6379514929
5	-29.7130890790	-29.7094255744	-29.7094289426
6	-28.7988107257	-28.7951888455	-28.7951935556
7	-27.8988193114	-27.8952390555	-27.8952453324
8	-27.0131148360	-27.0095762044	-27.0095842737
9	-26.1416972994	-26.1382002921	-26.1382103801
10	-25.2845667017	-25.2811113187	-25.2811236522
11	-24.4417230429	-24.4383092842	-24.4383240911
12	-23.6131663230	-23.6097941886	-23.6098116976
13	-22.7988965420	-22.7955660319	-22.7955864726
14	-21.9989136998	-21.9956248140	-21.9956484174
15	-21.2132177965	-21.2099705350	-21.2099975332
16	-20.4418088321	-20.4386031950	-20.4386338214
17	-19.6846868066	-19.6815227937	-19.6815572833
18	-18.9418517200	-18.9387293314	-18.9387679208
19	-18.2133035722	-18.2102228079	-18.2102657355
20	-17.4990423634	-17.4960032234	-17.4960507293
21	-16.7990680934	-16.7960705777	-16.7961229045
22	-16.1133807622	-16.1104248709	-16.1104822633
23	-15.4419803700	-15.4390661029	-15.4391288082
24	-14.7848669167	-14.7819942739	-14.7820625419

Tabla 4. Eigenvalores de la energía del potencial de Morse para la molécula de  ${}^7\text{Li}_2$  en el estado  $X^1 \Sigma_g^+$  ( $d = 24.303 \text{ } h\omega$ ,  $a = 0.459 \text{ } a_0^{-1}$ ,  $r_e = 5.0535 \text{ } a_0$ ), de acuerdo a la solución de Morse, Pekeris y este trabajo ( $R_c = 60a_0$ ,  $N=600$ ).

$v''$	$E_v$ (Morse)	$E_v$ (Pekeris)	$E_v$ (este trabajo)
0	-23.8065709131	-23.8027769566	-23.8027769927
1	-22.8271436725	-22.8234075793	-22.8234079241
2	-21.8682891770	-21.8646109471	-21.8646119131
3	-20.9300074269	-20.9263870603	-20.9263889652
4	-20.0122984219	-20.0087359186	-20.0087390862
5	-19.1151621622	-19.1116575222	-19.1116622823
6	-18.2385986477	-18.2351518709	-18.2351585602
7	-17.3826078784	-17.3792189650	-17.3792279270
8	-16.5471898544	-16.5438588042	-16.5438703904
9	-15.7323445755	-15.7290713887	-15.7290859588
10	-14.9380720419	-14.9348567184	-14.9348746412
11	-14.1643722536	-14.1612147933	-14.1612364470
12	-13.4112452104	-13.4081456135	-13.4081713867
13	-12.6786909125	-12.6756491788	-12.6756794715
14	-11.9667093598	-11.9637254895	-11.9637607135
15	-11.2753005524	-11.2723745453	-11.2724151258
16	-10.6044644901	-10.6015963463	-10.6016427227
17	-9.9542011731	-9.9513908926	-9.9514435195
18	-9.3245106014	-9.3217581842	-9.3218175330
19	-8.7153927748	-8.7126982209	-8.7127647814
20	-8.1268476935	-8.1242110029	-8.1242852847
21	-7.5588753574	-7.5562965301	-7.5563790645
22	-7.0114757665	-7.0089548025	-7.0090461449
23	-6.4846489209	-6.4821858201	-6.4822865518
24	-5.9783948205	-5.9759895830	-5.9761003143

En ambas tablas, al comparar las columnas que corresponden a los eigenvalores de la energía obtenidos según la solución de Pekeris y los que resultan de la solución que se obtiene en esta tesis, se observa para el estado  $A^1 \Sigma_u^+$  (Tabla 3), concordancia a 9 cifras en  $v'=0$ , 6 cifras en  $v'=6$  a 20 y 4 cifras en  $v'=21$  a 24; en el estado  $X^1 \Sigma_u^+$ , 9 cifras en  $v''=0$  y 3 cifras en  $v''=22$  a 24. Las desviaciones entre la solución de Pekeris y la solución que se obtiene en este trabajo, son realmente pequeñas. Análogamente, al comparar con los valores que se obtienen según la fórmula de Morse, la concordancia es a 4 cifras en  $v'=0$  y 24, para el estado  $A^1 \Sigma_u^+$ , y para el estado  $X^1 \Sigma_u^+$ , la concordancia es a 4 cifras en  $v''=0$  a 2 y 3 cifras en  $v''=16$  a 24.

Aunque en esta tesis se obtienen eigenvalores para estados puramente vibratoriales ( $J = 0$ ) y vibro-rotacionales para el caso en que  $J = 1$ , la extensión a valores más altos del momento angular, puede implementarse bajo el mismo procedimiento. En todo caso, el uso de la base de las eigenfunciones de la partícula libre en una caja, proporciona elementos de matriz del potencial de Morse con una estructura similar a la mostrada en las ecuaciones 3.24 y 3.25.

## CAPITULO V

### FACTORES DE FRANCK-CONDON

En este capítulo se describen de forma general los métodos utilizados por otros autores en el cálculo de factores de Franck-Condon.

Se realiza el cálculo de los factores de Franck-Condon por el método de Confinamiento a partir de potenciales de Morse, para transiciones radiativas en moléculas diatómicas.

Y se presentan, para las moléculas  $Li_2$ ,  $N_2$ ,  $CN$ ,  $CO$  y  $AlO$ , tablas comparativas de factores de Franck-Condon calculados por diversos métodos analíticos, por el método empírico RKR y por el método de Confinamiento utilizado en esta tesis considerando el potencial de Morse sin aproximaciones y en el dominio físico  $0 \leq R < \infty$ .

#### V.A. DISCUSION DE LOS DIVERSOS METODOS UTILIZADOS POR OTROS AUTORES EN EL CALCULO DE FACTORES DE FRANCK-CONDON.

Condon<sup>2</sup> en 1926, desarrolla una teoría de la intensidad relativa de varias líneas de un sistema de bandas electrónico, a partir de una idea utilizada por Franck<sup>1</sup>, referente a la disociación de moléculas por absorción de luz. Su teoría predice la existencia de dos valores especialmente preferentes del cambio en los números cuánticos vibracionales, en una transición radiativa de acuerdo con los aspectos empíricos discutidos por Birge<sup>20</sup>. Presenta una fórmula para calcular la distribución de intensidad a partir de las conocidas constantes moleculares y muestra que existe concordancia semi-cuantitativa con los aspectos empíricos

para varios sistemas de banda. Este modelo proporciona aspectos importantes de la distribución de intensidad en los sistemas de banda.

Esta regla que explica la determinación de transiciones vibracionales en una transición electrónica en moléculas diatómicas, fue formulada en términos clásicos por James Franck<sup>1</sup> en 1925, y Edward U. Condon<sup>2</sup> la reformuló conforme a la Mecánica Cuántica en 1926.

Después del surgimiento de la teoría de Franck-Condon, se inicia con Hutchisson<sup>30</sup> en 1930, una cascada de técnicas analíticas y experimentales para calcular integrales de traslape o factores de Franck-Condon. Algunos de estos métodos se comentan en esta sección.

### **Aproximación del oscilador armónico.**

Las integrales de traslape de funciones de onda de dos osciladores armónicos (centrados en diferentes posiciones de equilibrio y con diferentes constantes de fuerza) fueron evaluados originalmente por Hutchisson<sup>30</sup> (Waldenström y Razi-Naqvi<sup>31</sup>). Hutchisson en 1930, desarrolla una fórmula para calcular intensidades de bandas espectrales por transiciones electrónicas en moléculas diatómicas en vibración, utilizando funciones de onda de osciladores armónicos, cuyos orígenes están desviados debido al cambio en la separación nuclear durante la transición electrónica y obtiene concordancia con datos empíricos. En noviembre del mismo año, realiza cálculos con osciladores anarmónicos y proporciona una fórmula extendida, utilizando la teoría de perturbaciones. También realiza cálculos usando la función potencial de Morse y menciona que probablemente éstos sean más exactos que aquellos en los que se usa la teoría de perturbaciones y que la función de Morse se aproxima más a la realidad, que una serie de potencias en tres términos para transiciones más altas.

En 1951 Manneback<sup>32</sup>, viendo que los resultados de Hutchisson eran "expansiones de series finitas, pero un poco más complicadas", estableció un procedimiento de recurrencia para calcular estas integrales.

En 1959 Wagner<sup>33</sup>, utilizando métodos analíticos, expresó la integral de traslape en una forma particularmente simple y elegante, pero difícil de manejar. Poco después, en el mismo año, Ansbacher<sup>34</sup> derivó una fórmula más compacta para la integral de traslape general, en términos de una simple suma de productos

para varios sistemas de banda. Este modelo proporciona aspectos importantes de la distribución de intensidad en los sistemas de banda.

Esta regla que explica la determinación de transiciones vibracionales en una transición electrónica en moléculas diatómicas, fue formulada en términos clásicos por James Franck<sup>1</sup> en 1925, y Edward U. Condon<sup>2</sup> la reformuló conforme a la Mecánica Cuántica en 1926.

Después del surgimiento de la teoría de Franck-Condon, se inicia con Hutchisson<sup>30</sup> en 1930, una cascada de técnicas analíticas y experimentales para calcular integrales de traslape o factores de Franck-Condon. Algunos de estos métodos se comentan en esta sección.

### **Aproximación del oscilador armónico.**

Las integrales de traslape de funciones de onda de dos osciladores armónicos (centrados en diferentes posiciones de equilibrio y con diferentes constantes de fuerza) fueron evaluados originalmente por Hutchisson<sup>30</sup> (Waldenström y Razi-Nuqi<sup>31</sup>). Hutchisson en 1930, desarrolla una fórmula para calcular intensidades de bandas espectrales por transiciones electrónicas en moléculas diatómicas en vibración, utilizando funciones de onda de osciladores armónicos, cuyos orígenes están desviados debido al cambio en la separación nuclear durante la transición electrónica y obtiene concordancia con datos empíricos. En noviembre del mismo año, realiza cálculos con osciladores anarmónicos y proporciona una fórmula extendida, utilizando la teoría de perturbaciones. También realiza cálculos usando la función potencial de Morse y menciona que probablemente éstos sean más exactos que aquellos en los que se usa la teoría de perturbaciones y que la función de Morse se aproxima más a la realidad, que una serie de potencias en tres términos para transiciones más altas.

En 1951 Mammeback<sup>32</sup>, viendo que los resultados de Hutchisson eran "expansiones de series finitas, pero un poco más complicadas", estableció un procedimiento de recurrencia para calcular estas integrales.

En 1959 Wagner<sup>33</sup>, utilizando métodos analíticos, expresó la integral de traslape en una forma particularmente simple y elegante, pero difícil de manejar. Poco después, en el mismo año, Ansbacher<sup>34</sup> derivó una fórmula más compacta para la integral de traslape general, en términos de una simple suma de productos



de dos polinomios de Hermite, siendo imaginario puro el argumento de uno de ellos.

En 1960 Koide<sup>35</sup>, aparentemente sin ningún conocimiento de los trabajos de Hutclisson y Mamneback, derivó otras fórmulas utilizando el formalismo de la segunda cuantización.

Algunos autores han utilizado los operadores escalera para el oscilador armónico en la evaluación de integrales de uno y dos centros. Katriel<sup>36</sup> en 1970, aplicó técnicas algebraicas estándar para evaluar estos elementos de matriz.

Entre las técnicas analíticas existe gran variedad de aproximaciones, desde la aproximación de estados coherentes (Nishikawa<sup>37</sup> y Fernández<sup>38</sup>), hasta la aproximación del algebra de Lie (Palma y Sandoval<sup>39</sup>).

Nicholls<sup>22</sup> en 1981, para obtener los factores de Franck-Condon de la molécula de  $CN$  adopta el modelo del oscilador armónico simple, donde las funciones vibracionales están expresadas en términos de los polinomios de Hermite. Expresa los factores de Franck-Condon como funciones de un parámetro de transición  $u$ , que está determinado por los datos moleculares  $w_e$ ,  $r_e$ ,  $\mu_A$ , y por la función de Heviside. Desarrolla fórmulas cerradas simples de expresiones algebraicas aproximadas para obtener los factores de Franck-Condon  $q(i, V_i)$ , con  $V_i > i$  y  $r \leq 3$ . Ese mismo año trabajó en la determinación de una fórmula general para obtener estas expresiones para grandes valores de  $r$ .

Morales, Palma y Berrondo<sup>40</sup> en 1984, utilizan el formalismo de la segunda cuantización para derivar fórmulas cerradas para elementos de matriz de uno y dos centros de dos osciladores armónicos con diferentes constantes de fuerza. El método se basa en una transformación lineal entre los operadores escalera de los dos osciladores, el uso del Teorema de Baker-Campbell-Hausdorff y la fórmula integral de Cauchy.

Drillos y Wadelura<sup>41</sup> en 1986, obtienen expresiones analíticas generales y relaciones de recurrencia para elementos de matriz de dos centros del oscilador armónico lineal para varias funciones de  $R$  (en series de potencias, exponenciales y Gaussianas). Proporcionan una expresión cerrada para la integral de Franck-Condon en términos de los polinomios de Hermite.

Sandoval, Palma y Rivas-Silva<sup>42</sup> en 1989, continuando su artículo en la aproximación del álgebra de Lie para derivar relaciones de recurrencia y fórmulas cerradas para estos factores (Palma y Sandoval<sup>39</sup>, 1988), utilizan un operador de mapeo  $\hat{O}$ , que depende de constantes espectroscópicas que caracterizan a los dos estados involucrados en una transición electrónica.

Durand, Rivas-Silva y Palma<sup>43</sup> en 1989, calculan factores de Franck-Condon utilizando relaciones de recurrencia y fórmulas cerradas de la integral de traslape (desarrolladas por Palma y Morales<sup>44</sup> en 1983, continuando el trabajo de Koide<sup>35</sup> de 1960 y Katriel<sup>36</sup> de 1970), en base a propiedades algebraicas de operadores de creación y aniquilación del oscilador armónico, únicamente con la frecuencia de oscilación y la separación de equilibrio internuclear.

Pillow<sup>45</sup> en 1949 calculó factores de Franck-Condon utilizando la función potencial de Morse, funciones de onda distorsionadas del oscilador armónico simple e integración numérica.

Otros trabajos en los que se ha utilizado la aproximación al oscilador armónico simple son Aitken<sup>46</sup> y Nicholls<sup>47</sup>. Y en la aproximación al oscilador armónico distorsionado Gaydon<sup>48</sup> y Nicholls<sup>49</sup>.

### **Aproximación del potencial de Morse.**

Palma, Rivas-Silva, Durand y Sandoval<sup>42</sup> en 1992, tomando como base el formalismo de la segunda cuantización y el método algebraico propuesto por Recamier<sup>50</sup> para el estudio de colisiones, proponen una aproximación algebraica para calcular factores de Franck-Condon para el potencial de Morse de moléculas diatómicas. Aproximan el oscilador de Morse por un oscilador anarmónico de cuarto orden, cuyo Hamiltoniano se diagonaliza en el formalismo de la segunda cuantización por medio de la transformación de Bogoliubov-Tyablikov.

Rivas-Silva<sup>43</sup> en 1992 utiliza el teorema de Baker-Campbell-Hausdorff, para expresar el Hamiltoniano de un oscilador de Morse, como una serie de potencias completa de los operadores escalera para el oscilador armónico, mejorando los resultados del trabajo anterior (Palma<sup>42</sup>), que utiliza la transformación Bogoliubov-Tyablikov para calcular los factores por medio de potenciales equivalentes al oscilador armónico.

Otros trabajos en la aproximación al potencial de Morse, son Nicholls<sup>51</sup> y Halmann<sup>52</sup>.

Fraser y Jarmain<sup>53</sup> en 1953, expresan la integral de traslape ( $v'$ ,  $v''$ ) de funciones de onda vibracionales en potenciales de Morse, en términos de funciones gamma, una doble suma y la integral  $J(k, l)$ , que no puede evaluarse exactamente porque  $\alpha_1 = \alpha_2$  (donde  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$  son parámetros de los potenciales de Morse). Sin embargo, debido a la gran cancelación en el desarrollo de la doble suma, puede adoptarse una aproximación que cubra consistentemente todos los niveles vibracionales de los dos estados, y permita así la integración analítica de  $J(k, l)$  y por consiguiente de ( $v'$ ,  $v''$ ). La aproximación consiste en considerar en los potenciales de Morse  $\alpha = \frac{1}{2}(\alpha_1 + \alpha_2)$ ,  $\alpha_1 = \alpha + \delta\alpha$  y  $\alpha_2 = \alpha - \delta\alpha$ .

Fraser, Jarmain y Nicholls<sup>54</sup> en 1955, desarrollan un método de integración analítica basado en el modelo de Morse, para calcular estos factores. Ory y Gittleman<sup>55</sup> en 1964, utilizan potenciales de Morse para calcular los factores del sistema Schumann-Runge del oxígeno normal.

### **Mediante el análisis de datos experimentales del potencial RKR.**

Zare<sup>21</sup> en 1964, calcula los factores de Frack-Condon utilizando potenciales RKR para ambos estados electrónicos. En el método RKR (Rydberg<sup>56</sup>- Klein<sup>57</sup>-Rees<sup>58</sup>) no se impone ninguna supuesta forma analítica de potencial, más bien éste se deriva de valores de constantes espectroscópicas vibracionales y rotacionales (determinadas experimentalmente), con las que se obtienen los puntos de retorno  $r_+$  y  $r_-$  para un nivel de energía vibracional. La función de potencial se obtiene de unir los puntos de retorno con una curva suave, generada por una interpolación Lagrangiana. Para estimar el potencial fuera de la región central, unen a ésta, los potenciales atractivo y repulsivo que dependen de constantes determinadas por los últimos puntos de retorno. Estos potenciales reproducen exactamente los valores espectroscópicos observados. Incluyendo estos potenciales en la ecuación radial de Schrödinger, obtiene las eigenfunciones vibracionales exactas (incluyendo la interacción vibración-rotación), utilizando el método de integración Numerov<sup>59</sup> y un procedimiento de variación iterativa de Löwdin<sup>60</sup>.

Benesch<sup>61</sup> en 1966, utiliza también el método de integración Numerov<sup>59</sup> en la ecuación de Schrödinger unidimensional, para obtener las funciones de onda

y los factores de Franck-Condon, basándose en un modelo comparable a una función potencial RKR, generada directamente de datos proporcionados.

Otros trabajos en los que se utilizan los potenciales RKR, son McCallum<sup>62</sup> y Albritton<sup>63</sup>.

Kusch y Hessel<sup>28</sup> en 1977, realizan un análisis de un sistema de bandas, basándose en un método experimental de Hsu<sup>64</sup> para determinar los coeficientes de Dunham, y calculan los factores utilizando potenciales RKR.

### **Por un procedimiento variacional.**

Hessel y Vidal<sup>65</sup> en 1978, analizan las líneas espectrales de un sistema de bandas para obtener constantes moleculares a través de un análisis tipo Dunham<sup>66</sup>. Generan las curvas de potencial mecánico-cuántico con un procedimiento variacional y determinan los factores de Franck-Condon para un amplio rango de números cuánticos rotacionales ( $J=0$  a 80). La técnica variacional desarrollada por Vidal<sup>67</sup>, está basada en un método desarrollado por Kosman<sup>68</sup>, en el que los valores de  $G_v$  y  $B_v$  se ajustan directamente a los eigenvalores de la energía mecánico-cuántica de un vibrador rotante utilizando el método de mínimos cuadrados. "Lo valioso de este método variacional, es que se utiliza la base completa de datos para definir el potencial  $U_0$  sin-rotación, mientras que en el caso del método RKR, se utilizan constantes moleculares que se originan de una extrapolación a  $J = 0$ . Los potenciales que se obtienen por esta técnica es un verdadero potencial mecánico-cuántico y es superior al potencial semiclásico RKR" (Hessel y Vidal).

### **Por expansión asintótica para el potencial de Morse.**

Chang<sup>69</sup>, 1969. En la función de onda vibracional:

$$\psi_v(z) = N_v e^{z/2} z^{\beta/2} L_{v+\beta}^{\beta}(z)$$

(o ecuación 12 de Morse). Chang realiza la aproximación de Wu<sup>70</sup> para expresar la integral:

$$I_{v',v''} = (-1)^{v'+v''} \frac{N_{v'} N_{v''}}{a(v'!)(v''!)} \xi^{(\kappa-1)/2} \sum_{l=0}^{v'} \sum_{l'=0}^{v''} (-1)^{l+l'} B_l B_{l'} I_{ll'}$$

cuya norma al cuadrado es el factor de Franck-Condon. La integral  $I_{ll'}$ , depende del parámetro  $p = f(\kappa, l, \gamma)$ , no puede evaluarse analíticamente y su cálculo numérico es muy problemático. Dado que  $p$  es grande,  $I_{ll'}$  puede expresarse como:

$$I_{ll'} = p^{l+l'+1} \int_0^{\infty} \exp [ph(t)] dt$$

que es apropiada para utilizar el método de expansión asintótica de Laplace (Evgrafov<sup>71</sup>).

Realiza una expansión asintótica de  $h(t)$  e integra para obtener finalmente una forma asintótica de  $I_{ll'}$  y por consiguiente de  $I_{v',v''}$ .

"El rango de aplicabilidad de este método es tal que puede emplearse para todos los números cuánticos vibracionales para los cuales se espera que el potencial de Morse sea válido" (Chang).

### Con eigenfunciones del potencial de Kratzer.

Waldenström y Razi Naqvi<sup>72</sup> en 1987, aproximan las curvas de energía potencial por el potencial de Kratzer<sup>73</sup>:

$$V(r) = K \left[ \left( \frac{r_{\epsilon}}{r} \right)^2 - 2 \left( \frac{r_{\epsilon}}{r} \right) \right]$$

Después de definir un parámetro adimensional  $\gamma$  para el término rotacional, obtienen una expresión para el movimiento radial. Resuelven ésta, utilizando el procedimiento con el cual se soluciona la ecuación de Schrödinger con potencial Coulombiano, y expresan la función radial en términos de los polinomios

generalizados de Laguerre (y éstos en términos de la función hipergeométrica confluyente). Haciendo  $J = 0$  en esta expresión, obtienen las funciones radiales para cada estado electrónico.

Realiza una expansión para pequeños valores de  $x = r - r_e$  en el potencial de Kratzer y comparan con el oscilador armónico, para obtener nuevas expresiones para sus parámetros  $\alpha$  y  $K$ .

Expresan los factores de Franck-Condon como:

$$q(v', v'') = C_{v', v''} (1 + Q_{v', v''})^{2+\alpha} (1 - Q_{v', v''})^{2+\beta} S_{v', v''}^2$$

donde  $C_{v', v''}$  está en términos de funciones Gamma;  $Q_{v', v''}$ , en términos de parámetros relacionados con ambos estados y  $S_{v', v''}$  se relaciona con la función hipergeométrica de Appell.

Y, haciendo uso de la fórmula de Stirling y el símbolo de Pochhammer en  $C_{v', v''}$  y  $S_{v', v''}$ , obtienen finalmente los factores de Franck-Condon, en términos de los parámetros relacionados con ambos estados.

### **En base a la solución "exacta" de Morse.**

Matsumoto<sup>74</sup> en 1993 expresa las integrales de traslape de potenciales de Morse, como funciones analíticas escritas en series binomiales que contienen función poligama y sus derivadas. Comparan factores de Franck-Condon con los obtenidos: por análisis RKR (Zare<sup>21</sup>, Zare<sup>75</sup> y Benesch<sup>61</sup>); por cálculo numérico de potenciales de Morse (Nicholls<sup>15</sup>) y con resultados experimentales obtenidos por EELS (electron energy loss spectra) (Lassette<sup>76</sup>) y por PES (photoelectron spectroscopy) (Gardner<sup>77</sup>).

## V.B. CALCULO DE LOS FACTORES DE FRANCK-CONDON POR EL METODO DE CONFINAMIENTO.

En esta sección se presenta el cálculo de los factores de Franck-Condon por el método de Confinamiento para transiciones radiativas de una molécula diatómica entre estados  $\alpha' v' J'$  y  $\alpha v J$ .

Los eigenestados se obtienen de la diagonalización de la matriz del Hamiltoniano de Morse, como una superposición de los estados de la partícula libre (ecuación 3.11):

$$\chi_{vJM}(\vec{R}) = \sum_n^N a_{vn}^J \Phi_{nJM}(\vec{R}) \quad (5.1)$$

previo establecimiento de la convergencia y precisión del cálculo tanto para el estado inicial como para el estado final, para un mismo valor  $R_c$  del radio de la caja de confinamiento y la misma dimensión  $N$  de la base. Entonces, el cálculo de los factores de Franck-Condon se reduce a evaluar el cuadrado del producto escalar de los eigenvectores de los estados vibro-rotacionales nucleares, asociados a los estados electrónicos  $\alpha'$  y  $\alpha$  involucrados en la transición, de acuerdo con la ecuación 2.44 :

$$\left| \left\langle \chi_{v'JM}(\vec{R}) \left| \chi_{vJM}(\vec{R}) \right. \right\rangle \right|^2 = \left| \sum_{n'=1}^N \sum_{n=1}^N a_{v'n'}^J(\alpha') a_{vn}(\alpha) \left\langle \Phi_{n'JM}(\vec{R}) \left| \Phi_{nJM}(\vec{R}) \right. \right\rangle \right|^2 \quad (5.2)$$

que se reduce a la suma de productos de los coeficientes respectivos, debido a la ortonormalidad de las funciones base:

$$\left| \sum_{n=1}^N a_{v'n}^J(\alpha') a_{vn}(\alpha) \right|^2 \quad (5.3)$$

De esta forma, el cálculo de los factores de Franck-Condon para transiciones radiativas, aparece prácticamente como un corolario y aplicación inmediata de la solución de la ecuación de Schrödinger para potenciales de Morse por el método de Confinamiento.

## V.C. APLICACIONES Y COMPARACIONES A MOLECULAS DE $Li_2$ , $N_2$ , $CN$ , $CO$ y $AlO$ .

Las Tablas 5 a 14 son tablas comparativas de factores de Franck-Condon para estados puramente vibracionales ( $J=0$ ), de las moléculas de  $Li_2$  en dos transiciones,  $N_2$  en diversas transiciones y  $CN$ ,  $CO$  y  $AlO$ .

Respecto al caso  $J = 1$  (estados vibro-rotacionales), las Tablas 15 a 23 muestran los factores de Franck-Condon que se obtienen en este trabajo mediante la solución correcta del potencial de Morse. En estas tablas las 12 cifras mostradas son totalmente confiables.

Dado que no existen datos comparativos de factores de Franck-Condon que involucren valores diferentes de cero del momento angular (excepto por Hessel y Vidal<sup>65</sup>, quienes obtienen factores de Franck-Condon en base al análisis de datos experimentales del potencial RKR con  $J = 0$  a 80), los comentarios y comparaciones siguientes se refieren a los valores mostrados en las Tablas 5 a 14, es decir, para  $J = 0$ .

Cada tabla muestra los parámetros de los potenciales de Morse involucrados en cada transición electrónica, así como tamaños de caja y de matriz para los cuales se asegura convergencia y precisión en las eigenfunciones. Al pie de las mismas, se listan en orden cronológico las referencias que se consideraron para valores comparativos.

Es conveniente recordar que las eigenfunciones (ecuación 3.11) de los respectivos potenciales de Morse utilizadas en este trabajo, se obtienen de la diagonalización



de la matriz (ecuación 3.12) con la forma explícita de la base de la partícula libre (ecuación 3.9) y su convergencia y precisión se establece numéricamente con anticipación.

Como un caso ilustrativo de la convergencia y precisión de los valores, las matrices a diagonalizar se cambiaron de 500 x 500 a 700 x 700, y los factores de Franck-Condon no cambiaron a ocho o más cifras significativas.

Se pueden realizar diferentes tipos de comparación entre factores de Franck-Condon evaluados en esta tesis y aquellos que menciona la literatura, de acuerdo a los diferentes métodos utilizados en cada caso.

El primer tipo de comparación es entre factores de Franck-Condon evaluados a partir de potenciales RKR, es decir, con el método experimental y los valores que se obtienen con la solución correcta del potencial de Morse (Zare<sup>76</sup>, Tablas 7,8,9,10,11; Benesch<sup>61</sup>, Tabla 10; Kusch y Hessel<sup>28</sup>, Tabla 5). En este sentido, se pueden identificar números bastante cercanos, pero incluso existen otros muchos con diferencias significativas. Nuevamente, las diferencias no deben sorprender, pues se sabe del Capítulo IV que existen diferencias en los eigenvalores de la energía de los potenciales respectivos, que necesariamente están relacionadas con diferencias mucho más sensibles en las eigenfunciones.

El segundo tipo de comparación y el más significativo en cuanto al potencial de Morse se refiere, involucra los factores de Franck-Condon obtenidos a partir de la solución "exacta" de Morse (Matsumoto<sup>71</sup>) y la solución correcta. Las Tablas 10 y 13 son las únicas que facilitan este tipo de comparación entre factores de Franck-Condon de Nicholls<sup>15</sup>, Matsumoto<sup>71</sup> y los que se obtienen en esta tesis. Existe una total concordancia a dos cifras significativas, pero en algunos casos la diferencia puede ser por un factor de dos o más. Estas diferencias son un medida de las desviaciones entre las soluciones "exactas" de Morse y las soluciones correctas.

El tercer tipo de comparación involucra los factores de Franck-Condon a partir de diferentes aproximaciones al potencial de Morse (Palma<sup>12</sup>, Tablas 6 y 8; Rivas<sup>13</sup>, Tablas 5 y 12) y los que se obtienen en esta tesis; las diferencias pueden dar una medida de las limitaciones de tales aproximaciones.

En estas comparaciones se destaca la simplicidad en el cálculo de los factores de Franck-Condon, utilizando el potencial de Morse completo (sin ninguna aproximación) y en el dominio físico  $0 \leq R < \infty$ , en la descripción de la parte nuclear del sistema molecular diatómico.

**Tabla 5.** Factores de Franck-Condon para la transición  $A^1 \Sigma_u^+ - X^1 \Sigma_g^+$  de la molécula  ${}^7\text{Li}_2$ , tomando los siguientes parámetros:  
 Para el estado final:  $d=34.997 h\omega$ ,  $a=0.326 a_0$ ,  $r_e=5.876 a_0$ .  
 Para el estado inicial:  $d=24.304 h\omega$ ,  $a=0.459 a_0$ ,  $r_e=5.0535 a_0$ , con  $R_e=60.0 a_0$  y  $N=600$

$v' \setminus v''$	0	1	2	3	4	5	6
0	5.200 - 2	1.340 - 1	1.870 - 1	1.900 - 1	1.570 - 1	1.130 - 1	7.300 - 2
	5.300 - 2	1.310 - 1	1.820 - 1	1.880 - 1	1.580 - 1	-	-
	5.400 - 2	1.320 - 1	1.830 - 1	1.880 - 1	1.580 - 1	-	-
	5.603 - 2	1.396 - 1	1.916 - 1	1.919 - 1	1.566 - 1	1.105 - 1	6.990 - 2
1	1.760 - 1	1.970 - 1	7.900 - 2	3.000 - 3	1.800 - 2	6.800 - 2	1.020 - 1
	1.800 - 1	1.910 - 1	7.800 - 2	4.000 - 3	1.500 - 2	-	-
	1.820 - 1	1.910 - 1	7.700 - 2	4.000 - 3	1.600 - 2	-	-
	1.927 - 1	1.983 - 1	7.046 - 2	1.277 - 3	2.431 - 2	7.603 - 2	1.060 - 1
2	2.700 - 1	5.800 - 2	1.500 - 2	9.800 - 2	9.000 - 2	2.700 - 2	-
	2.780 - 1	5.400 - 2	1.300 - 2	9.000 - 2	8.900 - 2	-	-
	2.780 - 2	5.200 - 2	1.500 - 2	9.200 - 2	9.000 - 2	-	-
	2.926 - 1	4.405 - 2	2.609 - 2	1.062 - 1	8.071 - 2	1.721 - 2	1.653 - 3
3	2.500 - 1	9.000 - 3	1.270 - 1	4.500 - 2	4.000 - 3	6.000 - 2	-
	2.540 - 1	1.200 - 2	1.200 - 1	4.600 - 2	2.000 - 3	-	-
	2.530 - 1	1.300 - 2	1.210 - 1	4.400 - 2	2.000 - 3	-	-
	2.555 - 1	2.655 - 2	1.349 - 1	2.666 - 2	1.349 - 2	7.235 - 2	6.873 - 2
4	1.560 - 1	1.340 - 1	5.600 - 2	2.500 - 2	9.200 - 2	3.000 - 2	2.000 - 3
	1.530 - 1	1.450 - 1	5.100 - 2	2.000 - 2	8.400 - 2	-	-
	1.510 - 1	1.480 - 1	4.900 - 2	2.100 - 2	8.500 - 2	-	-
	1.403 - 1	1.851 - 1	2.840 - 2	5.294 - 2	8.777 - 2	1.151 - 2	1.385 - 2
5	6.800 - 2	2.110 - 1	8.000 - 3	1.120 - 1	9.000 - 3	3.900 - 2	7.100 - 2
	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-
	4.983 - 2	2.285 - 1	4.430 - 2	1.025 - 1	2.335 - 4	6.681 - 2	5.516 - 2
6	2.100 - 2	1.590 - 1	1.290 - 1	2.500 - 2	6.100 - 2	6.200 - 2	2.000 - 3
	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-
	1.132 - 2	1.302 - 1	2.046 - 1	1.996 - 4	1.011 - 1	2.514 - 2	1.754 - 2

Entradas sucesivas de: Kusch<sup>28</sup>, Drallos<sup>41</sup>, Rivas-Silva<sup>13</sup> y este trabajo.

**Tabla 6.** Factores de Franck-Condon para la transición  $B^1\Pi_g^+ - X^1\Sigma_g^+$  de la molécula  ${}^7\text{Li}_2$ , tomando los siguientes parámetros:  
 Para el estado final:  $d=31.275 h\omega$ ,  $a=0.354 a_0$ ,  $r_e=5.550 a_0$ .  
 Para el estado inicial:  $d=24.304 h\omega$ ,  $a=0.459 a_0$ ,  $r_e=5.0535 a_0$ , con  $R_e=60 a_0$  y  $N=600$

$v' \setminus v''$	0	1	2	3	4	5	6
0	3.188 - 1	3.340 - 1	2.088 - 1	9.180 - 2	3.580 - 2	1.260 - 2	4.200 - 3
	3.267 - 1	4.104 - 1	2.005 - 1	5.070 - 2	5.500 - 3	-	-
	3.222 - 1	4.090 - 1	2.094 - 1	5.300 - 2	-	-	-
	3.382 - 1	3.431 - 1	1.963 - 1	8.285 - 2	2.850 - 2	8.369 - 3	2.138 - 3
1	3.827 - 1	7.700 - 3	9.420 - 2	1.884 - 1	1.585 - 1	9.290 - 2	4.460 - 2
	3.149 - 1	3.900 - 3	2.042 - 1	3.127 - 1	1.395 - 1	-	-
	3.154 - 1	4.900 - 3	1.972 - 1	3.117 - 1	-	-	-
	3.941 - 1	1.801 - 3	1.255 - 1	2.075 - 1	1.522 - 1	7.607 - 2	2.975 - 2
2	2.103 - 1	1.511 - 1	1.345 - 1	1.000 - 4	7.110 - 2	1.374 - 1	1.263 - 1
	1.961 - 1	8.440 - 2	1.110 - 1	3.290 - 2	2.826 - 1	-	-
	1.978 - 1	8.210 - 2	1.143 - 1	2.890 - 2	-	-	-
	2.011 - 1	1.966 - 1	1.043 - 1	7.137 - 3	1.181 - 1	1.612 - 1	1.165 - 1
3	6.980 - 2	2.711 - 1	6.300 - 3	1.508 - 1	5.500 - 2	2.400 - 3	6.310 - 2
	9.690 - 2	1.692 - 1	5.000 - 5	1.391 - 1	2.800 - 3	-	-
	9.820 - 2	1.688 - 1	1.000 - 4	1.394 - 1	-	-	-
	5.656 - 2	2.865 - 1	3.732 - 2	1.564 - 1	1.533 - 2	3.566 - 2	1.220 - 1
4	1.560 - 2	1.657 - 1	1.834 - 1	3.030 - 2	6.610 - 2	1.082 - 1	2.040 - 2
	4.130 - 2	1.516 - 1	6.220 - 2	4.230 - 2	8.000 - 2	-	-
	-	-	-	-	-	-	-
	9.241 - 3	1.370 - 1	2.568 - 1	5.520 - 4	1.241 - 1	6.346 - 2	1.335 - 3
5	2.500 - 3	5.600 - 2	2.243 - 1	6.280 - 2	1.028 - 1	3.900 - 3	8.950 - 2
	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-
	8.503 - 4	3.121 - 2	2.068 - 1	1.765 - 1	3.284 - 2	6.442 - 2	9.497 - 2
6	3.000 - 4	1.220 - 2	1.140 - 1	2.130 - 1	2.100 - 3	1.224 - 1	1.550 - 2
	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-
	3.872 - 5	3.568 - 3	6.366 - 2	2.497 - 1	9.585 - 2	7.845 - 2	1.900 - 2

Entradas sucesivas de: Hessel<sup>63</sup>, Drallos<sup>41</sup>, Palua<sup>12</sup> y este trabajo.

**Tabla 7.** Factores de Franck-Condon para la transición  $C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$  de la molécula  $N_2$ , tomando los siguientes parámetros:  
 Para el estado final:  $d=17.9924 h\omega$ ,  $a=1.8320 a_0$ ,  $r_e=2.1714 a_0$ .  
 Para el estado inicial:  $d=29.525 h\omega$ ,  $a=1.301 a_0$ ,  $r_e=2.287 a_0$ , con  $R_e=23 a_0$  y  $N=700$

$v' \setminus v''$	0	1	2	3	4
0	4.55 - 1	3.88 - 1	1.31 - 1	2.16 - 2	1.16 - 3
	4.98 - 1	3.82 - 1	1.08 - 1	1.22 - 2	3.95 - 4
1	3.31 - 1	2.29 - 2	3.35 - 1	2.52 - 1	5.66 - 2
	3.22 - 1	5.41 - 2	3.79 - 1	2.11 - 1	3.30 - 2
2	1.45 - 1	2.12 - 1	2.30 - 2	2.04 - 1	3.26 - 1
	1.28 - 1	2.43 - 1	2.66 - 3	2.83 - 1	2.85 - 1
3	4.94 - 2	2.02 - 1	6.91 - 2	8.81 - 2	1.13 - 1
	3.96 - 2	1.90 - 1	1.21 - 1	4.55 - 2	1.90 - 1
4	1.45 - 2	1.09 - 1	1.69 - 1	6.56 - 3	1.16 - 1
	1.03 - 2	8.84 - 2	1.85 - 1	4.20 - 2	8.85 - 2
5	3.87 - 3	4.43 - 2	1.41 - 1	1.02 - 1	2.45 - 3
	2.33 - 3	3.09 - 2	1.23 - 1	1.46 - 1	7.35 - 3
6	9.68 - 4	1.52 - 2	7.72 - 2	1.37 - 1	4.70 - 2
	4.57 - 4	8.84 - 3	5.53 - 2	1.36 - 1	1.01 - 1

Entradas de: Zare<sup>73</sup> y este trabajo.

Tabla 8. Factores de Franck-Condon para la transición  $B^1\Pi_g - A^1\Sigma_u^+$  de la molécula  $N_2$ , tomando los siguientes parámetros:  
 Para el estado final:  $d=29.525 h\omega$ ,  $a=1.301 a_0$ ,  $r_c=2.287 a_0$ .  
 Para el estado inicial:  $d=25.747 h\omega$ ,  $a=1.280 a_0$ ,  $r_c=2.420 a_0$ , con  $R_c=25.5 a_0$  y  $N=700$

$v' \setminus v''$	0	1	2	3	4	5	6
0	3.40 - 1	4.06 - 1	2.00 - 1	5.00 - 2	6.00 - 3	0.00000	0.00000
	4.06 - 1	4.01 - 1	1.58 - 1	3.17 - 2	3.47 - 3	2.01 - 4	5.72 - 6
	3.38 - 1	4.06 - 1	1.97 - 1	5.00 - 2	7.00 - 3	0.00000	0.00000
	4.10 - 1	3.98 - 1	1.62 - 1	3.42 - 2	-	-	-
	3.99 - 1	3.96 - 1	1.64 - 1	3.61 - 2	-	-	-
	4.40 - 1	3.91 - 1	1.40 - 1	2.59 - 2	2.67 - 3	1.51 - 4	4.70 - 6
1	3.23 - 1	2.00 - 3	2.12 - 1	3.01 - 1	1.34 - 1	2.70 - 2	3.00 - 3
	3.27 - 1	3.71 - 3	2.85 - 1	2.77 - 1	9.18 - 2	1.41 - 2	1.07 - 3
	3.24 - 1	2.00 - 3	2.12 - 1	2.98 - 1	1.31 - 1	2.70 - 2	3.00 - 3
	3.31 - 1	2.90 - 3	2.74 - 1	2.76 - 1	-	-	-
	3.31 - 1	2.80 - 3	2.65 - 1	2.77 - 1	-	-	-
	3.28 - 1	1.39 - 2	3.11 - 1	2.58 - 1	7.71 - 2	1.11 - 2	8.23 - 4
2	1.90 - 1	1.03 - 1	1.13 - 1	3.90 - 2	2.73 - 1	2.10 - 1	5.90 - 2
	1.61 - 1	1.59 - 1	6.59 - 2	1.05 - 1	3.06 - 1	1.63 - 1	3.41 - 2
	1.90 - 1	1.03 - 1	1.13 - 1	3.90 - 2	2.73 - 1	2.10 - 1	6.10 - 2
	1.66 - 1	1.59 - 1	6.88 - 2	9.56 - 2	-	-	-
	1.70 - 1	1.64 - 1	6.60 - 2	8.98 - 2	-	-	-
	1.50 - 1	1.92 - 1	4.26 - 2	1.42 - 1	3.02 - 1	1.41 - 1	2.75 - 2
3	8.80 - 2	1.77 - 1	2.00 - 3	1.61 - 1	1.00 - 3	1.84 - 1	2.59 - 1
	6.67 - 2	1.93 - 1	2.25 - 2	1.50 - 1	1.11 - 2	2.59 - 1	2.26 - 1
	8.80 - 2	1.78 - 1	1.00 - 3	1.62 - 1	2.00 - 3	1.80 - 1	2.60 - 1
	6.69 - 2	1.97 - 1	2.21 - 2	1.52 - 1	-	-	-
	6.63 - 2	2.07 - 1	2.50 - 2	1.42 - 1	-	-	-
	5.56 - 2	1.99 - 1	4.62 - 2	1.32 - 1	2.93 - 2	2.76 - 1	2.03 - 1
4	3.60 - 2	1.45 - 1	7.40 - 2	3.10 - 2	1.13 - 1	4.60 - 2	8.30 - 2
	2.44 - 2	1.29 - 1	1.22 - 1	4.67 - 3	1.53 - 1	6.94 - 3	1.76 - 1
	3.60 - 2	1.45 - 1	7.70 - 2	3.20 - 2	1.14 - 1	4.80 - 2	8.30 - 2
	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-
	1.84 - 2	1.17 - 1	1.49 - 1	1.32 - 6	1.60 - 1	2.78 - 4	2.07 - 1
5	1.40 - 2	8.90 - 2	1.26 - 1	9.00 - 3	8.60 - 2	4.40 - 2	1.07 - 1
	8.38 - 3	6.57 - 2	1.39 - 1	4.09 - 2	4.94 - 2	1.00 - 1	5.05 - 2
	1.40 - 2	8.60 - 2	1.27 - 1	9.00 - 3	8.80 - 2	4.30 - 2	1.04 - 1
	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-
	5.69 - 3	5.37 - 2	1.43 - 1	7.00 - 2	2.74 - 2	1.27 - 1	2.84 - 2
6	5.00 - 3	4.20 - 2	1.19 - 1	6.90 - 2	4.00 - 3	1.04 - 1	3.00 - 3
	2.80 - 3	2.92 - 2	9.94 - 2	1.03 - 1	2.04 - 3	9.29 - 2	4.02 - 2
	5.00 - 3	4.40 - 2	1.13 - 1	6.90 - 2	5.00 - 3	1.06 - 1	3.00 - 3
	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-
	1.71 - 3	2.14 - 2	8.95 - 2	1.25 - 1	1.45 - 2	7.41 - 2	6.89 - 2

Entradas sucesivas de: Jarman<sup>76</sup>, Zare<sup>75</sup>, Chang<sup>79</sup>, Waldenström<sup>72</sup>, Palma<sup>12</sup> y este trabajo.

**Tabla 9.** Factores de Franck-Condon para la transición  $A^1 \Sigma_u^+ - X^1 \Sigma_g^+$  de la molécula  $N_2$ , tomando los siguientes parámetros:  
 Para el estado final:  $d=25.747 \hbar\omega$ ,  $a=1.280 a_0$ ,  $r_e=2.420 a_0$ .  
 Para el estado inicial:  $d=41.1647 \hbar\omega$ ,  $a=1.3000 a_0$ ,  $r_e=2.0750 a_0$ , con  $R_e=23 a_0$  y  $N=700$

$r' \setminus r''$	0	1	2	3	4
0	1.06 - 3 1.18 - 3	5.55 - 3 7.54 - 3	1.57 - 2 2.05 - 2	3.15 - 2 3.98 - 2	5.07 - 2 6.18 - 2
1	8.41 - 3 1.12 - 2	3.27 - 2 4.17 - 2	6.65 - 2 8.01 - 2	9.31 - 2 1.01 - 1	9.91 - 2 1.02 - 1
2	3.34 - 2 4.08 - 2	8.88 - 2 1.01 - 1	1.15 - 1 1.18 - 1	8.91 - 2 7.82 - 2	4.00 - 2 2.54 - 2
3	8.29 - 2 9.38 - 2	1.33 - 1 1.35 - 1	8.12 - 2 6.70 - 2	1.35 - 2 4.62 - 3	3.65 - 3 1.24 - 2
4	1.41 - 1 1.53 - 1	1.09 - 1 9.71 - 2	9.45 - 3 2.86 - 3	1.74 - 2 3.00 - 2	6.05 - 2 6.68 - 2
5	1.89 - 1 1.90 - 1	3.67 - 2 2.53 - 2	1.77 - 2 2.88 - 2	7.36 - 2 7.58 - 2	3.88 - 2 2.62 - 2
6	1.92 - 1 1.85 - 1	8.43 - 5 1.78 - 3	8.13 - 2 8.69 - 2	4.21 - 2 3.03 - 2	1.05 - 3 6.01 - 3

Entradas de: Zare<sup>75</sup> y este trabajo.

Tabla 10. Factores de Franck-Condon para la transición  $a^1\Pi_g - X^1\Sigma_g^+$  de la molécula  $N_2$ , tomando los siguientes parámetros:  
 Para el estado final:  $d=30.3641 \hbar\omega$ ,  $a=1.2829 a_0$ ,  $r_e=2.3068 a_0$ .  
 Para el estado inicial:  $d=41.1647 \hbar\omega$ ,  $a=1.3000 a_0$ ,  $r_e=2.0750 a_0$ , con  $R_e=23 a_0$  y  $N=700$

$v'' \backslash v'$	0	1	2	3	4	5	6
0	4.315 - 2	1.162 - 1	1.713 - 1	1.835 - 1	1.603 - 1	1.214 - 1	8.287 - 2
	4.430 - 2	1.180 - 1	1.730 - 1	1.850 - 1	1.600 - 1	1.200 - 1	8.080 - 2
	4.315 - 2	1.155 - 1	1.713 - 1	1.830 - 1	1.603 - 1	1.214 - 1	8.287 - 2
	4.270 - 2	1.151 - 1	1.700 - 1	1.827 - 1	1.602 - 1	1.218 - 1	8.355 - 2
	4.067 - 2	1.112 - 1	1.663 - 1	1.809 - 1	1.606 - 1	1.237 - 1	8.587 - 2
1	1.517 - 1	1.932 - 1	9.677 - 2	1.212 - 2	6.391 - 3	4.706 - 2	8.542 - 2
	1.510 - 1	1.900 - 1	9.440 - 2	1.150 - 2	6.670 - 3	4.750 - 2	8.520 - 2
	1.526 - 1	1.931 - 1	9.710 - 2	1.232 - 2	6.199 - 3	4.655 - 2	8.456 - 2
	1.508 - 1	1.930 - 1	9.773 - 2	1.280 - 2	5.815 - 3	4.560 - 2	8.397 - 2
	1.463 - 1	1.922 - 1	1.016 - 1	1.539 - 2	4.135 - 3	4.142 - 2	8.024 - 2
2	2.477 - 1	8.049 - 2	3.276 - 3	7.554 - 2	9.661 - 2	4.668 - 2	4.538 - 3
	2.500 - 1	8.020 - 2	3.300 - 3	7.510 - 2	9.620 - 2	4.700 - 2	4.940 - 3
	2.495 - 1	7.983 - 2	3.407 - 3	7.583 - 2	9.643 - 2	4.658 - 2	4.521 - 3
	2.473 - 1	8.142 - 2	2.956 - 3	7.438 - 2	9.663 - 2	4.773 - 2	5.101 - 3
	2.440 - 1	8.593 - 2	1.740 - 3	6.988 - 2	9.682 - 2	5.137 - 2	7.044 - 3
3	2.492 - 1	4.018 - 4	1.074 - 1	6.931 - 2	5.181 - 4	3.392 - 2	7.289 - 2
	2.530 - 1	5.840 - 4	1.080 - 1	6.810 - 2	4.430 - 4	3.470 - 2	7.320 - 2
	2.502 - 1	5.680 - 4	1.084 - 1	6.864 - 2	4.799 - 4	3.444 - 2	7.273 - 2
	2.497 - 1	3.244 - 4	1.067 - 1	7.017 - 2	7.640 - 4	3.272 - 2	7.221 - 2
	2.504 - 1	3.168 - 5	1.028 - 1	7.393 - 2	1.739 - 3	2.856 - 2	7.011 - 2
4	1.731 - 1	8.732 - 2	8.598 - 2	3.606 - 3	7.744 - 2	5.670 - 2	2.795 - 3
	1.730 - 1	9.220 - 2	8.410 - 2	4.390 - 3	7.810 - 2	5.510 - 2	2.370 - 3
	1.728 - 1	9.050 - 2	8.488 - 2	4.177 - 3	7.834 - 2	5.591 - 2	2.471 - 3
	1.738 - 1	8.670 - 2	8.670 - 2	3.283 - 3	7.668 - 2	5.749 - 2	3.228 - 3
	1.771 - 1	8.096 - 2	9.060 - 2	1.833 - 3	7.314 - 2	6.076 - 2	5.085 - 3
5	8.808 - 2	1.851 - 1	8.554 - 4	9.512 - 2	3.735 - 2	8.364 - 3	6.347 - 2
	8.610 - 2	1.910 - 1	3.190 - 4	9.760 - 2	3.470 - 2	9.800 - 3	6.390 - 2
	8.679 - 2	1.882 - 1	4.928 - 4	9.685 - 2	3.555 - 2	9.399 - 3	6.401 - 2
	8.847 - 2	1.852 - 1	9.590 - 4	9.467 - 2	3.824 - 2	7.624 - 3	6.140 - 2
	9.161 - 2	1.823 - 1	2.005 - 3	9.107 - 2	4.247 - 2	5.333 - 3	5.972 - 2
6	3.399 - 2	1.752 - 1	6.451 - 2	6.580 - 2	1.689 - 2	7.882 - 2	1.485 - 2
	3.220 - 2	3.760 - 1	7.300 - 2	6.180 - 2	2.050 - 2	7.840 - 2	1.240 - 2
	3.306 - 2	1.755 - 1	6.907 - 2	6.357 - 2	1.902 - 2	7.899 - 2	1.323 - 2
	3.411 - 2	1.757 - 1	6.414 - 2	6.621 - 2	1.710 - 2	8.583 - 2	3.253 - 2
	3.587 - 2	1.779 - 1	5.841 - 2	7.077 - 2	1.279 - 2	7.839 - 2	1.915 - 2

Entradas sucesivas de: Nicholls<sup>13</sup>, Zare<sup>13</sup>, Benesch<sup>91</sup>, Matsumoto<sup>74</sup> y este trabajo.



**Tabla 11.** Factores de Franck-Condon para la transición  $C^3\Pi_u - X^1\Sigma_g^+$  de la molécula  $N_2$ , tomando los siguientes parámetros:  
 Para el estado final:  $d=17.9924 \text{ } \hbar\omega$ ,  $a=1.8320 a_0$ ,  $r_e=2.1714 a_0$ .  
 Para el estado inicial:  $d=11.1617 \text{ } \hbar\omega$ ,  $a=1.3000 a_0$ ,  $r_e=2.0750 a_0$ , con  $R_e=23 a_0$  y  $N=700$

$v' \setminus v''$	0	1	2	3	4
0	5.59 - 1 5.21 - 1	3.03 - 1 3.04 - 1	1.01 - 1 1.17 - 1	2.76 - 2 3.93 - 2	7.16 - 3 1.29 - 2
1	3.36 - 1 3.60 - 1	8.73 - 2 5.20 - 2	2.71 - 1 2.31 - 1	1.82 - 1 1.85 - 1	7.88 - 2 9.68 - 2
2	9.03 - 2 1.01 - 1	3.64 - 1 3.53 - 1	1.82 - 3 1.77 - 2	1.30 - 1 7.61 - 2	1.82 - 1 1.58 - 1
3	1.33 - 2 1.64 - 2	1.95 - 1 2.20 - 1	2.44 - 1 1.87 - 1	7.11 - 2 1.21 - 1	2.42 - 2 1.30 - 3
4	1.12 - 3 1.91 - 3	4.47 - 2 5.99 - 2	2.67 - 1 2.84 - 1	9.92 - 2 4.01 - 2	1.48 - 1 1.74 - 1
5	6.28 - 5 1.77 - 4	5.84 - 3 1.03 - 2	9.52 - 2 1.27 - 1	2.80 - 1 2.56 - 1	9.47 - 3 1.64 - 3
6	6.12 - 6 1.35 - 5	5.13 - 4 1.32 - 3	1.80 - 2 3.15 - 2	1.58 - 1 1.94 - 1	2.19 - 1 1.57 - 1

Entradas de: Zare<sup>73</sup> y este trabajo.

Tabla 11. Factores de Franck-Condon para la transición  $C^1\Pi_u - X^1\Sigma_g^+$  de la molécula  $N_2$ , tomando los siguientes parámetros:  
 Para el estado final:  $d=17.9924 \hbar\omega$ ,  $a=1.8320 a_0$ ,  $r_e=2.1714 a_0$ .  
 Para el estado inicial:  $d=41.1647 \hbar\omega$ ,  $a=1.3000 a_0$ ,  $r_e=2.0750 a_0$ , con  $R_e=23 a_0$  y  $N=700$

$v' \setminus v''$	0	1	2	3	4
0	$5.59 - 1$	$3.03 - 1$	$1.01 - 1$	$2.76 - 2$	$7.16 - 3$
	$5.21 - 1$	$3.04 - 1$	$1.17 - 1$	$3.93 - 2$	$1.29 - 2$
1	$3.36 - 1$	$8.73 - 2$	$2.71 - 1$	$1.82 - 1$	$7.88 - 2$
	$3.60 - 1$	$5.20 - 2$	$2.31 - 1$	$1.85 - 1$	$9.68 - 2$
2	$9.03 - 2$	$3.61 - 1$	$1.82 - 3$	$1.30 - 1$	$1.82 - 1$
	$1.01 - 1$	$3.53 - 1$	$1.77 - 2$	$7.61 - 2$	$1.58 - 1$
3	$1.33 - 2$	$1.95 - 1$	$2.41 - 1$	$7.11 - 2$	$2.12 - 2$
	$1.61 - 2$	$2.20 - 1$	$1.87 - 1$	$1.21 - 1$	$1.30 - 3$
4	$1.12 - 3$	$4.47 - 2$	$2.67 - 1$	$9.92 - 2$	$1.48 - 1$
	$1.91 - 3$	$5.99 - 2$	$2.84 - 1$	$4.01 - 2$	$1.74 - 1$
5	$6.28 - 5$	$5.84 - 3$	$9.52 - 2$	$2.80 - 1$	$9.47 - 3$
	$1.77 - 4$	$1.03 - 2$	$1.27 - 1$	$2.56 - 1$	$1.64 - 3$
6	$6.12 - 6$	$5.13 - 4$	$1.80 - 2$	$1.58 - 1$	$2.19 - 1$
	$1.35 - 5$	$1.32 - 3$	$3.15 - 2$	$1.94 - 1$	$1.57 - 1$

Entradas de: Zare<sup>13</sup> y este trabajo.

**Tabla 12.** Factores de Franck-Condon para la transición  $A^2\Pi_u - X^2\Sigma^+$  de la molécula CN, tomando los siguientes parámetros:  
 Para el estado final:  $d=30.4542 h\omega$ ,  $a=1.2167 a_0$ ,  $r_e = 2.3308a_0$ .  
 Para el estado inicial:  $d=37.0301 h\omega$ ,  $a=1.227 a_0$ ,  $r_e = 2.2152a_0$ , con  $R_e = 23a_0$  y  $N=700$

$v' \setminus v''$	0	1	2	3
0	.4960	.3470	.1220	.0280
	.4990	.3710	.1110	.0174
	.4940	.3600	.1190	.0231
	.4970	.3694	.1140	.0183
	.5047	.3551	.1149	.0223
1	.3370	.0450	.2940	.2150
	.3200	.0456	.3500	.2230
	.3350	.0426	.3180	.2220
	.3236	.0452	.3423	.2250
	.3295	.0476	.3201	.2215
2	.1220	.2940	.0120	.1510
	.1260	.2400	.0122	.2100
	.1260	.2640	.0137	.1740
	.1279	.2444	.0112	.2031
	.1222	.2638	.0127	.1728
3	.0280	.2150	.1510	.0887
	.0399	.1950	.0989	.0905
	.0349	.2070	.1200	.0925
	.0389	.2006	.1036	.0842
	.0339	.2053	.1157	.0943

Entradas sucesivas de: Nicholls<sup>22</sup>, McCallum<sup>22</sup>, Waldenström<sup>72</sup>, Rivas<sup>13</sup> y este trabajo.

**Tabla 13.** Factores de Franck-Condon para la transición  $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$  de la molécula CO, tomando los siguientes parámetros:  
 Para el estado final:  $d=19.5649h\omega$ ,  $a = 1.4972a_0$ ,  $r_e = 2.3352a_0$ .  
 Para el estado inicial:  $d=40.8219h\omega$ ,  $a = 1.2391a_0$ ,  $r_e = 2.1329a_0$ ,  $conR_e = 23a_0$  y  $N=700$

$v' \setminus v''$	0	1	2	3	4	5	6
0	1.132 - 1	2.609 - 1	2.848 - 1	1.763 - 1	9.604 - 2	3.554 - 2	1.034 - 2
	1.105 - 1	2.584 - 1	2.847 - 1	1.978 - 1	9.770 - 2	3.667 - 2	1.090 - 2
	1.069 - 1	2.053 - 1	2.222 - 1	1.800 - 1	1.225 - 1	7.448 - 2	4.203 - 2
1	2.161 - 1	1.549 - 1	3.051 - 3	7.644 - 2	1.931 - 1	1.857 - 1	1.083 - 1
	2.096 - 1	1.571 - 1	4.154 - 3	7.183 - 2	1.900 - 1	1.874 - 1	1.121 - 1
	2.542 - 1	1.602 - 1	1.774 - 2	1.261 - 2	7.134 - 2	1.103 - 1	1.116 - 1
2	2.300 - 1	1.218 - 2	9.013 - 2	1.161 - 1	5.083 - 3	5.718 - 2	1.650 - 1
	2.240 - 1	1.521 - 2	8.370 - 2	1.195 - 1	7.696 - 3	4.965 - 2	1.588 - 1
	2.846 - 1	5.605 - 4	7.895 - 2	1.185 - 1	4.543 - 2	6.508 - 4	1.782 - 2
3	1.813 - 1	2.049 - 2	1.170 - 1	6.454 - 3	8.957 - 2	8.416 - 2	4.713 - 4
	1.791 - 1	1.516 - 2	1.180 - 1	2.211 - 3	8.200 - 2	9.063 - 2	2.338 - 3
	2.007 - 1	6.694 - 2	1.217 - 1	3.512 - 3	4.365 - 2	8.877 - 2	5.475 - 2
4	1.188 - 1	8.729 - 2	3.443 - 2	5.763 - 2	6.656 - 2	6.171 - 3	9.803 - 2
	1.204 - 1	7.579 - 2	4.182 - 2	4.797 - 2	7.392 - 2	2.270 - 3	9.170 - 2
	1.005 - 1	1.870 - 1	9.805 - 3	7.767 - 2	7.692 - 2	2.666 - 3	2.685 - 2
5	6.885 - 2	1.230 - 1	3.236 - 4	9.125 - 2	1.384 - 5	8.236 - 2	2.268 - 2
	7.231 - 2	1.132 - 1	1.833 - 4	8.974 - 2	1.485 - 3	7.524 - 2	3.367 - 2
	3.819 - 2	1.890 - 1	4.516 - 2	9.366 - 2	1.187 - 3	7.225 - 2	5.599 - 2
6	3.688 - 2	1.160 - 1	3.211 - 2	4.220 - 2	4.290 - 2	4.227 - 2	2.178 - 2
	4.031 - 2	1.121 - 1	2.093 - 2	5.168 - 2	3.070 - 2	5.259 - 2	1.046 - 2
	1.148 - 2	1.151 - 1	1.555 - 1	3.655 - 3	8.849 - 2	3.690 - 2	8.619 - 3

Entradas sucesivas de: Nicholls<sup>13</sup>, Matsumoto<sup>74</sup> y este trabajo.

**Tabla 14.** Factores de Franck-Condon para la transición  $B^2 \Sigma^+ - X^2 \Sigma^+$  de la molécula AlO, tomando los siguientes parámetros:

Para el estado superior:  $d=57.2381 h\omega$ ,  $a=0.7988 a_0$ ,  $r_0=3.1512 a_0$ .

Para el estado inferior:  $d=34.3127 h\omega$ ,  $a=1.0897 a_0$ ,  $r_0=3.0584 a_0$ ,  
con  $R_0=30.6 a_0$  y  $N=700$

$v' \setminus v''$	0	1	2	3	4
0	7.23 - 1	2.27 - 1	4.28 - 2	6.10 - 3	7.00 - 4
	7.18 - 1	2.38 - 1	3.93 - 2	4.35 - 3	-
	7.18 - 1	2.51 - 1	3.03 - 2	1.30 - 3	0.00000
	7.29 - 1	2.24 - 1	4.09 - 2	5.35 - 3	5.01 - 4
1	2.43 - 1	3.39 - 1	3.01 - 1	9.17 - 2	1.90 - 2
	2.38 - 1	3.21 - 1	3.31 - 1	9.35 - 2	-
	2.23 - 1	3.21 - 1	3.72 - 1	7.92 - 2	4.90 - 3
	2.39 - 1	3.56 - 1	2.98 - 1	8.87 - 2	1.60 - 2
2	3.19 - 2	3.52 - 1	1.38 - 1	2.97 - 1	1.39 - 1
	3.93 - 2	3.31 - 1	1.11 - 1	3.37 - 1	-
	4.89 - 2	2.87 - 1	1.11 - 1	4.04 - 1	1.37 - 1
	3.01 - 2	3.46 - 1	1.60 - 1	2.99 - 1	1.29 - 1
3	1.80 - 3	7.65 - 2	3.86 - 1	3.98 - 2	2.55 - 1
	4.35 - 3	9.35 - 2	3.37 - 1	1.96 - 2	-
	8.80 - 3	1.07 - 1	2.65 - 1	1.98 - 2	3.81 - 1
	1.45 - 3	7.01 - 2	3.82 - 1	6.36 - 2	2.70 - 1
4	0.00000	5.80 - 3	1.23 - 1	3.76 - 1	4.50 - 3
	-	-	-	-	-
	1.40 - 3	2.71 - 2	1.53 - 1	2.05 - 1	2.00 - 4
	1.41 - 5	4.27 - 3	1.10 - 1	3.85 - 1	1.99 - 2

Entradas sucesivas de: McCallum<sup>62</sup>, Nicholls<sup>22</sup>, Rivas-Silva<sup>13</sup> y este trabajo.

Tabla 15. Factores de Franck-Condon para la transición  $A^1 \sum_u^+ - X^1 \sum_g^+$  de la molécula  ${}^7\text{Li}_2$ , con momento angular igual a uno, tomando los siguientes parámetros:  
 Para el estado final:  $d=34.997 h\omega$ ,  $a=0.326 a_0^{-1}$ ,  $r_e=5.876 a_0$ .  
 Para el estado inicial:  $d=24.304 h\omega$ ,  $a=0.459 a_0^{-1}$ ,  $r_e=5.0535 a_0$ ,  
 con  $R_e=50.5 a_0$  y  $N=600$

(0, 0) 0.24284612619 E - 01	(5, 0) 0.30305876008 E - 01
(0, 1) 0.56023809021 E - 03	(5, 1) 0.50576668997 E - 03
(0, 2) 0.61253189429 E - 03	(5, 2) 0.11077195738 E - 04
(0, 3) 0.86149866812 E - 03	(5, 3) 0.47193192984 E - 03
(0, 4) 0.60461685397 E - 03	(5, 4) 0.43559720215 E - 06
(0, 5) 0.52186828782 E - 03	(5, 5) 0.84743434170 E - 05
(0, 6) 0.92803599790 E - 05	(5, 6) 0.58316988032 E - 04
(0, 7) 0.86288169845 E - 04	(5, 7) 0.13098443497 E - 05
(0, 8) 0.88782482307 E - 04	(5, 8) 0.17342241216 E - 04
(0, 9) 0.52246380971 E - 04	(5, 9) 0.24278480180 E - 05
(1, 0) 0.73301927388 E - 03	(6, 0) 0.16469976617 E - 04
(1, 1) 0.33249026251 E - 03	(6, 1) 0.16335817849 E - 03
(1, 2) 0.63530614708 E - 04	(6, 2) 0.62462383940 E - 03
(1, 3) 0.89407772867 E - 05	(6, 3) 0.89591571870 E - 07
(1, 4) 0.57815085420 E - 05	(6, 4) 0.13695183357 E - 03
(1, 5) 0.18353921450 E - 04	(6, 5) 0.37701523920 E - 04
(1, 6) 0.21438755600 E - 04	(6, 6) 0.37771037536 E - 04
(1, 7) 0.68280917427 E - 03	(6, 7) 0.36125907300 E - 05
(1, 8) 0.61917911728 E - 04	(6, 8) 0.64923037812 E - 04
(1, 9) 0.12319364117 E - 04	(6, 9) 0.15879950779 E - 09
(2, 0) 0.60990223282 E - 03	(7, 0) 0.98232812756 E - 05
(2, 1) 0.56707702357 E - 04	(7, 1) 0.20035145038 E - 04
(2, 2) 0.90468568414 E - 04	(7, 2) 0.66729748604 E - 03
(2, 3) 0.23609999674 E - 03	(7, 3) 0.61740733412 E - 03
(2, 4) 0.18215864856 E - 04	(7, 4) 0.77929455229 E - 04
(2, 5) 0.16012400615 E - 04	(7, 5) 0.49145967216 E - 04
(2, 6) 0.97997178164 E - 05	(7, 6) 0.99863611639 E - 04
(2, 7) 0.71878884232 E - 04	(7, 7) 0.35968411847 E - 06
(2, 8) 0.13137796155 E - 04	(7, 8) 0.57327560536 E - 04
(2, 9) 0.34206099200 E - 04	(7, 9) 0.65546700058 E - 04

( 3, 0) 0.49025859305 $E - 03$	( 8, 0) 0.18349486316 $E - 06$
( 3, 1) 0.54130012165 $E - 01$	( 8, 1) 0.48605697842 $E - 05$
( 3, 2) 0.90392250009 $E - 03$	( 8, 2) 0.14183626514 $E - 01$
( 3, 3) 0.67159143515 $E - 01$	( 8, 3) 0.11261321394 $E - 03$
( 3, 4) 0.82254859407 $E - 01$	( 8, 4) 0.34666471570 $E - 05$
( 3, 5) 0.40555814761 $E - 01$	( 8, 5) 0.37395632639 $E - 01$
( 3, 6) 0.35465686062 $E - 01$	( 8, 6) 0.87392553097 $E - 01$
( 3, 7) 0.84362985554 $E - 01$	( 8, 7) 0.81948309213 $E - 01$
( 3, 8) 0.46539591933 $E - 07$	( 8, 8) 0.76867807657 $E - 01$
( 3, 9) 0.44994115013 $E - 01$	( 8, 9) 0.38107162722 $E - 05$

( 4, 0) 0.31749922692 $E - 03$	( 9, 0) 0.83104537096 $E - 08$
( 4, 1) 0.10461455428 $E - 03$	( 9, 1) 0.75410208103 $E - 06$
( 4, 2) 0.97375121354 $E - 01$	( 9, 2) 0.46574155024 $E - 01$
( 4, 3) 0.43105382183 $E - 01$	( 9, 3) 0.44405126625 $E - 03$
( 4, 4) 0.72226724693 $E - 01$	( 9, 4) 0.81430950370 $E - 03$
( 4, 5) 0.12901750943 $E - 01$	( 9, 5) 0.84197501737 $E - 05$
( 4, 6) 0.41598264245 $E - 01$	( 9, 6) 0.14123168421 $E - 01$
( 4, 7) 0.34045909602 $E - 01$	( 9, 7) 0.75164387165 $E - 06$
( 4, 8) 0.30042632987 $E - 01$	( 9, 8) 0.36645518383 $E - 01$
( 4, 9) 0.44447960840 $E - 01$	( 9, 9) 0.25505860633 $E - 04$

Tabla 16. Factores de Franck-Condon para la transición  $B^1\Pi_u - X^1\Sigma_g^+$  de la molécula  ${}^7\text{Li}_2$ , con momento angular igual a uno, tomando los siguientes parámetros:  
 Para el estado final:  $d=31.275 h\omega$ ,  $a=0.354 a_0^{-1}$ ,  $r_e=5.550 a_0$ .  
 Para el estado inicial:  $d=21.304 h\omega$ ,  $a=0.459 a_0^{-1}$ ,  $r_e=5.0535 a_0$ ,  
 con  $R_e=50.5 a_0$  y  $N=600$

( 0, 0) 0.33812984073 E + 00	( 5, 0) 0.85044531457 E - 03
( 0, 1) 0.34307885851 E + 00	( 5, 1) 0.31211880773 E - 01
( 0, 2) 0.19631760481 E + 00	( 5, 2) 0.20685998449 E + 00
( 0, 3) 0.82866680166 E - 01	( 5, 3) 0.17647705338 E + 00
( 0, 4) 0.28512292049 E - 01	( 5, 4) 0.32857762463 E - 01
( 0, 5) 0.83737096979 E - 02	( 5, 5) 0.64387549702 E - 01
( 0, 6) 0.21402310163 E - 02	( 5, 6) 0.94986646012 E - 01
( 0, 7) 0.47594040326 E - 03	( 5, 7) 0.80961219439 E - 02
( 0, 8) 0.89911672545 E - 04	( 5, 8) 0.23960442377 E - 01
( 0, 9) 0.13490757823 E - 04	( 5, 9) 0.88766284417 E - 01
( 1, 0) 0.39406591368 E + 00	( 6, 0) 0.38722079193 E - 04
( 1, 1) 0.18068265960 E - 02	( 6, 1) 0.35687375578 E - 02
( 1, 2) 0.12548888522 E + 00	( 6, 2) 0.63668995313 E - 01
( 1, 3) 0.20750590285 E + 00	( 6, 3) 0.24969842506 E + 00
( 1, 4) 0.15220313682 E + 00	( 6, 4) 0.95824734803 E - 01
( 1, 5) 0.76086691154 E - 01	( 6, 5) 0.78470826418 E - 01
( 1, 6) 0.29761852465 E - 01	( 6, 6) 0.18979967688 E - 01
( 1, 7) 0.96619553003 E - 02	( 6, 7) 0.95793811362 E - 01
( 1, 8) 0.26629947878 E - 02	( 6, 8) 0.32834536963 E - 01
( 1, 9) 0.62058821198 E - 03	( 6, 9) 0.26148915154 E - 02
( 2, 0) 0.20110243657 E + 00	( 7, 0) 0.58255791989 E - 06
( 2, 1) 0.19660709419 E + 00	( 7, 1) 0.18283333637 E - 03
( 2, 2) 0.10430069550 E + 00	( 7, 2) 0.87765795737 E - 02
( 2, 3) 0.71224278479 E - 02	( 7, 3) 0.10186932935 E + 00
( 2, 4) 0.11805016891 E + 00	( 7, 4) 0.26398364343 E + 00
( 2, 5) 0.16122765407 E + 00	( 7, 5) 0.38293286528 E - 01
( 2, 6) 0.11653138121 E + 00	( 7, 6) 0.10862256353 E + 00
( 2, 7) 0.59764634277 E - 01	( 7, 7) 0.69227373371 E - 03
( 2, 8) 0.24229091021 E - 01	( 7, 8) 0.74897988765 E - 01
( 2, 9) 0.81340821590 E - 02	( 7, 9) 0.55950353187 E - 01



( 3, 0) 0.56569046308 $E - 01$	( 8, 0) 0.47767653012 $E - 11$
( 3, 1) 0.28655821636 $E + 00$	( 8, 1) 0.25836123689 $E - 05$
( 3, 2) 0.37299060164 $E - 01$	( 8, 2) 0.49018486585 $E - 03$
( 3, 3) 0.15638932938 $E + 00$	( 8, 3) 0.16528595624 $E - 01$
( 3, 4) 0.15353732211 $E - 01$	( 8, 4) 0.14112486241 $E + 00$
( 3, 5) 0.35624266534 $E - 01$	( 8, ;5) 0.25600694076 $E + 00$
( 3, 6) 0.12197117330 $E + 00$	( 8, 6) 0.81161722843 $E - 02$
( 3, 7) 0.13163011737 $E + 00$	( 8, 7) 0.11662821876 $E + 00$
( 3, 8) 0.88329624342 $E - 01$	( 8, 8) 0.47907949584 $E - 02$
( 3, 9) 0.44285721372 $E - 01$	( 8, 9) 0.46719352815 $E - 01$

( 4, 0) 0.92430425988 $E - 02$	( 9, 0) 0.14638860975 $E - 09$
( 4, 1) 0.13698296583 $E + 00$	( 9, 1) 0.21108099834 $E - 08$
( 4, 2) 0.25679193449 $E + 00$	( 9, 2) 0.60382601812 $E - 05$
( 4, 3) 0.55536923365 $E - 03$	( 9, 3) 0.97721291139 $E - 03$
( 4, 4) 0.12407102202 $E + 00$	( 9, 4) 0.26403419280 $E - 01$
( 4, 5) 0.63492966823 $E - 01$	( 9, ;5) 0.17805821888 $E + 00$
( 4, 6) 0.13273993337 $E - 02$	( 9, 6) 0.23424783052 $E + 00$
( 4, 7) 0.67407649983 $E - 01$	( 9, 7) 0.21715516746 $E - 05$
( 4, 8) 0.11919501644 $E + 00$	( 9, 8) 0.10709456460 $E + 00$
( 4, 9) 0.10597862498 $E + 00$	( 9, 9) 0.20807467564 $E - 01$

**Tabla 17.** Factores de Franck-Condon para la transición  $C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$  de la molécula  $N_2$ , con momento angular igual a uno, tomando los siguientes parámetros:  
 Para el estado final:  $d=17.9924 h\omega$ ,  $a=1.8320 a_0^{-1}$ ,  $r_c=2.1711 a_0$ .  
 Para el estado inicial:  $d=29.5250 h\omega$ ,  $a=1.3010 a_0^{-1}$ ,  $r_c=2.2870 a_0$ ,  
 con  $R_e=24 a_0$  y  $N=600$

(0, 0) 0.49777061871435 E + 00	(5, 0) 0.23343348124646 E - 02
(0, 1) 0.38207885054914 E + 00	(5, 1) 0.30912315394753 E - 01
(0, 2) 0.10758445078020 E + 00	(5, 2) 0.12276572834151 E + 00
(0, 3) 0.12170417941074 E - 01	(5, 3) 0.14621888526751 E + 00
(0, 4) 0.39526452025775 E - 03	(5, 4) 0.73457336160155 E - 02
(0, 5) 0.17286681754562 E - 08	(5, 5) 0.11148254153779 E + 00
(0, 6) 0.39472610485505 E - 06	(5, 6) 0.81519373754669 E - 01
(0, 7) 0.26105275540405 E - 09	(5, 7) 0.38912044430671 E + 00
(0, 8) 0.74981408117821 E - 09	(5, 8) 0.10700918491271 E + 00
(0, 9) 0.28865539838337 E - 10	(5, 9) 0.52453659122188 E - 03
(1, 0) 0.32153613106130 E + 00	(6, 0) 0.45678393645098 E - 03
(1, 1) 0.54090365373359 E - 01	(6, 1) 0.88381292316770 E - 02
(1, 2) 0.37941784751289 E + 00	(6, 2) 0.55343931472086 E - 01
(1, 3) 0.21082499771064 E + 00	(6, 3) 0.13609199549207 E + 00
(1, 4) 0.33017550840794 E - 01	(6, 4) 0.10143736088829 E + 00
(1, 5) 0.11077775934069 E - 02	(6, 5) 0.34212417749438 E - 04
(1, 6) 0.32707408932406 E - 05	(6, 6) 0.11700885161288 E + 00
(1, 7) 0.20311892563249 E - 05	(6, 7) 0.58170647580811 E - 01
(1, 8) 0.23729106953540 E - 07	(6, 8) 0.41181635266336 E + 00
(1, 9) 0.37530604609776 E - 08	(6, 9) 0.10955152010727 E + 00
(2, 0) 0.12788688383576 E + 00	(7, 0) 0.74910906160115 E - 04
(2, 1) 0.24295846481056 E + 00	(7, 1) 0.21222213117190 E - 02
(2, 2) 0.26567741019547 E - 02	(7, 2) 0.19112458508214 E - 01
(2, 3) 0.28317729730843 E + 00	(7, 3) 0.77004230249438 E - 01
(2, 4) 0.28478886461467 E + 00	(7, 4) 0.13201097932498 E + 00
(2, 5) 0.56752471923817 E - 01	(7, 5) 0.63599951415662 E - 01
(2, 6) 0.17421603664655 E - 02	(7, 6) 0.52153439639215 E - 02
(2, 7) 0.31836817358131 E - 04	(7, 7) 0.11165645111386 E + 00
(2, 8) 0.49865051231385 E - 05	(7, 8) 0.47468739081893 E - 01
(2, 9) 0.25107231953919 E - 06	(7, 9) 0.43595155823634 E + 00

( 3, 0) 0.39601389371006 $E - 01$	( 8, 0) 0.93400925189588 $E - 05$
( 3, 1) 0.19011527609228 $E + 00$	( 8, 1) 0.42312445226553 $E - 03$
( 3, 2) 0.12092376907617 $E + 00$	( 8, 2) 0.55763407342859 $E - 02$
( 3, 3) 0.45472555664551 $E - 01$	( 8, 3) 0.32376652223182 $E - 01$
( 3, 4) 0.19011898760330 $E + 00$	( 8, 4) 0.91974543523157 $E - 01$
( 3, 5) 0.33288886502546 $E + 00$	( 8, 5) 0.11741860046090 $E + 00$
( 3, 6) 0.78841746091446 $E - 01$	( 8, 6) 0.36490010063785 $E - 01$
( 3, 7) 0.18947713677681 $E - 02$	( 8, 7) 0.13893375868522 $E - 01$
( 3, 8) 0.13450964357345 $E - 03$	( 8, 8) 0.10075058263361 $E + 00$
( 3, 9) 0.68882120058313 $E - 05$	( 8, 9) 0.46064794108680 $E - 01$

( 4, 0) 0.10328850393053 $E - 01$	( 9, 0) 0.63299503684686 $E - 06$
( 4, 1) 0.88388519397443 $E - 01$	( 9, 1) 0.65573581020165 $E - 04$
( 4, 2) 0.18471786172547 $E + 00$	( 9, 2) 0.13194992354023 $E - 02$
( 4, 3) 0.41980518655817 $E - 01$	( 9, 3) 0.10902912444511 $E - 01$
( 4, 4) 0.88455296816192 $E - 01$	( 9, 4) 0.45502982679444 $E - 01$
( 4, 5) 0.12329432982543 $E + 00$	( 9, 5) 0.99265425743521 $E - 01$
( 4, 6) 0.36478121884922 $E + 00$	( 9, 6) 0.98549148280188 $E - 01$
( 4, 7) 0.96270744979331 $E - 01$	( 9, 7) 0.19192022654616 $E - 01$
( 4, 8) 0.14047629654973 $E - 02$	( 9, 8) 0.21754262313823 $E - 01$
( 4, 9) 0.36998096274098 $E - 03$	( 9, 9) 0.87438011936086 $E - 01$

Tabla 18.

Factores de Franck-Condon para la transición  $B^3\Pi_g - A^1\Sigma_u^+$  de la molécula  $N_2$ , con momento angular igual a uno. Tomando los siguientes parámetros:  
 Para el estado final:  $d=29.525 h\omega$ ,  $a=1.301 a_0^{-1}$ ,  $r_e=2.287 a_0$ .  
 Para el estado inicial:  $d=25.747 h\omega$ ,  $a=1.280 a_0^{-1}$ ,  $r_e=2.420 a_0$ ,  
 con  $R_e=23 a_0$  y  $N=600$

(0, 0) 0.440080827713 E + 00	(6, 0) 0.569337744235 E - 02
(0, 1) 0.391446255248 E + 00	(6, 1) 0.536743749136 E - 01
(0, 2) 0.139795436264 E + 00	(6, 2) 0.142804758940 E + 00
(0, 3) 0.258538100178 E - 01	(6, 3) 0.699712892906 E - 01
(0, 4) 0.266531329926 E - 02	(6, 4) 0.273690674338 E - 01
(0, 6) 0.153592995439 E - 03	(6, 6) 0.126767956389 E + 00
(0, 6) 0.469702810250 E - 05	(6, 6) 0.284110314843 E - 01
(0, 7) 0.671002190443 E - 07	(6, 7) 0.125314923295 E + 00
(0, 8) 0.332565278633 E - 09	(6, 8) 0.273561749646 E + 00
(0, 9) 0.200695086845 E - 12	(6, 9) 0.123610521596 E + 00

(1, 0) 0.327530321499 E + 00	(6, 0) 0.170812166602 E - 02
(1, 1) 0.138497991274 E - 01	(6, 1) 0.213915757628 E - 01
(1, 2) 0.311302229957 E + 00	(6, 2) 0.895324345480 E - 01
(1, 3) 0.258226643597 E + 00	(6, 3) 0.124497268427 E + 00
(1, 4) 0.771445708408 E - 01	(6, 4) 0.144678732971 E - 01
(1, 6) 0.110916918481 E - 01	(6, 6) 0.741231168670 E - 01
(1, 6) 0.823380006912 E - 03	(6, 6) 0.688514621568 E - 01
(1, 7) 0.308399368918 E - 04	(6, 7) 0.763875880506 E - 01
(1, 8) 0.520234966891 E - 06	(6, 8) 0.563739423477 E - 01
(1, 9) 0.294807992111 E - 08	(6, 9) 0.271659406100 E + 00

(2, 0) 0.150306242754 E + 00	(7, 0) 0.505023068033 E - 03
(2, 1) 0.191728323710 E + 00	(7, 1) 0.786901432779 E - 02
(2, 2) 0.425657415511 E - 01	(7, 2) 0.451923583539 E - 01
(2, 3) 0.141505261403 E + 00	(7, 3) 0.108980486919 E + 00
(2, 4) 0.302312481226 E + 00	(7, 4) 0.799632831972 E - 01
(2, 6) 0.141409837391 E + 00	(7, 6) 0.373530506794 E - 03
(2, 6) 0.274885631444 E - 01	(7, 6) 0.102218030991 E + 00
(2, 7) 0.256574086312 E - 02	(7, 7) 0.210004725206 E - 01
(2, 8) 0.115525760577 E - 03	(7, 8) 0.114922142692 E + 00
(2, 9) 0.226766432044 E - 05	(7, 9) 0.134888886510 E - 01

( 3, 0) 0.556051287177 $E - 01$	( 8, 0) 0.148955393977 $E - 03$
( 3, 1) 0.198576855130 $E + 00$	( 8, 1) 0.276303568353 $E - 02$
( 3, 2) 0.461512125584 $E - 01$	( 8, 2) 0.201175464765 $E - 01$
( 3, 3) 0.132103152839 $E + 00$	( 8, 3) 0.696023138272 $E - 01$
( 3, 4) 0.293314522306 $E - 01$	( 8, 4) 0.104459442033 $E + 00$
( 3, 6) 0.275956472946 $E + 00$	( 8, 6) 0.342001385298 $E - 01$
( 3, 6) 0.203317751452 $E + 00$	( 8, 6) 0.185576364706 $E - 01$
( 3, 7) 0.525578010877 $E - 01$	( 8, 7) 0.994093913256 $E - 01$
( 3, 8) 0.606877151222 $E - 02$	( 8, 8) 0.541245715806 $E - 03$
( 3, 9) 0.324030956931 $E - 03$	( 8, 9) 0.129201751541 $E + 00$

( 4, 0) 0.183586214322 $E - 01$	( 9, 0) 0.441983258548 $E - 04$
( 4, 1) 0.117270452540 $E + 00$	( 9, 1) 0.945822550881 $E - 03$
( 4, 2) 0.148968525400 $E + 00$	( 9, 2) 0.829606373919 $E - 02$
( 4, 3) 0.128357016868 $E - 05$	( 9, 3) 0.372843415732 $E - 01$
( 4, 4) 0.160301244725 $E + 00$	( 9, 4) 0.856508978667 $E - 01$
( 4, 6) 0.278826697599 $E - 03$	( 9, 6) 0.798509035704 $E - 01$
( 4, 6) 0.206607896471 $E + 00$	( 9, 6) 0.575928681849 $E - 02$
( 4, 7) 0.249998673373 $E + 00$	( 9, 7) 0.483987171250 $E - 01$
( 4, 8) 0.853751924275 $E - 01$	( 9, 8) 0.729489162006 $E - 01$
( 4, 9) 0.120635894085 $E - 01$	( 9, 9) 0.776165063714 $E - 02$

Tabla 19. Factores de Franck-Condon para la transición  $A^3 \sum_v^+ - X^1 \sum_v^+$  de la molécula  $N_2$ , con momento angular igual a uno. Tomando los siguientes parámetros:  
 Para el estado final:  $d=25.7470 h\omega$ ,  $a=1.2800 a_0^{-1}$ ,  $r_e=2.4200 a_0$ .  
 Para el estado inicial:  $d=41.1647 h\omega$ ,  $a=1.3000 a_0^{-1}$ ,  $r_e=2.0750 a_0$ ,  
 con  $R_e=21 a_0$  y  $N=600$

( 0, 0) 0.14780929209606 E - 02	( 5, 0) 0.18989248544043 E + 00
( 0, 1) 0.75343400626060 E - 02	( 5, 1) 0.25294642894479 E - 01
( 0, 2) 0.20537148346653 E - 01	( 5, 2) 0.28743942127631 E - 01
( 0, 3) 0.39845369755661 E - 01	( 5, 3) 0.75771256069964 E - 01
( 0, 4) 0.61802640765511 E - 01	( 5, 4) 0.26199224850920 E - 01
( 0, 5) 0.81619182571703 E - 01	( 5, 5) 0.10360953181341 E - 02
( 0, 6) 0.95462869044626 E - 01	( 5, 6) 0.31630964169890 E - 01
( 0, 7) 0.10157194833674 E + 00	( 5, 7) 0.47533755835269 E - 01
( 0, 8) 0.10023079399164 E + 00	( 5, 8) 0.26377407389713 E - 01
( 0, 9) 0.93072291506417 E - 01	( 5, 9) 0.30250090940049 E - 02
( 1, 0) 0.11247553973971 E - 01	( 6, 0) 0.18497804137444 E + 00
( 1, 1) 0.41743178694600 E - 01	( 6, 1) 0.17734431715788 E - 02
( 1, 2) 0.80077477793051 E - 01	( 6, 2) 0.86900551595033 E - 01
( 1, 3) 0.10441895962082 E + 00	( 6, 3) 0.30259517292054 E - 01
( 1, 4) 0.10196704274084 E + 00	( 6, 4) 0.60085184794831 E - 02
( 1, 5) 0.76773243829711 E - 01	( 6, 5) 0.50353644173013 E - 01
( 1, 6) 0.43295179194569 E - 01	( 6, 6) 0.39451334735869 E - 01
( 1, 7) 0.15756998986966 E - 01	( 6, 7) 0.38476843940937 E - 02
( 1, 8) 0.16912133400404 E - 02	( 6, 8) 0.75530236285847 E - 02
( 1, 9) 0.13306475741029 E - 02	( 6, 9) 0.31681482141398 E - 01
( 2, 0) 0.40783065668943 E - 01	( 7, 0) 0.14537755052384 E + 00
( 2, 1) 0.10102735404219 E + 00	( 7, 1) 0.51744188112903 E - 01
( 2, 2) 0.11776057718682 E + 00	( 7, 2) 0.70149521317705 E - 01
( 2, 3) 0.78246986947891 E - 01	( 7, 3) 0.23679060454775 E - 02
( 2, 4) 0.25342334021631 E - 01	( 7, 4) 0.59596898152565 E - 01
( 2, 5) 0.47657479068972 E - 03	( 7, 5) 0.31984363761430 E - 01
( 2, 6) 0.97944086330330 E - 02	( 7, 6) 0.31761034694296 E - 03
( 2, 7) 0.33578635828384 E - 01	( 7, 7) 0.29846704889129 E - 01
( 2, 8) 0.50421685555827 E - 01	( 7, 8) 0.41000891816670 E - 01
( 2, 9) 0.51183173411113 E - 01	( 7, 9) 0.14915760350309 E - 01

( 3, 0) 0.93747754701223 E - 01 ( 8, 0) 0.93815984614182 E - 01  
( 3, 1) 0.13451255877653 E + 00 ( 8, 1) 0.12094636711764 E + 00  
( 3, 2) 0.66979296262428 E - 01 ( 8, 2) 0.11142046209862 E - 01  
( 3, 3) 0.46191373128688 E - 02 ( 8, 3) 0.56416881813585 E - 01  
( 3, 4) 0.12394637569780 E - 01 ( 8, 4) 0.41141014810784 E - 01  
( 3, 5) 0.48198465241885 E - 01 ( 8, 5) 0.21566692882746 E - 02  
( 3, 6) 0.57996802199387 E - 01 ( 8, 6) 0.44663820945432 E - 01  
( 3, 7) 0.36498996559016 E - 01 ( 8, 7) 0.32734547517574 E - 01  
( 3, 8) 0.10067309466619 E - 01 ( 8, 8) 0.78740481074449 E - 03  
( 3, 9) 0.79429778394792 E - 06 ( 8, 9) 0.14765623947989 E - 01

( 4, 0) 0.15333814854658 E + 00 ( 9, 0) 0.50335679408670 E - 01  
( 4, 1) 0.97111250612859 E - 01 ( 9, 1) 0.14881992450421 E + 00  
( 4, 2) 0.28631435575300 E - 02 ( 9, 2) 0.10432900969260 E - 01  
( 4, 3) 0.30024228698870 E - 01 ( 9, 3) 0.76952320667458 E - 01  
( 4, 4) 0.66781886866584 E - 01 ( 9, 4) 0.40144189902987 E - 05  
( 4, 5) 0.41200215722728 E - 01 ( 9, 5) 0.51609675505351 E - 01  
( 4, 6) 0.48462871792763 E - 02 ( 9, 6) 0.28601951607544 E - 01  
( 4, 7) 0.49687662774555 E - 02 ( 9, 7) 0.14160954057884 E - 02  
( 4, 8) 0.28351908546381 E - 01 ( 9, 8) 0.33965936972007 E - 01  
( 4, 9) 0.42019844887482 E - 01 ( 9, 9) 0.32768972956793 E - 01

**Tabla 20.** Factores de Franck-Condon para la transición  $a^1\Pi_g - X^1\Sigma_g^+$  de la molécula  $N_2$ , con momento angular igual a uno, tomando los siguientes parámetros:  
 Para el estado final:  $d=30.3641 h\omega$ ,  $a=1.2829 a_0^{-1}$ ,  $r_e=2.3068 a_0$ ,  
 Para el estado inicial:  $d=41.1647 h\omega$ ,  $a=1.3000 a_0^{-1}$ ,  $r_e=2.0750 a_0$ ,  
 con  $R_e=21 a_0$  y  $N=600$

( 0, 0) 0.40666247231675 E - 01	( 5, 0) 0.91611838231176 E - 01
( 0, 1) 0.11115140441681 E + 00	( 5, 1) 0.18227337669104 E + 00
( 0, 2) 0.16628481835756 E + 00	( 5, 2) 0.20067035978815 E - 02
( 0, 3) 0.18093826916491 E + 00	( 5, 3) 0.91066185579174 E - 01
( 0, 4) 0.16060651011807 E + 00	( 5, 4) 0.42479272628659 E - 01
( 0, 5) 0.12369315593524 E + 00	( 5, 5) 0.53288792948027 E - 02
( 0, 6) 0.85874754361011 E - 01	( 5, 6) 0.59718004795389 E - 01
( 0, 7) 0.55144030151975 E - 01	( 5, 7) 0.50703779246080 E - 01
( 0, 8) 0.33359153186748 E - 01	( 5, 8) 0.70184065838628 E - 02
( 0, 9) 0.19272441034415 E - 01	( 5, 9) 0.58662223391807 E - 02
( 1, 0) 0.14628627916255 E + 00	( 6, 0) 0.35876182004201 E - 01
( 1, 1) 0.19215876712918 E + 00	( 6, 1) 0.17787971318528 E + 00
( 1, 2) 0.10163266810253 E + 00	( 6, 2) 0.58397345657841 E - 01
( 1, 3) 0.15393961772766 E - 01	( 6, 3) 0.70774909656947 E - 01
( 1, 4) 0.41320416504377 E - 02	( 6, 4) 0.12780126092754 E - 01
( 1, 5) 0.41414696469965 E - 01	( 6, 5) 0.78389703408655 E - 01
( 1, 6) 0.80235452809642 E - 01	( 6, 6) 0.19159312586815 E - 01
( 1, 7) 0.97164046459999 E - 01	( 6, 7) 0.88877530350744 E - 02
( 1, 8) 0.92334668514373 E - 01	( 6, 8) 0.51210185326746 E - 01
( 1, 9) 0.75389191721308 E - 01	( 6, 9) 0.43263070695732 E - 01
( 2, 0) 0.24397250584929 E + 00	( 7, 0) 0.10871275331722 E - 01
( 2, 1) 0.85939167253460 E - 01	( 7, 1) 0.1071279606174 E + 00
( 2, 2) 0.17385656900321 E - 02	( 7, 2) 0.16099443283868 E + 00
( 2, 3) 0.69868648380213 E - 01	( 7, 3) 0.15753077019814 E - 04
( 2, 4) 0.96819301696165 E - 01	( 7, 4) 0.95196337503503 E - 01
( 2, 5) 0.51371996671245 E - 01	( 7, 5) 0.11267877378474 E - 01
( 2, 6) 0.70473031873349 E - 02	( 7, 6) 0.34906233859055 E - 01
( 2, 7) 0.34195985331379 E - 02	( 7, 7) 0.59626901774603 E - 01
( 2, 8) 0.28434682601511 E - 01	( 7, 8) 0.77476838137708 E - 02
( 2, 9) 0.56028015804012 E - 01	( 7, 9) 0.11530928596683 E - 01



( 3, 0) 0.25012923978417 $E + 00$	( 8, 0) 0.25831862999222 $E - 02$
( 3, 1) 0.31452260855417 $E - 04$	( 8, 1) 0.44839968684881 $E - 01$
( 3, 2) 0.10280190527009 $E + 00$	( 8, 2) 0.16412990701665 $E + 00$
( 3, 3) 0.73934423626396 $E - 01$	( 8, 3) 0.72256301678238 $E - 01$
( 3, 4) 0.17414112544543 $E - 02$	( 8, 4) 0.41175739833298 $E - 01$
( 3, 5) 0.28557055324124 $E - 01$	( 8, 5) 0.41129818266009 $E - 01$
( 3, 6) 0.70106944331121 $E - 01$	( 8, 6) 0.59056372069167 $E - 01$
( 3, 7) 0.59597298749231 $E - 01$	( 8, 7) 0.15313358929757 $E - 03$
( 3, 8) 0.22465771090136 $E - 01$	( 8, 8) 0.46118461535035 $E - 01$
( 3, 9) 0.90678682537490 $E - 03$	( 8, 9) 0.42480029795832 $E - 01$

( 4, 0) 0.17713683417518 $E + 00$	( 9, 0) 0.48493131344058 $E - 03$
( 4, 1) 0.80946829669126 $E - 01$	( 9, 1) 0.13785476799096 $E - 01$
( 4, 2) 0.90610010051980 $E - 01$	( 9, 2) 0.97853120801649 $E - 01$
( 4, 3) 0.18310798883489 $E - 02$	( 9, 3) 0.16161130337543 $E + 00$
( 4, 4) 0.73131327379117 $E - 01$	( 9, 4) 0.64063366065533 $E - 02$
( 4, 5) 0.60770113344580 $E - 01$	( 9, 5) 0.87713558218672 $E - 01$
( 4, 6) 0.50885801277062 $E - 02$	( 9, 6) 0.69129016072776 $E - 03$
( 4, 7) 0.12819358424805 $E - 01$	( 9, 7) 0.65324947667759 $E - 01$
( 4, 8) 0.49242109441736 $E - 01$	( 9, 8) 0.22030294740693 $E - 01$
( 4, 9) 0.55901797260140 $E - 01$	( 9, 9) 0.79465900882265 $E - 02$

**Tabla 21.** Factores de Franck-Condon para la transición  $C^1\Pi_u - X^1\Sigma_g^+$  de la molécula  $N_2$ , con momento angular igual a uno, tomando los siguientes parámetros:  
 Para el estado final:  $d=17.9924 h\omega$ ,  $a=1.8320 a_0^{-1}$ ,  $r_e=2.1714 a_0$ .  
 Para el estado inicial:  $d=41.1647 h\omega$ ,  $a=1.3000 a_0^{-1}$ ,  $r_e=2.0750 a_0$ ,  
 con  $R_e=21 a_0$  y  $N=600$

( 0, 0) 0.52078926505174 E + 00	( 5, 0) 0.17745100979017 E - 03
( 0, 1) 0.30351359355492 E + 00	( 5, 1) 0.10322357495240 E - 01
( 0, 2) 0.11664257464492 E + 00	( 5, 2) 0.12664404003525 E + 00
( 0, 3) 0.39331618002851 E - 01	( 5, 3) 0.25560434522006 E + 00
( 0, 4) 0.12938151079080 E - 01	( 5, 4) 0.16375858534284 E - 02
( 0, 5) 0.43457340811963 E - 02	( 5, 5) 0.12907907791518 E + 00
( 0, 6) 0.15186934757736 E - 02	( 5, 6) 0.95902213503394 E - 01
( 0, 7) 0.55574391719443 E - 03	( 5, 7) 0.62448947824616 E - 02
( 0, 8) 0.21316924190193 E - 03	( 5, 8) 0.14144542362819 E - 01
( 0, 9) 0.85616036196535 E - 04	( 5, 9) 0.51510919751039 E - 01
( 1, 0) 0.35989762620337 E + 00	( 6, 0) 0.13496883491885 E - 04
( 1, 1) 0.51952696177209 E - 01	( 6, 1) 0.13171924452996 E - 02
( 1, 2) 0.23097616477627 E + 00	( 6, 2) 0.31461085688345 E - 01
( 1, 3) 0.18482679551071 E + 00	( 6, 3) 0.19416921206134 E + 00
( 1, 4) 0.96800678863716 E - 01	( 6, 4) 0.15690503138407 E + 00
( 1, 5) 0.43349310779773 E - 01	( 6, 5) 0.56817723642869 E - 01
( 1, 6) 0.18402195302927 E - 01	( 6, 6) 0.43392405658140 E - 01
( 1, 7) 0.77569997247706 E - 02	( 6, 7) 0.11964180387143 E + 00
( 1, 8) 0.33178411264619 E - 02	( 6, 8) 0.50248053052414 E - 01
( 1, 9) 0.14545313304244 E - 02	( 6, 9) 0.12867792123410 E - 02
( 2, 0) 0.10078841319212 E + 00	( 7, 0) 0.87250967274156 E - 06
( 2, 1) 0.35248056690374 E + 00	( 7, 1) 0.13237093564679 E - 03
( 2, 2) 0.17737353638179 E - 01	( 7, 2) 0.54273858859028 E - 02
( 2, 3) 0.76111039464872 E - 01	( 7, 3) 0.69546022371753 E - 01
( 2, 4) 0.15751643217707 E + 00	( 7, 4) 0.22986040161623 E + 00
( 2, 5) 0.13081053706108 E + 00	( 7, 5) 0.50531111344551 E - 01
( 2, 6) 0.79460598490654 E - 01	( 7, 6) 0.12559226558688 E + 00
( 2, 7) 0.42297052691778 E - 01	( 7, 7) 0.17553113942699 E - 03
( 2, 8) 0.21326888754557 E - 01	( 7, 8) 0.79051020943257 E - 01
( 2, 9) 0.10578598305218 E - 01	( 7, 9) 0.89127840608512 E - 01

( 3, 0)	0.16418756981726 $E - 01$	( 8, 0)	0.49023511208961 $E - 07$
( 3, 1)	0.22028444545794 $E + 00$	( 8, 1)	0.10960720869137 $E - 04$
( 3, 2)	0.18670072104116 $E + 00$	( 8, 2)	0.70992599416573 $E - 03$
( 3, 3)	0.12112207968963 $E + 00$	( 8, 3)	0.16105309997608 $E - 01$
( 3, 4)	0.13013025481162 $E - 02$	( 8, 4)	0.12120011195351 $E + 00$
( 3, 5)	0.75466166705956 $E - 01$	( 8, 5)	0.20924160119893 $E + 00$
( 3, 6)	0.11651080264786 $E + 00$	( 8, 6)	0.60637952825855 $E - 03$
( 3, 7)	0.99808013788454 $E - 01$	( 8, 7)	0.13491840273291 $E + 00$
( 3, 8)	0.67414293714990 $E - 01$	( 8, 8)	0.29052051677554 $E - 01$
( 3, 9)	0.40774874176807 $E - 01$	( 8, 9)	0.19102309231661 $E - 01$

( 4, 0)	0.19140666646682 $E - 02$	( 9, 0)	0.23726851499775 $E - 08$
( 4, 1)	0.59984996736809 $E - 01$	( 9, 1)	0.77082887414951 $E - 06$
( 4, 2)	0.28361930862755 $E + 00$	( 9, 2)	0.74437072775722 $E - 04$
( 4, 3)	0.40063059161887 $E - 01$	( 9, 3)	0.27197137717903 $E - 02$
( 4, 4)	0.17427306397368 $E + 00$	( 9, 4)	0.37788732590876 $E - 01$
( 4, 5)	0.30314073752801 $E - 01$	( 9, 5)	0.17143445830829 $E + 00$
( 4, 6)	0.10328694079316 $E - 01$	( 9, 6)	0.13644430220816 $E + 00$
( 4, 7)	0.64756001201538 $E - 01$	( 9, 7)	0.26552353954914 $E - 01$
( 4, 8)	0.88969311480777 $E - 01$	( 9, 8)	0.77908892753802 $E - 01$
( 4, 9)	0.79594022888731 $E - 01$	( 9, 9)	0.84838163543251 $E - 01$

**Tabla 22.** Factores de Franck-Condon para la transición  $A^1\Pi - X^1\Sigma$  de la molécula CO, con momento angular igual a uno, tomando los siguientes parámetros:  
 Para el estado final:  $d=19.5649 h\omega$ ,  $a=1.4972 a_0$ ,  $r_e=2.3352 a_0$ ,  
 Para el estado inicial:  $d=40.8219 h\omega$ ,  $a=1.2391 a_0$ ,  $r_e=2.1329 a_0$ ,  
 con  $R_e=21 a_0$  y  $N=600$

( 0, 0) = 0.10687514149438 E + 00	( 5, 0) = 0.38192788826872 E - 01
( 0, 1) = 0.20533437907174 E + 00	( 5, 1) = 0.18898056936946 E + 00
( 0, 2) = 0.22218146948942 E + 00	( 5, 2) = 0.45441550050376 E - 01
( 0, 3) = 0.18000804585709 E + 00	( 5, 3) = 0.93669601128633 E - 01
( 0, 4) = 0.12249936459078 E + 00	( 5, 4) = 0.11829199651256 E - 02
( 0, 5) = 0.74481811229240 E - 01	( 5, 5) = 0.72235494876803 E - 01
( 0, 6) = 0.42031204099879 E - 01	( 5, 6) = 0.56007448705713 E - 01
( 0, 7) = 0.22581092605460 E - 01	( 5, 7) = 0.30225563484471 E - 02
( 0, 7) = 0.11758287272928 E - 01	( 5, 8) = 0.15526365337814 E - 01
( 0, 9) = 0.60122313388369 E - 02	( 5, 9) = 0.49533031887249 E - 01
( 1, 0) = 0.25419338570860 E + 00	( 6, 0) = 0.11485863977992 E - 01
( 1, 1) = 0.16016608128790 E + 00	( 6, 1) = 0.11506902005205 E + 00
( 1, 2) = 0.17746737349582 E - 01	( 6, 2) = 0.15552250164753 E + 00
( 1, 3) = 0.12602819956233 E - 01	( 6, 3) = 0.36619711165232 E - 02
( 1, 4) = 0.71322823844731 E - 01	( 6, 4) = 0.88477675654183 E - 01
( 1, 5) = 0.11028479517939 E + 00	( 6, 5) = 0.36917712217940 E - 01
( 1, 6) = 0.11164114913832 E + 00	( 6, 6) = 0.86076690706210 E - 02
( 1, 7) = 0.90804709756416 E - 01	( 6, 7) = 0.62559169576492 E - 01
( 1, 7) = 0.64751487068873 E - 01	( 6, 8) = 0.45687770671810 E - 01
( 1, 9) = 0.42449082563967 E - 01	( 6, 9) = 0.46155468761902 E - 02
( 2, 0) = 0.28460170951941 E + 00	( 7, 0) = 0.28116679000780 E - 02
( 2, 1) = 0.56107820749178 E - 02	( 7, 1) = 0.49464028487732 E - 01
( 2, 2) = 0.78931045176399 E - 01	( 7, 2) = 0.17033239304800 E + 00
( 2, 3) = 0.11846291465495 E + 00	( 7, 3) = 0.50816917366581 E - 01
( 2, 4) = 0.45438840122975 E - 01	( 7, 4) = 0.65956901470819 E - 01
( 2, 5) = 0.65290857920108 E - 03	( 7, 5) = 0.16319180008763 E - 01
( 2, 6) = 0.17809082062632 E - 01	( 7, 6) = 0.76974706940954 E - 01
( 2, 7) = 0.54747830957232 E - 01	( 7, 7) = 0.13800578593405 E - 01
( 2, 7) = 0.77718091740251 E - 01	( 7, 8) = 0.12672473487306 E - 01
( 2, 9) = 0.80091571632641 E - 01	( 7, 9) = 0.52728293285755 E - 01

( 3, 0) = 0.20066355277593 E + 00	( 8, 0) = 0.57161225372367 E - 03
( 3, 1) = 0.66919696412393 E - 01	( 8, 1) = 0.16188299423802 E - 01
( 3, 2) = 0.12173007235292 E + 00	( 8, 2) = 0.10874724712607 E + 00
( 3, 3) = 0.35176959299024 E - 02	( 8, 3) = 0.14799776200243 E + 00
( 3, 4) = 0.43638156436407 E - 01	( 8, 4) = 0.15387273650663 E - 07
( 3, 5) = 0.88765932510779 E - 01	( 8, 5) = 0.93011930353430 E - 01
( 3, 6) = 0.54764897835320 E - 01	( 8, 6) = 0.77905508244592 E - 02
( 3, 7) = 0.98418993761738 E - 02	( 8, 7) = 0.39318233252698 E - 01
( 3, 7) = 0.15415830509112 E - 02	( 8, 8) = 0.56903855928552 E - 01
( 3, 9) = 0.21439024401450 E - 01	( 8, 9) = 0.60113490180624 E - 02

( 4, 0) = 0.10049005130701 E + 00	( 9, 0) = 0.97930635504473 E - 04
( 4, 1) = 0.18697133779735 E + 00	( 9, 1) = 0.42130623699234 E - 02
( 4, 2) = 0.98440500168575 E - 02	( 9, 2) = 0.48280240612461 E - 01
( 4, 3) = 0.77647769643358 E - 01	( 9, 3) = 0.15444739276368 E + 00
( 4, 4) = 0.76930454892785 E - 01	( 9, 4) = 0.66511487573662 E - 01
( 4, 5) = 0.26716451877487 E - 02	( 9, 5) = 0.38045212029201 E - 01
( 4, 6) = 0.26834363323288 E - 01	( 9, 6) = 0.42286713321079 E - 01
( 4, 7) = 0.67244589395701 E - 01	( 9, 7) = 0.55797777595260 E - 01
( 4, 7) = 0.56154886849582 E - 01	( 9, 7) = 0.33718709646267 E - 03
( 4, 9) = 0.21090831775169 E - 01	( 9, 9) = 0.45691533045632 E - 01

Tabla 23.

Factores de Franck-Condon para la transición  $B^2 \Sigma^+ - X^2 \Sigma^+$  de la molécula  $\text{AlO}$ , con momento angular igual a uno, tomando los siguientes parámetros:

Para el estado final:  $d=57.2381 h\omega$ ,  $a=0.7988 a_0^{-1}$ ,  $r_e=3.1512 a_0$ .

Para el estado inicial:  $d=34.3127 h\omega$ ,  $a=1.0897 a_0^{-1}$ ,  $r_e=3.0584 a_0$ .

con  $R_e=30.6 a_0$  y  $N=600$

(0, 0)	0.72935143458562 E + 00	(5, 0)	0.17375731053114 E - 06
(0, 1)	0.22385611543758 E + 00	(5, 1)	0.37062421193459 E - 04
(0, 2)	0.40915303359463 E - 01	(5, 2)	0.78489632641413 E - 02
(0, 3)	0.53467090501422 E - 02	(5, 3)	0.14672479889911 E + 00
(0, 4)	0.50124501892137 E - 03	(5, 4)	0.37206026920650 E + 00
(0, 5)	0.28602322187546 E - 04	(5, 5)	0.35042756387026 E - 02
(0, 6)	0.35950073648787 E - 06	(5, 6)	0.19168432373139 E + 00
(0, 7)	0.10559594699564 E - 06	(5, 7)	0.18428644109476 E + 00
(0, 8)	0.93337651886869 E - 07	(5, 8)	0.74267236619439 E - 01
(0, 9)	0.26658249651838 E - 07	(5, 9)	0.17194720769483 E - 01

(1, 0)	0.23909682209467 E + 00	(6, 0)	0.16828028041958 E - 07
(1, 1)	0.35602706860794 E + 00	(6, 1)	0.14300484315972 E - 05
(1, 2)	0.29803468875781 E + 00	(6, 2)	0.50873577501118 E - 04
(1, 3)	0.88721071246828 E - 01	(6, 3)	0.11471127639941 E - 01
(1, 4)	0.16045329929740 E - 01	(6, 4)	0.17787727728462 E + 00
(1, 5)	0.19331638861050 E - 02	(6, 5)	0.35551150139062 E + 00
(1, 6)	0.13805683328124 E - 03	(6, 6)	0.10865400739630 E - 06
(1, 7)	0.24801796752508 E - 05	(6, 7)	0.15765068039600 E + 00
(1, 8)	0.50371091093643 E - 06	(6, 8)	0.18624499733369 E + 00
(1, 9)	0.58040194051289 E - 06	(6, 9)	0.85623279840781 E - 01

(2, 0)	0.30092008092681 E - 01	(7, 0)	0.62145550523996 E - 10
(2, 1)	0.34571306550966 E + 00	(7, 1)	0.78666819607772 E - 07
(2, 2)	0.16041648095867 E + 00	(7, 2)	0.59415329312024 E - 05
(2, 3)	0.29952542853107 E + 00	(7, 3)	0.41373880019702 E - 04
(2, 4)	0.12918091857549 E + 00	(7, 4)	0.14501383647729 E - 01
(2, 5)	0.30203638265977 E - 01	(7, 5)	0.20370492194545 E + 00
(2, 6)	0.44695250211825 E - 02	(7, 6)	0.34054143701080 E + 00
(2, 7)	0.38539746269282 E - 03	(7, 7)	0.16217398582167 E - 02
(2, 8)	0.92227525669701 E - 05	(7, 8)	0.12965625461343 E + 00
(2, 9)	0.13510120893722 E - 05	(7, 9)	0.18383281590461 E + 00

( 3, 0) 0.14454691240908 $E - 02$	( 8, 0) 0.20993218287800 $E - 10$
( 3, 1) 0.70097683128847 $E - 01$	( 8, 1) 0.12252890241742 $E - 08$
( 3, 2) 0.38237884087161 $E + 00$	( 8, 2) 0.18322240926416 $E - 06$
( 3, 3) 0.63570223004459 $E - 01$	( 8, 3) 0.17024594701155 $E - 04$
( 3, 4) 0.26988449241597 $E + 00$	( 8, 4) 0.13711744378539 $E - 04$
( 3, 5) 0.15805892489401 $E + 00$	( 8, 5) 0.16461784470558 $E - 01$
( 3, 6) 0.45680019022635 $E - 01$	( 8, 6) 0.22453677078211 $E + 00$
( 3, 7) 0.80353513203361 $E - 02$	( 8, 7) 0.32995789464242 $E + 00$
( 3, 8) 0.81372662322701 $E - 03$	( 8, 8) 0.43743162031621 $E - 02$
( 3, 9) 0.24621295120627 $E - 04$	( 8, 9) 0.10750686878061 $E + 00$

( 4, 0) 0.14075434035128 $E - 04$	( 9, 0) 0.42269708905107 $E - 12$
( 4, 1) 0.42674948193712 $E - 02$	( 9, 1) 0.12774892695494 $E - 09$
( 4, 2) 0.11034871515584 $E + 00$	( 9, 2) 0.88992487656125 $E - 08$
( 4, 3) 0.38458194859946 $E + 00$	( 9, 3) 0.25556713995161 $E - 06$
( 4, 4) 0.19897043743561 $E - 01$	( 9, 4) 0.38027909179047 $E - 04$
( 4, 5) 0.23052118483400 $E + 00$	( 9, 5) 0.13955705988156 $E - 05$
( 4, 6) 0.17571966451832 $E + 00$	( 9, 6) 0.17050732025308 $E - 01$
( 4, 7) 0.60748605937523 $E - 01$	( 9, 7) 0.24070845813681 $E + 00$
( 4, 8) 0.12385825337657 $E - 01$	( 9, 8) 0.32507764288716 $E + 00$
( 4, 9) 0.14404681588730 $E - 02$	( 9, 9) 0.63774652898821 $E - 02$

## CAPITULO VI

### CONCLUSIONES

En esta tesis se ha formulado e implementado la solución de la ecuación de Schrödinger para el movimiento relativo de los núcleos en una molécula diatómica, suponiendo que interactúan a través de un potencial de Morse y usando el método de Confinamiento (Capítulo III). Esta solución elimina dos inconvenientes en el uso de dicho potencial en la descripción de espectros y transiciones moleculares (Capítulo I). Los eigenvalores exactos de la energía y las eigenfunciones para el potencial de Morse, en el dominio físico  $0 \leq R < \infty$ , en vez del dominio extendido  $-\infty < R < \infty$ , se pueden obtener para dimensiones de matrices y tamaños de cajas de confinamiento suficientemente grandes. La evaluación de los factores de Franck-Condon en base a las eigenfunciones que se obtienen para los potenciales de Morse asociados con los estados electrónicos respectivos, usando matrices de dimensión común y cajas de tamaño común, es directa y simple, sin necesidad de suposiciones adicionales (Capítulo V).

Los cálculos correspondientes se llevaron a cabo para las moléculas de  $Li_2$ ,  $N_2$ ,  $CN$ ,  $CO$  y  $AlO$ , en estados puramente vibracionales y vibro-rotacionales para diferentes estados electrónicos y las transiciones correspondientes (Capítulos IV y V). En el Capítulo IV se ilustran los resultados numéricos de las eigenenergías, calculados por el método de Confinamiento para la molécula de  $Li_2$  en ambos tipos de estados moleculares para los estados electrónicos  $A^1 \Sigma_u^+$  y  $X^1 \Sigma_g^+$ , y su comparación con los valores correspondientes según Morse y Pekeris. En el Capítulo V se presentan los factores de Franck-Condon evaluados por el método de Confinamiento para las transiciones en las moléculas mencionadas en los estados electrónicos indicados, y su comparación con los valores obtenidos por otros métodos que se especifican en cada caso.

Se puede decir con seguridad, en base a nuestros resultados numéricos, que para cajas con un radio de confinamiento de 10 ó 12 veces la separación de equilibrio internuclear en los potenciales de Morse, y matrices de dimensión 600 x 600, los eigenvalores de la energía más bajos y los factores de Franck-Condon, convergen y son exactos al número de dígitos observado en las tablas respectivas. Para propósitos prácticos, dado que son muchos los dígitos obtenidos en el cálculo, matrices de 300 x 300 son suficientemente grandes para evaluar los niveles de



energía más bajos, con la misma exactitud con que se obtienen experimentalmente.

En relación a la cita de Morse, es necesario hacer dos observaciones. En esta tesis se ha mostrado cómo obtener la "verdadera" solución de la función de onda radial del potencial de Morse por el método de Confinamiento. La satisfacción en el uso de la solución "exacta" de Morse se justifica, por el hecho de que las desviaciones de sus valores con respecto a los que se obtienen con la solución correcta, son realmente muy pequeñas. Han transcurrido 67 años, para que la pequeñez de estas desviaciones fueran cuantificadas numéricamente, como se ha hecho en este trabajo. Por otra parte, las eigenfunciones "exactas" de Morse muestran desviaciones significativamente sensibles, con respecto a las eigenfunciones correctas. Esto es evidente de la comparación de los factores de Franck-Condon de  $N_2$  y  $CO$  basados en las soluciones respectivas y discutidas en conexión con las Tablas 10 y 13.

Debe destacarse que este trabajo se ha centrado en la determinación exacta de los eigenvalores de la energía y las eigenfunciones de los potenciales de Morse, con objeto de determinar en términos numéricos los límites de validez de las soluciones de Morse y de Pekeris. Las propiedades moleculares evaluadas a partir de estas soluciones y de las medidas experimentalmente, pueden coincidir o no, dependiendo del grado en que los potenciales de Morse describan los correspondientes potenciales internucleares con suficiente exactitud. Si esto no es así, se requerirá una parametrización diferente del potencial internuclear y en tal caso, el método de Confinamiento en una caja podría seguir siendo aplicable.

## REFERENCIAS

- [1] J. Franck. *Trans. Faraday Society* **21**, 536 (1925).
- [2] E.U. Condon, *Phys. Rev.* **28**, 1182 (1926).
- [3] G.M. Barrow. *Introduction to Molecular Spectroscopy*. McGraw Hill Book Company Inc. (1962).
- [4] G. Herzberg, *The Spectra and Structures of Simple Free Radicals. An Intr. to Molecular Spectroscopy*. Dover Publications, Inc., New York (1971).
- [5] L. Pauling and E.B. Wilson, Jr., *Introduction to Quantum Mechanics*. McGraw Hill, New York, (1935).
- [6] R.M. Eisberg y R. Resnyck, *Física Cuántica*. Ed. Limusa (1978).
- [7] M. Alonso y E. J. Finn, *Física*. Addison-Wesley (1986).
- [8] M. Kotani, K. Ohno and K. Kayama, *Quantum Mechanics of Electronic Structure of Simple Molecules* (19 ).
- [9] M. Born and J.R. Oppenheimer, Jr. *Ann. Physik* **84**, 457 (1927).
- [10] P.M. Morse, *Phys. Rev.* **34**, 57 (1929).
- [11] C.L. Pekeris, *Phys. Rev.* **45**, 98 (1934).
- [12] A. Palma, J.R. Rivas-Silva, J.S. Durand and L. Sandoval, *Int. Journal of Quantum Chemistry*, **41**, 811 (1992).
- [13] J.R. Rivas-Silva, G. Campoy and A. Palma, *Int. Journal of Quantum Chemistry*, **43**, 747 (1992).

- [14] H.A. Bethe and R.W. Jackiw, *Intermediate Quantum Mechanics*, 2nd ed. Benjamin, New York (1968).
- [15] R.W. Nicholls, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* **2**, 433 (1962).
- [16] Heitler and London *Zeits f. Physik* **44**, 455 (1927).
- [17] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Spectra of Diatomic Molecules*. Van Nostrand Reinhold Co. Inc., New York (1950).
- [18] G. Arfken, *Mathematical Methods for Physicists*. Academic Press International Edition (1968).
- [19] I.N. Levine, *Química Cuántica*. Editorial A.C., España (1974).
- [20] E.U. Condon, *Journal of Physics* **15**, 365 (1947).
- [21] R.N. Zare, *J. Chem. Phys.* **40**, 1934 (1964).
- [22] R.W. Nicholls, *J. Chem. Phys.* **74**, 6980 (1981).
- [23] E. Merzbacher, *Quantum Mechanics* (New York: John Wiley and Sons Inc.) (1970).
- [24] M.A. Núñez, *Phys. Rev A* **47**, 3620 (1993).
- [25] M.A. Núñez, *Int. J. Quantum Chem.* **50**, 113 (1994).
- [26] A.V. Bunge and C.F. Bunge, *HQRIII: An Accurate, Portable and Fast Diagonalization Routine Computers Chemistry*, Vol. 10, No. 4, pp 259-268 (1986).
- [27] M. Abramowitz and I.A. Stegun. *Handbook of Mathematical Functions*. Edit. Dover, New York (1965).
- [28] P. Kusch and M.M. Hessel. *J. Chem. Phys.* **67**, 586 (1977).

- [29] R.T. Birge, *Phys. Rev.* **25**, 240 (1925). Abstract No. 23, (also Chap. IV, Sec. 4, Report on Molecular Spectra.)
- [30] E. Hutchisson, *Phys. Rev.* **36**, 410 (1930).
- [31] S. Waldenström and K. Razi-Nuqvi, *J. Chem. Phys.* **77**, 1613 (1982).
- [32] C. Mameback, *Physica* **17**, 1001 (1951).
- [33] M. Wagner, *Z. Naturforsch. Teil A* **14**, 81 (1959).
- [34] F. Ansbacher, *Z. Naturforsch. Teil A* **14**, 889 (1959).
- [35] S. Koide, *Z. Naturforsch. Teil A* **15**, 123 (1960).
- [36] J. Katriel, *J. Phys. B* **3**, 1315 (1970).
- [37] K. Nishikawa, *Int. J. Quantum Chem.* **12**, 859 (1977).
- [38] F. Fernández, *Z. Phys. D* **9**, 187 (1988).
- [39] A. Palma and L. Sandoval, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **22**, 503 (1988).
- [40] J. Morales, A. Palma and M. Berrondo, *Algebraic approach to one- and two-center harmonic oscillator integrals.* (1984).
- [41] P.J. Drallos and J.M. Wadehra, *J. Chem. Phys.* **85**, 6524 (1986).
- [42] L. Sandoval, A. Palma and J.F. Rivas-Silva, *Operator algebra and recurrence relations for the Franck-Condon factors.* (1989).
- [43] J.S. Durand, J.F. Rivas-Silva y A. Palma, *Cálculo de factores de Franck-Condon de Moléculas Diatómicas.* (1989).
- [44] A. Palma and J. Morales, *Int. J. Quantum. Chem. Symp.* **17**, 393 (1983).

- [45] M.E. Pillow, *Proc. Phys. Soc. London Ser. A* **62**, 237 (1949).
- [46] H.H. Aitken, *Computation of the Intensities of Vibrational Spectra of Electronic Bands of Diatomic Molecules*. Harvard Comp. Lab. Rept. No. 27, Cambridge, Mass. (1951).
- [47] R.W. Nicholls, *J. Chem. Phys.* **77**, 1614 (1982).
- [48] A.G. Gaydon and R.W.B. Pearse, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **173**, 37 (1939).
- [49] R.W. Nicholls, *Phys. Rev.* **77**, 421 (1950).
- [50] J. Recamier, *Int. J. of Quantum Chem. S* **24**, 655 (1990).
- [51] R.W. Nicholls, *J. Res. Natl. Bur. Stand. A* **65**, 451 (1961).
- [52] M. Halmann and I. Laulicht, *J. Chem. Phys.* **42**, 137 (1965).
- [53] P.A. Fraser and W.R. Jarman, *Proc. Phys. Soc. (London)* **A66**, 1145 (1953).
- [54] P.A. Fraser, W.R. Jarman and R.W. Nicholls, *Astrophys. J.* **119**, 286 (1954).
- [55] H.A. Ory y A.P. Gittleman, *Astrophys. J.* **139**, 357 (1964).
- [56] R. Rydberg, *Z. Phys.* **73**, 376 (1931); **80**, 514 (1933).
- [57] O. Klein, *Z. Phys.* **76**, 226 (1932).
- [58] A.L.G. Rees, *Proc. Phys. Soc. London* **59**, 998 (1974).
- [59] B. Numerov, *Publ. Obs. Central Astrophys. Russ.* **2**, 188 (1933).
- [60] P.-O. Löwdin, *J. Mol. Spectry.* **10**, 12 (1963).

- [61] W. Benesch, J.T. Vanderslice, S.T. Tilford and P.G. Wilkinson, *Astrophys. J.* **143**, 236 (1966).
- [62] J.C. McCallum, W.R. Jarnain and R.W. Nicholls, "Franck-Condon factors and related quantities for diatomic molecular band systems", Spectroscopic Reports 1-5, Centre for Research in Experimental Space Science, York University (1970-1972).
- [63] D.L. Albritton, W.J. Harrop, A.L. Schmeltekopf and R.N. Zare, *J. Mol. Spectrosc.* **46**, 25 (1973).
- [64] D.K. Hsu, "The absorption spectra of the A-X and C-X transitions of the Lithium molecules", Dissertation, Fordham University, 1974. University Microfilms, Ann Arbor, Michigan.
- [65] M.M. Hessel and C.R. Vidal, *J. Chem. Phys.* **70**, 4439 (1979).
- [66] J.L. Duham, *Phys. Rev.* **41**, 721 (1932).
- [67] C.R. Vidal and H. Scheingraber, *J. Mol. Spectrosc.* **65**, 46 (1977).
- [68] W.M. Kosman and J. Hinze, *J. Mol. Spectrosc.* **56**, 93 (1975).
- [69] T.V. Chang and M. Karplus, *J. Chem. Phys.* **52**, 783 (1970).
- [70] T.-Y. Wu, *Proc. Phys. Soc. London A* **65**, 965 (1952).
- [71] M.A. Evgrafov, *Asymptotic Estimates and Entire Functions* (Gordon and Breach Science Publications, Inc., New York, 1961) pp. 17-28; A. Erdélyi, *Asymptotic Expansions* (Dover Publications, Inc., New York, 1956), Sec. 2.4.
- [72] S. Waldenström and K. Razi-Naqvi, *J. Chem. Phys.* **87**, 3563 (1987).
- [73] A. Kratzer, *Z. Phys.* **3**, 289 (1920).

- [74] A. Matsumoto and K. Iwamoto, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, Vol. 50, No. 1, 103 (1993).
- [75] R.N. Zare, E.O. Larsson and R.A. Berg, *J. Molec. Spectrosc.* 15, 117 (1965).
- [76] E.N. Lassette, A. Skerbele, M.A. Dillon and K.J. Ross, *J. Chem. Phys.* 48, 5066 (1968).
- [77] J.L. Gardner and A.R. Samson, *J. Chem. Phys.* 60, 3711 (1974).
- [78] W.R. Jairman and R.W. Nicholls, *Can. J. Phys.* 32, 201 (1954).