



Universidad de
PAMPLONA

Una Universidad incluyente y
comprometida con el desarrollo
integral

FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA Y GEOLOGÍA

TRABAJO DE GRADO:

**ESTUDIO DE LOS MODOS DE VIBRACIÓN
RAMAN DE UN CRISTAL DE ZnO**

Trabajo de grado presentado por Oslen Dilayder Jaimes Suárez para
optar el título de físico en la Universidad de Pamplona.

Dirigido por:
Heriberto Peña Pedraza.

DEDICATORIA

*Dedicado a
mi familia, que juntos hemos podido ir superando las barreras que nos ha
puesto el destino, y esta será una muestra de que, a pesar de todo siempre
podremos seguir consiguiendo nuevos triunfos juntos.*

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a mis padres, por ser la la fuente impulsadora y sin el apoyo de ellos no podría lograr nada, a ellos por estar conmigo cuando más necesité.

Agradezco al Ph.D. Heriberto Peña quien fue mi guía en este trabajo de grado, gracias por su paciencia, apoyo y consejos durante este proceso. Gracias a Dahiana Hermida, quien es un gran ejemplo de perseverancia y por ser mi polo a tierra en momentos difíciles.

Gracias a mis compañeros y a las personas que me han apoyado y han deseado lo mejor para mi.

Gracias a la Universidad de Pamplona ya que me permitió realizar mis estudios de pregrado, a todos los profesores que son el modelo académico a seguir y excelentes personas.

RESUMEN

En el presente trabajo se aborda el estudio teórico de la predicción de los modos de vibración Raman de la red de un cristal de zinc oxide ZnO , el cual fue crecido por el método de deposición de vapor.

Para realizar un estudio teórico detallado se hace un repaso de la teoría de grupos y la cristalografía, debido a que son temas muy importantes en el estudio de los cristales.

La predicción de los modos de vibración del cristal ZnO con estructura tipo wurzita, se obtiene por medio del método de la correlación.

Por último, se realizó el análisis del espectro Raman obtenido experimentalmente para nuestro cristal de ZnO [12], donde se pudo observar y comparar el método teórico con el experimental, además, se pudo ver la precisión en la obtención de los modos de vibración por el método de la correlación.

ÍNDICE GENERAL

Agradecimientos	II
Resumen	III
Lista de figuras	VI
Lista de tablas	IX
1. Introducción al Oxido de Zinc (ZnO).	1
2. Cristalografía	4
2.1. Planos y direcciones cristalográficas	8
2.2. Tablas Internacionales de Cristalografía.	10
3. Teoría de grupos	15
4. Grupos Puntuales	20
5. Tablas de Caracteres.	25
6. Aplicación de la teoría de grupos al análisis vibracional de moléculas.	27
6.1. Movimiento de traslación y su grado de libertad.	27
6.2. Movimiento de rotación y su grado de libertad.	28
6.3. Movimiento vibracional y su grado de libertad.	29
6.3.1. Reglas para generar una representación reducible de una molécula:	30
7. Estudio de la simetría para el tetracloruro de carbono CCl_4.	31
7.1. Simetría	32

7.2.	Operaciones de simetría	35
7.3.	Teoría de grupos aplicado a las operaciones de simetría del CCl_4	37
7.4.	Calculo de la Tabla de caracteres para el grupo puntual T_d	39
7.4.1.	Inclusión de las funciones de las representaciones irreducibles a la tabla de caracteres del grupo puntual T_d	47
7.5.	Predicción de los modos de vibración para la molécula tetracloruro de carbono CCl_4	55
8.	Introducción a la espectroscopia Raman	60
8.1.	Efecto Raman	61
8.2.	Vibración en la red	66
8.3.	Funciones de Bloch	67
8.4.	Vibración de la red primitiva cristalina o fonones con base Monoatómica	68
8.5.	Vibración de la red primitiva cristalina o fonones con base diatómica	71
8.6.	Vibración en la molécula diatómica	80
9.	Orbitales atómicos y su relación con el tensor Raman.	85
9.1.	Funciones de Onda.	85
9.2.	Átomo de Hidrógeno.	85
9.3.	Números cuánticos	89
9.4.	Orbitales atómicos	89
9.5.	Tensor de polarizabilidad	98
9.6.	Predicción de la actividad IR y Raman en los modos normales de vibración	101
9.6.1.	Espectro Infrarrojo y teoría de grupos.	101
9.6.2.	Espectro Raman y teoría de grupos.	101
10.	Método de correlación aplicada al cristal de ZnO.	103
10.1.	Simetría de sitio de cada átomo en la celda de Bravais.	104
10.2.	Correlación del grupo del sitio con grupo factor.	105
10.2.1.	Correlación entre el grupo puntual C_{6v} y el grupo C_{3v}	106
11.	Espectros Raman polarizados de monocristales.	115
11.1.	Nomenclatura Damen-Porto.	116
11.2.	Tensores Raman para el grupo puntual C_{6v}	117
12.	Análisis	118
12.1.	Descripción del montaje.	118
12.2.	Descripción del cristal de ZnO	118
12.3.	Análisis del espectro Raman experimental del cristal de ZnO	120
13.	Conclusiones	127

A. Solución de la Ecuación diferencial de <i>Schrödinger</i> por el método de series de potencia.	129
Bibliografía	144

ÍNDICE DE FIGURAS

2.1. Red cristalina	5
2.2. Celda Cristalina	5
2.3. Ejemplo de Simetría 1	6
2.4. Ejemplo de Simetría 2 Tetragonal	7
2.5. Ejemplo de Simetría 2	7
2.6. Plano (2, 3, 3). Ref [33].	9
2.7. Índices de algunos planos en la red cúbica. Ref [33].	9
2.8. Algunas direcciones importantes en la red cúbica. Ref [33].	10
2.9. Posiciones de Wyckoff para el grupo 186. Tomada de [31].	11
2.10. Posiciones de Wyckoff para el grupo 186. Tomada de [32].	12
2.11. (a) Celda cristalográfica del sistema hexagonal, (b) vectores base a_1, a_2 de la celda primitiva y a'_1, a'_2 para la celda con- vencional. Ref [33].	13
2.12. Posiciones para los 2 átomos de oxígeno y zinc. Ref [31].	13
2.13. Posiciones b para los 2 átomos de oxígeno y zinc. Ref [31].	14
2.14. (a). Estructura tipo Wurzita. Generada con Jmol. Ref [31]. (b) Celda unitaria de la estructura tipo wurtzita	14
3.1. Rotación θ de ejes (x, y, z) a los ejes (x', y', z')	17
4.1. Operaciones de simetría, dejando un punto fijo. Molécula tipo XY_4 . Imagen tomada de [11].	22
4.2. Sistemas cristalográficos con nomenclatura en <i>Schöflies</i> y Hermanm-Maugiun. Imagen tomada de [13].	24
5.1. Tabla de caracteres del grupo puntual C_{3v}	25
6.1. Rotaciones intrínsecas de un átomo de oxígeno en la molécula de CO_2	28

7.1.	Tetracloruro de carbono (Imagen generada con Jmol).	31
7.2.	8 ejes de simetría C_3	32
7.3.	3 ejes de simetría C_2	32
7.4.	6 ejes de rotación-reflexión o rotación impropia $C_4(\sigma_d)$, (S_n)	33
7.5.	6 ejes de reflexión diagonal a los ejes de rotación C_2 . (σ_d)	33
7.6.	Rotación propia de orden 3 en el sentido contrario a las manecillas del reloj (Imagen generada con Jmol).	35
7.7.	Ejes en el Tetracloruro de carbono (Imagen generada con Jmol).	36
7.8.	Plano reflexión en el Tetracloruro de carbono (Imagen generada con Jmol).	36
7.9.	Rotaciones impropias en el Tetracloruro de carbono (Imagen generada con Jmol).	37
7.10.	Bases cartesianas a cada átomo de la molécula de CCL_4	55
7.11.	Primer espectro Raman para CCL_4	59
8.1.	Espectro electromagnético.	61
8.2.	Niveles de energía para una molécula diatómica.	63
8.3.	Efecto Raman.	64
8.4.	Momento dipolar Eléctrico.	65
8.5.	Sistema de oscilaciones del cristal, las interacciones entre átomos se sustituyen por resortes.	67
8.6.	Vibración longitudinal.	68
8.7.	Vibración transversal.	69
8.8.	Curva de los fonones de una red monoatómica.	72
8.9.	Fonon en red diatómica. Dirección i	73
8.10.	Fonon en red diatómica. Dirección $-i$	73
8.11.	Rama óptica y acústica para la relación de dispersión de la red diatómica.	80
8.12.	Molécula diatómica.	80
9.1.	Átomo de hidrógeno. Ref [26]	86
9.2.	Orbital S. Imagen generada con Wolfram Mathematica [29]	90
9.3.	Orbitales P. Imagen generada con Wolfram Mathematica [29]	92
9.4.	Orbitales d_{z^2} . Imagen generada con Wolfram Mathematica [29]	93
9.5.	Orbitales d_{yz} y d_{zx} . Imagen generada con Wolfram Mathematica [29]	95
9.6.	Orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{xy} . Imagen generada con Wolfram Mathematica [29]	98
9.7.	Elipsoide de Polarizabilidad.	99
9.8.	Cambios en el elipsoide de polarizabilidad durante las vibraciones de la molécula de CO_2	100
9.9.	Diferencia entre las vibraciones v_1 y v_2 de la molécula de CO_2	101
10.1.	Estructura cristalina tipo Wurzita. Celda unidad del ZnO	103

10.2. Tabla de correlación del grupo puntual C_{6v}	108
10.3. Correlación de C_{3v} a C_{6v}	111
10.4. Modos de vibración en la estructura tipo Wurzita.	114
11.1. Configuración para obtener el modo A_1 en un espectro Raman polarizado. [11].	115
11.2. Tensores Raman para los modos activos del grupo puntual C_{6v} . Ref [31].	117
12.1. Espectro Raman del ZnO . Imagen generada con el programa OriginPro 9.1 [14].	120
12.2. Análisis para el pico de $101cm^{-1}$ y $311cm^{-1}$. Imagen generada con el programa OriginPro 9.1 [14].	121
12.3. Análisis para el pico de $315cm^{-1}$ y $355cm^{-1}$. Imagen generada con el programa OriginPro 9.1 [14].	121
12.4. Análisis para el pico de $382cm^{-1}$ y $412cm^{-1}$. Imagen generada con el programa OriginPro 9.1 [14].	122
12.5. Análisis para el pico de $441cm^{-1}$ y $582cm^{-1}$. Imagen generada con el programa OriginPro 9.1 [14].	122
12.6. Curvas de dispersión de los fonones del cristal de ZnO . Ref [30].	125

ÍNDICE DE TABLAS

2.1. Sistemas Cristalinos	6
5.1. Tabla de caracteres del grupo C_{3v}	25
7.1. Tabla de multiplicación para las operaciones de simetría del grupo puntual T_d	38
7.2. Tabla de caracteres para el grupo puntual T_d	55
9.1. Primeros polinomios asociados de Legendre.	88
9.2. Descripción de los orbitales atómicos. Ref [28]	89
10.1. Simetría de sitio para el grupo espacial $P6_3mc$. Tomado de [15]	105
10.2. Simetría de sitio para el grupo espacial $P6_3mc$. Tomado de [15]	105
10.3. Tabla de caracteres para el grupo puntual C_{6v} . Tomada de [15].	106
10.4. Tabla de caracteres para el grupo puntual C_{3v} . Tomada de [15].	106
10.5. Caracteres de correlación entre los grupos puntuales C_{6v} y C_{3v}	107
10.6. Correlación entre grupos puntuales C_{6v} y C_{3v}	108
10.7. Grados de libertad de las especies de simetría de sitio C_{3v} . En nuestro caso $n = 2$, debido a que son 2 átomos de zinc o también puede ser para 2 átomos de oxígeno.	111
10.8. Valores para encontrar las especies de simetría.	112
10.9. Actividad IR y actividad Raman en los modos de vibración del ZnO	114
12.1. Frecuencia y FWHM de los picos del espectro Raman del cristal de ZnO	123

12.2. Tiempos de vida τ de los picos del espectro Raman del cristal de ZnO	124
12.3. Comparación de las frecuencias de los fonones.	126

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN AL OXIDO DE ZINC (ZnO).

En nuestra época, un problema que nos a venido preocupando es el crecimiento acelerado de la población, debido a este surgen problemas por la escasez de recursos naturales, haciendo así que la demanda por energía limpia y agua libre de contaminantes empiece a ser una prioridad. Existen varios tipos de métodos físico-químicos para eliminar los tóxicos contaminantes de las aguas residuales, entre ellos la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos, este se ha vuelto el más prometedor debido a su eficiencia, fácil operación y por la conversión de energía foto a energía química. El grafeno, el cual es una sola capa laminar de átomos de carbono, ha atraído mucha atención debido a su excelente conductividad eléctrica. También actúa como sustrato para la formación de nanomateriales y además actúa como un canal conductor eléctrico de transferencia rápida que evita la recombinación. El ZnO , posee una banda prohibida de 3,37eV a temperatura ambiente y una alta movilidad de electrones. Debido a esto los pares electrón-hueco generados a partir de ZnO bajo radiación de la luz suele causar recombinación, lo cual daña la actividad fotocatalítica. Teniendo en cuenta esto, la combinación del ZnO con el grafeno mejora el rendimiento fotocatalítico, porque el grafeno mejora la separación de las cargas en el proceso fotocatalítico. Al crecer nanovarillas de grafeno con ZnO , por medio de deposición química de vapor (CVD) y el método hidrotermal, este compuesto logra una eficiencia más alta bajo la degradación de luz UV que las nanobarras de ZnO por si sola. Esto es lo equivalente en una mejora de la actividad de la fotocatalisis de este compuesto. [1]

Además de ser útil para el excelente filtrado del agua, el ZnO también esta tomando un gran interés, debido a sus propiedades particular. Algunos de los estudios y proyecciones de este material se citaran como sigue:

Nanovarillas de ZnO dopado con litio, es un buen candidato para la

creación de dispositivos nanogeneradores, debido a que da una respuesta piezoeléctrica mucho mas alta que con las nanovarillas puras de ZnO puras [2].

El crecimiento de nanoagujas de ZnO verticalmente alineadas, sintetizadas en una base de silicio a baja temperatura, permiten una adaptación de impedancia entre el silicio y el aire a través de una reducción gradual del índice de refracción efectivo de la superficie, lo que resulta en la propiedad antirreflectante superior sobre un mayor rango de longitud de onda. También las nanoagujas muestran una mejora en el desempeño fotocatalítico y una mejora en la dispersión Raman [3].

Se han sintetizado nanocompuestos de ZnO (*zinc oxide*) / RGO (*reduced graphene oxide*) por el proceso hidrotérmico con diferentes morfologías como nanopartículas, nanoláminas, nanoesferas y nanovarillas, y se ha encontrado que las diferentes morfologías del ZnO , tienen una gran influencia en la fotoabsorción y por lo tanto en el rendimiento fotocatalítico. La síntesis de las nanovarillas RGO/ZnO como un sándwich 3D, con las nanovarillas cultivadas verticalmente y hojas de grafeno a los lados, muestran el mas alto rendimiento de la fotocatalisis que las demás otras morfologías de RGO/ZnO [4].

El ZnO es un semiconductor que tiene muchas aplicaciones, como transductores piezoeléctrico, varistores, fósforos luminiscentes, y películas conductoras transparentes. Como emisor de luz el ZnO posee una energía de excitón de $60MeV$. En electrónica el ZnO es muy atractivo debido a su alta rigidez dieléctrica y alta velocidad de saturación [5].

Al sintetizar ZnO en diferentes formas de coordinación molecular y nanopartícula, estas nanopartículas son funcionalizadas como moléculas complejas a través de procesos de absorción en etanol. Para determinar la orientación de absorción de moléculas complejas, se utilizaron los métodos Surface enhanced Raman scattering o SERS, UV-visible y DFT [6].

En la síntesis de nanocristales en *n-butanol* con control de la banda prohibida permiten la fabricación de dispositivos de OPV (*Organic Photovoltaic*), ya que forman películas delgadas uniformes en la parte superior de la materia inorgánica, en comparación con los dispositivos con Ca/Al éstos presentan un rendimiento equivalente, pero a demás una estabilidad superior en el aire. Estos nanocristales de ZnO en *n-butanol* pueden ser usados a otras aplicaciones optoelectrónicas y fotovoltaicas o celdas solares [7].

Se calcula que debido al aumento del consumo de energía, que llegará a aproximadamente al triple en el 2050, el desarrollo de las celdas solares ha ido aumentando rápidamente y aun más por la preocupación sobre las

emisiones de carbono a partir de fuentes de energía basadas en combustibles fósiles que están causando daños en nuestra atmósfera y contaminando nuestro ambiente. El semiconductor ZnO tipo n, es ampliamente utilizado en las celdas solares orgánicas y las celdas solares híbridas, debido a sus características, tales como bajo costo, la síntesis fácil, no toxicidad, alta estabilidad, y buenas propiedades optoelectrónicas [8].

A escala nanométrica, los efectos de la mecánica cuántica se observan, como el aumento de la banda prohibida de un semiconductor como el ZnO con una reducción en su tamaño. Estos materiales, los cuales varían sus propiedades ópticas y electrónicas, variando el tamaño de su composición molecular, son materiales prometedores para las aplicaciones del futuro [9].

El interés por las nanoestructuras cristalinas semiconductoras ha venido creciendo, debido a la aplicación en la optoelectrónica y en construcción de dispositivos microelectrónicos. Algunos de estos materiales semiconductores son el óxido de zinc (ZnO), nitruro de galio (GaN) y nitruro de aluminio (AlN). De estos, el ZnO es un particular material prometedor para dispositivos optoelectrónicos en una pequeña escala, ya que tiene una banda prohibida de $3,37eV$, una gran energía excitón de $60MeV$, una propiedad de crecimiento auto-organizada de unión como nanoestructuras monocristalinas [10].

CAPÍTULO 2

CRISTALOGRAFÍA

La cristalografía nos permite conocer como es el crecimiento, estructura, simetría y propiedades físicas y químicas de los cristales. Un cristal es un estado de la materia sólida, en el cual existe un alto ordenamiento entre los átomos que componen al material a grandes distancias en las tres dimensiones, desde el punto de vista de los átomos y su ordenamiento, poseen simetría. Los cristales difieren fundamentalmente de los líquidos o gases, en que el arreglo periódico en estos es ausente. Es necesario introducir el concepto de red cristalina, la cual es el arreglo atómico del cristal, sin tener en cuenta la composición atómica de los átomos del cristal, los cuales se consideran puntos que conforman el esqueleto del cristal. A estos puntos se denomina red cristalina.

Una red cristalina puede estar formada de la siguiente manera: supongamos un espacio dividido por 3 planos o más, en cada plano habrán mas planos paralelos entre si e igualmente espaciados, esta división produce un conjunto de celdas idénticas en forma, tamaño y orientación. Estos planos se interceptan en unos conjuntos de puntos llamados *puntos de red*.

La celda unitaria de un red cristalina puede ser cualquiera de las celdas debido a que estas son idénticas. Figura 2.2.

Los vectores \vec{a} , \vec{b} y \vec{c} son llamados parámetros ó constantes de red de celda unitaria, y los ángulos α , β y γ definen la estructura cristalina.

La Celda Unidad da lugar a los diferentes grupos de cristales, a los que se les denomina sistemas cristalográficos.

De esta manera una celda unitaria se repite en las tres dimensiones, existiendo así una simetría que me permite clasificar las estructuras cristalinas.

Debemos tener en cuenta que una estructura puede estar compuesta de

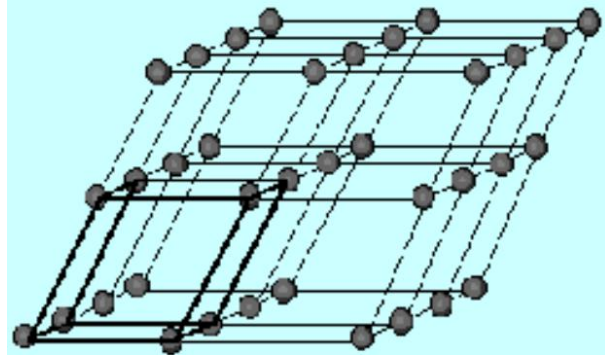


Figura 2.1: Red cristalina

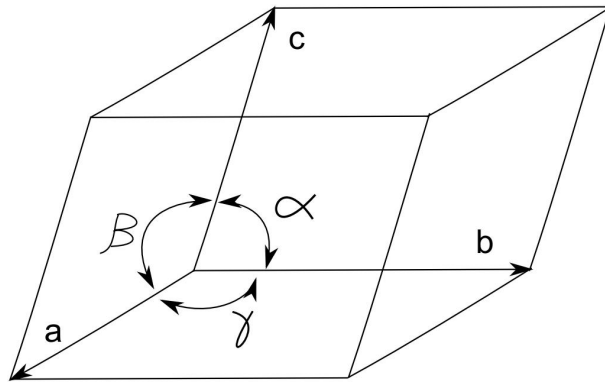


Figura 2.2: Celda Cristalina

varias celdas unitarias. Las redes de Bravais hacen referencia a los puntos que componen una configuración de posiciones de átomos en el cristal. Por ejemplo, en la estructura hexagonal compacta, su estructura será hexagonal, pero su celda unitaria será una red de tipo primitiva.

La simetría es la propiedad en la cual al aplicarle un movimiento a un objeto, este no se diferencia de él mismo; estando en su posición original (invariancia).

Supongamos un sistema cristalino cúbico, visto en dos dimensiones obtenemos una red de puntos como se muestran en la figura 2.3, al aplicarle una rotación de 90° en sentido anti-horario y suponiendo un eje de rotación en la mitad, vemos que no varía la red de puntos.

Sistema Cristalino	Parámetros de red	Redes de Bravais	Símbolo
Cúbico	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Primitiva Centrada en el cuerpo Centrada en las caras	P I F
Tetragonal	$a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Primitiva Centrada en el cuerpo	P I
Ortorrómbico	$a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Primitiva Centrada en el cuerpo Centrada en la base Centrada en las caras	P I C F
Romboédrico	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Primitiva	P
Hexagonal	$a = b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	Primitiva	P
Monoclínico	$a \neq b \neq c; \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	Primitiva Centrada en la base	P C
Triclínico	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Primitiva	P

Tabla 2.1: Sistemas Cristalinos

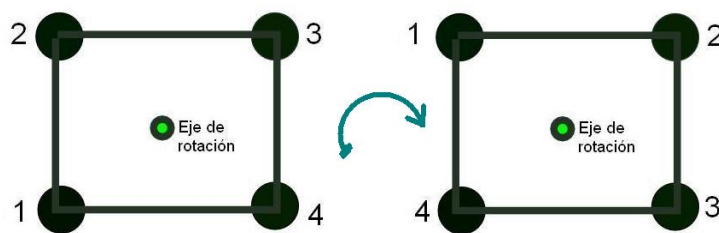


Figura 2.3: Ejemplo de Simetría 1

De esta manera podemos aplicar varias veces esta operación de simetría y el sistema cristalino con esta distribución de puntos de red permanecerá invariante.

Supongamos ahora un sistema cristalino tetragonal (figura 2.4), la red cristalina se muestra en la figura 2.5, si aplicamos una rotación de 90° a la celda unitaria de referencia en dos dimensiones vemos que esta no se repite dentro de la red cristalina (color rojo), de esta manera el sistema cristalino tetragonal no cumple con esta propiedad de simetría (rotación de 90°). Ahora si aplicamos una rotación de 180° , vemos que la celda unitaria se repite (color azul). También podemos aplicar una inversión (color verde) y la celdilla se me repite; una reflexión (color amarillo) y además un desplazamiento (color azul claro). De esta manera cada sistema cristalino posee sus propiedades de simetría.

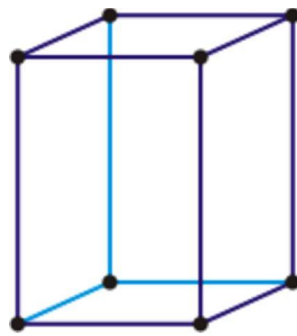


Figura 2.4: Ejemplo de Simetría 2 Tetragonal

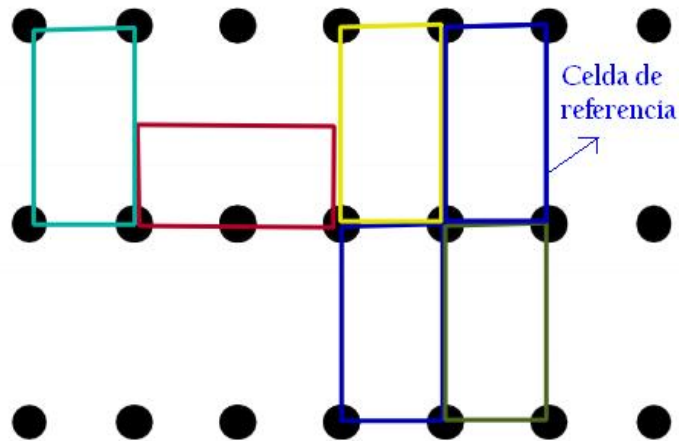


Figura 2.5: Ejemplo de Simetría 2

Las operaciones de simetría en la notación de shoeflies son:

- E : Operación identidad.

- C_n : Rotación sobre un eje de simetría, indica que al rotar el objeto $\frac{2\pi}{n}$ se obtendrá el mismo. Por ejemplo C_3 indica una rotación de 60° .
- σ_h y σ_v : Reflexión de un plano, cuando la reflexión es perpendicular a el eje con mayor orden de simetría se usa σ_h y cuando el plano de reflexión esta contenida en el eje de mayor simetría se usa σ_v .
- σ_d : Reflexión diagonal al eje de rotación.
- i : inversión del objeto a través de un centro de simetría. La inversión se puede escribir como la combinación de $i = C_2\sigma_h$.
- S_n : Rotación impropia, es una combinación de una rotación y una reflexión con el plano espejo perpendicular al eje de rotación. De esta manera $S_n = \sigma_h C_n$. El orden de las operaciones de simetría sucesivas no son todas conmutativas.

2.1. Planos y direcciones cristalográficas

Los planos que están en el cristal, pueden estar a través de los átomos pertenecientes a la Red de Bravais y estos son especificados por los índices de Miller usando las siguientes reglas (suponemos que la referencia se sitúa en un punto de la red):

- Dibujar tres ejes en las direcciones de los vectores de la red primitiva. a_1 , a_2 y a_3 .
- Encontrar los interceptos de los ejes con el plano en términos de las longitudes de los vectores $|a_1|$, $|a_2|$ y $|a_3|$; estos serán 3 enteros s_1 , s_2 , s_3 .
- Tomar el recíproco de s_1 , s_2 , s_3 como: $\frac{1}{s_1}$, $\frac{1}{s_2}$ y $\frac{1}{s_3}$.
- Calculamos la relación $\frac{1}{s_1} : \frac{1}{s_2} : \frac{1}{s_3}$.
- Reducimos las relación a los valores enteros mas pequeños posibles h, k, l de modo que $h:k:l = \frac{1}{s_1} : \frac{1}{s_2} : \frac{1}{s_3}$.
- El plano es designado por los 3 números (h, k, l) .

Ejemplo: En la figura 2.6 vemos que los interceptos son 3,2,2; la razón de los recíprocos es $\frac{1}{3} : \frac{1}{2} : \frac{1}{2} = \frac{2}{6} : \frac{3}{6} : \frac{3}{6}$, entonces el plano es denominado como $(2, 3, 3)$ con los índices de Miller (hkl) .

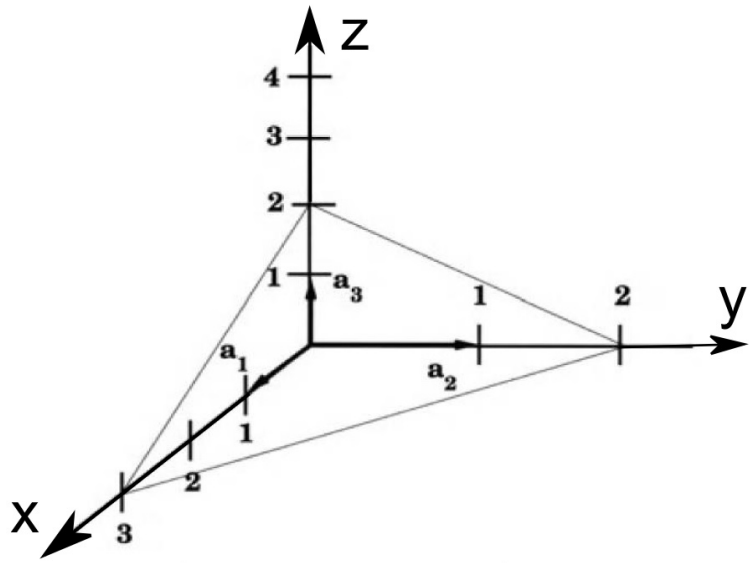


Figura 2.6: Plano (2, 3, 3). Ref [33].

Si el plano corta al eje en el lado negativo el indice pasa a ser negativo y se denota como: $2 : \bar{3} : 3$.

Si los planos son paralelos a una de las 3 direcciones cristalograficas a_1 , a_2 o a_3 son definidos por: $(0kl)$, $(h0l)$ y $(hk0)$ respectivamente. Los planos paralelos a las caras del paralelepípedo de la celda unitaria se definen (100) (plano paralelo a las direcciones de los vectores a_2 y a_3), (010) (plano paralelo a las direcciones de los vectores a_1 y a_3), (001) (plano paralelo a los vectores a_1 y a_2). Algunos ejemplos se muestran en la figura 2.7.

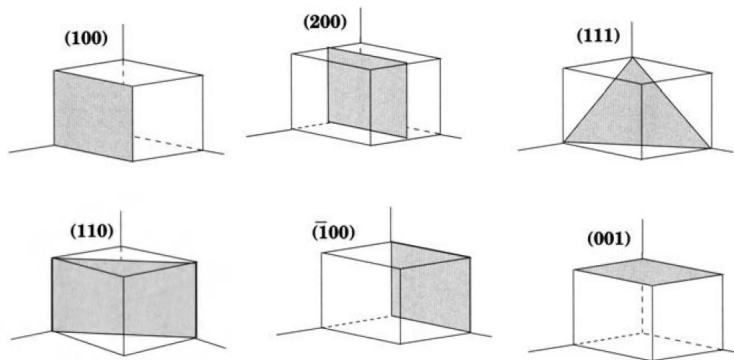


Figura 2.7: Índices de algunos planos en la red cúbica. Ref [33].

Las direcciones en los cristales son especificadas por tres números enteros $[UVW]$ (entre corchetes), estos tienen la misma relación que las componentes de un vector en la dirección elegida en función de los vectores primitivos a_1 , a_2 y a_3 . De esta manera, si la dirección deseada es a lo largo del vector $\vec{L}(n_1, n_2, n_3)$, entonces $U : V : W = n_1 : n_2 : n_3$.

Las direcciones a lo largo de los vectores \vec{a}_1 , \vec{a}_2 y \vec{a}_3 son llamadas direcciones cristalográficas y se indican como: $[100]$, $[010]$ y $[001]$ respectivamente, figura 2.8.

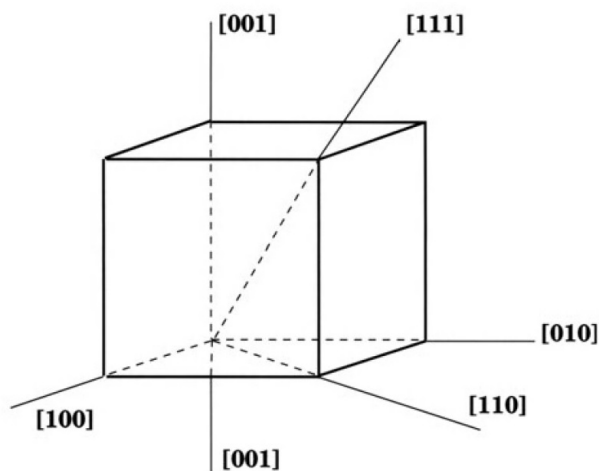


Figura 2.8: Algunas direcciones importantes en la red cúbica. Ref [33].

2.2. Tablas Internacionales de Cristalografía.

En las tablas internacionales de cristalografía se encuentra una gran cantidad de información útil sobre la simetría de cualquier grupo espacial. Además, da las posiciones de la celda unitaria; en donde se encuentran los elementos de simetría.

El número de posiciones o multiplicidad, son la cantidad de puntos o posiciones en la celda unidad, los cuales poseen simetría puntual dentro de la celda unitaria, estos son las denominadas posiciones de Wyckoff. De esta manera, al aplicar cualquiera de los elementos de simetría sobre una posición, se obtendrá el mismo conjunto de puntos, a este conjunto de puntos los llamaremos puntos de órbita.

Sin embargo, si en una posición r existen algunos elementos de simetría (como planos de reflexión y ejes propios), si dejamos este punto r como referencia y tomamos un punto r' , algunos elementos de simetría no estarán en el punto r' y el número de puntos de órbita serán más pequeños haciendo que la cantidad de posiciones de simetría sean menos. Al conjunto de

elementos de simetría aplicados a un punto (dejando invariante el punto) formaran un grupo puntual, llamado, grupo de simetría local o grupo local, el cual será un subgrupo del grupo cristal.

El grupo de simetría local, se muestra en la tercera columna de la figura 2.9 como sitio de simetría (*Site symmetry*) usando la notación internacional.

Cumpliendo la condición de cerradura de la teoría de grupos, tenemos que el número de posiciones en la órbita o posiciones de simetría, debe ser un factor del número total de elementos del grupo local con mayor cantidad de posiciones. Estas posiciones son llamadas posiciones de Wyckoff, ellas se asignan con letras latinas minúsculas.

Para el zinc oxide el grupo espacial es el $N^{\circ}186$, su tabla de posiciones de Wyckoff es:

Wyckoff Positions of Group 186 ($P6_3mc$)

Multiplicity	Wyckoff letter	Site symmetry	Coordinates
12	d	1	(x,y,z) (-y,x-y,z) (-x+y,-x,z) (-x,-y,z+1/2) (y,-x+y,z+1/2) (x-y,x,z+1/2) (-y,-x,z) (-x+y,y,z) (x,x-y,z) (y,x,z+1/2) (x-y,-y,z+1/2) (-x,-x+y,z+1/2)
6	c	.m.	(x,-x,z) (x,2x,z) (-2x,-x,z) (-x,x,z+1/2) (-x,-2x,z+1/2) (2x,x,z+1/2)
2	b	3m.	(1/3,2/3,z) (2/3,1/3,z+1/2)
2	a	3m.	(0,0,z) (0,0,z+1/2)

Figura 2.9: Posiciones de Wyckoff para el grupo 186. Tomada de [31].

Y en las tablas internacionales de cristalografía se muestran así:

Multiplicity, Wyckoff letter, Site symmetry			Coordinates						
12	<i>d</i>	1	(1) x, y, z (4) $\bar{x}, \bar{y}, z + \frac{1}{2}$ (7) \bar{y}, \bar{x}, z (10) $y, x, z + \frac{1}{2}$	(2) $\bar{y}, x - y, z$ (5) $y, \bar{x} + y, z + \frac{1}{2}$ (8) $\bar{x} + y, y, z$ (11) $x - y, \bar{y}, z + \frac{1}{2}$	(3) $\bar{x} + y, \bar{x}, z$ (6) $x - y, x, z + \frac{1}{2}$ (9) $x, x - y, z$ (12) $\bar{x}, \bar{x} + y, z + \frac{1}{2}$				
6	<i>c</i>	$.m.$	x, \bar{x}, z	$x, 2x, z$	$2\bar{x}, \bar{x}, z$	$\bar{x}, x, z + \frac{1}{2}$	$\bar{x}, 2\bar{x}, z + \frac{1}{2}$	$2x, x, z + \frac{1}{2}$	
2	<i>b</i>	$3m.$	$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z$	$\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, z + \frac{1}{2}$					
2	<i>a</i>	$3m.$	$0, 0, z$	$0, 0, z + \frac{1}{2}$					

Figura 2.10: Posiciones de Wyckoff para el grupo 186. Tomada de [32].

Para el grupo 186, tenemos 12 posiciones de Wyckoff con simetría local 1 o C_1 , 6 con simetría local $.m.$ y 2 veces 2 con simetría local $3m.$ El grupo puntual para este grupo espacial es el C_{6v} , el cual posee 6 clases de elementos de simetría, entonces la multiplicidad de las posiciones será un número factor.

En la cuarta columna se muestran las fracciones de las longitudes de cada posición en la celda unitaria. Las posiciones se dan a lo largo de las direcciones \hat{x} , \hat{y} y \hat{z} . Para los sistemas Hexagonal y trigonal las direcciones no coinciden con los ejes x, y, z , en estos sistemas es diferente que los otros sistemas. Para los sistemas hexagonal y trigonal se tiene que: \hat{x} esta dirigida a lo largo del eje y negativo, \hat{y} esta dirigida entre los ejes x e y formando un angulo de 30° con el eje x y \hat{z} esta sobre el eje z . En la figura 2.11 las direcciones \hat{x} , \hat{y} , \hat{z} son las mismas que para a_1 , a_2 y a_3 .

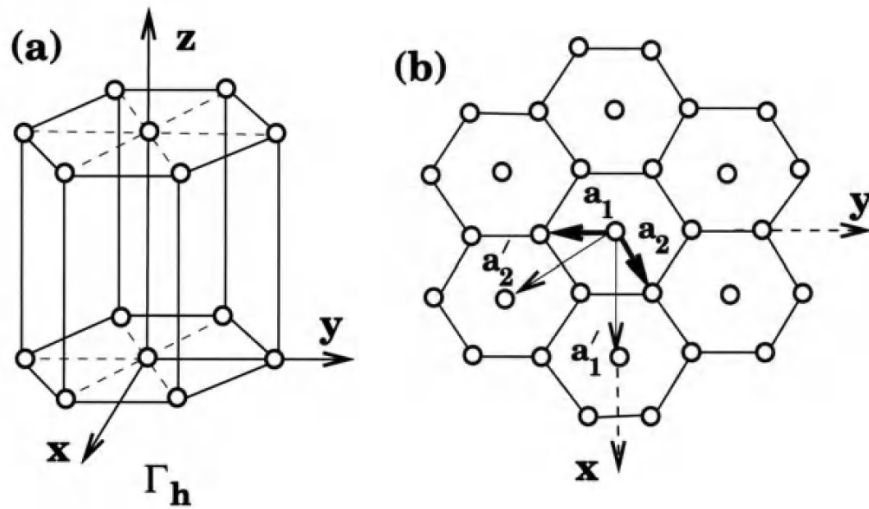


Figura 2.11: (a) Celda cristalográfica del sistema hexagonal, (b) vectores base a_1, a_2 de la celda primitiva y a'_1, a'_2 para la celda convencional. Ref [33].

Además, si por ejemplo hay una sola especie de átomo en una celda unidad, a esta le debe corresponder solo una órbita. En nuestro caso esta no es posible, debido a que las órbitas solo podrán tener ya sea 12, 6, 2 posiciones. El ZnO posee 2 tipos de átomos, por lo tanto; le corresponderá la fila con la multiplicidad 2. Claro esta que el número de especies no puede ser limitada por la simetría, los cristales pueden construirse añadiendo mas especies nuevas. Si conocemos el número de átomos de una especie dada, estos átomos solo pueden ocupar una órbita con el mismo número de multiplicidad. Por ejemplo, en el ZnO tenemos 2 átomos de oxígeno y 2 zinc en la celda unidad, a cada especie le debe corresponder solo una órbita con la multiplicidad 2 o número de posiciones, figura 2.13.

Wyckoff Positions of Group 186 ($P6_3mc$)

Multiplicity	Wyckoff letter	Site symmetry	Coordinates
12	d	1	(x, y, z) $(-y, x-y, z)$ $(-x+y, -x, z)$ $(-x, -y, z+1/2)$ $(y, -x+y, z+1/2)$ $(x-y, x, z+1/2)$ $(-y, -x, z)$ $(-x+y, y, z)$ $(x, x-y, z)$ $(y, x, z+1/2)$ $(x-y, -y, z+1/2)$ $(-x, -x+y, z+1/2)$
6	c	.m.	$(x, -x, z)$ $(x, 2x, z)$ $(-2x, -x, z)$ $(-x, x, z+1/2)$ $(-x, -2x, z+1/2)$ $(2x, x, z+1/2)$
2	b	3m.	$(1/3, 2/3, z)$ $(2/3, 1/3, z+1/2)$
2	a	3m.	$(0, 0, z)$ $(0, 0, z+1/2)$

Figura 2.12: Posiciones para los 2 átomos de oxígeno y zinc. Ref [31].

Todos los elementos de simetría del grupo puntual C_{6v} se pueden deducir a partir de la fila con mayor número de posiciones o multiplicidad. Esto se puede ver en la tabla de caracteres del grupo puntual C_{6v} tabla 10.3, el número de operaciones de simetría es 12.

Para la estructura tipo Wurzita del ZnO , los parámetros de red son: $a = b = 3,81$, $c = 6,23$, $\alpha = 90$, $\beta = 90$, $\gamma = 120$. Está formada por 4 átomos en la celda unitaria, 2 átomos ocupan la posición b en $(0, 0, z)$ (con simetría local $3m$ o C_{3v}) y los otros 2 la posición b en $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z + \frac{1}{2})$ (con la misma simetría local C_{3v}). Para visualizar esta estructura se usó el programa Jmol incluido en [31]. Este pide llenar los espacios para el correspondiente grupo espacial, en nuestro caso es:

```

Structure Data Selecionar archivo Ningún archi...seleccionado
[In CIF format] HINT: [ The option for a given filename is preferential ]
# Space Group ITA number
186
# Lattice parameters
3.81 3.81 6.23 90 90 120
# Number of independent atoms in the asymmetric unit
2
# [atom type] [number] [WP] [x] [y] [z]
O 1 b 0.33 0.66 0.875
Zn 2 b 0.66 0.33 0.0
or fill the area

```

Figura 2.13: Posiciones b para los 2 átomos de oxígeno y zinc. Ref [31].

De esta manera se obtiene:

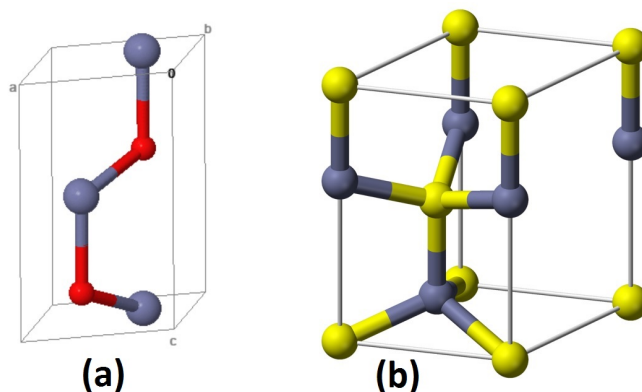


Figura 2.14: (a). Estructura tipo Wurzita. Generada con Jmol. Ref [31]. (b) Celda unitaria de la estructura tipo wurzita

En la figura 2.14, podemos observar que la estructura generada con el Jmol esta contenida dentro de la celda unitaria de la estructura tipo wurzita.

La teoría de grupos es un campo importante en el desarrollo del estudio de los materiales, debido a la forma que permite organizar y caracterizar las diferentes simetrías existentes de los materiales con simetrías cristalinas o periódicas, en una forma matemática.

Un grupo se define como una colección de elementos que se relacionan por medio de una regla de interacción. Los elementos de un grupo no son comunes números reales, estos elementos podrán ser matrices. El número de elementos de un grupo h es igual al orden del grupo.

Un conjunto de elementos debe cumplir con 4 requisitos para ser considerado un grupo:

1. Que exista el elemento identidad E , este al ser multiplicado por cualquiera de los otros elementos del conjunto debe dar como resultado el mismo elemento, de esta manera: $EA = AE = A$.
2. Condición de cerradura. Al realizar el producto de un elemento por otro elemento o por el mismo elemento del conjunto, el resultado debe ser un elemento del grupo. De esta manera, si $AB = C$, entonces A, B y C son elementos del grupo.
3. Cada elemento debe tener su recíproco R , el cual también se debe considerar elemento del grupo. De esta manera: $AR = RA = E$, donde al realizar la multiplicación del elemento A por su recíproco R el resultado debe ser el elemento identidad E , y estos deben ser considerados elementos del grupo.
4. La ley asociativa de la multiplicación se debe cumplir para los elementos del conjunto. De esta manera $(AB)C = A(BC)$.

La ley conmutativa no es requisito para que un conjunto sea considerado grupo. Si los elementos de un grupo cumplen con esta ley, se denomina grupo abeliano.

Un grupo puede estar compuesto de subconjuntos, estos subconjuntos que componen el grupo cumplen con las condiciones para que el conjunto sea considerado grupo por aparte, por ejemplo, si tenemos un conjunto en cual esta compuesto por subconjuntos, y cada uno de los subconjuntos que componen el conjunto cumplen con las condiciones para ser consideradas grupo, cada uno de estos subgrupos cumplen con estos requisitos sin dependencia del otro subgrupo y así formar un grupo con subgrupos independientes.

La clase de grupo se forma con los elementos de un conjunto que están conjugados entre si. Para encontrar el conjugado de un elemento A , se realiza el triple producto entre el elemento A por cualquier otro elemento junto con su reciproco. De esta manera:

$$X^{-1}AX = B$$

A este tipo de multiplicación se le conoce como transformación de semejanza, donde A y B son conjugadas entre si.

En Cristalografía un grupo es un conjunto completo de operaciones de simetría que obedecen las reglas de un grupo.

Por medio de transformaciones matemáticas de operaciones de simetría, podemos describir las propiedades de un sistema. Las propiedades físicas pueden ser expresadas como vectores, matrices o tensores.

Cuando las propiedades de un sistema pueden ser representadas por descripción matemática, y a ésta descripción matemática se le puede tratar como grupo por medio de transformaciones de simetría, se dice que ésta propiedad es una representación del grupo. Un grupo puede tener de esta manera, diferentes tipos de representaciones asociadas con las propiedades físicas del sistema.

La diferencia entre una clase y una representación de grupo es que la clase se usa para mirar si los elementos de un grupo están conjugados entre sí, lo que quiere decir que al aplicar la triple multiplicación de un elemento por otro elemento y por su reciproco se obtendrá otro elemento del grupo, de esta manera físicamente podemos saber que tipo de operación pueden estar relacionando los elementos conjugados, o que semejanza existe entre estos, ejemplo una rotación y luego una reflexión que puede ser también una inversión. La representación de grupo es cuando una propiedad física del sistema puede ser descrita matemáticamente y esta se puede tratar con transformaciones de simetría.

Una representación del grupo también pueden ser los elementos de un conjunto con la misma dimensión dentro del grupo, y esos deben cumplir con la tabla de multiplicación y ser elementos del grupo. La matriz de una

representación es cuadrada, el número de elementos en las filas o columnas es igual a la dimensión de la representación. Es posible tener muchas representaciones para el mismo grupo.

La suma de los cuadrados de las dimensiones de las representaciones irreducibles de un grupo es igual a el orden del grupo.

$$\sum_{i=1} d_i^2 = h \quad (3.1)$$

El número de representaciones irreducibles de un grupo es igual al número de clases en el grupo.

Para realizar rotaciones tomando de referencia un vector en coordenadas cartesianas (x, y, z) al rotar un ángulo θ a las coordenadas (x', y', z') tenemos que:

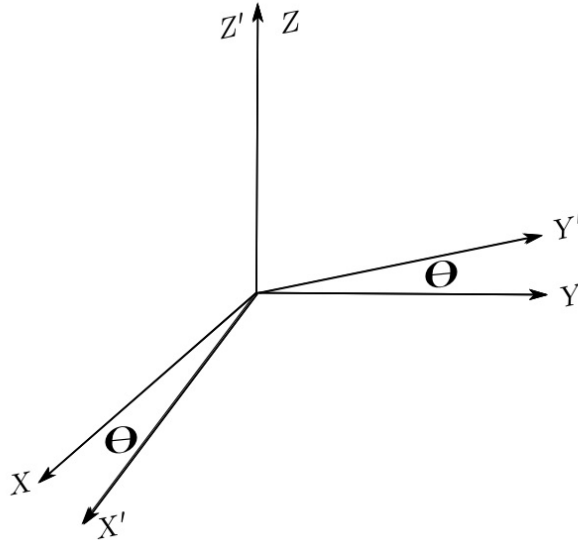


Figura 3.1: Rotación θ de ejes (x, y, z) a los ejes (x', y', z')

Así vemos que:

$$x' = x \cos \theta + y \sin \theta \quad (3.2)$$

$$y' = -x \sin \theta + y \cos \theta \quad (3.3)$$

$$z' = z \quad (3.4)$$

En forma matricial:

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = A \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (3.5)$$

Donde podemos obtener la matriz de rotación de la siguiente manera:

$$C_{\theta(z)} = A = \begin{pmatrix} \text{Cos}\theta & \text{Sin}\theta & 0 \\ -\text{Sen}\theta & \text{Cos}\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.6)$$

La rotación A en la nomenclatura de la simetría equivale a $C_{\theta(z)}$ donde z indica el eje de rotación.

Para una inversión sobre el eje z tendríamos:

$$\sigma_h = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (3.7)$$

En la matemática matricial se utiliza la *traza de la matriz*, esta es igual a la suma de los elementos de la diagonal principal, por ejemplo para las simetrías anteriores tenemos:

Para la traza de la matriz de rotación.

$$\text{Tra}A(C_{\theta}) = \sum_i a_{ii} = 2\text{Cos}\theta + 1 \quad (3.8)$$

Para la traza de la matriz de inversión.

$$\text{Tra}(\sigma_h) = \sum_{ii} a_{ii} = 1 \quad (3.9)$$

La traza de una matriz de transformación que representa una operación de simetría, es llamada carácter de la operación y se denota por χ .

El carácter de una operación de simetría posee las siguientes propiedades al ser tratadas en teoría de grupos.

1. Si la traza de varias operaciones de simetría es la misma o es invariante, se dice que todas las operaciones de simetría que pertenecen a la misma clase del grupo tienen el mismo carácter.
2. El carácter de una representación reducible es igual a la suma de todos los caracteres que contiene la representación reducible.
3. Para determinar el número de veces que una representación irreducible está contenida en una representación reducible se usa:

$$n^{(i)} = \frac{1}{h} \sum_A \chi_{A^{(i)}} \chi_A \quad (3.10)$$

Donde: $\chi_A^{(i)}$ es el carácter de la operación A en la i representación irreducible.

χ_A es el carácter de la misma operación en la representación reducible.
 h el orden del grupo que tiene todas las operaciones de simetría.

4. Para cualquier representación irreducible, la suma de los caracteres de todas las operaciones es igual al orden del grupo.

$$\sum_A \chi_i^2(A) = h \quad (3.11)$$

5. Los caracteres de dos conjuntos diferentes de representaciones irreducibles son ortogonales. Donde una representación irreducible no depende de ninguna otra representación irreducible en el grupo.

$$\sum_A \chi_i(A)\chi_j(A) = 0, i \neq j. \quad (3.12)$$

6. Las representaciones irreducibles obedecen a la relación de ortogonalidad.

Una representación en un grupo de simetría se puede transformar en otra operando bajo otra representación del grupo. A estas representaciones que se pueden transformar se les conoce como funciones de base. Físicamente se pueden representar una propiedad física del sistema. Por ejemplo en la rotación de los ejes (x, y, z) , estos ejes de rotación R_x, R_y, R_z pueden ser llamados funciones base para las representaciones irreducibles de un grupo.

Un grupo puntual de simetría, son las operaciones de simetría que me dejan un punto fijo al aplicarle varias operaciones de simetría a una celda cristalina.

Las operaciones de simetría sobre un objeto se obtienen tomando de referencia un punto en el objeto o lo que se conoce como grupo puntual, sobre este se realizan rotaciones sobre los ejes, reflexiones entre planos, reflexión entre un punto central y combinaciones entre estos, formando así operaciones de simetría figura 4.1.

La nomenclatura de *Schönflies* usada para los grupos puntuales es:

Grupos de Baja simetría.

- C_1 : No tiene elementos de simetría, la única operación de simetría posible es la operación identidad.
- C_s : Posee un plano de reflexión de simetría y la operación identidad.
- C_i : Posee un eje de inversión y la operación identidad.

Grupos con un eje de simetría.

- C_n : Rotación sobre un eje de simetría, indica que al rotar el objeto $\frac{2\pi}{n}$ se obtendrá el mismo. Por ejemplo C_3 indica una rotación de 60° .
- C_{nh} : Es C_n con la adición de una reflexión perpendicular al eje de rotación (plano horizontal).
- C_{nv} : Es C_n con la adición de una reflexión paralela al eje de rotación (plano vertical).

- C_{ni} : Es C_n con la adición de una inversión (Roto-inversión). Esta roto-inversión también se puede escribir como $S_{2n} = C_{ni}$, esto es válido siempre y cuando en el texto se use C_{ni}
- S_n : Rotación impropia, es una combinación de una rotación y una reflexión con el plano espejo perpendicular al eje de rotación. De esta manera $S_n = \sigma_h C_n$. El orden de las operaciones de simetría sucesivas no son todas conmutativas.

Grupos con 1 eje de rotación propia C_n y n ejes C_2 .

- D_n : Posee un eje de rotación y n ejes dobles perpendiculares a dicho eje.
 - D_{nh} : Tiene un plano de simetría horizontal y n planos verticales de reflexión contenidos en el y uno de los ejes doble.
 - D_{nd} : Posee las mismas especificaciones que D_n y además, n planos de simetría verticales que pasan por los ejes dobles (planos diagonales).

Moléculas Lineales

- $D_{\infty h}$: Moléculas con 2 mitades idénticas. 1 eje C_∞ e infinitos ejes C_2
- $C_{\infty v}$: Moléculas con 2 mitades diferentes. 1 eje C_∞ e infinitos planos conteniendo al eje C_∞

Grupos con varios ejes C_n (Grupos de alta simetría)

- T_d : Moléculas que poseen su celda unidad de tipo tetraedro. Posee 4 ejes C_3 que pasan por el centro y un vértice. 3 ejes C_2 que pasan por el centro y un vértice. 6 planos reflexión.
- T_h : Posee 4 ejes C_3 , 3 ejes C_2 y 2 plano reflexión.
- T : 4 ejes C_3 , 3 ejes C_2 .
- O_h : Moléculas que poseen simetría cubica y octaedro regular. Posee 3 ejes C_4 pasan por los centros de las caras opuestas del cubo. 4 ejes C_3 pasan por los vértices opuestos del cubo. 6 ejes C_2 . 3 planos paralelos a las caras. 6 planos pasan por las aristas opuestas y un centro inversión.
- $O = O_h$ Sin reflexiones, ni rotaciones impropias.
- I_h : Moléculas que poseen simetría de un dodecaedro y un icosaedro. Posee 6 ejes C_5 . 10 ejes C_3 . 15 ejes C_2 . 15 planos de reflexión y un centro inversión.
- $I = I_h$: Sin reflexiones ni rotaciones impropias.

- K_h : Simetría de la esfera. Solo los átomos pertenecen a este grupo.

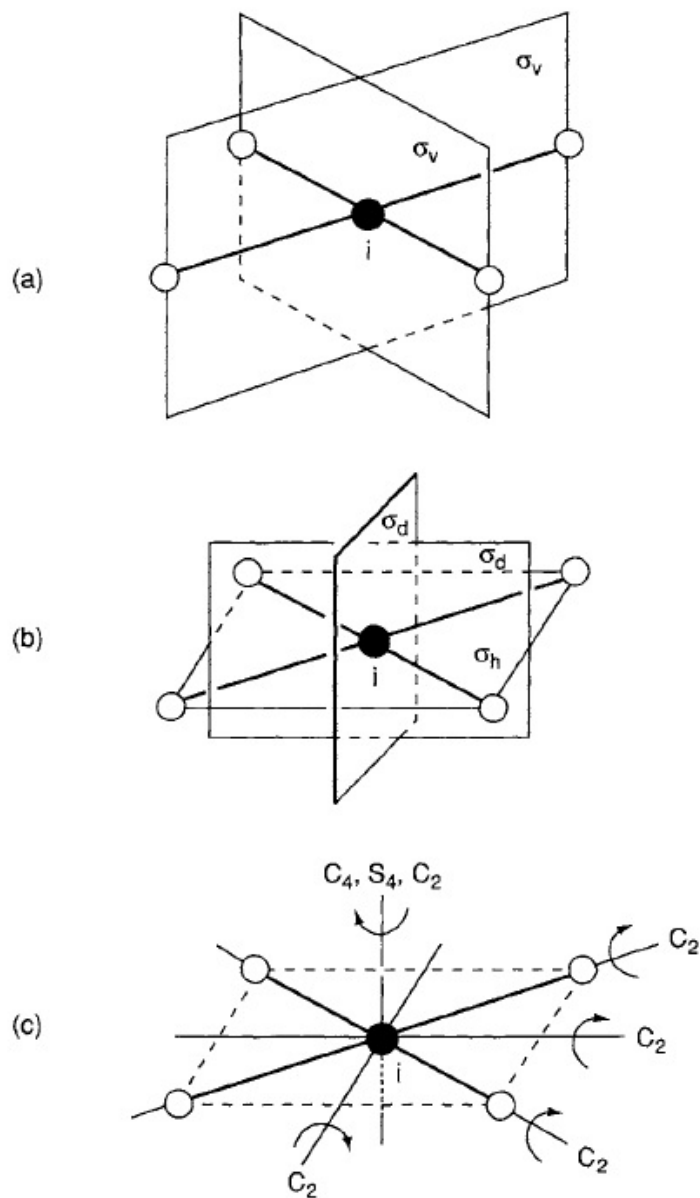


Figura 4.1: Operaciones de simetría, dejando un punto fijo. Molécula tipo XY_4 . Imagen tomada de [11].

En la figura 4.1, en la parte (a) vemos 2 planos de reflexión verticales al plano donde están los átomos. En (b) vemos 1 plano reflexión horizontal y 2 planos reflexión diagonales. En (c) vemos 5 ejes de rotación propia de orden

2, una rotación impropia de orden 4 y una rotación propia de orden 4.

Ademas de la notación de *Schöflies* para los grupos puntuales, existe la nomenclatura internacional o de Hermann-Mauguin, esta notación es usada para agrupar las moléculas en grupos espaciales, los grupos espaciales son la adición de las operaciones de simetría espaciales, como por ejemplo traslaciones y ejes de tornillo, que poseen los cristales. En la figura 4.2 vemos la equivalencia de las 2 nomenclaturas y un resumen de las operaciones de simetría de cada grupo puntual y a que sistema cristalográfico corresponde.

Crystal system	No.	Symbol		Symmetry operations
		Hermann-Mauguin	Schönflies	
Triclinic	1	1	C_1	E
	2	1	C_2	Ei
Monoclinic	3	m	C_2	$E\sigma_h$
	4	2	C_2	EC_2
	5	$2/m$	C_{2h}	$EC_2i\sigma_h$
Orthorhombic	6	$2mm$	C_{2v}	$EC_2\sigma_v\sigma_v'$
	7	$2\ 2\ 2$	D_2	$EC_2C_2'C_2''$
	8	$2/m\ 2/m\ 2/m$	D_{2h}	$EC_2C_2'C_2''i\sigma_h\sigma_v'\sigma_v''$
Tetragonal	9	4	C_4	$E2C_4C_2$
	10	$\bar{4}$	S_4	$E2S_4C_2$
	11	$4/m$	C_{4h}	$E2C_4C_2i2S_4\sigma_h$
	12	$4\ mm$	C_{4v}	$E2C_4C_22\sigma_v2\sigma_v'$
	13	$\bar{4}\ 2\ m$	S_{4v}	$EC_22C_22S_42\sigma_v$
	14	$4\ 2\ 2$	D_4	$E2C_4C_2C_2'C_2''$
	15	$4/m\ 2/m\ 2/m$	D_{4h}	$E2C_4C_2C_2'C_2''i2S_4\sigma_h2\sigma_v'2\sigma_v''$
Rhombohedral	16	3	C_3	$E2C_3$
	17	$\bar{3}$	S_6	$E2C_3i2S_6$
	18	$3\ m$	C_{3v}	$E2C_33\sigma_v$
	19	$3\ 2$	D_3	$E2C_33C_2$
	20	$\bar{3}\ 2/m$	D_{3d}	$E2C_33C_2i2S_63\sigma_v$
Hexagonal	21	$3/m$	C_{3h}	$E2C_3\sigma_h2S_6$
	22	6	C_6	$E2C_62C_3C_2$
	23	$6/m$	C_{6h}	$E2C_62C_3C_2i2S_62S_6\sigma_h$
	24	$\bar{6}\ 2\ m$	D_{3h}	$E2C_33C_2\sigma_h2S_63\sigma_v$
	25	$6\ mm$	C_{6v}	$E2C_62C_3C_23\sigma_v'3\sigma_v''$
	26	$6\ 2\ 2$	D_6	$E2C_62C_3C_23C_2'3C_2''$
	27	$6/m\ 2/m\ 2/m$	D_{6h}	$E2C_62C_3C_23C_2'3C_2''i2S_62S_6\sigma_h3\sigma_v'3\sigma_v''$
Cubic	28	23	T	$E3C_28C_3$
	29	$2/m\ \bar{3}$	T_h	$E3C_28C_3i3\sigma8S_6$
	30	$4\ 3\ m$	T_d	$E8C_33C_26\sigma6S_4$
	31	$4\ 3\ 2$	O	$E8C_33C_26C_46C_4$
	32	$4/m\ \bar{3}\ 2/m$	O_h	$E8C_33C_26C_46C_4i8S_63\sigma6\sigma6S_4$

Figura 4.2: Sistemas cristalográficos con nomenclatura en *Schöflies* y Hermann-Mauguin. Imagen tomada de [13].

CAPÍTULO 5

TABLAS DE CARACTERES.

Sabiendo las operaciones de simetría de un sistema cristalino o una molécula, podemos agruparlas y definir las como un grupo de simetría, por medio de la teoría de grupos.

Una tabla de caracteres me da información de la simetría fundamental de un grupo puntual de simetría. Un ejemplo de una tabla de caracteres se muestra en la tabla 5.1.

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	Funciones	
A_1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	(x, y) (R_x, R_y)	$(x^2 - y^2, xy)(xz, yz)$

Tabla 5.1: Tabla de caracteres del grupo C_{3v}

Esta tabla se explica de la siguiente forma:

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	Funciones	
A_1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	(x, y) (R_x, R_y)	$(x^2 - y^2, xy)(xz, yz)$

Figura 5.1: Tabla de caracteres del grupo puntual C_{3v}

De la figura 5.1 tenemos que esta se subdivide en varios colores, explicaremos lo que representa cada color de la tabla de caracteres:

La subdivisión en color azul, me representa el símbolo del grupo puntual.

La subdivisión en color marrón, me representa las especies de simetría o las representaciones irreducibles, donde se utilizan los símbolos de Mulliken. Estos símbolos representan lo siguiente:

- A y B son representaciones unidimensionales o mono-degeneradas. Cuando las representaciones unidimensionales son simétricas (+1) se usa A , cuando son antisimétricas (-1) se usa B .
- E son representaciones bidimensionales o representaciones doblemente degeneradas.
- T son representaciones tridimensionales o representaciones triplemente degeneradas.

Seguido de las letras A , B , E y T suelen ir los subíndices 1 y 2, el subíndice 1 indica una representación simétrica con respecto a un eje C_2 perpendicular al eje de mayor orden, y el subíndice 2 indica una representación antisimétrica. A veces este eje no se presenta, para estos casos se usan como referencias plano verticales. Además se suelen agregar primas y dobles primas a las letras para indicar simetría y antisimetría respectivamente, con respecto al plano horizontal reflexión.

Seguido de los subíndices 1 y 2, suele ir los subíndices **g** y **u**, los cuales indican que existe centro inversión. La **g** indica simetría con respecto al centro inversión y **u** indica antisimetría con respecto al eje de centro inversión. Estos símbolos provienen de las palabras alemanas gerade y ungerade.

La subdivisión en color naranja, me representa el símbolo de las operaciones de simetría agrupadas en clases. Se cumple que el número de clases de simetría es igual al número de representaciones irreducibles.

La subdivisión en color negro, muestra los caracteres correspondientes de las representaciones irreducibles.

La subdivisión en color rojo, muestra 6 símbolos x, y, z y R_x, R_y, R_z . x, y, z representan las coordenadas y R_x, R_y, R_z representan rotaciones al rededor de los ejes mostrados en los subíndices. Se usan cuando estos ejes o rotaciones, sirven como base para la representación irreducible.

La subdivisión en color verde, me muestra la actividad raman (funciones cuadráticas), actividad IR o infrarroja (funciones de tipo lineal) y J_x, J_y, J_z modos acústicos.

CAPÍTULO 6

APLICACIÓN DE LA TEORÍA DE GRUPOS AL ANÁLISIS VIBRACIONAL DE MOLÉCULAS.

Los tipos de movimientos que puede tener una molécula son:

- Movimiento de traslación.
- Movimiento de rotación.
- Movimiento de vibración.

6.1. Movimiento de traslación y su grado de libertad.

El movimiento de traslación de una molécula es el movimiento corporal de la molécula de un lugar a otro.

Durante las traslación, el centro de gravedad de la molécula es definida por los cambios del vector de traslación. Este vector de traslación posee 3 componentes cartesianas (x, y, z) , algunas veces designadas como (T_x, T_y, T_z) .

Como la molécula se puede mover en cualquiera de estas 3 direcciones, decimos que el grado de libertad de movimiento de traslación de la molécula siempre será 3.

6.2. Movimiento de rotación y su grado de libertad.

El movimiento de rotación o también rotación intrínseca es la rotación de la molécula sobre un eje que pasa por el centro de gravedad.

Las rotaciones pueden ser sobre cada uno de los 3 ejes cartesianos que pasan sobre el centro de gravedad de la molécula. Las 3 componentes del vector de rotación se definen como (R_x, R_y, R_z) .

El grado de libertad del movimiento rotacional de una molécula no lineal siempre será 3.

Sin embargo para una molécula lineal, el grado de libertad será 2. Esto es debido a que la rotación de una molécula lineal sobre el eje del enlace no se cuenta debido a que el momento de inercia para esta rotación del enlace es cero. Analicemos la molécula lineal CO_2 .

El momento de inercia es:

$$I = \sum_i m_i r_i^2 \quad (6.1)$$

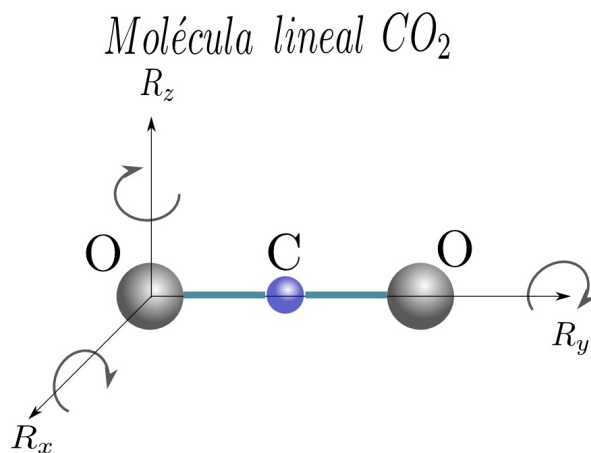


Figura 6.1: Rotaciones intrínsecas de un átomo de oxígeno en la molécula de CO_2 .

En la figura 6.1 vemos que el momento de inercia sobre cada uno de los ejes es:

$$I_z = M_c(d_{o-c})^2 + M_o((2d_{o-c})^2) \quad (6.2)$$

$$I_x = M_c(d_{o-c})^2 + M_o((2d_{o-c})^2) \quad (6.3)$$

$$I_y = 0 \quad (6.4)$$

6.3. Movimiento vibracional y su grado de libertad.

El movimiento de vibración de una molécula implica compresión y extensión de los enlaces.

El grado de libertad vibracional de una molécula se obtiene restando la suma de los grados de libertad traslacionales y rotacionales del total de grados de libertad de la molécula.

El total de grados de libertad de una molécula con N átomos es $3N$ (cada átomo posee 3 ejes coordenados de movimiento).

- Para las moléculas no lineales tenemos que:

$$(\text{Grado de libertad traslacional} = 3) + (\text{Grados de libertad rotacional} = 3) = 6 \text{ grados de libertad.}$$

- Para las moléculas lineales tenemos que:

$$(\text{Grado de libertad traslacional} = 3) + (\text{Grados de libertad rotacional} = 2) = 5 \text{ grados de libertad.}$$

Por lo tanto el grado de libertad vibracional será:

- Grado de libertad vibracional o número de modos de vibración para moléculas no lineales.

$$\# \text{Modos} = 3N - 6. \quad (6.5)$$

- Grado de libertad vibracional o número de modos de vibración para moléculas lineales.

$$\# \text{Modos} = 3N - 5. \quad (6.6)$$

Los vectores de vibración no se encuentran directamente en la tablas de caracteres debido a que el grado de libertad vibracional depende de el número de átomos (N) de la molécula (ecuaciones 6.5 y 6.6).

Las especies de simetría de vibración ($A_1, A_2, B_1, B_2, E, \dots$) pueden ser obtenidas restando las especies de traslación y rotación (obtenida de la tabla de caracteres) de las especies de simetría de todos los movimientos (traslación, rotación y vibración).

Las especies de simetría de todos los movimientos se obtienen generando una representación reducible usando un conjunto de vectores base para cada átomo. Lo que significa que a cada átomo de una molécula a estudiar se le ubican ejes coordenados (x,y,z), luego se aplican las operaciones de simetría y se mira cuantos átomos cambian.

6.3.1. Reglas para generar una representación reducible de una molécula:

Usando vectores cartesianos en la base de cada átomo.

1. Para cada átomo de la molécula, si cambia durante la operación de simetría No contribuye en nada (0) para el carácter de la (RR).
2. Para cada átomo de la molécula, si no cambia durante la operación de simetría contribuye en el número de átomos que no cambian, para el carácter de la (RR).
3. Obtenemos los caracteres de las matrices de las operaciones de simetría.
4. Luego realizamos el producto del carácter de la matriz de operación de simetría con el número de átomos que no cambian en cada una de las operaciones de simetría de la molécula. De esta manera obtenemos caracteres para cada una de las clases de simetría, generando así la representación reducible.

La aplicación de estas reglas se verá en la sección que corresponde a la predicción de los modos de vibración.

CAPÍTULO 7

ESTUDIO DE LA SIMETRÍA PARA EL TETRACLORURO DE CARBONO CCL_4 .

El tetracloruro de carbono es una molécula compacta, de estructura tetraédrica, en la cual 4 átomos de cloro se disponen alrededor de un carbono como se muestra en la figura 7.1.

Cada enlace $C - Cl$ mide $1,78\text{Å}$, cada ángulo de enlace $Cl - C - Cl$ mide $109,5^\circ$.

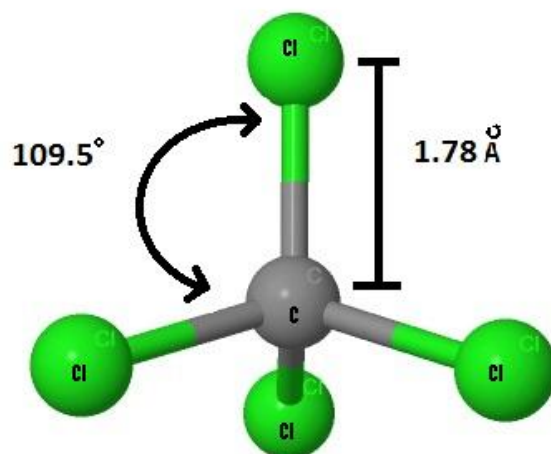
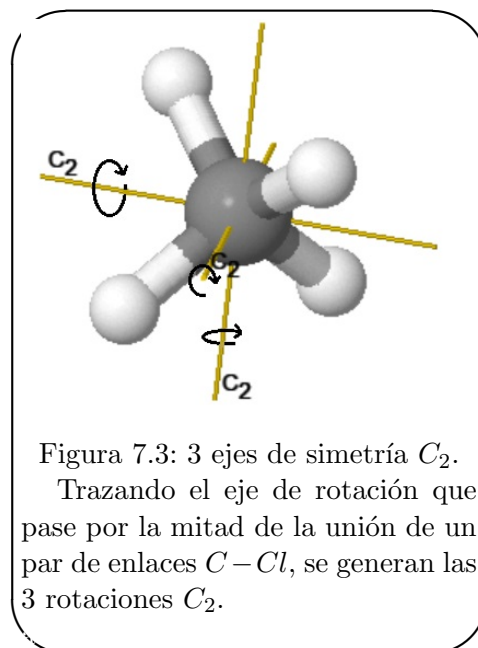
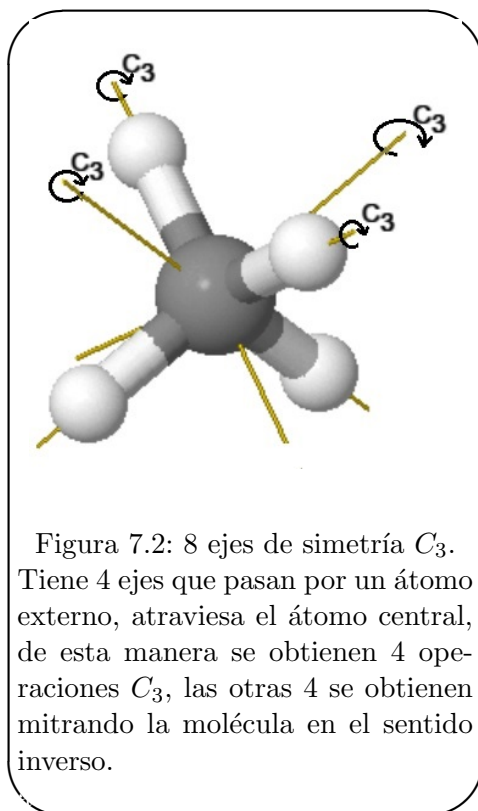


Figura 7.1: Tetracloruro de carbono (Imagen generada con Jmol).

7.1. Simetría

El tetracloruro de carbono, hace parte del grupo puntual T_d , a este grupo de simetría pertenecen todas las moléculas con simetría tetraédrica, el cual posee las siguientes operaciones de simetría:



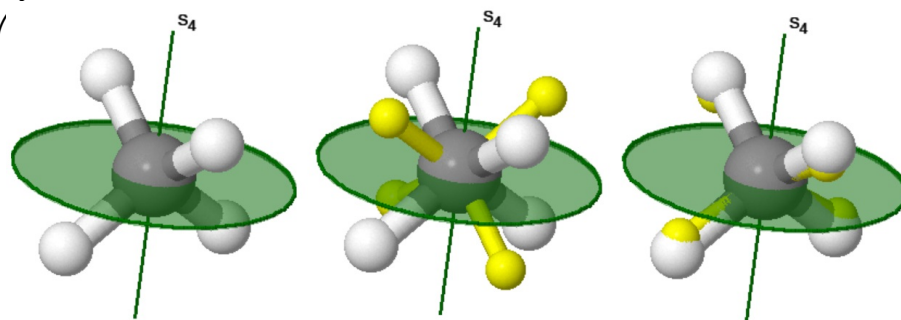


Figura 7.4: 6 ejes de rotación-reflexión o rotación impropia $C_4(\sigma_d)$, (S_n) .

Sobre cada uno de los ejes de rotación podemos realizar una operación de rotación de 90° o una operación C_4 y seguido de esto podemos realizar una operación de plano de reflexión, a esta operación conjunta de simetría se le denomina roto-inversión.

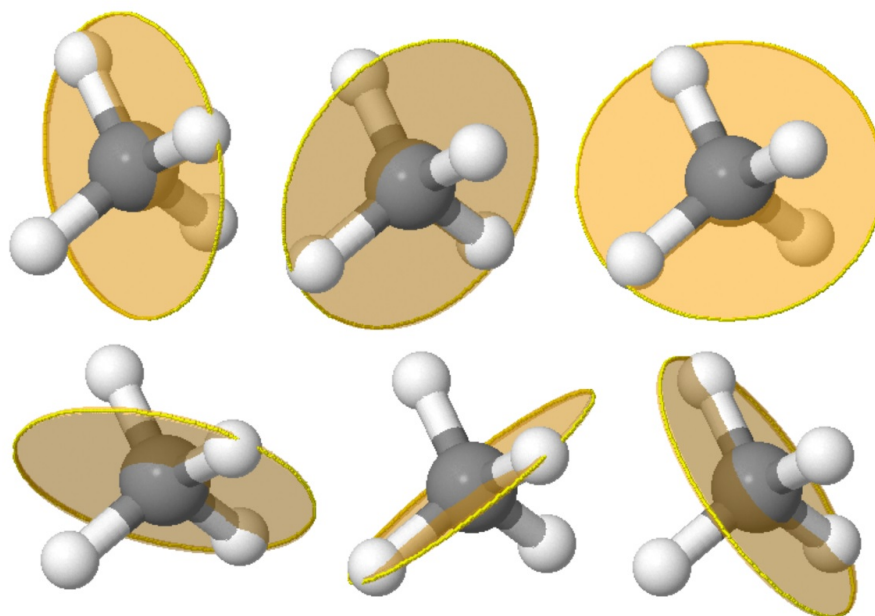


Figura 7.5: 6 ejes de reflexión diagonal a los ejes de rotación C_2 . (σ_d) .

Sobre cada par de enlace $Cl - C$ se generan planos reflexiones diagonales a los ejes de rotación.

Añadiendo a estas operaciones de simetría, también tenemos la operación

identidad, formando así un grupo con 5 clases de operaciones de simetría, las cuales son: La identidad E , rotación propia de orden 3 representada por C_3 , rotación propia de orden 2 representada por C_2 , rotación impropia de orden 4 representada por S_4 y plano reflexión o reflexiones diagonales representada por σ_d .

El conjunto conformado por estas operaciones de simetría, es lo que se conoce como grupo puntual. Como ya se mencionó para en tetracloruro de carbono es T_d .

7.2. Operaciones de simetría

Estas operaciones se pueden representar por medio de matrices, las cuales son:

La operación identidad.

$$E = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Rotación propia de orden 3 (C_3)

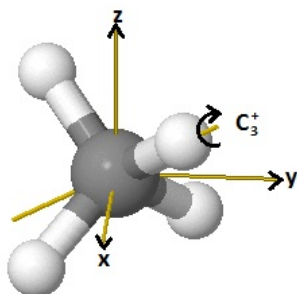


Figura 7.6: Rotación propia de orden 3 en el sentido contrario a las manecillas del reloj (Imagen generada con Jmol).

$$C_3^{+(1)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$C_3^{+(2)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$C_3^{+(3)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$C_3^{+(4)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$C_3^{-(1)} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$C_3^{-(2)} = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$C_3^{-(3)} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$C_3^{-(4)} = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

El signo - indica que la rotación se hace en el sentido de las manecillas de reloj, el signo + indica que la rotación se hace en el sentido contrario a las manecillas de reloj. Los números en paréntesis se usan para darles nombres a las operaciones y poder diferenciarlas.

Rotación propia de orden 2 (C_2).

$$C_2^z = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$C_2^y = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$C_2^x = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

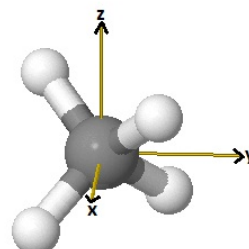


Figura 7.7: Ejes en el Tetracloruro de carbono (Imagen generada con Jmol).

La x, y y z en la parte superior, indica que eje se esta tomando para realizar la rotación.

Planos reflexión (σ_d)

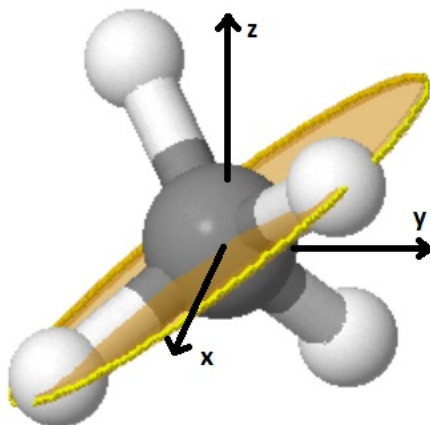


Figura 7.8: Plano reflexión en el Tetracloruro de carbono (Imagen generada con Jmol).

$$\sigma_d^{(1)} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\sigma_d^{(2)} = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\sigma_d^{(3)} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\sigma_d^{(4)} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\sigma_d^{(5)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\sigma_d^{(6)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Rotaciones impropias de orden 4 (S_4)

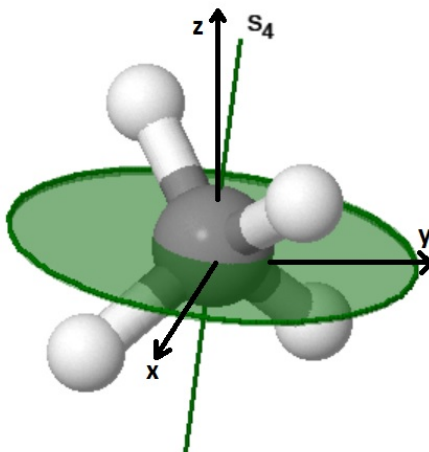


Figura 7.9: Rotaciones impropias en el Tetracloruro de carbono (Imagen generada con Jmol).

$$S_4^{(1)} = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$S_4^{(2)} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$S_4^{(3)} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$S_4^{(4)} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$S_4^{(5)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$S_4^{(6)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

7.3. Teoría de grupos aplicado a las operaciones de simetría del CCl_4

Ahora vamos a validar que el conjunto de operaciones de simetría para la molécula de tetracloruro de carbono se puedan considerar como un grupo.

Recordemos los requisitos que debe tener un conjunto para ser considerado grupo:

1. Existencia del elemento identidad E (en nuestro caso la operación identidad).

2. Condición de cerradura. Al realizar el producto entre 2 operaciones de simetría, me debe dar otra operación de simetría.

Realizaremos el producto entre 2 operaciones de simetría de diferente clase. Hagamos:

$$C_3^{+(3)} \cdot \sigma_d^{(2)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Donde podemos verificar que el producto da como resultado la operación $S_4^{(6)}$.

$$S_4^{(6)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Otro ejemplo:

$$C_3^{+(4)} \cdot S_4^{(4)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Donde da como resultado la matriz $\sigma_d^{(5)}$.

$$\sigma_d^{(5)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

De esta manera, podemos realizar una tabla de multiplicación para este conjunto de operaciones de simetría.

T_d	E	C_3	C_2	S_4	σ_d
E	E	C_3	C_2	S_4	σ_d
C_3	C_3	E	C_3	σ_d	S_4
C_2	C_2	C_3	E	σ_d	S_4
S_4	S_4	σ_d	σ_d	E	C_2
σ_d	σ_d	S_4	S_4	C_2	E

Tabla 7.1: Tabla de multiplicación para las operaciones de simetría del grupo puntual T_d

En la tabla de multiplicación 7.1, ahí que tener en cuenta que para realizar el producto de las operaciones de simetría, se toma un conjunto de operaciones (puede ser una de cada clase), supongamos las que están de color verde en la columna 1 son un conjunto tomado al azar de operaciones de simetría, se debe tomar para la fila 1 las operaciones inversas a las de la columna 1.

Por esta razón el grupo puntual T_d no es *abeliano*, debido a que en la

tabla se hace el producto de un conjunto de matrices por sus inversos, pero tanto las matrices como las inversas están dentro de una misma clase de operaciones de simetría. En la tercera condición de un grupo, validaremos esta afirmación, en la cual el inverso de una operación de simetría también será un elemento de esta clase de simetría.

3. Cada elemento u operación de simetría debe tener su inverso, esta inversa también se considera una operación de simetría de la misma clase.

Si tomamos la operación de simetría $C_3^{+(4)}$, le calculamos la inversa obtenemos la operación $C_3^{-{(4)}}$.

$$C_3^{+(4)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\text{Inversa}[C_3^{+(4)}] = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} = C_3^{-{(4)}}$$

4. Ley asociativa. El producto de 2 o mas propiedades de simetría se pueden agrupar de varias formas y el resultado será una operación de simetría.

7.4. Cálculo de la Tabla de caracteres para el grupo puntual T_d .

La tabla de caracteres de un grupo puntual, me reúne información importante de la simetría. Existe una infinidad de matrices que representan las operaciones de un grupo puntual. Al conjunto de matrices que obtuvimos para el grupo puntual T_d se le conoce como representación reducible.

Para comenzar observemos todas las operaciones de simetría en forma matricial, como vemos en ninguna clase queda estable un valor de 1 o -1 en cualquiera de los elementos de la diagonal principal, por lo tanto no podemos obtener una representación irreducible unidimensional deducida de las matrices. Lo mismo ocurre si intentamos reducir a matrices bidimensionales.

$$\begin{pmatrix} x & 0 & 0 \\ 0 & x & x \\ 0 & x & x \end{pmatrix}$$

Por lo tanto podemos comenzar con una matriz tridimensional, y generar una representación irreducible tridimensional, debido a que como ya vimos no podemos obtener por medio de las matrices operaciones de simetría representaciones de menor orden. Las representaciones irreducibles se denotan

con Γ . Si calculamos el carácter $\chi(R)$ (R indica que tipo de operación se esta tomando) de todas las operaciones, encontraremos que es el mismo en cada una de las clases, por lo tanto podemos escribir la representación irreducible tridimensional de la siguiente forma.

E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	
$\Gamma^{(3)}$	3	0	-1	-1	1

El orden del grupo, el cual es el número de operaciones de simetría del grupo puntual denotado por h , para este grupo será: $h = 24$.

Aplicando la primera regla de las tablas de caracteres, la cual enuncia que la suma del cuadrado de cada una de las dimensiones (las dimensiones se denotan por l_i) de las representaciones irreducibles es igual al orden grupo y también teniendo en cuenta la regla, la cual enuncia que la cantidad de representaciones irreducibles es igual a la cantidad de clases, tenemos:

$$\sum_{i=1} l_i^2 = h$$

Como ya sabemos que existe una representación irreducible de dimensión 3, siempre iniciamos el análisis con ella. Una posibilidad podría ser la siguiente,

$$\sum_{i=1} l_i^2 = 24$$

$$(3)^2 + (2)^2 + (2)^2 + (2)^2 + (1)^2 + (1)^2 + (1)^2 = 24$$

Como vemos ésta consta de 7 representaciones irreducibles, y necesitamos que la cantidad de representaciones irreducibles sea igual al número de clases de operaciones, en nuestro caso son 5.

La única posibilidad de cumplir con estas 2 reglas es de la siguiente forma:

$$(3)^2 + (3)^2 + (2)^2 + (1)^2 + (1)^2 = 24$$

Como vemos ahí 5 representaciones irreducibles. Estos valores a su vez me representan la dimensión de la representación irreducible y además equivalen a la traza o al carácter de la operación identidad, por esta razón las ordenaremos en la columna debajo de la operación identidad de la siguiente forma:

Vamos a calcular las otras representaciones por medio de las reglas de las tablas de caracteres:

	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
$\Gamma_1^{(1)}$	1				
$\Gamma_2^{(1)}$	1				
$\Gamma^{(2)}$	2				
$\Gamma_1^{(3)}$	3	0	-1	-1	1
$\Gamma_2^{(3)}$	3				

- $\Gamma_1^{(1)}$ Podemos generar la representación totalmente simétrica aplicando:

$$\Gamma_1^{(1)} = \sum \chi_i^2 g = h$$

Donde g indica el numero de veces que esta una operación de simetría dentro de una clase.

$$(1)^2 1 + (1)^2 8 + (1)^2 3 + (1)^2 6 + (1)^2 6 = 24$$

Por lo tanto la tabla nos va quedando:

	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
$\Gamma_1^{(1)}$	1	1	1	1	1
$\Gamma_2^{(1)}$	1				
$\Gamma^{(2)}$	2				
$\Gamma_1^{(3)}$	3	0	-1	-1	1
$\Gamma_2^{(3)}$	3				

- $\Gamma_2^{(1)}$ Para la segunda representación irreducible de dimension 1, no podemos aplicar la misma regla que la de $\Gamma_1^{(1)}$, debido a que como los caracteres están elevados al cuadrado, podemos obtener 16 posibles distribuciones de valores. Aplicaremos el gran teorema de la ortogonalidad:

$$\sum_R [\Gamma_i(R)\Gamma_j(R)] = \frac{h}{\sqrt{l_i l_j}} \delta_{ij}$$

Lo que significa que los caracteres:

$$\sum_R [\chi_i(R)\chi_j(R)]g = h\delta_{ij} \quad \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{si } i = j \\ 0 & \text{si } i \neq j \end{cases}$$

Denotemos los caracteres para cada una de las clases de operaciones como se muestra en la siguiente tabla.

	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
$\Gamma_1^{(1)}$	1	1	1	1	1
$\Gamma_2^{(1)}$	1	χ_{C_3}	χ_{C_2}	χ_{S_4}	χ_{σ_d}
$\Gamma^{(2)}$	2				
$\Gamma_1^{(3)}$	3	0	-1	-1	1
$\Gamma_2^{(3)}$	3				

Aplicando el gran teorema de la ortogonalidad para $\Gamma_1^{(1)}$ y $\Gamma_2^{(1)}$ tenemos:

$$1(1)(1) + 8(1)(\chi_{C_3}) + 3(1)(\chi_{C_2}) + 6(1)(\chi_{S_4}) + 6(1)\chi_{\sigma_d} = 0$$

$$8\chi_{C_3} + 3\chi_{C_2} + 6\chi_{S_4} + 6\chi_{\sigma_d} = -1 \quad (7.1)$$

Como $\Gamma_2^{(1)}$ es una representación unidimensional, sus caracteres deben estar formados por 1, -1 y 0. La única posibilidad para que 7.1 sea verdadera es que los valores de los caracteres tomen los siguientes valores.

$$\begin{aligned} 8\chi_{C_3} + 3\chi_{C_2} + 6\chi_{S_4} + 6\chi_{\sigma_d} &= -1 \\ 8(1) + 3(1) + 6(-1) + 6(-1) &= -1 \end{aligned}$$

De esta manera la tabla nos va quedando:

	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
$\Gamma_1^{(1)}$	1	1	1	1	1
$\Gamma_2^{(1)}$	1	1	1	-1	-1
$\Gamma^{(2)}$	2				
$\Gamma_1^{(3)}$	3	0	-1	-1	1
$\Gamma_2^{(3)}$	3				

- $\Gamma^{(2)}$ Para la representación irreducible de dimension 2, podemos aplicar el gran teorema de la ortogonalidad con $\Gamma_1^{(1)}$ y $\Gamma^{(2)}$.

	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
$\Gamma_1^{(1)}$	1	1	1	1	1
$\Gamma_2^{(1)}$	1	1	1	-1	-1
$\Gamma^{(2)}$	2	χ_{C_3}	χ_{C_2}	χ_{S_4}	χ_{σ_d}
$\Gamma_1^{(3)}$	3	0	-1	-1	1
$\Gamma_2^{(3)}$	3				

$$1(1)(2) + 8(1)(\chi_{C_3}) + 3(1)(\chi_{C_2}) + 6(1)(\chi_{S_4}) + 6(1)\chi_{\sigma_d} = 0$$

$$8\chi_{C_3} + 3\chi_{C_2} + 6\chi_{S_4} + 6\chi_{\sigma_d} = -2 \quad (7.2)$$

Existen varias posibilidades de hacer valida la ecuación 7.2, 2 posibilidades son:

	$8\chi_{C_3} +$	$3\chi_{C_2} +$	$6\chi_{S_4} +$	$6\chi_{\sigma_d}$	$= -2$
Posibilidad 1	$8(-1) +$	$3(2) +$	$6(0) +$	$6(0)$	$= -2$
Posibilidad 2	$8(2) +$	$3(2) +$	$6(-2) +$	$6(-2)$	$= -2$

Para saber cual debe ser la correcta usamos el gran teorema de la ortogonalidad para $i = j$.

$$\sum \chi_i^2(R)g = h$$

Para la posibilidad 1,

$$2\chi_E^2 + 8\chi_{C_3}^2 + 3\chi_{C_2}^2 + 6\chi_{S_4}^2 + 6\chi_{\sigma_d}^2 = 24$$

$$1(2)^2 + 8(-1)^2 + 3(2)^2 + 6(0)^2 + 6(0)^2 = 24$$

$$4 + 8 + 12 = 24$$

Para la posibilidad 2,

$$\begin{array}{rcccccc}
2\chi_E^2 & 8\chi_{C_3}^2 + & 3\chi_{C_2}^2 + & 6\chi_{S_4}^2 + & 6\chi_{\sigma_d}^2 & = & 24 \\
1(2)^2 & 8(2)^2 + & 3(2)^2 + & 6(-2)^2 + & 6(-2)^2 & \neq & 24 \\
4 & +32 & +12 & +24 & +24 & \neq & 24 \\
& & & & 96 & \neq & 24
\end{array}$$

Por lo tanto los caracteres para la representación irreducible serán los de la posibilidad 1, de esta manera la tabla de caracteres nos va quedando:

	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
$\Gamma_1^{(1)}$	1	1	1	1	1
$\Gamma_2^{(1)}$	1	1	1	-1	-1
$\Gamma^{(2)}$	2	-1	2	0	0
$\Gamma_1^{(3)}$	3	0	-1	-1	1
$\Gamma_2^{(3)}$	3				

- $\Gamma_2^{(3)}$ Para la segunda representación de dimension 3, podemos generar un sistema de ecuaciones, asociando las 4 representaciones irreducibles ya conocidas con la representación irreducible a calcular.

	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
$\Gamma_1^{(1)}$	1	1	1	1	1
$\Gamma_2^{(1)}$	1	1	1	-1	-1
$\Gamma^{(2)}$	2	-1	2	0	0
$\Gamma_1^{(3)}$	3	0	-1	-1	1
$\Gamma_2^{(3)}$	3	χ_{C_3}	χ_{C_2}	χ_{S_4}	χ_{σ_d}

Para $\Gamma_1^{(1)}$ y $\Gamma_2^{(3)}$ obtenemos:

$$\begin{array}{rcccccc}
(1)(1)(3) + & 8(1)\chi_{C_3} + & 3(1)\chi_{C_2} + & 6(1)\chi_{S_4} + & 6(1)\chi_{\sigma_d} & = & 0 \\
& 8\chi_{C_3} + & 3\chi_{C_2} + & 6\chi_{S_4} + & 6\chi_{\sigma_d} & = & -3
\end{array}$$

Para $\Gamma_2^{(1)}$ y $\Gamma_2^{(3)}$ obtenemos:

$$\begin{aligned} (1)(1)(3)+ \quad 8(1)\chi_{C_3}+ \quad 3(1)\chi_{C_2}+ \quad 6(-1)\chi_{S_4}+ \quad 6(-1)\chi_{\sigma_d} &= 0 \\ \quad \quad \quad 8\chi_{C_3} \quad \quad +3\chi_{C_2} \quad \quad -6\chi_{S_4} \quad \quad -6\chi_{\sigma_d} &= -3 \end{aligned}$$

Para $\Gamma_2^{(2)}$ y $\Gamma_2^{(3)}$ obtenemos:

$$\begin{aligned} (1)(2)(3)+ \quad 8(-1)\chi_{C_3}+ \quad 3(2)\chi_{C_2}+ \quad 6(0)\chi_{S_4}+ \quad 6(0)\chi_{\sigma_d} &= 0 \\ \quad \quad \quad -8\chi_{C_3} \quad \quad +6\chi_{C_2} &= -6 \end{aligned}$$

Para $\Gamma_2^{(1)}$ y $\Gamma_2^{(3)}$ obtenemos:

$$\begin{aligned} (1)(3)(3)+ \quad 8(0)\chi_{C_3}+ \quad 3(-1)\chi_{C_2}+ \quad 6(-1)\chi_{S_4}+ \quad 6(1)\chi_{\sigma_d} &= 0 \\ \quad \quad \quad -3\chi_{C_2} \quad \quad -6\chi_{S_4} \quad \quad +6\chi_{\sigma_d} &= -9 \end{aligned}$$

De esta manera obtenemos:

$$\left\{ \begin{array}{l} 8\chi_{C_3}+ \quad 3\chi_{C_2}+ \quad 6\chi_{S_4}+ \quad 6\chi_{\sigma_d} = -3 \\ \quad \quad \quad 8\chi_{C_3} \quad \quad +3\chi_{C_2} \quad \quad -6\chi_{S_4} \quad \quad -6\chi_{\sigma_d} = -3 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad -8\chi_{C_3} \quad \quad +6\chi_{C_2} = -6 \\ \quad \quad \quad \quad \quad -3\chi_{C_2} \quad \quad -6\chi_{S_4} \quad \quad +6\chi_{\sigma_d} = -9 \end{array} \right.$$

solucionando el sistema de ecuaciones obtenemos:

$$\chi_{C_3} = 0; \chi_{C_2} = -1; \chi_{S_4} = 1; \chi_{\sigma_d} = -1$$

De esta manera nos queda la tabla de caracteres:

	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
$\Gamma_1^{(1)}$	1	1	1	1	1
$\Gamma_2^{(1)}$	1	1	1	-1	-1
$\Gamma^{(2)}$	2	-1	2	0	0
$\Gamma_1^{(3)}$	3	0	-1	-1	1
$\Gamma_2^{(3)}$	3	0	-1	1	-1

Como vemos las representaciones irreducibles $\Gamma_1^{(1)}$ y $\Gamma_2^{(1)}$ son simétricas (carácter es igual a 1) con los ejes de rotación y son unidimensionales, por lo tanto llevarán la letra A . $\Gamma_1^{(1)}$ llevará el subíndice 1, debido a que es simétrica con C_2 y S_4 . $\Gamma_2^{(1)}$ llevará el subíndice 2, debido a que es antisimétrica con S_4 y σ_d .

La representación irreducible $\Gamma^{(2)}$ como es de dimension 2 se denotará con E .

Las representaciones irreducibles $\Gamma_1^{(3)}$ y $\Gamma_2^{(3)}$ por ser de dimension 3 se denotarán por T , $\Gamma_2^{(3)}$ irá acompañada del subíndice 1, debido a que es simétrica a S_4 , $\Gamma_1^{(3)}$ irá acompañada del subíndice 2, debido a que es antisimétrica a S_4 . De esta forma la tabla de caracteres nos quedará de la siguiente forma:

Td	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
T_1	3	0	-1	1	-1
T_2	3	0	-1	-1	1

7.4.1. Inclusión de las funciones de las representaciones irreducibles a la tabla de caracteres del grupo puntual T_d .

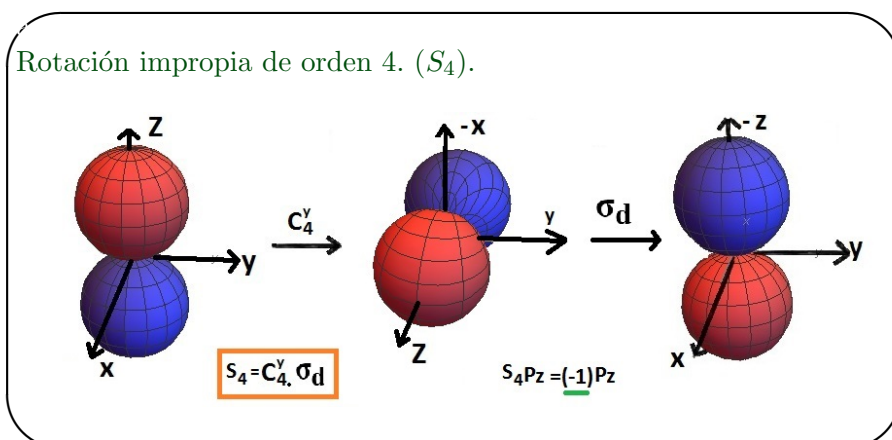
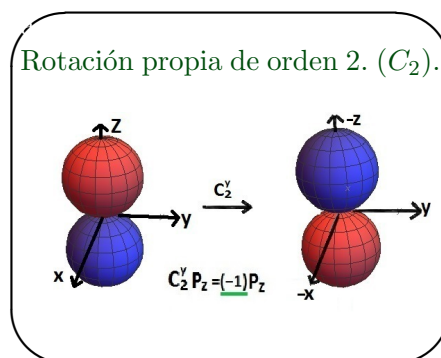
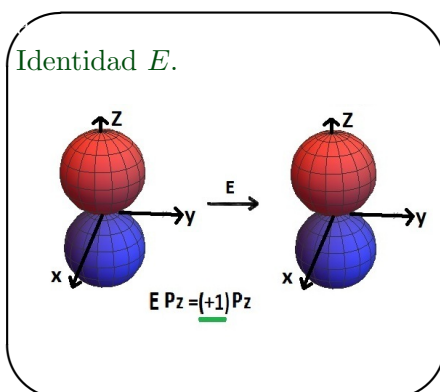
Para esto someteremos a los orbitales p y d a las clases de simetría del grupo puntual T_d y tendremos en cuenta que:

1. Si los signos de los lóbulos de los orbitales no cambian al aplicar la operación lo indicamos con $+1$.
2. Si los signos de los lóbulos cambian de signo al aplicar la operación de simetría lo indicamos con -1 .
3. Si la operación de simetría no se puede aplicar sobre los orbitales lo indicamos con 0 .

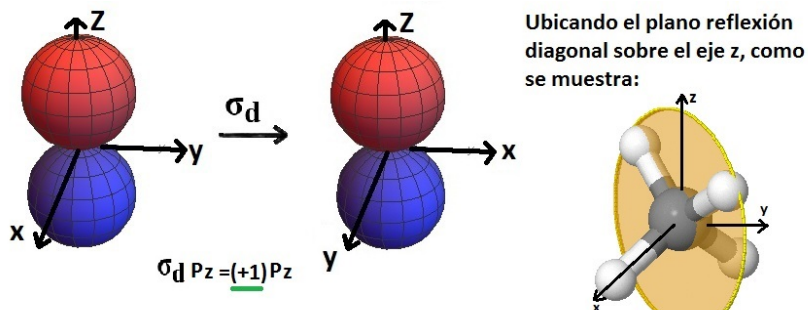
Después de esto miramos a que especie de simetría corresponde el orbital.

- Orbitales p .

▷ orbital p_z .



Reflexión diagonal (σ_d).



Como la rotación de propia de orden 3 (C_3), no se puede aplicar sobre el orbital se indica con 0.

De esta manera obtenemos:

E	C_3	C_2	S_4	σ_d	
1	0	-1	-1	1	p_z

Al someter los orbitales p_x y p_y sobre las clases de simetría obtenemos los mismos valores que los ya obtenidos con el orbital p_z . Debajo de la operación identidad ubicaremos un 3 indicando que posee 3 orbitales.

E	C_3	C_2	S_4	σ_d	
3	0	-1	-1	1	p_z, p_x, p_y

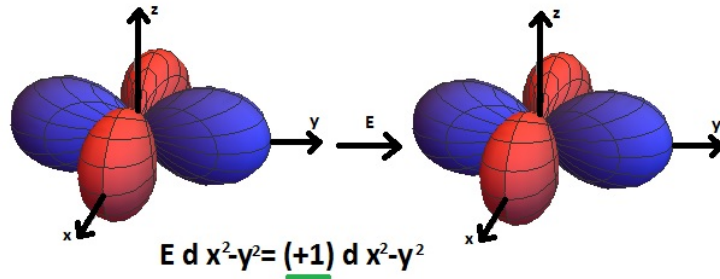
Como vemos estos valores corresponden a la especie de simetría T_2 . En la tabla de caracteres no se escribe explícitamente los orbitales p_x , p_y y p_z , si no que se pone x , y y z . De esta manera nos queda:

	E	C_3	C_2	S_4	σ_d	
T_2	3	0	-1	-1	1	x, y, z

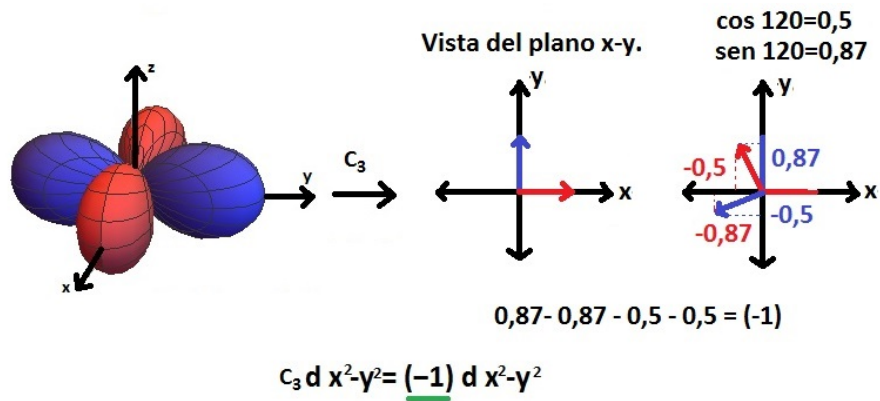
- Orbitales d .

▷ orbital $d_{x^2-y^2}$.

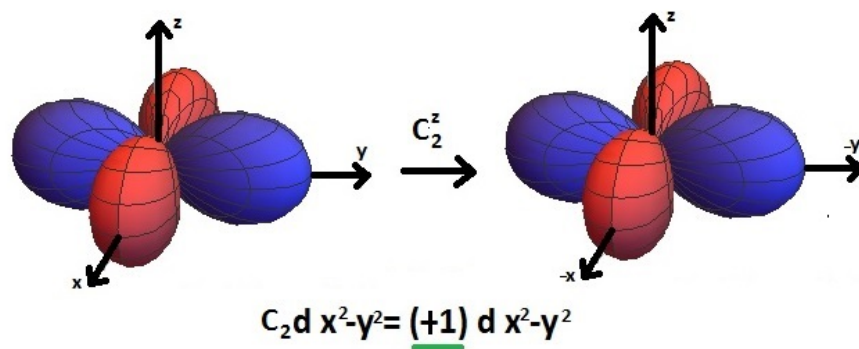
Identidad E .



Rotación propia de orden 3. (C_3).



Rotación propia de orden 2. (C_2).



Las operaciones S_4 y σ_d no se pueden aplicar sobre el orbital $d_{x^2+y^2}$ debido a que este orbital no se compone del eje z y estas operaciones de simetría requieren para las reflexiones este eje. Por esta razón se indica con un 0.

De esta manera obtenemos:

E	C_3	C_2	S_4	σ_d	
1	-1	1	0	0	$d_{x^2-y^2}$

Al someter el orbital dz^2 bajo las clases de simetría se obtienen los mismos caracteres que el orbital $d_{x^2-y^2}$. En la tabla de caracteres se escribe la función del orbital dz^2 en su forma de combinación lineal, que surge de la suma de los orbitales $z^2 - y^2$ y $z^2 - x^2$. De esta manera obtenemos el orbital dz^2 :

$$z^2 - y^2 + z^2 - x^2 = 2z^2 - x^2 - y^2$$

E	C_3	C_2	S_4	σ_d	
1	-1	1	0	0	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$

Debajo de la operación E , ubicamos un 2 indicando la doble degeneración.

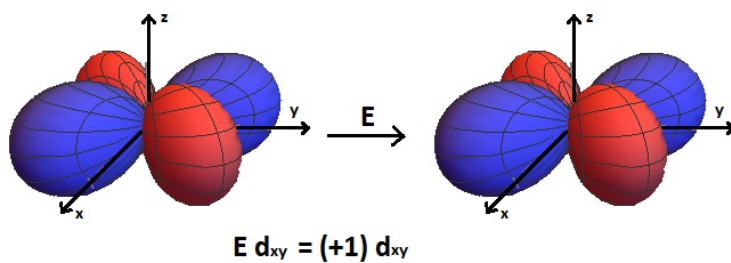
E	C_3	C_2	S_4	σ_d	
2	-1	2	0	0	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$

Donde estos caracteres corresponden a la especie de simetría E . De esta manera obtenemos:

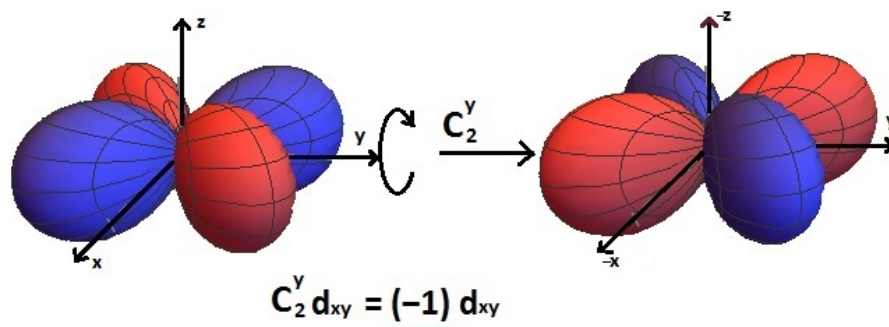
E	C_3	C_2	S_4	σ_d		
E	2	-1	2	0	0	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$

▷ orbital d_{xy} .

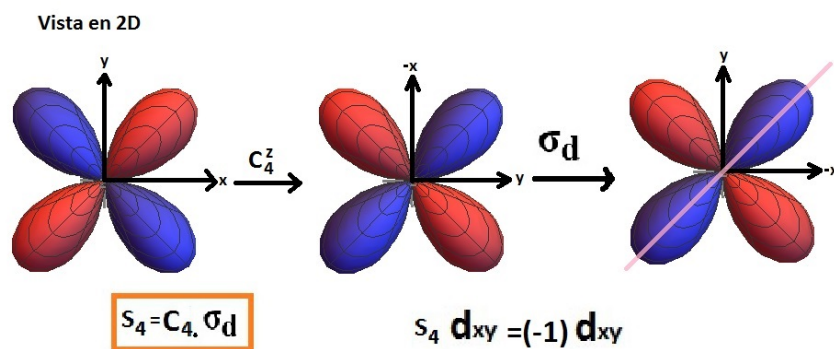
Identidad E .



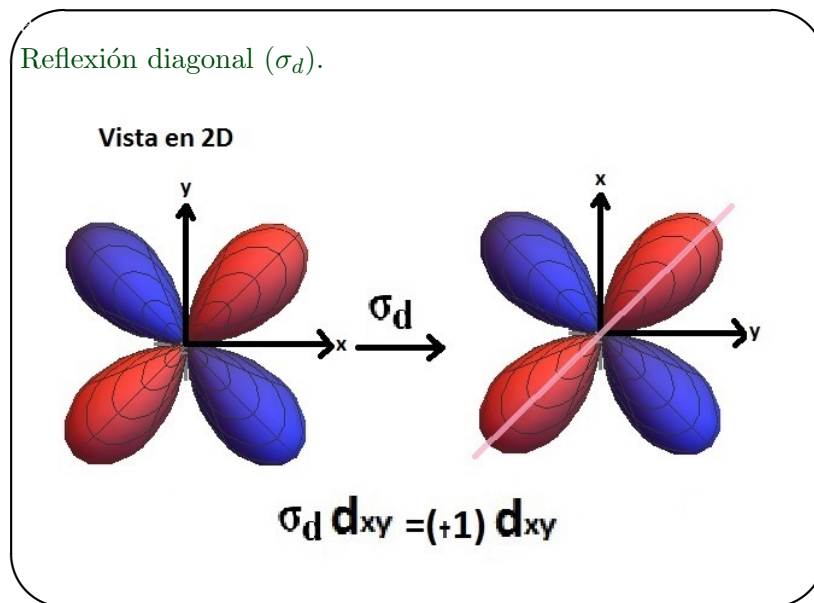
Rotación propia de orden 2. (C_2).



Rotación impropia de orden 4. (S_4).



Reflexión diagonal (σ_d).



La operación C_3 no se puede aplicar sobre los orbitales d_{xy} , d_{yz} y d_{xz} , debido a que estos no se encuentran sobre los eje de coordenadas y al aplicar las operaciones de simetría, no se va a obtener el mismo orbital ni tampoco los lóbulos cambiados en sus signos.

De esta manera obtenemos:

E	C_3	C_2	S_4	σ_d	
1	0	-1	-1	1	d_{xy}

Al someter los orbitales d_{yz} y d_{xz} sobre las clases de simetría, obtenemos los mismos valores que los ya obtenidos con el orbital d_{xy} . Debajo de la operación identidad E , ubicamos un 3 indicando el triple degeneramiento.

E	C_3	C_2	S_4	σ_d	
3	0	-1	-1	1	d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}

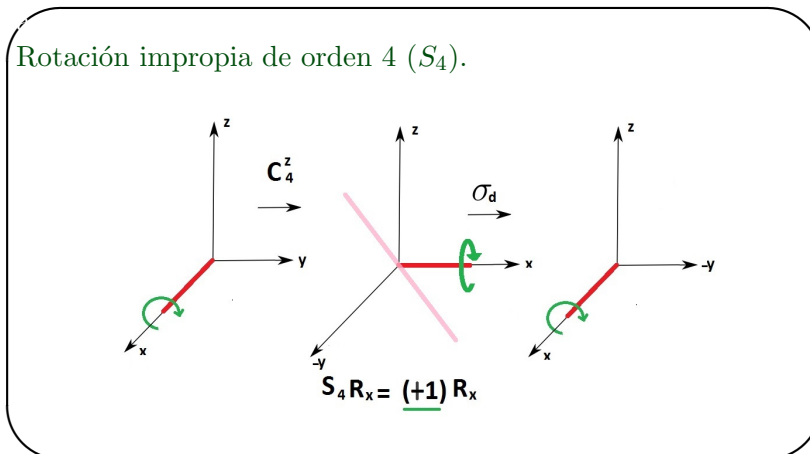
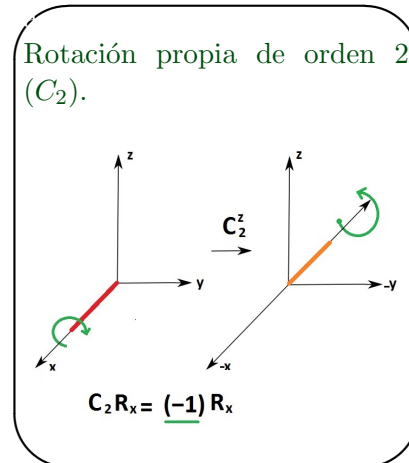
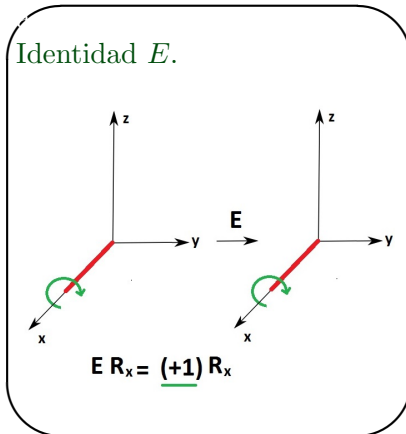
Como vemos, estos valores pertenecen a la especie de simetría T_2 , de esta manera nos queda:

E	C_3	C_2	S_4	σ_d	
T_2	3	0	-1	-1	(xy, yz, xz)

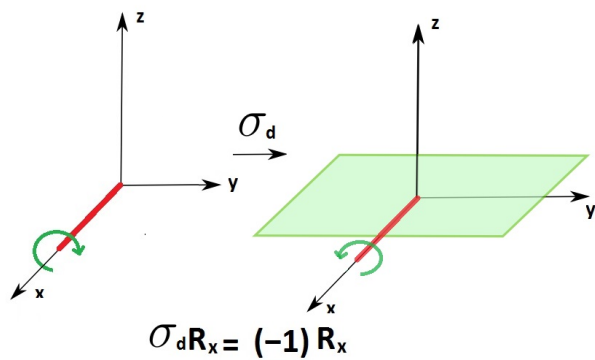
- Rotaciones intrínsecas R .

Este movimiento de rotación intrínseca de las moléculas no se debe confundir con el movimiento de simetría de rotación.

- Rotaciones intrínsecas R_x .



Rotación impropia de orden 4 (S_4).



La operación C_3 no se aplica sobre los rotadores intrínsecos R_x , R_y y R_z , debido a que esta operación rota la molécula 120° sobre un eje y no ubica el rotor intrínseco en otro eje, por esta razón no se aprecia el signo del rotor. Como no se puede aplicar, ubicamos un 0 debajo de esta operación.

Al someter los rotadores intrínsecos R_y y R_z bajo las operaciones de simetría se obtienen los mismos valores que el obtenido con R_x . Esta tripledegeneración la indicamos con un 3 debajo de la operación identidad

De esta manera obtenemos:

	E	C_3	C_2	S_4	σ_d	
	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)

Estos valores obtenidos corresponden a la especie de simetría T_1 .

	E	C_3	C_2	S_4	σ_d	
T_1	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)

El orbital S no se escribe explícitamente en las tablas de caracteres, este se escribe en forma $x^2 + y^2 + z^2$ y como este orbital es totalmente simétrico a las clases de simetría se ubica en la especie de simetría A_1 .

De esta manera la tabla de caracteres para el grupo puntual T_d nos queda de la siguiente forma:

Td	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	Lineales y rotaciones	Cuadráticas
A_1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1		
E	2	-1	2	0	0		$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
T_1	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)	
T_2	3	0	-1	-1	1	(x, y, z)	(xy, xz, yz)

Tabla 7.2: Tabla de caracteres para el grupo puntual T_d .

7.5. Predicción de los modos de vibración para la molécula tetracloruro de carbón CCl_4 .

De la ecuación 6.5 podemos saber el numero de modos de vibración. Para la molécula CCl_4 en numero de átomos es $N = 5$ y esta es una molécula no lineal.

$$\#Modos = 3N - 6 = 3(5) - 6 = 9$$

Para obtener los modos de vibración por medio de las especies de simetría vamos a seguir los siguientes pasos:

1. Generamos una representación reducible (RR) de todos los movimientos de la molécula con un conjunto de vectores base en cada átomo. Para esto usamos las reglas para generar una representación reducible. Usando vectores cartesianos en la base de cada átomo.

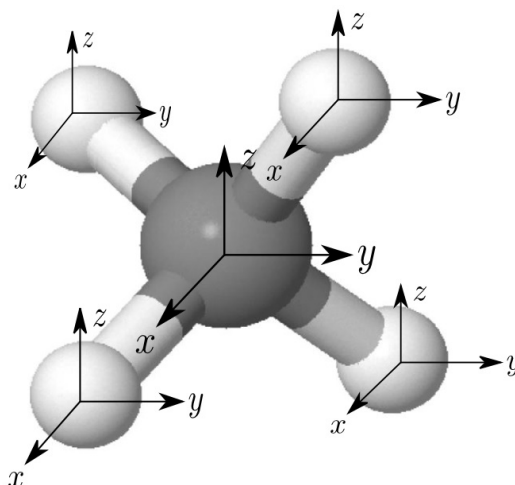


Figura 7.10: Bases cartesianas a cada átomo de la molécula de CCl_4 .

1. Para cada átomo de la molécula, si cambia durante la operación de simetría No contribuye en nada (0) para el carácter de la (RR).
2. Para cada átomo de la molécula, si no cambia durante la operación de simetría contribuye en el numero de átomos que no cambian, para el carácter de la (RR).
3. Obtenemos los caracteres de las matrices de las operaciones de simetría.

Para esto sumamos los elementos de la diagonal principal de cada una de las matrices de operaciones de simetría.

	E	C_3	C_2	S_4	σ_d
$F(R)$	3	0	-1	-1	1

4. Luego realizamos el producto del carácter de la matriz de operación de simetría con el número de átomos que no cambian en cada una de las operaciones de simetría de la molécula. De esta manera obtenemos caracteres para cada una de las clases de simetría, generando así la representación reducible.

- ▶ Durante la operación E , ningún átomo cambia.
 - Numero de átomos que no cambian = 5.
 - Carácter de E en la RR. $\chi_{RR}(E) = 3 * 5 = 15$.
- ▶ Durante la operación C_3 , 2 átomos no cambian sus posiciones.
 - Numero de átomos que no cambian = 2.
 - Carácter de C_3 en la RR. $\chi_{RR}(C_3) = 0 * 2 = 0$.
- ▶ Durante la operación C_2 , 1 átomo no cambia su posición.
 - Numero de átomos que no cambian = 1.
 - Carácter de C_2 en la RR. $\chi_{RR}(C_2) = -1 * 1 = -1$.
- ▶ Durante la operación S_4 , 1 átomo no cambia su posición.
 - Numero de átomos que no cambian = 1.
 - Carácter de S_4 en la RR. $\chi_{RR}(S_4) = -1 * 1 = -1$.
- ▶ Durante la operación σ_d , 3 átomos no cambian su posición.
 - Numero de átomos que no cambian = 3.
 - Carácter de σ_d en la RR. $\chi_{RR}(\sigma_d) = 1 * 3 = 3$.

De esta manera obtenemos la representación reducible para todos los movimientos de la molécula.

T_d	E	C_3	C_2	S_4	σ_d
$\Gamma_{RR}(CCL_4)$	15	0	-1	-1	3

2. Descomponemos la representación reducible (RR) en sus constituyentes representaciones irreducibles (IRRs) usando la formula de reducción.

$$n_{IRR} = \frac{1}{h} \sum_R N \chi_{RR}(R) \chi_{IRR}(R) \quad (7.3)$$

Donde:

- n_{IRR} = Número de veces que una particular IRR
esta en una RR.
 h = Orden del grupo.
 N = Número de operaciones en cada clase.
 χ_{RR} = Carácter de la operación R en la RR.
 χ_{IRR} = Carácter de la operación R en la IRR.

Como ya sabemos el orden del grupo es $h = 24$, el número de operaciones en cada clase y el valor de los caracteres de cada operación lo podemos ver en la tabla de caracteres 7.2.

$$n_{A_1} = \frac{1}{24} [(1)(15)(1) + (8)(0)(1) + (3)(-1)(1) + (6)(-1)(1) + (6)(3)(1)]$$

$$n_{A_1} = 1$$

$$n_{A_2} = \frac{1}{24} [(1)(15)(1) + (8)(0)(1) + (3)(-1)(1) + (6)(-1)(-1) + (6)(3)(-1)]$$

$$n_{A_2} = 0$$

$$n_E = \frac{1}{24} [(1)(15)(2) + (8)(0)(-1) + (3)(-1)(2) + (6)(-1)(0) + (6)(3)(0)]$$

$$n_E = 1$$

$$n_{T_1} = \frac{1}{24} [(1)(15)(3) + (8)(0)(0) + (3)(-1)(-1) + (6)(-1)(1) + (6)(3)(-1)]$$

$$n_{T_1} = 1$$

$$n_{T_2} = \frac{1}{24} [(1)(15)(3) + (8)(0)(0) + (3)(-1)(-1) + (6)(-1)(-1) + (6)(3)(1)]$$

$$n_{T_2} = 3$$

Entonces tenemos que:

$$\Gamma_{RR}(CCL_4) = A_1 + E + T_1 + 3T_2 \quad (7.4)$$

La ecuación 7.4 corresponde a la representación reducible de la molécula de CCL_4 en términos del número de representaciones irreducibles.

3. Calculamos las especies de simetría de los modos normales de vibración.

Esto lo hacemos restando las especies de simetría traslacional y rotacional en la tabla de caracteres a la representación reducible de todos los movimientos $\Gamma_{RR}(CCL_4)$.

$$\begin{array}{r}
 \Gamma_{RR}(CCL_4) = \\
 \text{Especies de traslación} = \\
 \text{Especies de Rotación} = \\
 \hline
 \text{Especies de los modos} \\
 \text{de vibración} =
 \end{array}
 \begin{array}{cccc}
 A_1+ & E+ & T_1+ & 3T_2 \\
 0 & 0 & 0 & -T_2 \\
 0 & 0 & -T_1 & 0 \\
 \hline
 A_1+ & E+ & 0+ & 2T_2
 \end{array}$$

$$\text{Modos } CCL_4 = A_1 + E + 2T_2 \quad (7.5)$$

Como vemos, obtuvimos 1 modo no degenerado, 1 modo doblemente degenerado y 2 modos triplemente degenerados.

4. Predecimos si los modos de vibración presentan actividad Raman o actividad infrarroja IR basado en reglas de simetría de grupo teórico por medio de la tabla de caracteres.

CCL_4	IR	Raman
A_1	No activo	Activo
E	No Activo	Activo
T_2	Activo	Activo

En la figura podemos ver los 4 picos correspondiente a las 4 especies de simetría de vibración o modos del un espectro raman del CCL_4 .

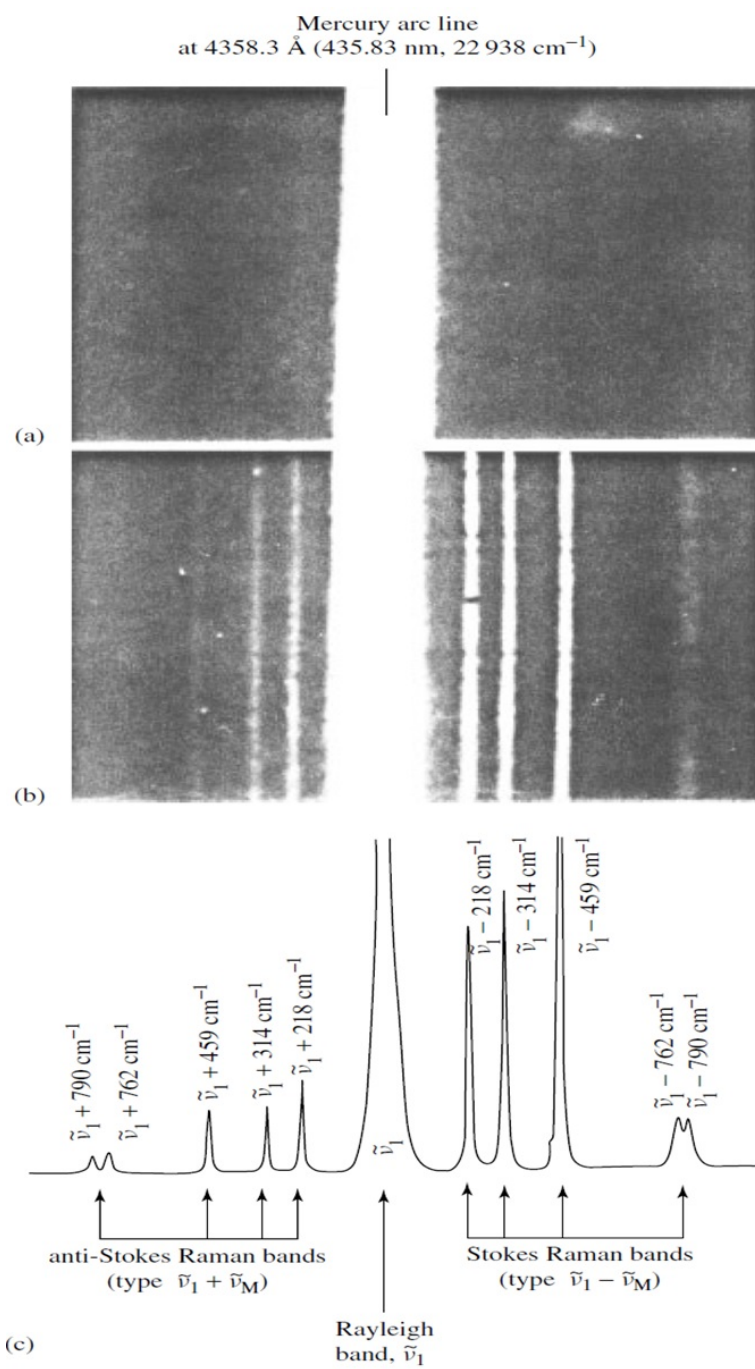


Figura 7.11: Primer espectro Raman para CCl_4 .

CAPÍTULO 8

INTRODUCCIÓN A LA ESPECTROSCOPIA RAMAN

El fenómeno de la dispersión raman fue reportada por Sir Chandrasekhra Venkata Raman en 1928, con un telescopio como colector y sus ojos como detectores. Luego sus estudios fueron enfocados en las mejoras de los medios de excitación, desarrollando así lamparas de helio, bismuto, mercurio, plomo y zinc. Los mediciones originales fueron detectadas con placas fotográficas. Luego se avanza a las mediciones con instrumentación fotoeléctrica.

El manera de excitación se produce por medio de láser los cuales son ondas electromagnéticas, que poseen un campo eléctrico y magnético.

El campo eléctrico esta dado por:

$$E = E_o \cos 2\pi vt \quad (8.1)$$

Donde v es la frecuencia, y E_o es la amplitud de la onda. La longitud de onda λ se define como la distancia entre dos crestas de una onda. Su unidad de medida es el \AA (angstrom), nm (nanometro). La frecuencia v es el numero de ondas que viajan a la velocidad de la luz en un segundo. Su unidad de medida es el Hertz (Hz)

$$v = \frac{c}{\lambda} \quad (8.2)$$

Donde c es la velocidad de la luz ($c = 3 * 10^8 m/seg$)

El numero de onda esta definido por:

$$k = \frac{v}{c} = \frac{1}{\lambda} \quad (8.3)$$

Su unidad de medida es el (m^{-1}) , (cm^{-1}) .

Si una molécula interacciona con un campo eléctrico, puede existir una transferencia de energía del campo a la molécula si se satisface la condición de Borh para la frecuencia.

$$\Delta E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} = hck \quad (8.4)$$

Suponiendo que $\Delta E = E_2 - E_1$, donde E_1 y E_2 es la energía en diferentes estados. La molécula absorbe ΔE cuando la excitación es desde E_1 a E_2 y emite ΔE cuando la excitación es desde E_2 a E_1 .

Como vemos en la ecuación (16), la energía de las ondas electromagnéticas depende de la frecuencia ν , también depende de la longitud de onda λ y del número de onda k , h y c son la constante de Planck y la velocidad de la luz ($3 * 10^8 \frac{m}{seg}$).

El espectro electromagnético es la distribución de la energía de las ondas electromagnéticas referida a su longitud de onda o a su frecuencia. El espectro electromagnético empieza desde las ondas con menor longitud de onda conocida, las cuales son los rayos gamma, y se extienden a las de mayor longitud de onda como las son las ondas de radio. El espectro se compone de: los rayos gamma, los rayos X, luz ultravioleta, luz visible, rayos infrarrojos y las ondas de radio.

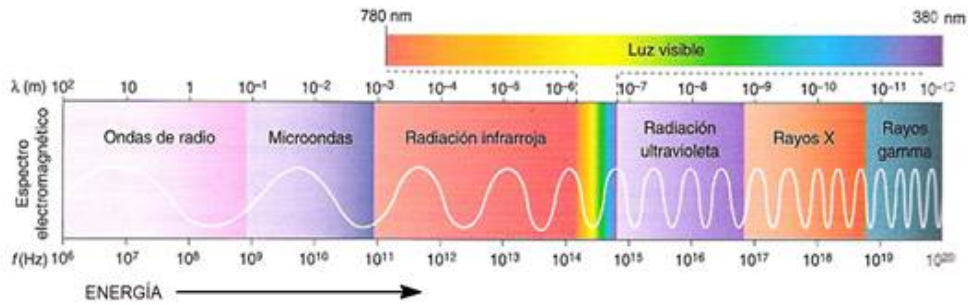


Figura 8.1: Espectro electromagnético.

8.1. Efecto Raman

El fenómeno raman consiste en la dispersión inelástica de un fotón cuando este incide sobre un material. Cuando los fotones de un haz de luz inciden en el material, la mayoría de ellos se dispersan elásticamente con la misma frecuencia y longitud de onda incidente (Dispersión Rayleigh), pero una pequeña fracción de esta energía es dispersada en frecuencias diferentes e inferiores que la incidente, a esta dispersión se le conoce como efecto raman.

Esto se debe a que cuando el haz de luz incide, excita los átomos del material estos adquieren energía, en los gases esta energía hace que los átomos empiecen a rotar y vibrar, en el estado sólido los átomos vibran, la mayor parte de la energía incidente es dispersada elásticamente, la porción

de energía absorbida por las vibraciones y rotaciones luego es emitida en forma de onda, a la cual corresponde a la dispersión raman.

Existe el caso cuando los átomos del material se encuentran en estados vibracionales e incide una onda de luz, la dispersión en este caso va a ser mayor a una dispersión en la cual los átomos no se encuentren vibrando, a esta dispersión se le conoce como dispersión Anti-stokes ($\lambda_{laser} < \lambda_{dispersada}$), a una dispersión donde los átomos del material no estén en estados vibracionales se le conoce como dispersión Stokes ($\lambda_{laser} > \lambda_{dispersada}$).

En la espectroscopia Raman los haces de excitación son láseres monocromáticos cuyas ondas están en el rango visible del espectro electromagnético por el ojo humano $k[10^4, 10^6]cm^{-1}$, de esta forma al obtener la dispersión Raman-Stokes esta va a estar en un rango del espectro electromagnético menor al espectro visible correspondiente a la infrarroja ó al también llamado espectro Raman $k[10^2, 10^4]cm^{-1}$. De esta forma se establece las transiciones de niveles vibracionales de las moléculas están en el rango del infrarrojo. El espectro Raman esta íntimamente relacionado con las transiciones electrónicas.

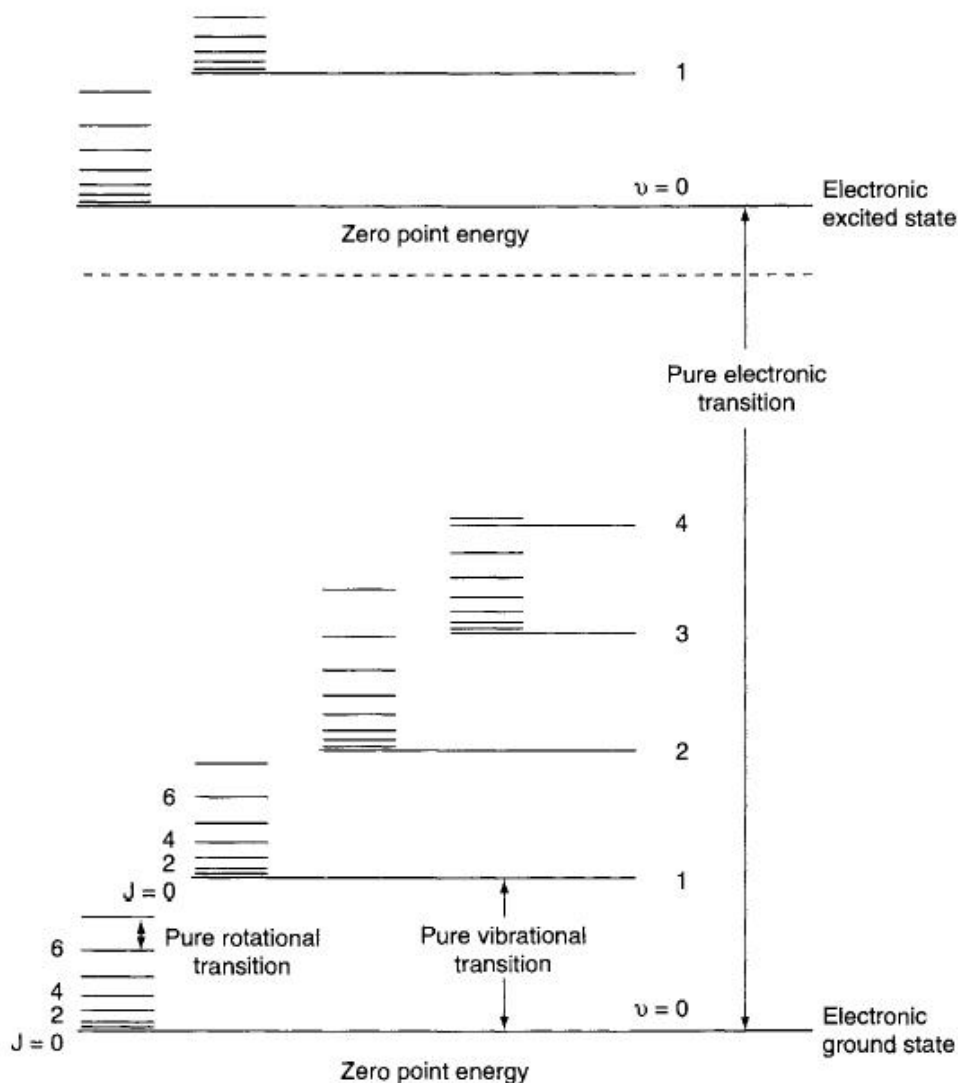


Figura 8.2: Niveles de energía para una molécula diatómica.

Como vemos en la figura 8.2, los niveles de los estados vibracionales y rotacionales están contenidos dentro de un nivel de transición electrónica. Cuando ocurre una transición electrónica, los átomos son excitados y empiezan a vibrar y también pueden rotar.

El origen del espectro raman, es diferente al espectro *IR* (infrarrojo). En el espectro *IR*, el haz que incide en la muestra sale con la misma dirección y se miden las intensidades de energía de absorción. En espectroscopia raman, la muestra es irradiada con una intensidad laser en la región del *UV*-visible (ν_o), y la luz dispersada es observada en una dirección perpendicular al haz

incidente. Como ya habíamos mencionado esta dispersión puede ser llamada dispersión *Rayleigh*, donde el haz dispersado tiene la misma frecuencia que el haz incidente (ν_o), y la otra, la llamada dispersión Raman, la cual es muy débil, sus frecuencias son $\nu_o + \nu_m$ y $\nu_o - \nu_m$, donde ν_m es la frecuencia de la molécula. Las líneas $\nu_o - \nu_m$ son llamadas *Stokes* y las líneas $\nu_o + \nu_m$ son llamadas *Anti-Stokes* Figura 8.3.

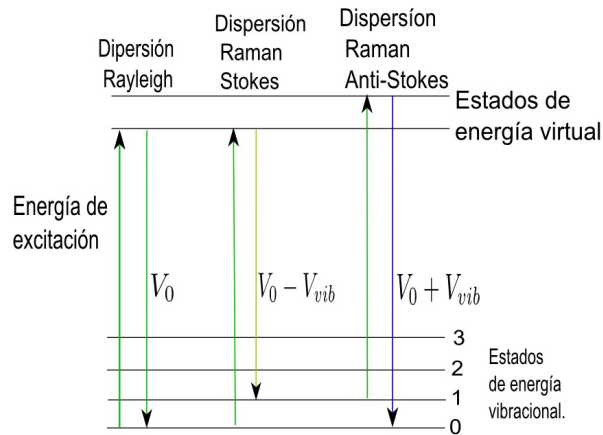


Figura 8.3: Efecto Raman.

Por lo tanto, en espectroscopia Raman medimos la frecuencia vibratoria ν_m como un cambio de la frecuencia del haz incidente ν_o . Como sabemos la luz es una onda electromagnética (haz del laser) que posee un campo eléctrico denotado clasicamente por:

$$E = E_0 \cos 2\pi \nu_0 t \quad (8.5)$$

Donde E_0 es la amplitud vibracional y ν_0 es la frecuencia del laser. Cuando un haz de una onda electromagnética incide en una molécula, el campo eléctrico presente en la onda genera un momento dipolar eléctrico. Este momento dipolar se produce debido a la distribución de las cargas de los electrones y el núcleo de los átomos de la molécula. Los electrones tienden a estar en la dirección contraria al campo eléctrico, mientras que el núcleo va a tender a estar en la dirección del campo eléctrico \vec{E} figura 8.4 .

El momento dipolar eléctrico es :

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} \quad (8.6)$$

Donde \vec{E} es el campo eléctrico y α se conoce como polarizabilidad. Si aumentamos el campo eléctrico en los átomos de la figura 8.4, vemos que estos tendrán una dirección mas paralela a la dirección del campo eléctrico \vec{E} . La polarizabilidad α , es la constante de proporcionalidad, que me indica

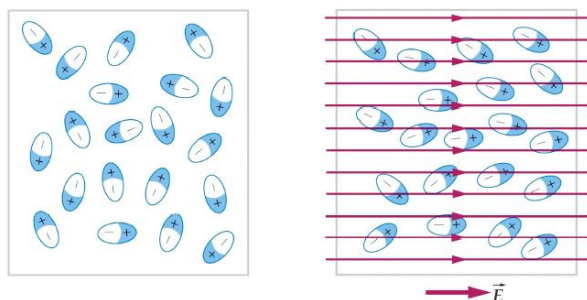


Figura 8.4: Momento dipolar Eléctrico.

que átomos son propensos a polarizarse con mas facilidad.

Si la molécula esta vibrando con una frecuencia ν_m , el desplazamiento del núcleo q es:

$$q = q_0 \cos 2\pi \nu_m t \quad (8.7)$$

donde q_0 es la amplitud vibracional.

El tensor de polarizabilidad α , será en general una función de las coordenadas nucleares y por lo tanto de las frecuencias de vibración molecular. Cuando el haz incide, este posee un campo eléctrico que hace que los átomos se polaricen, como el núcleo tiende a ir en sentido de campo eléctrico, este se alinea y luego empieza a vibrar, por esta razón por medio de la polarizabilidad de la molécula podemos saber la energía de la vibración.

Considerando que el sistema es libre de vibrar, pero no de girar (cristal, átomos fijos), los núcleos de la molécula quedan fijos y estos vibran sobre sus posiciones de equilibrio. La variación de la polarizabilidad con las vibraciones de la molécula, se puede expresar mediante la expansión de cada componente α_{mn} del tensor de polarizabilidad α por medio de una serie de Taylor con respecto a la coordenada normal de vibración como sigue:

$$\alpha_{mn} = (\alpha_{mn})_0 + \left(\frac{\partial \alpha_{mn}}{\partial q_k} \right)_0 q_k + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \alpha_{mn}}{\partial q_k \partial q_l} \right)_0 q_k q_l + \dots \quad (8.8)$$

Donde $(\alpha_{mn})_0$ es el valor de la polarizabilidad α_{mn} en el equilibrio, q_k, q_l son las coordenadas de vibración asociadas a las frecuencias vibracionales de la molécula. El subíndice 0 en las derivadas, indica que estas deben ser tomadas en la configuración de equilibrio. Vamos a fijarnos solamente en un modo de vibración q_k , de esta forma la ecuación 8.8 nos queda:

$$\alpha_{mn} = (\alpha_{mn})_0 + \left(\frac{\partial \alpha_{mn}}{\partial q_k} \right)_0 q_k \quad (8.9)$$

La coordenada q_k lo dejamos como q , y la componente de polarizabilidad α_{mn} lo dejamos como α . De esta forma obtenemos:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q \quad (8.10)$$

Reemplazando la ecuación 8.10, ecuación 8.7 y ecuación 8.5 en la ecuación 8.6 nos queda:

$$P = \left[\alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q \right] E$$

$$P = \left[\alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q \right] E_0 \text{Cos} 2\pi v_0 t$$

$$P = \alpha_0 E_0 \text{Cos} 2\pi v_0 t + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q E_0 \text{Cos} 2\pi v_0 t$$

$$P = \alpha_0 E_0 \text{Cos} 2\pi v_0 t + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 \text{Cos} 2\pi v_0 t \text{Cos} 2\pi v_m t$$

Aplicando la identidad trigonométrica

$$\text{Cos} A \text{Cos} B = \frac{1}{2} \{ \text{Cos}(A + B) + \text{Cos}(A - B) \} \quad (8.11)$$

Nos queda:

$$P = \underbrace{\alpha_0 E_0 \text{Cos} 2\pi v_0 t}_{\text{Rayleigh}} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 \overbrace{\left[\underbrace{\text{Cos} \{ 2\pi(v_0 + v_m)t \}}_{\text{Anti-stokes}} + \underbrace{\text{Cos} \{ 2\pi(v_0 - v_m)t \}}_{\text{Stokes}} \right]}^{\text{Dispersión Raman}} \quad (8.12)$$

En la ecuación 8.12, el primer termino corresponde un dipolo oscilante que irradia energía a una frecuencia v_0 , esta corresponde a la dispersión *Rayleigh*, el segundo termino corresponde a la dispersión Raman, de frecuencia $v_0 + v_m$ (dispersión anti-Stokes) y $v_0 - v_m$ (dispersión stokes). También podemos ver que cuando $(\partial \alpha / \partial q)_0$ es cero, la vibración no presenta actividad Raman, de esta forma para que una vibración sea Raman activa, la variación de la polarizabilidad con respecto a la vibración no debe ser cero.

8.2. Vibración en la red

En los cristales, los átomos se ordenan en una posición de mínima energía. Como sabemos, en todo sistema físico, cuando una partícula se desplazada de su posición de equilibrio, este movimiento puede aproximarse al de un

oscilador lineal. Por esto, podemos tratar el cristal como un conjunto de átomos unidos por resortes figura 8.5. El cristal se puede imaginar como un sistema de osciladores acoplados, el cual tendrá modos normales de oscilación con frecuencias características y en el cual se producirá una propagación de ondas. Desde el punto de vista cuántico, estas vibraciones dan lugar a la cuasipartícula llamada fonon, que son cuantos de energía vibracional.

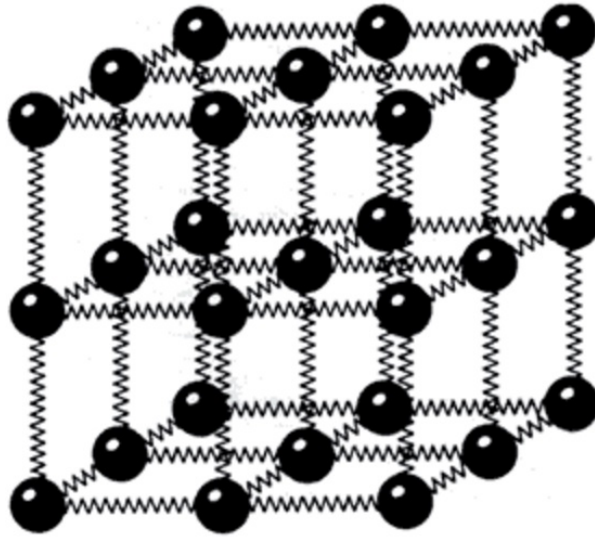


Figura 8.5: Sistema de oscilaciones del cristal, las interacciones entre átomos se sustituyen por resortes.

La velocidad a la cual se propagan las ondas dependerá de la dirección en que lo hacen y también de si la vibración se produce en la misma dirección (ondas longitudinales) o perpendicular (ondas transversales).

8.3. Funciones de Bloch

El movimiento de los átomos en la red cristalina, puede ser descrito por medio de teorema de Bloch. Este teorema describe el movimiento de los electrones en un sólido, en el cual los átomos forman una estructura periódica. Las soluciones de la ecuación *Schrödinger* para la función de onda demostradas por Bloch para un potencial periódico deben tener la siguiente forma:

$$\psi_k(r) = u_k e^{ik \cdot r} \quad (8.13)$$

Donde $u_k(r)$ tiene el periodo del parámetro red cristalina con $u_k(r) = u_k(r + T)$.

El teorema de Bloch enuncia :

Las funciones propias de la ecuación de onda para un potencial periódico es el producto de una onda plana $e^{ik \cdot r}$ multiplicada por una función $u_k(r)$ con la periodicidad de la red cristalina.

8.4. Vibración de la red primitiva cristalina o fonones con base Monoatómica

Consideremos la vibración elástica de un cristal con un tipo de átomo n , cuando este vibra sus átomos se desplazan una distancia. Encontraremos la frecuencia de la onda elástica en términos del vector de onda y la constante elástica. En la red cristalina, las vibraciones pueden ser longitudinales (figura 8.6) y transversales (figura 8.7).

Denotemos q_n el corrimiento del átomo n , q_{n-1} el corrimiento del átomo $n-1$ y q_{n+1} el corrimiento del átomo $n+1$ como se muestra en la figura 8.6. a es el parámetro de la red correspondiente a la distancia entre los átomos.

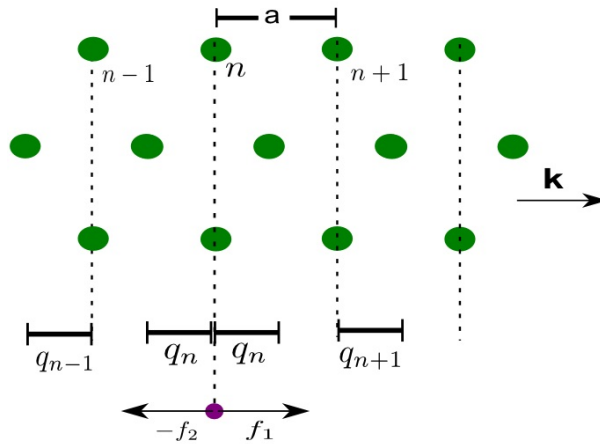


Figura 8.6: Vibración longitudinal.

Estas vibraciones pueden tratarse suponiendo los enlaces como resortes entre los átomos, estos resortes son los encargados de hacer que el átomo vuelva a su posición de equilibrio.

De la figura 8.6 vemos que:

El corrimiento del átomo n hacia la derecha es igual a:

$$x_1 = a + q_{n+1} - q_n \quad (8.14)$$

El corrimiento del átomo n hacia la izquierda es igual a:

$$x_2 = a - q_{n-1} + q_n \quad (8.15)$$

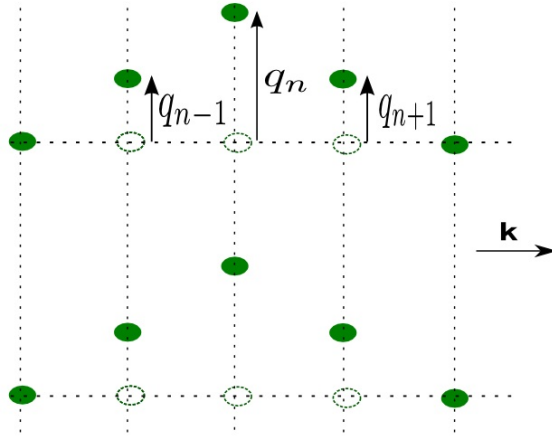


Figura 8.7: Vibración transversal.

La fuerza de acción y reacción durante la vibración puede tratarse por medio de la ley de Hooke.

$$f = Kx \quad (8.16)$$

Donde K es la constante de fuerza entre los planos del vecino más cercano entre un átomo y otro. K será diferente para las ondas longitudinales y transversales.

Para las fuerzas 1 y 2 tenemos que:

$$f_1 = K(a + q_{n+1} - q_n) \quad (8.17) \quad f_2 = -K(a - q_{n-1} + q_n) \quad (8.18)$$

La fuerza total, será la suma de las fuerzas f_1 y f_2 .

$$F = f_1 + f_2 \quad (8.19)$$

Reemplazando f_1 y f_2 nos queda:

$$F = K(a + q_{n+1} - q_n) - K(a - q_{n-1} + q_n) \quad (8.20)$$

$$F = K(q_{n+1} + q_{n-1} - 2q_n) \quad (8.21)$$

La fuerza es igual a la masa m del átomo en la posición q_n , por la aceleración, la aceleración la escribimos en su forma diferencial.

$$m \frac{d^2 q_n}{dt^2} = K(q_{n+1} + q_{n-1} - 2q_n) \quad (8.22)$$

Las soluciones, teniendo en cuenta el teorema de Bloch para cada uno de los desplazamientos será:

$$q_n = Ae^{i(wt-kna)} \quad (8.23)$$

$$q_{n+1} = Ae^{i(wt-k(n+1)a)} \quad (8.24)$$

$$q_{n-1} = Ae^{i(wt-k(n-1)a)} \quad (8.25)$$

Derivando 2 veces la ec. 8.23 con respecto a t .

$$m \frac{d^2 q_u}{dt^2} = -Aw^2 e^{i(wt-kna)} \quad (8.26)$$

Reemplazando ec. 8.23, 8.24, 8.25 y 8.26 en la ec. 9.9.

$$-mAw^2 e^{i(wt-kna)} = K \left(Ae^{i(wt-k(n+1)a)} + Ae^{i(wt-k(n-1)a)} - 2Ae^{i(wt-kna)} \right) \quad (8.27)$$

Separando exponenciales:

$$-mAw^2 e^{i(wt-kna)} = K \left(Ae^{iwt} e^{-ikna-ika} + Ae^{iwt} e^{-ikna+ika} - 2Ae^{i(wt-kna)} \right)$$

$$-mAw^2 e^{i(wt-kna)} = K \left(Ae^{i(wt-kna)} e^{-ika} + Ae^{i(wt-kna)} e^{ika} - 2Ae^{i(wt-kna)} \right)$$

$$-m \cancel{A} w^2 \cancel{e^{i(wt-kna)}} = K \cancel{A} \cancel{e^{i(wt-kna)}} \left(e^{-ika} + e^{ika} - 2 \right)$$

$$-mw^2 = K \left(e^{-ika} + e^{ika} - 2 \right) \quad (8.28)$$

Donde:

$$e^{-ika} + e^{ika} = 2\text{Coska} \quad (8.29)$$

Reemplazando ec. 8.29 en la ec. 8.28 tenemos:

$$-mw^2 = K (2\text{Coska} - 2) \quad (8.30)$$

$$mw^2 = 2K (1 - \text{Coska}) \quad (8.31)$$

$$w^2 = \frac{2K}{m} (1 - \text{Coska}) \quad (8.32)$$

Para encontrar el rango de la primera zona de Brillouin, encontramos los puntos máximos w frente a k , para esto derivamos la ec. 8.32 con respecto a k e igualamos a cero.

$$\frac{dw^2}{dk} = \frac{2Ka}{m} \text{Sin}ka = 0 \quad (8.33)$$

$$\text{Sin}(ka) = \text{Sin}(\pm\pi) = 0 \quad (8.34)$$

Por lo tanto $ka = \pm\pi$, tenemos:

$$k = \pm \frac{\pi}{a} \quad (8.35)$$

Reemplazando la identidad 8.36 en la ec. 8.32 tenemos:

$$1 - \cos\theta = 2\text{Sen}^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (8.36)$$

$$w^2 = \frac{2K}{m} \left[2\text{Sen}^2\left(\frac{ka}{2}\right) \right] \quad (8.37)$$

$$w = \sqrt{\frac{4K}{m}} \left| \text{Sen}\left(\frac{ka}{2}\right) \right| \quad (8.38)$$

$$\frac{w}{\sqrt{4K/m}} = \left| \text{Sen}\left(\frac{ka}{2}\right) \right| \quad (8.39)$$

Graficando w en función de k tenemos , figura 8.8:

El rango de k físicamente significativo para las ondas elásticas será solo el de la primera zona de Brillouin.

$$-\pi < ka \leq \pi \quad \text{o} \quad -\frac{\pi}{a} < k \leq \frac{\pi}{a}$$

Este rango es relativo, no hay razón para decir que dos átomos adyacentes están fuera de fase en mas de π . Por ejemplo, una fase relativa de $1,2\pi$ es físicamente idéntica a una fase de $0,8\pi$.

k necesitará valores negativos y positivos, debido a que las ondas se pueden mover a la derecha o a la izquierda.

8.5. Vibración de la red primitiva cristalina o fonones con base diatómica

Consideremos la vibración elástica de un cristal en cuya celda primitiva existen 2 tipos de átomos diferentes. Para cada modo de polarización en una dirección de propagación, en la relación de dispersión de w frente k , existen 2 ramas. Estas ramas reciben sus nombres debido a la frecuencia

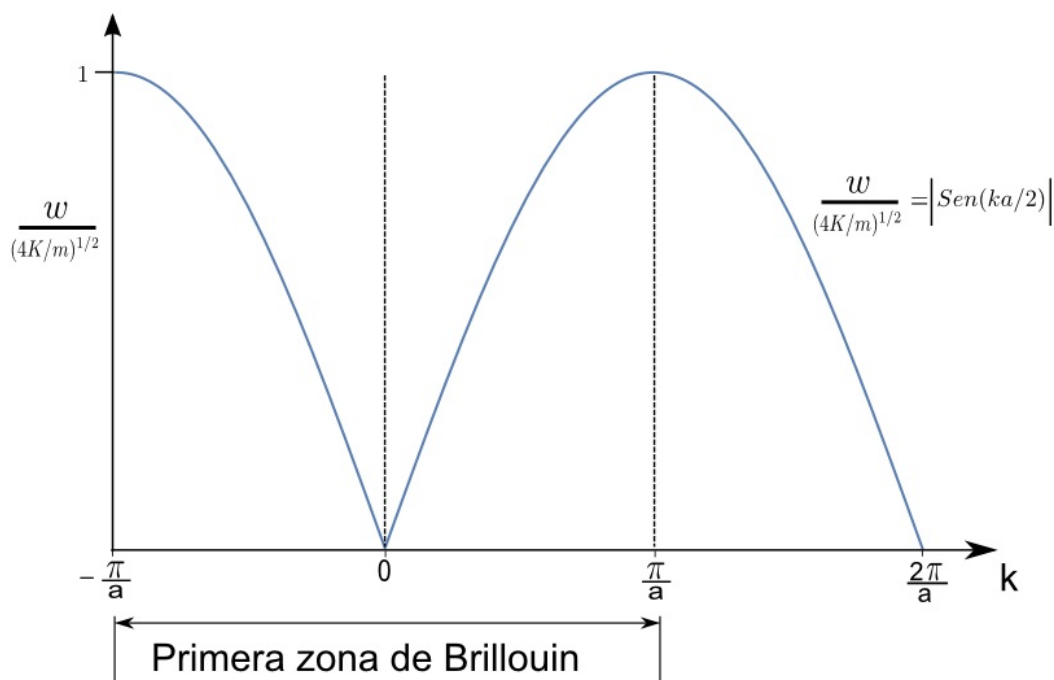


Figura 8.8: Curva de los fonones de una red monoatómica.

que comprenden, la primera rama en la parte inferior recibe el nombre de rama acústica; mientras que la segunda, recibe el nombre de rama óptica, debido a que estas frecuencias, en los cristales iónicos (cristales constituidos por un conjunto de iones de signo contrario) puede interactuar con radiación electromagnética y por esto serán responsables en gran medida del comportamiento óptico) Figura .

Como el fonon vibra longitudinalmente y transversalmente, podemos tener modos acústicos transversales (TA), modos acústicos longitudinales(LA), modos ópticos transversales (TO) y modos ópticos longitudinales (LO).

Si tomamos el movimiento en d dimensiones, y tenemos p átomos en la celda primitiva, tendremos que el número de ramas en la relación de dispersión será: d acústicas y $d(p - 1)$ ópticas. Para el caso del fonon en la red monoatómica, obtuvimos una rama de dispersión, esto debido a que $d = 1$ y $p = 1$, por lo tanto solo se obtuvo una rama de dispersión acústica.

Para el caso del fonon en una red diatómica, tenemos que: $d = 1$ y $P = 2$, tendremos 1 rama óptica y 1 rama acústica.

En la red diatómica a considerar, los átomos tendrán masa diferente M y m respectivamente, trataremos la vibración como un resorte, en el cual K será la constante de elasticidad y las distancias cuando vibra se muestran en la figura 8.9 8.10.

Llamaremos a las fuerzas que se mueven en dirección i como f_1 y f_3 , y a las fuerzas que se mueven en dirección $-i$ como f_2 y f_4 .

Fuerzas van hacia i .

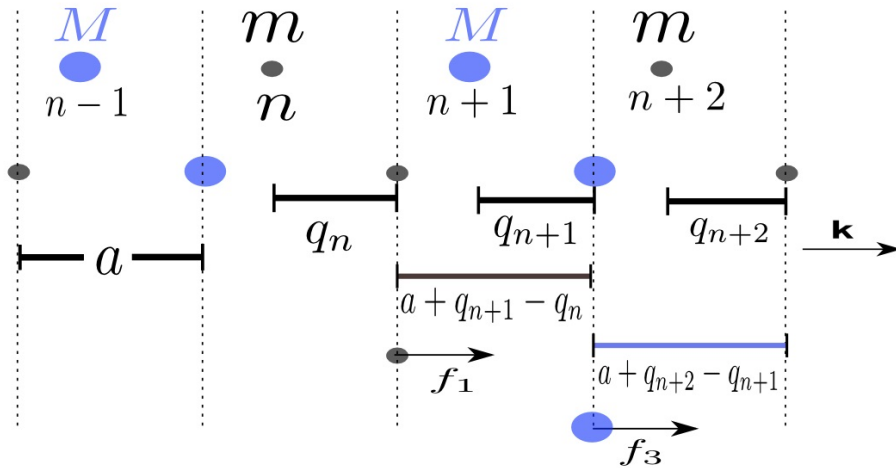


Figura 8.9: Fonon en red diatómica. Dirección i .

Fuerzas van hacia $-i$

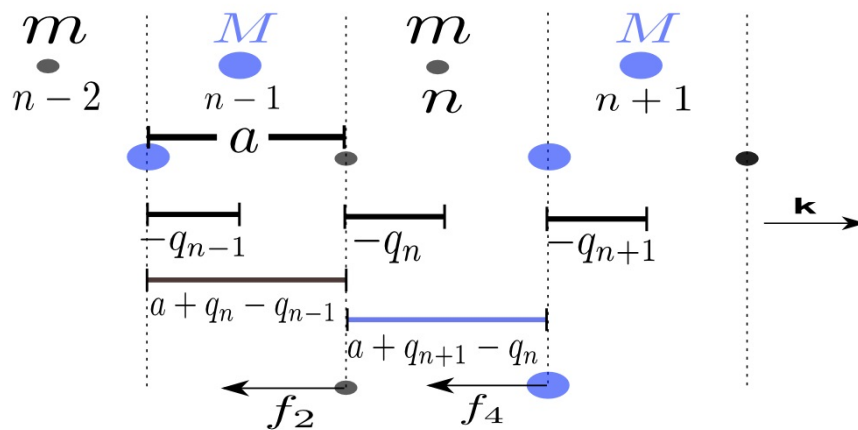


Figura 8.10: Fonon en red diatómica. Dirección $-i$.

Para el átomo de masa m tenemos:

$$f_1 = K(a + q_{n+1} - q_n) \quad (8.40)$$

$$f_2 = -K(a + q_n - q_{n-1}) \quad (8.41)$$

Donde la fuerza en la masa m total será:

$$\begin{aligned} f_m &= f_1 + f_2 \\ f_m &= K(\phi + q_{n+1} - q_n - \phi - q_n + q_{n-1}) \end{aligned}$$

$$f_m = K(q_{n+1} - 2q_n + q_{n-1}) \quad (8.42)$$

La posición de equilibrio de la masa m se encuentra en q_n , podemos escribir la ecuación 8.42, en su forma diferencial:

$$f_{q_n} = m \frac{d^2 q_n}{dt^2} = K(q_{n+1} - 2q_n + q_{n-1}) \quad (8.43)$$

Para el átomo de masa M tenemos:

$$f_3 = K(a + q_{n+2} - q_{n+1}) \quad (8.44)$$

$$f_4 = K(a + q_{n+1} - q_n) \quad (8.45)$$

Donde la fuerza en la masa M total será:

$$\begin{aligned} f_M &= f_3 + f_4 \\ f_M &= K(\phi + q_{n+2} - q_{n+1} - \phi - q_{n+1} + q_n) \end{aligned}$$

$$f_M = K(q_{n+2} - 2q_{n+1} + q_n) \quad (8.46)$$

La posición de equilibrio de la masa M se encuentra en q_{n+1} , podemos escribir la ecuación 8.46, en su forma diferencial:

$$f_{q_{n+1}} = M \frac{d^2 q_{n+1}}{dt^2} = K(q_{n+2} - 2q_{n+1} + q_n) \quad (8.47)$$

Las soluciones, teniendo en cuenta el teorema de Bloch para los desplazamientos de las ecuaciones 8.43 y 8.47 serán:

$$q_n = Ae^{i(w_1 t - nka)} \quad (8.48)$$

$$q_{n+1} = Ae^{i(w_2 t - (n+1)ka)} \quad (8.49)$$

$$q_{n-1} = Ae^{i(w_2t-(n-1)ka)} \quad (8.50)$$

$$q_{n-1} = Ae^i w_2 t e^{-i(n-1)ka}$$

$$q_{n-1} = Ae^{iw_2t} e^{-inka} e^{ika}$$

Multiplicando y dividiendo por: $\frac{e^{ika}}{e^{ika}}$, tenemos:

$$q_{n-1} = Ae^{iw_2t} e^{-inka} e^{ika} e^{ika} e^{-ika}$$

$$q_{n-1} = Ae^{iw_2t} e^{-i(n+1)ka} e^{2ika}$$

$$q_{n-1} = Ae^{i(w_2t-(n+1)ka)} e^{2ika}$$

Vemos que la primera parte de la derecha corresponde a la ecuación 8.49, por lo tanto nos queda:

$$q_{n-1} = q_{n+1} e^{2ika} \quad (8.51)$$

Para el desplazamiento q_{n+2} realizamos el mismo procedimiento hecho para q_{n-1} , quedando en términos de q_n .

$$q_{n+2} = Ae^{i(w_1t-(n+2)ka)} \quad (8.52)$$

$$q_{n+2} = q_n e^{-2ika} \quad (8.53)$$

Como las ecuaciones 8.43 y 8.47 poseen derivadas dobles, derivamos q_n y q_{n+1} .
Derivando q_n :

$$\frac{d^2 q_n}{dt^2} = -Aw_1^2 e^{i(w_1t-nka)}$$

$$\frac{d^2 q_n}{dt^2} = -w_1^2 q_n \quad (8.54)$$

Derivando q_{n+1} :

$$\frac{d^2 q_{n+1}}{dt^2} = -Aw_2^2 e^{i(w_2t-(n+1)ka)}$$

$$\frac{d^2 q_{n+1}}{dt^2} = -w_2^2 q_{n+1} \quad (8.55)$$

Reemplazando 8.54 y 8.51 en la ecuación 8.43.

$$\begin{aligned}
-mw_1^2 q_n &= K(q_{n+1} - 2q_n + q_{n+1}e^{2ika}) \\
-mw_1^2 q_n &= K \left(q_{n+1} [1 + e^{2ika}] - 2q_n \right) \\
-mw_1^2 q_n &= K [1 + e^{2ika}] q_{n+1} - 2Kq_n
\end{aligned} \tag{8.56}$$

Reemplazando 8.55 y 8.53 en la ecuación 8.47.

$$-Mw_2^2 q_{n+1} = K \left(q_n e^{-2ika} - 2q_{n+1} + q_n \right) \tag{8.57}$$

Despejamos de 8.57 q_{n+1} y lo reemplazamos en 8.56.

$$\begin{aligned}
-Mw_2^2 q_{n+1} &= K \left(q_n [1 + e^{-2ika}] - 2q_{n+1} \right) \\
-Mw_2^2 q_{n+1} &= K [1 + e^{-2ika}] q_n - 2q_{n+1}K \\
2q_{n+1}K - Mw_2^2 q_{n+1} &= K [1 + e^{-2ika}] q_n \\
q_{n+1} &= \frac{K [1 + e^{-2ika}]}{(2K - Mw_2^2)} q_n
\end{aligned} \tag{8.58}$$

La ecuación 8.58 es la ecuación de relación de los desplazamientos en términos de la masa M . Vamos a considerar el caso en el cual las masas vibran a igual frecuencia, de tal manera que: $w_1 = w_2 = w$. Reemplazando 8.58 en 8.56.

$$\begin{aligned}
-mw^2 q_n &= K [1 + e^{2ika}] \frac{K [1 + e^{-2ika}]}{(2K - Mw^2)} q_n - 2Kq_n \\
-mw^2 q_n &= K [1 + e^{2ika}] \frac{K [1 + e^{-2ika}]}{(2K - Mw^2)} q_n - 2Kq_n \\
-mw^2(2K - Mw^2) &= K^2 [1 + e^{2ika}] [1 + e^{-2ika}] - 2K(2K - Mw^2) \\
-mw^2(2K - Mw^2) + 2K(2K - Mw^2) &= K^2 [1 + e^{2ika}] [1 + e^{-2ika}] \\
(2K - Mw^2)(2K - mw^2) &= K^2 [1 + 1 + e^{2ika} + e^{-2ika}]
\end{aligned}$$

Donde $e^{2ika} + e^{-2ika} = 2\text{Cos}(2ka)$.

$$(2K - Mw^2)(2K - mw^2) = K^2 [2 + 2\text{Cos}(2ka)]$$

Donde $\text{Cos}(2ka) = 2\text{Cos}^2ka - 1$.

$$(2K - Mw^2)(2K - mw^2) = K^2 [2 + 2(2\text{Cos}^2ka - 1)]$$

$$(2K - Mw^2)(2K - mw^2) = K^2 [2 + 4\text{Cos}^2ka - 2]$$

$$(2K - Mw^2)(2K - mw^2) = K^2 [4\text{Cos}^2ka]$$

$$4K^2 - 2Kmw^2 - 2KMw^2 + Mmw^4 - 4K^2\text{Cos}^2ka = 0$$

$$Mmw^4 - 2Kmw^2 - 2KMw^2 + 4K^2 - 4K^2\text{Cos}^2ka = 0$$

Dividiendo entre Mm .

$$w^4 - \frac{2Kw^2(M+m)}{Mm} + \frac{4K^2(1 - \text{Cos}^2ka)}{Mm} = 0$$

$$\underbrace{w^4}_a - \underbrace{\frac{2K(M+m)}{Mm}}_b w^2 + \underbrace{\frac{4K^2\text{Sen}^2ka}{Mm}}_c = 0$$

Solucionando por formula cuadrática tenemos:

$$w_{\pm}^2 = \frac{\frac{2K(M+m)}{Mm} \pm \sqrt{\frac{4K^2(M+m)^2}{(Mm)^2} - 4\frac{4K^2\text{Sen}^2ka}{Mm}}}{2}$$

$$w_{\pm}^2 = \frac{\frac{2K(M+m)}{Mm} \pm \sqrt{\frac{4K^2(M+m)^2}{(Mm)^2} \left(1 - \frac{4Mm\text{Sen}^2ka}{(M+m)^2}\right)}}{2}$$

$$w_{\pm}^2 = \frac{\frac{2K(M+m)}{Mm} \pm \frac{2K(M+m)}{Mm} \sqrt{1 - \frac{4Mm\text{Sen}^2ka}{(M+m)^2}}}{2}$$

$$w_{\pm}^2 = \frac{K(M+m)}{Mm} \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{4Mm\text{Sen}^2ka}{(M+m)^2}}\right) \quad (8.59)$$

La ecuación 8.59 corresponde a la ecuación de dispersión del fonon. De esta tomamos la parte del seno y buscamos cuando es máximo, osea tome el valor de 1, para encontrar el rango de la primera de zona de Brillouin.

$$\text{Sen}^2 ka = 1$$

$$k = \pm \frac{\pi}{2a}$$

Los valores de $\pm \frac{\pi}{2a}$ sera los valores extremos de la primera zona de Brillouin para la base diatómica.

Analizamos la ecuación 8.59 en el punto $k = 0$.

$$w_{\pm}^2 = \frac{K(M+m)}{Mm} \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{4Mm \text{Sen}^2 0a}{(M+m)^2}} \right)$$

$$w_{\pm}^2 = \frac{K(M+m)}{Mm} (1 \pm 1)$$

Donde obtenemos 2 soluciones:

$$w_+ = \sqrt{\frac{2K(M+m)}{Mm}} \quad (8.60) \quad w_- = 0 \quad (8.61)$$

Analizamos la ecuación 8.59 en el punto $k = \frac{\pi}{2a}$.

$$w_{\pm}^2 = \frac{K(M+m)}{Mm} \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{4Mm \text{Sen}^2 \frac{\pi}{2a}}{(M+m)^2}} \right)$$

$$w_{\pm}^2 = \frac{K(M+m)}{Mm} \left(1 \pm \sqrt{\frac{(M+m)^2 - 4Mm}{(M+m)^2}} \right)$$

$$w_{\pm}^2 = \frac{K(M+m)}{Mm} \left(1 \pm \sqrt{\frac{M^2 + 2Mm + m^2 - 4Mm}{(M+m)^2}} \right)$$

$$w_{\pm}^2 = \frac{K(M+m)}{Mm} \left(1 \pm \sqrt{\frac{M^2 - 2Mm + m^2}{(M+m)^2}} \right)$$

$$w_{\pm}^2 = \frac{K(M+m)}{Mm} \left(1 \pm \sqrt{\frac{(M-m)^2}{(M+m)^2}} \right)$$

$$w_{\pm}^2 = \frac{K(M+m)}{Mm} \left(1 \pm \frac{M-m}{M+m} \right)$$

Donde obtenemos 2 valores para w .

$$w_+^2 = \frac{K(M+m)}{Mm} \left(1 + \frac{M-m}{M+m} \right) \quad w_-^2 = \frac{K(M+m)}{Mm} \left(1 - \frac{M-m}{M+m} \right)$$

$$w_+^2 = \frac{K(M+m)}{Mm} \left(\frac{M+m+M-m}{M+m} \right) w_-^2 = \frac{K(M+m)}{Mm} \left(\frac{M+m-M+m}{M+m} \right)$$

$$w_+^2 = \frac{K(\cancel{M+m})}{\cancel{M}m} \left(\frac{2\cancel{M}}{\cancel{M+m}} \right) \quad w_-^2 = \frac{K(\cancel{M+m})}{\cancel{m}M} \left(\frac{2\cancel{m}}{\cancel{M+m}} \right)$$

$$w_+ = \sqrt{\frac{2K}{m}} \quad (8.62)$$

$$w_- = \sqrt{\frac{2K}{M}} \quad (8.63)$$

Para los valores de $k = -\frac{\pi}{2a}$, para cuando el fonon se mueve hacia la izquierda, se obtienen los mismos valores. De esta manera se concluye que no importa hacia que dirección se mueva el fonon, la frecuencia será un valor positivo, lo cual es lógico, debido a que para vibrar necesita energía.

La gráfica de la ecuación de dispersión 8.59 nos queda:

En la figura 8.11 la separación de las ramas óptica y acústica, depende de la diferencia de masa de los átomos. Si estos tuvieran la misma masa $M = m$ las ramas convergen en $k = \frac{\pi}{2a}$.

Como vemos existe una banda de frecuencia prohibida, las ondas cuya frecuencia esté en este rango se amortiguan y no se pueden propagar.

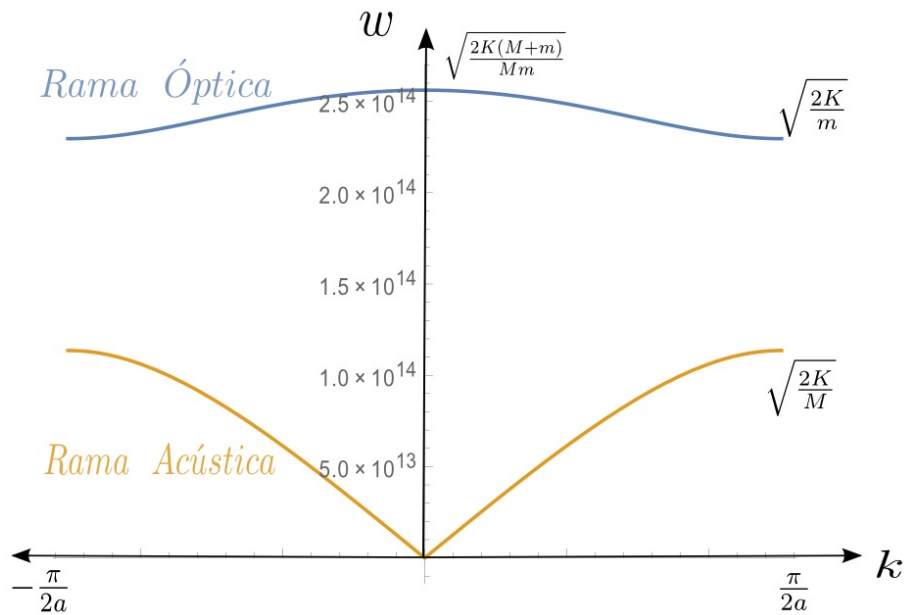


Figura 8.11: Rama óptica y acústica para la relación de dispersión de la red ditómica.

8.6. Vibración en la molécula diatómica

Supongamos una molécula compuesta por 2 átomos, la masa de los átomos m_1 y m_2 y consideremos que estas masas se encuentran a una distancia r_1 y r_2 del centro de gravedad, x_1 y x_2 son los desplazamientos de los átomos respecto a la posición de equilibrio. Por conservación del centro de gravedad tenemos:

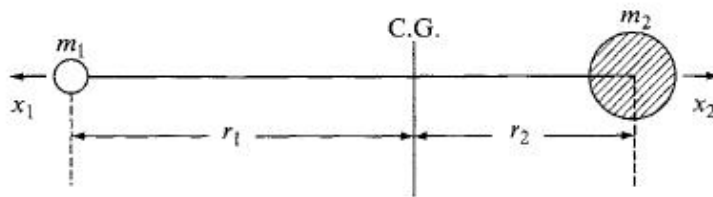


Figura 8.12: Molécula diatómica.

En equilibrio:

$$m_1 r_1 = m_2 r_2 \tag{8.64}$$

Cuando se desplazan:

$$m_1(r_1 + x_1) = m_2(r_2 + x_2) \quad (8.65)$$

Despejamos de (17) r_1 y la reemplazamos en (18).

$$\begin{aligned} m_1\left(\frac{m_2 r_2}{m_1} + x_1\right) &= m_2(r_2 + x_2) \\ \cancel{m_1} \frac{m_2 r_2}{\cancel{m_1}} + m_1 x_1 &= m_2 r_2 + m_2 x_2 \\ \cancel{m_2} r_2 + m_1 x_1 &= \cancel{m_2} r_2 + m_2 x_2 \\ m_1 x_1 &= m_2 x_2 \end{aligned}$$

Y obtenemos:

$$x_1 = \frac{m_2}{m_1} x_2 \quad , \quad x_2 = \frac{m_1}{m_2} x_1 \quad (8.66)$$

El enlace entre estos dos átomos los podemos, tratar como un resorte, donde existe un fuerza de restauración que hace que las masas vuelvan a sus posiciones de equilibrio. Esta fuerza es obedece a la ley de Hooke la cual esta definida por:

$$f = -K(x_1 + x_2) \quad (8.67)$$

Donde K es la constante de enlace, el menos indica que la dirección de la fuerza es opuesta al desplazamiento.

Reemplazando (19) en (20) referentes a cada desplazamiento, tenemos:

$$f_1 = -K\left(x_1 + \frac{m_1}{m_2} x_1\right)$$

$$f_1 = -K\left(1 + \frac{m_1}{m_2}\right) x_1$$

$$f_1 = -K\left(\frac{m_2 + m_1}{m_2}\right) x_1$$

y también referente al desplazamiento x_2 .

$$f_2 = -K\left(\frac{m_2 + m_1}{m_1}\right) x_2$$

La fuerza es igual por la segunda ley de Newton a la masa por la aceleración ($f = ma$) y la aceleración la podemos escribir en su forma diferencial respectivamente.

$$m_1 \frac{d^2 x_1}{dt^2} = -K \left(\frac{m_1 + m_2}{m_2} \right) x_1 \quad (8.68)$$

$$m_2 \frac{d^2 x_2}{dt^2} = -K \left(\frac{m_1 + m_2}{m_1} \right) x_2 \quad (8.69)$$

Multiplicando (21) por $\frac{m_2}{m_1 + m_2}$ y (22) por $\frac{m_1}{m_1 + m_2}$, luego sumándolas obtenemos:

$$\begin{aligned} m_1 \frac{d^2 x_1}{dt^2} \left(\frac{m_2}{m_1 + m_2} \right) &= -K \left(\frac{m_1 + m_2}{m_2} \right) x_1 \left(\frac{m_2}{m_1 + m_2} \right) \\ \frac{d^2 x_1}{dt^2} \left(\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \right) &= -K \left(\frac{m_1 + m_2}{m_2} \right) x_1 \left(\frac{m_2}{m_1 + m_2} \right) \\ \frac{d^2 x_1}{dt^2} \left(\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \right) &= -K x_1 \end{aligned} \quad (8.70)$$

$$\begin{aligned} m_2 \frac{d^2 x_2}{dt^2} \left(\frac{m_1}{m_1 + m_2} \right) &= -K \left(\frac{m_1 + m_2}{m_1} \right) x_2 \left(\frac{m_1}{m_1 + m_2} \right) \\ \frac{d^2 x_2}{dt^2} \left(\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \right) &= -K \left(\frac{m_1 + m_2}{m_1} \right) x_2 \left(\frac{m_1}{m_1 + m_2} \right) \\ \frac{d^2 x_2}{dt^2} \left(\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \right) &= -K x_2 \end{aligned} \quad (8.71)$$

Sumando (23) y (24) obtenemos:

$$\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \left(\frac{d^2 x_1}{dt^2} + \frac{d^2 x_2}{dt^2} \right) = -K (x_1 + x_2) \quad (8.72)$$

Reemplazando $\left(\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \right)$ por μ o masa reducida y el desplazamiento $(x_1 + x_2)$ por q tenemos:

$$\mu \frac{d^2 q}{dt^2} = -K q \quad (8.73)$$

Su velocidad angular esta dada por: $w = \sqrt{\frac{K}{\mu}}$

La solución de esta ecuación diferencial es:

$$q = q_0 \sin(2\pi v_0 t + \phi) \quad (8.74)$$

Donde q_0 es la máxima distancia entre los átomos y ϕ es el desfase que depende de las condiciones iniciales.

La frecuencia de vibración clásica para la molécula diatómica es:

$$v_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad (8.75)$$

La energía potencial se define como:

$$dV = -fdq = Kqdq$$

Integrando obtenemos:

$$\begin{aligned} \int dV &= \int Kqdq \\ V &= \frac{1}{2}Kq^2 \\ &= \frac{1}{2}Kq_0^2 \sin^2(2\pi v_0 t + \phi) && \text{Reemplazando } q \\ &= 2\pi^2 v_0^2 \mu q_0^2 \sin^2(2\pi v_0 t + \phi) && \text{De (28) despejando K y reemplazando.} \end{aligned}$$

Donde obtenemos que la energía potencial es:

$$V = 2\pi^2 v_0^2 \mu q_0^2 \sin^2(2\pi v_0 t + \phi) \quad (8.76)$$

La energía cinética se define como (T):

$$\begin{aligned} T &= \frac{1}{2}mv^2 \\ T &= \frac{1}{2}m_1 \left(\frac{dx_1}{dt}\right)^2 + \frac{1}{2}m_2 \left(\frac{dx_2}{dt}\right)^2 && \text{Reemplazando la masa } \mu \text{ y el desplazamiento } q. \\ &= \frac{1}{2}\mu \left(\frac{dq}{dt}\right)^2 && \text{Derivando } q \text{ y reemplazando.} \\ &= 2\pi^2 v_0^2 \mu q_0^2 \cos^2(2\pi v_0 t + \phi) \end{aligned}$$

Donde obtenemos que la energía cinética es:

$$T = 2\pi^2 v_0^2 \mu q_0^2 \cos^2(2\pi v_0 t + \phi) \quad (8.77)$$

Donde la energía total del sistema sera:

$$\begin{aligned}
E &= T + V \\
&= 2\pi^2 v_0^2 \mu q_0^2 \cos^2(2\pi v_0 t + \phi) + 2\pi^2 v_0^2 \mu q_0^2 \sin^2(2\pi v_0 t + \phi) \\
&= 2\pi^2 v_0^2 \mu q_0^2 \left[\cos^2(2\pi v_0 t + \phi) + \sin^2(2\pi v_0 t + \phi) \right]
\end{aligned}$$

Donde obtenemos que la energía total del sistema es:

$$E = 2\pi^2 v_0^2 \mu q_0^2 = \text{Constante} \quad (8.78)$$

CAPÍTULO 9

ORBITALES ATÓMICOS Y SU RELACIÓN CON EL TENSOR RAMAN.

9.1. Funciones de Onda.

Para explicar el movimiento de las partículas subatómicas en 1927 *Schrödinger* propuso una ecuación de onda, su idea era describir cualquier partícula con propiedades de onda mediante una ecuación que denominó función de onda. *Schrödinger* procedió usando la ecuación clásica de las ondas estacionarias, la hipótesis de Broglie: el electrón se puede tratar como una onda y como partícula. El electrón debía cumplir las siguientes condiciones:

- El electrón no puede encontrarse en el infinito.
- La probabilidad de encontrar al electrón en cualquier unidad de volumen debe ser finita.

Las funciones de ondas (Ψ) predicen el comportamiento ondulatorio de los electrones en átomos multielectrónicos aunque sólo se pueda resolver para átomos monoeléctricos (como el átomo de hidrógeno que posee un electrón y un núcleo). La función de onda no es un observable, carece de significado físico. Puede ser real o imaginaria (sentido matemático), si es real corresponde a la amplitud de la onda.

9.2. Átomo de Hidrógeno.

Para obtener las funciones de onda, para el movimiento del electrón alrededor del núcleo, usamos la ecuación de *Schrödinger*.

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\Psi + V\Psi = E\Psi \quad (9.1)$$

El átomo de hidrógeno consiste en un electrón de carga e^- que gira alrededor de un proton de carga e^+ , debido a la diferencia de sus cargas mantienen una interacción de potencial Coulombiana de la forma, figura 9.1:

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z}{r} \quad (9.2)$$

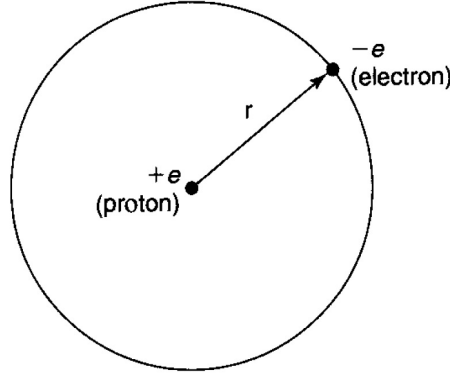


Figura 9.1: Átomo de hidrógeno. Ref [26]

Para el átomo de hidrógeno el número atómico $Z = 1$.

Como el movimiento del electrón corresponde a un movimiento sobre la superficie de una esfera, usamos coordenadas esféricas. El operador laplaciano en coordenadas esféricas es:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \text{Sen}(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\text{Sen}(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \text{Sen}(\theta)} \left(\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \quad (9.3)$$

Reemplazando las ecuaciones del laplaciano 9.3 y la ecuación del potencial 9.2 en la ecuación de *Schrödinger* 9.1. obtenemos:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \text{Sen}(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\text{Sen}(\theta) \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \text{Sen}(\theta)} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial \phi^2} \right) \right] - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z}{r} \Psi = E\Psi \quad (9.4)$$

La función de onda Ψ la podemos expresar como el producto de 2 funciones, una $R(r)$ para la parte radial y otra $Y(\theta, \phi)$ para la parte angular.

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi) \quad (9.5)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{Y(\theta, \phi)}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right) + \frac{R(r)}{r^2 \text{Sen}(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\text{Sen}(\theta) \frac{\partial Y(\theta, \phi)}{\partial \theta} \right) + \frac{R(r)}{r^2 \text{Sen}(\theta)} \left(\frac{\partial^2 Y(\theta, \phi)}{\partial \phi^2} \right) \right] - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z}{r} R(r)Y(\theta, \phi) = ER(r)Y(\theta, \phi)$$

Separando los términos radial y angular.

$$\underbrace{\frac{1}{R(r)} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E \right)}_{\text{Parte Radial}} + \underbrace{\frac{1}{Y(\theta, \phi)} \left[\frac{1}{\text{Sen}(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\text{Sen}(\theta) \frac{\partial Y(\theta, \phi)}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\text{Sen}^2(\theta)} \left(\frac{\partial Y(\theta, \phi)}{\partial \phi} \right) \right]}_{\text{Parte Angular}} = 0 \quad (9.6)$$

- Solucion de la parte radial.

$$R_{n,l}(r) = \sqrt{\frac{4(n-l-1)!Z^3}{[(n+l)!]^3 n^4 a_0^3}} \left(\frac{2Zr}{na_0} \right)^l \cdot e^{-Zr/na_0} \cdot L_{n+l-1}^{2l+1} \left(\frac{2Zr}{na_0} \right) \quad (9.7)$$

Donde $n = 0, 1, 2, 3, \dots$

$l = 1, 2, 3, \dots, n - 1$

L_{n-l-1}^{2l+1} Son los polinomios asociados de Laguerre:

$$L_{q-p}^p(x) = (-1)^p \left(\frac{d}{dx} \right)^p L_q(x) \quad (9.8)$$

y $L_q(x)$ son los polinomios de Laguerre.

$$L_q(x) = e^x \left(\frac{d}{dx} \right)^q (e^{-x} x^q) \quad (9.9)$$

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar}{me^2} = 0,529 * 10^{-10} m \quad (9.10)$$

Aquí ϵ_0 es la permitividad del vacío.

\hbar es la constante de Planck.

m es la masa del electrón.

e es la carga.

- Solución parte angular.

$$Y_{l,m}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos\theta) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} \quad (9.11)$$

Donde:

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l.$$

$P_l^m(\cos\theta)$ son los polinomios asociados de Legendre.

$$P_l^m(x) = \frac{(-1)^m}{2^l l!} (1-x^2)^{\frac{|m|}{2}} \left(\frac{d^{|m|+l}}{dx^{|m|+l}} (x^2-1)^l \right) \quad (9.12)$$

Los primeros polinomios asociados de Legendre
$P_0^0(x) = 1$
$P_1^{-1}(x) = -\frac{1}{2}P_1^1$
$P_1^0(x) = x$
$P_1^1(x) = -(1-x^2)^{1/2}$
$P_2^{-2}(x) = \frac{1}{24}P_2^2(x)$
$P_2^{-1}(x) = -\frac{1}{6}P_2^1(x)$
$P_2^2(x) = 3(1-x^2)$
$P_2^1(x) = -3(1-x^2)^{1/2}$

Tabla 9.1: Primeros polinomios asociados de Legendre.

9.3. Números cuánticos

La solución de la ecuación de onda requiere introducir ciertos parámetros que son los números cuánticos (n, l, m, s) .

Número cuántico	Descripción
n	Esta relacionado con la energía y el tamaño de los orbitales.
l	Número cuántico azimutal. Indica la forma de los orbitales atómicos $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$. <ul style="list-style-type: none"> • $l = 0$ Subórbita "s" (forma circular). • $l = 1$ Subórbita "p" (forma semicircular achatada). • $l = 2$ Subórbita "d" (forma lobular, con anillo nodal). • $l = 3$ Subórbita "f" (lobulares con nodos radiales). • $l = 4$ Subórbita "g".
m	Número cuántico magnético. Indica las orientaciones de los orbitales. $-l \leq m \leq l$
s	Número cuántico de Spin. Describe el giro del electrón en torno a su propio eje, en un movimiento de rotación. Este giro se hace en 2 direcciones $-\frac{1}{2}$ y $+\frac{1}{2}$.

Tabla 9.2: Descripción de los orbitales atómicos. Ref [28]

9.4. Orbitales atómicos

La función de onda Ψ para una configuración dada de números cuánticos (n, l, m) se llama orbital. El orbital es una función de probabilidad, cuyo sentido físico se refiere a una región del espacio respecto al núcleo donde la probabilidad de encontrar un electrón de energía concreta. Los orbitales moleculares se suelen representar como una combinación lineal de orbitales atómicos.

Ahora vamos a analizar la solución de la función de onda para la parte angular, debido a que esta parte me indica la forma y dirección de los orbitales. La parte radial se dejará indicada, debido a que esta indica el tamaño

y energía del orbital y no es de interés en este caso.

$$\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos\theta) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi}$$

- Orbital s. $l = 0$ y $m = 0$.

$$\Psi_{n,0,0}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \sqrt{\frac{(2(0)+1)(0-|0|)!}{2(0+|0|)!}} P_0^0(\cos\theta) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i(0)\phi}$$

$$\Psi_{n,0,0}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i(0)\phi}$$

$$s = \Psi_{n,0,0}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad (9.13)$$

Como vemos el orbital S ecuación 9.2 solo depende solo de la parte radial, por lo tanto su forma es esférica figura 9.2.

```
In[66]:= SphericalPlot3D[(1/4 Pi)^2, {theta, 0, Pi}, {phi, 0, 2 Pi}]
```

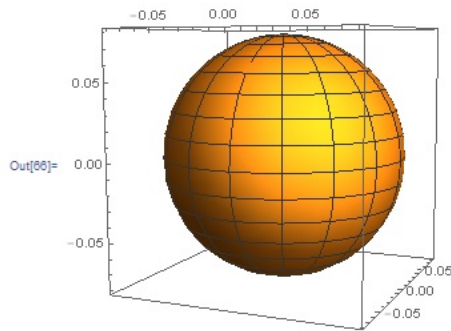


Figura 9.2: Orbital S. Imagen generada con Wolfram Mathematica [29]

- Orbital P_x, P_y y P_z .

$$l = 1, m = 0.$$

$$\Psi_{n,1,0}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \sqrt{\frac{(2(1)+1)(1-|0|)!}{2(1+|0|)!}} P_1^0(\cos\theta) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i0\phi}$$

$$\Psi_{n,1,0}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \sqrt{\frac{3}{2}} \text{Cos}(\theta) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i0\phi} \rightarrow 1$$

$$P_z = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} R_{n,l}(r) \text{Cos}\theta \quad (9.14)$$

En coordenadas esféricas la parte $R_{n,l}(r)\text{Cos}(\theta)$ corresponde a el eje z en coordenadas cartesianas.

$$l = 1, m = 1$$

$$\Psi_{n,1,1}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \sqrt{\frac{(2(1)+1)(1-|1|)!}{2(1+|1|)!}} P_1^1(\text{Cos}\theta) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\phi}$$

$$\Psi_{n,1,1}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \sqrt{\frac{3}{8\pi}} (-1 - \text{Cos}^2\theta)^{1/2} e^{i\phi}$$

$$\Psi_{n,1,1}(r, \theta, \phi) = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} R_{n,l}(r) \text{Sen}\theta e^{i\phi} \quad (9.15)$$

$$l = 1, m = -1$$

$$\Psi_{n,1,-1}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \sqrt{\frac{(2(1)+1)(1-|-1|)!}{2(1+|-1|)!}} P_1^{-1}(\text{Cos}\theta) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i\phi}$$

$$\Psi_{n,1,-1}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \sqrt{\frac{3}{8\pi}} (-1 - \text{Cos}^2\theta)^{1/2} e^{-i\phi}$$

$$\Psi_{n,1,-1}(r, \theta, \phi) = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} R_{n,l}(r) \text{Sen}\theta e^{-i\phi} \quad (9.16)$$

Para representar los orbitales P_x y P_y hacemos una combinación lineal de las funciones de onda obtenidas:

$$P_x = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{n,1,1}(r, \theta, \phi) + \Psi_{n,1,-1}(r, \theta, \phi))$$

$$P_x = -\sqrt{\frac{3}{4\pi}} R_{n,l}(r) \text{Sen}\theta \text{Cos}\phi \quad (9.17)$$

$$P_y = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{n,1,1}(r, \theta, \phi) - \Psi_{n,1,-1}(r, \theta, \phi))$$

$$P_y = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} R_{n,l}(r) \text{Sen}\theta \text{Sen}\phi \quad (9.18)$$

En las ecuaciones 9.17 y 9.18 vemos que poseen el termino $R_{n,l} \text{Sen}\theta \text{Cos}\phi$ el cual en coordenadas cartesianas corresponde a x y $R_{n,l} \text{Sen}\theta \text{Sen}\phi$ el cual en coordenadas cartesianas corresponde a y , Ref [27].

Como ya se menciona, los orbitales son funciones de probabilidad, para visualizar los orbitales se gráfica la función elevada al cuadrado figura 9.3.

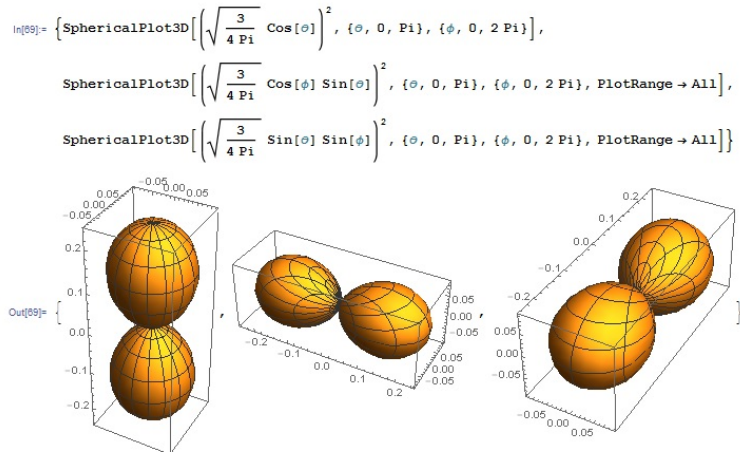


Figura 9.3: Orbitales P. Imagen generada con Wolfram Mathematica [29]

- **Orbitales d.** El valor de l es $l = 2$ y m será $m = -2, -1, 0, 1, 2$.

$$l = 2 \text{ y } m = 0.$$

$$\Psi_{n,2,0}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \sqrt{\frac{(2(2) + 1)(2 - |0|)!}{2(2 + |0|)!}} P_2^0(\text{Cos}\theta) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i0\phi}$$

$$\Psi_{n,2,0}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \sqrt{\frac{5}{2}} \frac{1}{2} (3\text{Cos}^2\theta - 1) \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

$$\Psi_{n,2,0}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3\text{Cos}^2\theta - 1)$$

Donde $\text{Cos}\theta = \frac{z}{r}$.

$$\Psi_{n,2,0}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3\frac{z^2}{r^2} - 1)$$

De esta manera la función $\Psi_{n,2,0}(r, \theta, \phi)$ se denota como orbital d_{z^2} .

$$d_{z^2} = R_{n,l}(r) \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3\text{Cos}^2\theta - 1) \quad (9.19)$$

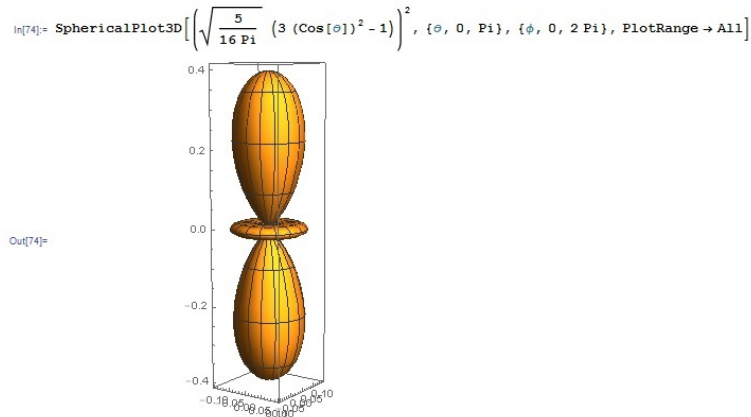


Figura 9.4: Orbitales d_{z^2} . Imagen generada con Wolfram Mathematica [29]

$l = 2$ y $m = 1$.

$$\Psi_{n,2,1}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \sqrt{\frac{(2(2) + 1)(2 - |1|)!}{2(2 + |1|)!}} P_2^1(\text{Cos}\theta) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\phi}$$

$$\Psi_{n,2,1}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \sqrt{\frac{5}{6 * 2}} (-3\text{Cos}\theta(1 - \text{Cos}^2\theta)^{1/2}) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\phi}$$

$$\Psi_{n,2,1}(r, \theta, \phi) = -R_{n,l}(r) \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \text{Cos}\theta \text{Sen}\theta e^{i\phi}$$

$l = 2$ y $m = -1$.

$$\Psi_{n,2,-1}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \sqrt{\frac{(2(2) + 1)(2 - |-1|)!}{2(2 + |-1|)!}} P_2^{|-1|}(\text{Cos}\theta) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i\phi}$$

$$\Psi_{n,2,-1}(r, \theta, \phi) = -R_{n,l}(r) \sqrt{\frac{5}{6 * 2}} (-3\text{Cos}\theta(1 - \text{Cos}^2\theta)^{1/2}) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i\phi}$$

$$\Psi_{n,2,-1}(r, \theta, \phi) = -R_{n,l}(r) \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \text{Cos}\theta \text{Sen}\theta e^{-i\phi}$$

Para representar el orbital d_{yz} hacemos una combinación lineal de las funciones de onda obtenidas:

$$d_{yz} = \frac{i}{\sqrt{2}} (\Psi_{n,2,1}(r, \theta, \phi) - \Psi_{n,2,-1}(r, \theta, \phi))$$

$$d_{yz} = \frac{i}{\sqrt{2}} \left(-\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \text{Cos}\theta \text{Sen}\theta (e^{i\phi} - e^{-i\phi}) \right)$$

$$d_{yz} = \frac{i}{\sqrt{2}} \left(-\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \text{Cos}\theta \text{Sen}\theta 2i \text{Sen}\phi \right)$$

$$d_{yz} = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \text{Cos}\theta \text{Sen}\theta \text{Sen}\phi \quad (9.20)$$

Donde $\text{Cos}\theta = \frac{z}{r}$ y $\text{Sen}\theta \text{Sen}\phi = \frac{y}{r}$, de esta manera la ecuación 9.20 se puede escribir como:

$$d_{yz} = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{zy}{r^2}$$

Como vemos el orbital esta sobre los ejes yz y podemos decir que la función de probabilidad del electrón esta sobre los ejes yz figura 9.5.

Para representar el orbital d_{zx} hacemos:

$$d_{zx} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{n,2,1}(r, \theta, \phi) + \Psi_{n,2,-1}(r, \theta, \phi))$$

$$d_{zx} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(-\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \text{Cos}\theta \text{Sen}\theta (e^{i\phi} + e^{-i\phi}) \right)$$

$$d_{zx} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(-\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \text{Cos}\theta \text{Sen}\theta 2\text{Cos}\phi \right)$$

$$d_{zx} = -\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \text{Cos}\theta \text{Sen}\theta \text{Cos}\phi \quad (9.21)$$

Donde $\text{Cos}\theta = \frac{z}{r}$ y $\text{Sen}\theta \text{Cos}\phi = \frac{x}{r}$, de esta manera la ecuación 9.21 se puede escribir como:

$$d_{zx} = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{zx}{r^2}$$

Como vemos el orbital esta sobre los ejes zx y podemos decir que la función de probabilidad del electrón esta sobre los ejes zx figura 9.5.

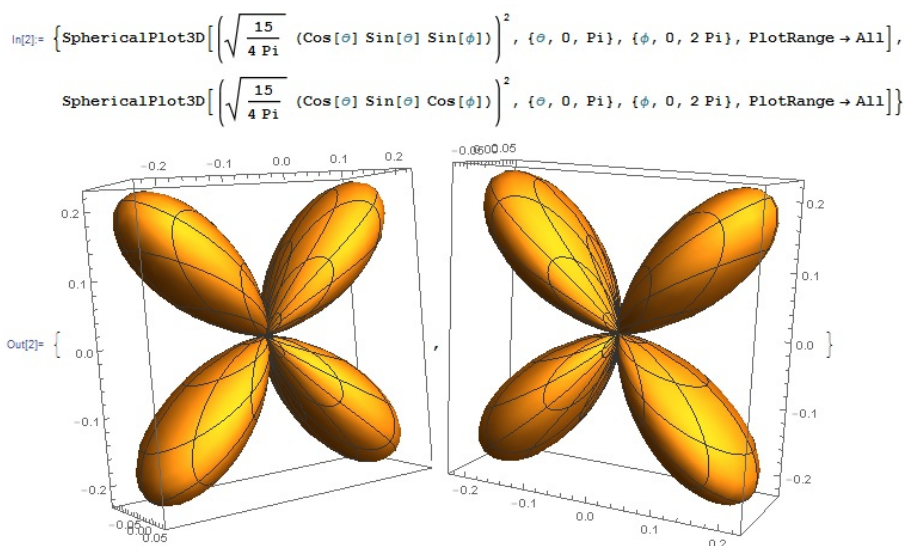


Figura 9.5: Orbitales d_{yz} y d_{zx} . Imagen generada con Wolfram Mathematica [29]

$$l = 2 \text{ y } m = 2$$

$$\Psi_{n,2,2}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \sqrt{\frac{(2(2) + 1)(2 - |2|)!}{2(2 + |2|)!}} P_2^{|2|}(\text{Cos}\theta) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{2i\phi}$$

$$\Psi_{n,2,2}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \sqrt{\frac{5}{2 * 24}} 3(1 - \text{Cos}^2\theta) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{2i\phi}$$

$$\Psi_{n,2,2}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \sqrt{\frac{5 * 9}{2 * 24 * 2\pi}} \text{Sen}^2 \theta e^{2i\phi}$$

$$\Psi_{n,2,2}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \text{Sen}^2 \theta e^{2i\phi}$$

$l = 2$ y $m = -2$

$$\Psi_{n,2,-2}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \sqrt{\frac{(2(2) + 1)(2 - |-2|)!}{2(2 + |-2|)!}} P_2^{-2}(\text{Cos}\theta) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-2i\phi}$$

$$\Psi_{n,2,-2}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \sqrt{\frac{5}{2 * 24}} 3(1 - \text{Cos}^2 \theta) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-2i\phi}$$

$$\Psi_{n,2,-2}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \sqrt{\frac{5 * 9}{2 * 24 * 2\pi}} \text{Sen}^2 \theta e^{-2i\phi}$$

$$\Psi_{n,2,-2}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \text{Sen}^2 \theta e^{-2i\phi}$$

Para representar el orbital $d_{x^2-y^2}$ hacemos una combinación lineal de las funciones de onda obtenidas:

$$d_{x^2-y^2} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{n,2,2}(r, \theta, \phi) + \Psi_{n,2,-2}(r, \theta, \phi))$$

$$d_{x^2-y^2} = \frac{1}{\sqrt{2}} R_{n,l}(r) \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \text{Sen}^2 \theta (e^{2i\phi} + e^{-2i\phi})$$

$$d_{x^2-y^2} = \frac{1}{\sqrt{2}} R_{n,l}(r) \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \text{Sen}^2 \theta * 2 \text{Cos} 2\phi$$

$$d_{x^2-y^2} = R_{n,l}(r) \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \text{Sen}^2 \theta \text{Cos} 2\phi \quad (9.22)$$

La denominación de orbital $d_{x^2-y^2}$ se da por lo siguiente: si reemplazamos $\text{Cos} 2\phi = \text{Cos}^2 \phi - \text{Sen}^2 \phi$ en 9.22 .

$$d_{x^2-y^2} = R_{n,l}(r) \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \text{Sen}^2 \theta (\text{Cos}^2 \phi - \text{Sen}^2 \phi)$$

$$d_{x^2-y^2} = R_{n,l}(r) \sqrt{\frac{15}{16\pi}} (\text{Sen}^2\theta \text{Cos}^2\phi - \text{Sen}^2\theta \text{Sen}^2\phi)$$

Donde $x = (\text{Sen}\theta \text{Cos}\phi)/r$ y $y = (\text{Sen}\theta \text{Sen}\phi)/r$

$$d_{x^2-y^2} = R_{n,l}(r) \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \left(\frac{x^2 - y^2}{r^4} \right)$$

Como vemos el orbital $d_{x^2-y^2}$ esta sobre los ejes (x, y) y podemos decir que la función de probabilidad del electrón esta sobre los ejes (x, y) figura 9.6.

Para representar el orbital d_{xy} hacemos una combinación lineal de las funciones de onda obtenidas:

$$d_{xy} = \frac{1}{i\sqrt{2}} (\Psi_{n,2,2}(r, \theta, \phi) - \Psi_{n,2,-2}(r, \theta, \phi))$$

$$d_{xy} = \frac{1}{i\sqrt{2}} R_{n,l}(r) \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \text{Sen}^2\theta (e^{-2i\phi} - e^{2i\phi})$$

$$d_{xy} = \frac{1}{i\sqrt{2}} R_{n,l}(r) \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \text{Sen}^2\theta * 2i \text{Sen}2\phi$$

$$d_{xy} = R_{n,l}(r) \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \text{Sen}^2\theta \text{Sen}2\phi \quad (9.23)$$

La denominación de orbital d_{xy} se da por lo siguiente: si reemplazamos $\text{Sen}2\phi = 2\text{Sen}\phi \text{Cos}\phi$ en 9.23.

$$d_{xy} = R_{n,l}(r) \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \text{Sen}^2\theta 2\text{Sen}\phi \text{Cos}\phi$$

$$d_{xy} = R_{n,l}(r) \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \text{Sen}^2\theta \text{Sen}\phi \text{Cos}\phi$$

$$d_{xy} = R_{n,l}(r) \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \text{Sen}\theta \text{Sen}\phi \text{Sen}\theta \text{Cos}\phi$$

Donde $x = (\text{Sen}\theta \text{Cos}\phi)/r$ y $y = (\text{Sen}\theta \text{Sen}\phi)/r$

$$d_{xy} = R_{n,l}(r) \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{xy}{r^2}$$

Como vemos el orbital d_{xy} esta sobre los ejes (x, y) y podemos decir que la función de probabilidad del electrón esta sobre los ejes (x, y) figura 9.6.

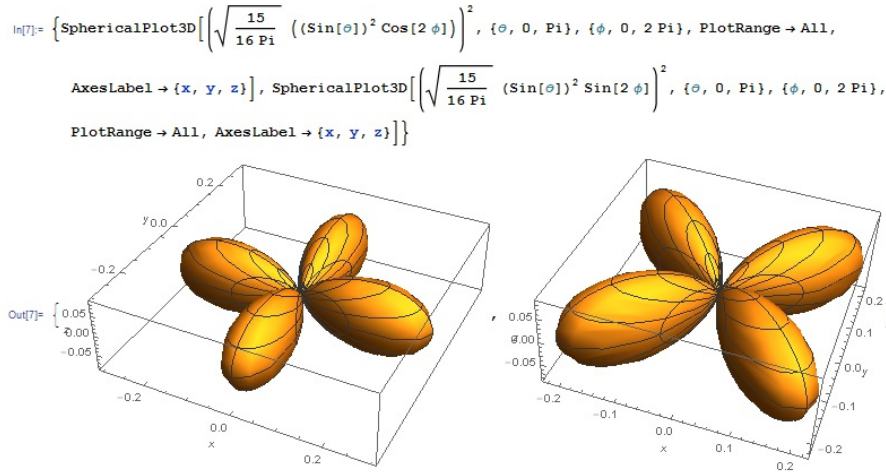


Figura 9.6: Orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{xy} . Imagen generada con Wolfram Mathematica [29]

9.5. Tensor de polarizabilidad

En la ecuación 8.6 definimos el momento dipolar eléctrico como:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} \quad (9.24)$$

Donde \vec{E} es el campo eléctrico y α se conoce como polarizabilidad. Si aumentamos el campo eléctrico en los átomos de la figura 8.4, vemos que estos tendrán una dirección mas paralela a la dirección del campo eléctrico \vec{E} . La polarizabilidad α , es la constante de proporcionalidad, que me indica que átomos son propensos a polarizarse con mas facilidad. Ref [11].

Como \vec{E} y \vec{P} son vectores en 3 dimensiones la ecuación (8.6) se convierte entonces en:

$$\begin{aligned} P_x &= \alpha_{xx} E_x + \alpha_{xy} E_y + \alpha_{xz} E_z, \\ P_y &= \alpha_{yx} E_x + \alpha_{yy} E_y + \alpha_{yz} E_z, \\ P_z &= \alpha_{zx} E_x + \alpha_{zy} E_y + \alpha_{zz} E_z, \end{aligned} \quad (9.25)$$

Escrito en forma matricial tenemos:

$$\begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad (9.26)$$

La primera matriz del lado derecho se denomina el *tensor de polarizabilidad*. En espectroscopia Raman este tensor es simétrico; $\alpha_{xy} = \alpha_{yx}$, $\alpha_{xz} = \alpha_{zx}$ y $\alpha_{yz} = \alpha_{zy}$. Tenemos que si una de estas componentes cambia durante una vibración, este modo de vibración será Raman activo.

En moléculas pequeñas es fácil ver si hay cambios en la polarizabilidad durante una vibración. Ejemplo, la molécula CO_2 , su nube electrónica tiene una forma de sandía alargada y en esta molécula los electrones se polarizarán mas fácilmente en la dirección del enlace químico que perpendicular al enlace.

Si desde el centro de gravedad de la molécula, trazamos en todas las direcciones posibles polarizabilidades α_i (α en la dirección i), encontramos una superficie en las tres dimensiones.

Convencionalmente se gráfica $1/\sqrt{\alpha_i}$ en lugar de α , y a la superficie se le denomina *elipsoide de polarizabilidad*, figura 9.7.

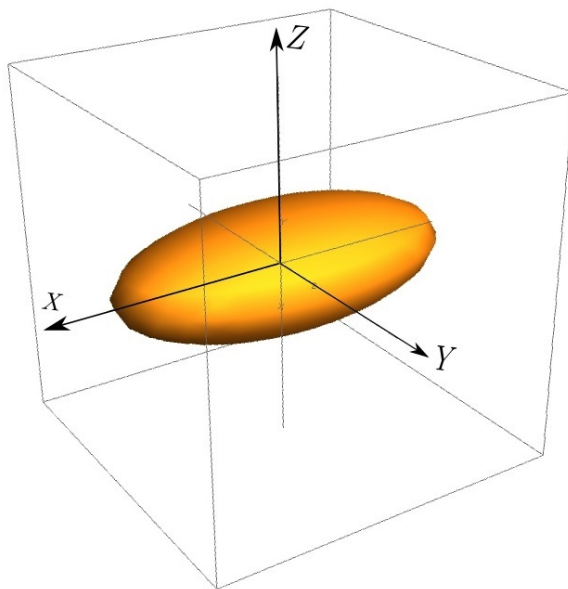


Figura 9.7: Elipsoide de Polarizabilidad.

Consideremos las vibraciones de la molécula de CO_2 , con los cambios

del elipsoide de polarizabilidad.

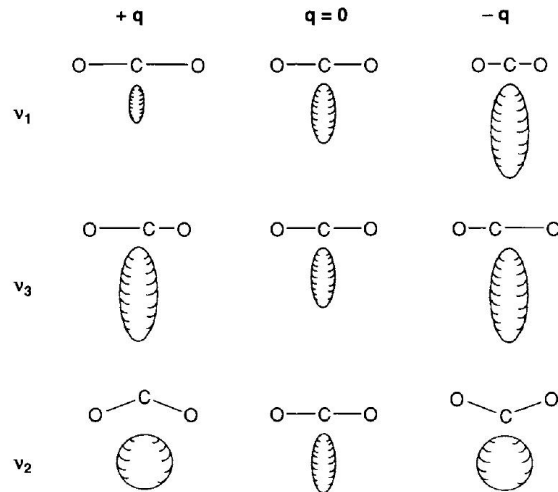


Figura 9.8: Cambios en el elipsoide de polarizabilidad durante las vibraciones de la molécula de CO_2 .

En la figura 9.8 , vemos que en la vibración v_1 , el elipsoide de polarizabilidad cambia en los elementos de la diagonal (α_{xx}, α_{yy} y α_{zz}), y si este elipsoide cambia en forma, tamaño y orientación, se dice que esta es una vibración Raman activa.

En la vibración v_3 , vemos que el elipsoide cambia de forma durante la vibración, pero tenemos que esta va a ser la misma para los desplazamientos extremos (+q y -q). De esta manera la vibración v_3 no es Raman activa si consideramos pequeños desplazamientos.

La vibración v_2 por lo tanto tampoco va a ser Raman activa, debido a que la elipsoide de polarizabilidad se repite en los desplazamientos extremos (+q y -q).

Una manera de determinar la actividad Raman es mediante:

$$\left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_o \quad (9.27)$$

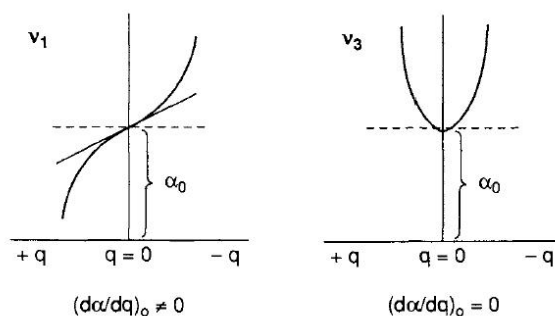


Figura 9.9: Diferencia entre las vibraciones v_1 y v_2 de la molécula de CO_2

En la figura 9.9 vemos que si en la vibración la $(d\alpha/dq)_o \neq 0$, este modo de vibración presenta actividad Raman, como sucede con la vibración v_1 . Si $(d\alpha/dq)_o = 0$, tenemos que este modo de vibración no presenta actividad Raman, como sucede con la vibración v_2 y v_3 .

De esta manera por medio de la polarizabilidad podemos saber si las vibraciones presentan actividad Raman o no, sin necesidad de estar mirando las variaciones en forma, tamaño y dirección del elipsoide de polarizabilidad.

9.6. Predicción de la actividad IR y Raman en los modos normales de vibración

9.6.1. Espectro Infrarrojo y teoría de grupos.

La condición para que un modo de vibración presente actividad en la región IR es que el momento dipolar eléctrico de una molécula cambie durante un modo de vibración. El momento dipolar se define como $\vec{\mu} = e\vec{r}$, donde e es la carga y \vec{r} es la distancia entre las 2 cargas. $\vec{r} = (x, y, z)$, entonces las componentes del vector momento dipolar son (x, y, z) .

Un modo de vibración puede presentar actividad en la región IR si a la especie de simetría le pertenece una componente del vector momento dipolar (x, y, z) .

9.6.2. Espectro Raman y teoría de grupos.

La condición para que un modo de vibración presente actividad Raman es que la polarizabilidad de la molécula cambie durante el modo de vibración. La polarizabilidad de una molécula es una medición de la tendencia de una molécula a polarizarse con la presencia de un campo eléctrico.

Las componentes del tensor de polarizabilidad son $xy, yz, zx, x^2, y^2, z^2, x^2 - y^2$ y $x^2 + y^2$.

Un modo de vibración puede presentar actividad Raman si a la especie de simetría le pertenece una componente del vector de polarizabilidad (xy , yz , zx , x^2 , y^2 , z^2 , $x^2 - y^2$ y $x^2 + y^2$).

Como los orbitales atómicos se representan funciones de distribución de probabilidad del electrón, estos estarán sobre los ejes respectivos de cada orbital y el tensor de polarizabilidad es una constante que me indica que propensos son los electrones en la distribución electrónica a polarizarse, podemos afirmar que los orbitales tipo d presentarían actividad Raman debido a que presentan una variación de la polarizabilidad con respecto a su posición (presentan funciones cuadradas d_{z^2} , d_{xy} , d_{zx} , d_{yz} y $d_{x^2-y^2}$), mientras que los orbitales tipo p presentarían actividad infrarroja IR (p_x , p_y y p_z), debido a que estos orbitales solo están dirigidos en una sola dirección.

CAPÍTULO 10

MÉTODO DE CORRELACIÓN APLICADA AL CRISTAL DE ZnO .

El método de la correlación me permite determinar los modos de vibración que son ópticamente activos en los espectros Raman e Infrarrojo de cristales. Algunas dificultades de este método son: la selección de la celda primitiva y el sitio de simetría correcto para cada átomo.

Para aplicar este método debemos conocer la estructura cristalina.

Para el ZnO el sistema cristalino es hexagonal, la estructura de la celda unidad es de tipo Wurzita figura 10.1.

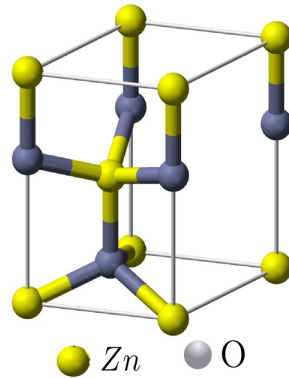


Figura 10.1: Estructura cristalina tipo Wurzita. Celda unidad del ZnO .

Además, debemos conocer las moléculas por celda en el espacio de Bravais, debido a que si encontramos las representaciones irreducibles de una celda unitaria cristalográfica; esta puede contener varias veces el número de vibraciones de la red del cristal. Entonces, la celda de Bravais es utilizada

para encontrar las representaciones irreducibles de las vibraciones en la red. La celda unitaria puede ser idéntica a la celda de Bravais o puede ser mayor en algún múltiplo simple. Para todas las estructuras cristalinas primitivas (P), la celda unitaria y la celda de Bravais son idénticas.

El problema de incluir demasiadas celdas de Bravais en la celda cristalográfica, se soluciona si hacemos la división del número de átomos por celda cristalográfica sobre el número de puntos en la red (LP) o el número de átomos en cada molécula en la celda cristalográfica.

Número de moléculas por celda unidad $Z^n = (\text{número de átomos por celda cristalográfica}) / (\text{número de átomos en cada molécula})$.

Para la estructura tipo Wurzita 10.1, tenemos que el número de átomos por celda cristalográfica es:

$$N_{Zn} = N_i + \frac{N_c}{2} + \frac{N_v}{8} \quad (10.1)$$

donde:

N_i : Número de átomos en el interior de la celda.

N_l : Número de átomos en los lados.

N_c : Número de átomos en la cara.

N_v : Número de átomos en los vértices.

Como vemos en la figura 10.1, $N_i = 1$, $N_c = 0$ y $N_v = 8$

Por lo tanto:

$$N_{Zn} = 2$$

$$N_O = N_i + \frac{N_l}{4} + \frac{N_v}{8} \quad (10.2)$$

Como vemos en la figura 10.1, $N_i = 1$, $N_l = 4$ y $N_v = 0$

Por lo tanto:

$$N_O = 2$$

Entonces tendremos 2 átomos de Zn y 2 de O, para un total de 4 átomos en la celda.

El número de átomos en la molécula de ZnO será 2, 1 de Zn y 1 de O.

Calculamos el número de moléculas por celda unidad.

$$Z_{ZnO}^n = \frac{4}{2} = 2$$

10.1. Simetría de sitio de cada átomo en la celda de Bravais.

La posición de cada átomo en la celda unitaria posee su propia simetría, llamada simetría de sitio. Para el ZnO hay 2 átomos de Zn y 2 átomos de O

por celda unitaria. El grupo puntual para el ZnO es el C_{6v}^4 , grupo espacial es $P6_3mc$ y los posibles sitios de simetría son:

Número	Grupo espacial	Grupo puntual	Sitios de simetría posibles
186	$P6_3mc$	C_{6v}^4	$2C_{3v}(2); C_s(6); C_1(12)$

Tabla 10.1: Simetría de sitio para el grupo espacial $P6_3mc$. Tomado de [15]

Los valores al lado izquierdo y entre los paréntesis corresponden a:

Sitio de simetría en la celda de Bravais	Número de átomos posicionados en este sitio de simetría de la celda de Bravais (Número entre paréntesis).	Número de tipos de simetría de sitio (valor al lado izquierdo del grupo puntual).
$2C_{3v}(2)$	2	2
$C_s(6)$	6	1
$C_1(12)$	12	1

Tabla 10.2: Simetría de sitio para el grupo espacial $P6_3mc$. Tomado de [15]

El $2C_{3v}(2)$ significa que existen 2 tipos diferentes de sitios C_{3v} en esta celda unidad, cada uno de estos tipos puede posicionar 2 átomos que presentan simetría de sitio C_{3v} . El $C_s(6)$ indica que existen 6 átomos que ocupan sitios de simetría C_s .

Para el ZnO hay 2 átomos de zinc y 2 átomos de oxígeno en la celda unidad. ¿Cuáles serán sus simetrías de sitio?. Como vemos en la tabla 10.2, la simetría de sitio que puede posicionar 2 átomos es el C_{3v} . Por lo tanto; la simetría del sitio del zinc y del oxígeno es C_{3v} , el 2 antes de C_{3v} me indica que esta simetría de sitio se repite.

Para seleccionar las simetrías de sitio de los tipos de átomos de una molécula (Zn y O), debemos tener en cuenta que el número de átomos de un tipo (Zn u O) debe ser igual al número de átomos posicionados en el sitio de simetría (valor entre paréntesis) de la tabla 10.2.

10.2. Correlación del grupo del sitio con grupo factor.

Ahora vamos a encontrar las especies de simetría para los desplazamientos de los átomos en el sitio. Estos desplazamientos se convertirán en las vibraciones de la red en el cristal. Las especies de simetría para los sitios de simetría se obtienen por medio de la tabla de correlación, en nuestro caso será la correlación entre el grupo puntual C_{6v}^4 con la simetría de sitio C_{3v} .

Estas tablas muestran la relación entre cada especie del grupo del sitio o el grupo puntual con una especie del grupo factor o una simetría de sitio. Entonces, podemos decir que un grupo puntual está correlacionado con diferentes factores de subgrupos de grupos puntuales por medio de la simetría de sitio de los átomos en el cristal. Esta correlación permite identificar las especies de vibración de la red en el cristal y además; permite reconocer la actividad Raman e Infrarroja.

10.2.1. Correlación entre el grupo puntual C_{6v} y el grupo C_{3v} .

Tenemos que C_{3v} es un subgrupo de C_{6v} . Además de este, el grupo puntual también contiene los siguientes subgrupos: C_s , C_2 , C_3 , C_6 y C_{2v} . Para mostrar la correlación, necesitamos las tablas de caracteres de los grupos puntuales C_{6v} y C_{3v} .

C_{6v}	E	$2C_6(z)$	$2C_3(z)$	$C_2(z)$	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$	Lineales y rotaciones	Cuadráticas
A_1	1	1	1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	-1	1	-1		
B_2	1	-1	1	-1	-1	1		
E_1	2	1	-1	-2	0	0	$(x, y) (R_x, R_y)$	(xz, yz)
E_2	2	-1	-1	2	0	0		$(x^2 - y^2, xy)$

Tabla 10.3: Tabla de caracteres para el grupo puntual C_{6v} . Tomada de [15].

Como vemos el grupo puntual C_{6v} posee 6 especies de simetría o representaciones irreducibles.

C_{3v}	E	$2C_3(z)$	$3\sigma_v$	Lineales y rotaciones	Cuadráticas
A_1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	$(x, y) (R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy)$

Tabla 10.4: Tabla de caracteres para el grupo puntual C_{3v} . Tomada de [15].

El grupo puntual C_{3v} posee 3 especies de simetría o representaciones irreducibles.

Comparando las tablas 10.3 y 10.4, vemos que las operaciones de simetría del grupo puntual C_{3v} están contenidas en el grupo puntual C_{6v} .

Para obtener las especies de C_{3v} que están correlacionadas con las especies de C_{6v} , comparamos los caracteres de las operaciones de simetría en común de los grupos C_{6v} y C_{3v} . Estas operaciones de simetría son: E , $2C_3(z)$ y $3\sigma_v$. Para esto, tomamos de la tabla del grupo puntual C_{6v} 10.3 solo la parte con las operaciones de simetría en común con el grupo puntual C_{3v} .

Especies de simetría de C_{6v}	E	$2C_3(z)$	$3\sigma_v$	Especies de simetría de C_{3v}
A_1	1	1	1	A_1
A_2	1	1	-1	A_2
B_1	1	1	1	A_1
B_2	1	1	-1	A_2
E_1	2	-1	0	E
E_2	2	-1	0	E

Tabla 10.5: Caracteres de correlación entre los grupos puntuales C_{6v} y C_{3v} .

	E	$2C_3(z)$	$3\sigma_v$
Grupo puntual C_{6v} : especie A_1	1	1	1
Grupo puntual C_{3v} : especie A_1	1	1	1

Entonces la correlación es $C_{3v}(A_1)$ a $C_{6v}(A_1)$.

	E	$2C_3(z)$	$3\sigma_v$
Grupo puntual C_{6v} : especie A_2	1	1	-1
Grupo puntual C_{3v} : especie A_2	1	1	-1

Entonces la correlación es $C_{3v}(A_2)$ a $C_{6v}(A_2)$.

	E	$2C_3(z)$	$3\sigma_v$
Grupo puntual C_{6v} : especie B_1	1	1	1
Grupo puntual C_{3v} : especie A_1	1	1	1

Entonces la correlación es $C_{3v}(A_1)$ a $C_{6v}(B_1)$.

Realizando la correlación para las otras 3 especies restantes obtenemos:

C_{6v}	C_{3v}
A_1	A_1
A_2	A_2
B_1	A_1
B_2	A_2
E_1	E
E_2	E

Tabla 10.6: Correlación entre grupos puntuales C_{6v} y C_{3v} .

La correlación de la tabla 10.6 se puede apreciar en la figura 10.2, que muestra la correlación del grupo puntual C_{6v} con todos sus subgrupos.

C_{6v}	C_6	σ_v C_{3v}	σ_d C_{3v}	$\sigma_v \rightarrow \sigma(zx)$ C_{2v}	C_3	C_2	σ_v C_s	σ_d C_s
A_1	A	A_1	A_1	A_1	A	A	A'	A'
A_2	A	A_2	A_2	A_2	A	A	A''	A''
B_1	B	A_1	A_2	B_1	A	B	A'	A''
B_2	B	A_2	A_1	B_2	A	B	A''	A'
E_1	E_1	E	E	$B_1 + B_2$	E	$2B$	$A' + A''$	$A' + A''$
E_2	E_2	E	E	$A_1 + A_2$	E	$2A$	$A' + A''$	$A' + A''$

Figura 10.2: Tabla de correlación del grupo puntual C_{6v} .

Considerando que en los desplazamientos se producen vibraciones a lo largo de los ejes (x,y,z) podemos identificar de manera fácil las especies de simetría del sitio C_{3v} . Por ejemplo, los desplazamientos de los átomos de zinc (Zn) o de oxígeno (O), paralelos al eje tendrán la misma simetría que la traslación en la dirección z. La traslación T_z o simplemente z, mostrada en la tabla de caracteres tabla 10.4 pertenece a la especie de simetría o representación irreducible (IRR) A_1 . Por lo tanto los desplazamientos de los átomos a lo largo del eje z, pertenecen a la especie de simetría A_1 . De la misma manera se puede ver que las traslaciones de los átomos en x y y pertenecen a la especie de simetría E tabla 10.4.

Esta clasificación de las especies de simetría para la vibración por medio de la traslación de los átomos, no es diferente de las descripciones usadas para las vibraciones moleculares, como estiramientos, doblamientos y giros. Las vibraciones moleculares de un cristal son mucho más complejas, pero esa es la importancia de este método, la sencillez con la que clasifica las vibraciones en la red.

Antes de seguir, se definirán algunos términos útiles para la aplicación

del método.

1. t^γ = Número de traslaciones en una IRR o especie de simetría de sitio γ . Este valor puede ser 0, 1, 2 o 3, dependiendo de el número de traslaciones que contenga la especie de simetría del sitio, esta información se muestra en las tablas de caracteres. R^γ = Número de rotaciones en una IRR o especie de simetría de sitio. Este valor puede ser 0, 1, 2 o 3, dependiendo de el número de rotaciones que contenga la especie de simetría del sitio, en las tablas de caracteres se identifican como (R_x, R_y, R_z) .
2. f^γ = Grados de libertad presentes en cada IRR o especie de simetría del sitio γ para un conjunto de átomos equivalentes, iones o moléculas. Este valor puede ser calculado con la ecuación 10.3, donde n es el número de átomos (iones o moléculas).

$$f^\gamma = nt^\gamma \quad (10.3)$$

f_R^γ = Grados de libertad rotacional presentes en cada IRR o especie de simetría de sitio γ para un conjunto de iones o moléculas, se puede calcular por medio de la ecuación 10.4.

$$f_R^\gamma = R^\gamma n \quad (10.4)$$

3. a_γ representa los grados de libertad aportados por cada una de las especies de simetría de sitio γ a una especie de simetría del grupo de factor ζ . Este valor puede ser calculado por medio de la ecuación 10.5.

$$f^\gamma = a_\gamma \sum_{\gamma} C_\zeta \quad (10.5)$$

4. C_ζ = es la degeneración de las especies de simetría del grupo factor ζ . A veces se añade un superíndice para mostrar la correlación existente con una especie de simetría de sitio γ .

Para evitar errores en el método podemos usar las siguientes ecuaciones.
Grados de libertad de sitio:

$$3n = \sum_{\gamma} f^\gamma \quad (10.6)$$

Grados de libertad del grupo factor:

$$3n = \sum_{\zeta} a_\zeta C_\zeta \quad (10.7)$$

Donde $a_\zeta = \sum_\gamma a_\gamma$, N es el número de átomos en la celda de Bravais.

La IRR del cristal, da el número de vibraciones de la red en cada especie del grupo factor. Para obtener la IRR de todo el cristal, podemos combinar las IRR de cada conjunto de átomos equivalentes, $\Gamma_{conj-atom}$. La construcción de la IRR de un conjunto de átomos equivalentes la podemos hacer de la siguiente manera:

$$\Gamma_{conj-atom} = \sum_{\zeta} a_{\zeta} \cdot \zeta \quad (10.8)$$

Donde a_ζ es el número de vibraciones en la red de un conjunto de átomos en las especies del grupo factor. Para obtener la IRRs del cristal $\Gamma^{Cristal}$, la podemos obtener por medio de:

$$\Gamma^{Cristal} = \Gamma_{conj-atom1} + \Gamma_{conj-atom2} + \dots \quad (10.9)$$

La representación irreducible del cristal contiene las vibraciones acústicas. Estas vibraciones acústicas son restadas de $\Gamma^{Cristal}$ y se obtienen las vibraciones del cristal $\Gamma^{Vib-Crist}$.

$$\Gamma^{Vib-Crist} = \Gamma^{Cristal} - \Gamma^{acusti} \quad (10.10)$$

Donde $\Gamma^{Vib-Crist}$ es la representación irreducible de las vibraciones en la red del cristal.

Si se se deseara calcular representaciones irreducibles de un cristal molecular, se incluyen las vibraciones intramoleculares y las especies libracionales de cristales moleculares. Esto se puede hacer como:

$$\Gamma_{Mol-Cris-vib} = \Gamma^{Vib-Crist} + \Gamma_{Mol-Vib} + \Gamma_{Lib} - \Gamma^{acust} \quad (10.11)$$

El uso de la ecuación 10.11, no se necesita en este trabajo, para un uso de ella ver [15].

Usando las definiciones anteriores, podemos encontrar los grados de libertad vibracional de las especies de simetría del sitio C_{3v} , que puede ser tomada para los 2 átomos de zinc o los 2 átomos oxígeno.

Especies de Simetría del sitio	Traslación	t^γ	Grado de libertad vibracional $f^\gamma = n.t^\gamma$
C_{3v}			
A_1	T_z	1	2
A_2	0	0	0
E	T_x, T_y	2	4

Tabla 10.7: Grados de libertad de las especies de simetría de sitio C_{3v} . En nuestro caso $n = 2$, debido a que son 2 átomos de zinc o también puede ser para 2 átomos de oxígeno.

La tabla 10.7 indica que en la red de zinc o de oxígeno, sus vibraciones son designadas con grados de libertad en las especies A_1 y E . Ahora vamos a correlacionar las especies de simetría (A_1 y E) del sitio C_{3v} con las especies del grupo factor C_{6v} , Tabla 10.6.

Especies de Simetría del sitio C_{3v}	Correlación	Especies de simetría del grupo de factores C_{6v}
A_1	—————	A_1
	—————	B_1
A_2	—————	A_2
	—————	B_2
E	—————	E_1
	—————	E_2

Figura 10.3: Correlación de C_{3v} a C_{6v} .

Las especies de simetría de sitio C_{3v} que contienen traslaciones son A_1 y E , que son una forma de vibraciones en la red en el cristal, seleccionamos la correlación de estas especies de sitio con las especies de simetría del grupo factor C_{6v} . Por medio de esta selección, es fácil identificar las vibraciones en la red con especies de simetría del grupo factor. Estas especies de simetría de factores son las vibraciones en la red del cristal. En la tabla 10.8 se muestran las especies de simetría del grupo factor que están correlacionadas con las especies de simetría de sitio que contienen traslaciones.

f^γ	t^γ	Especies del sitio C_{3v}, γ	Correlación	Especies del grupo factor, ζ	C_ζ	$a_\zeta =$	$\overbrace{a_{A_1} + a_E}^{a_\gamma}$
				A_1	1	1=	1 + 0
2	1(T_z)	A_1		B_1	1	1=	1 + 0
				E_1	2	1=	0 + 1
4	2(T_x, T_y)	E		E_2	2	1=	0 + 1

Tabla 10.8: Valores para encontrar las especies de simetría.

Para encontrar las representaciones irreducibles de los átomos de Zinc del grupo de factores que contienen las vibraciones en la red, podemos usar la ecuación 10.8, donde $a_\zeta = \sum_\gamma a_\gamma$ es el número de vibraciones en las especies ζ .

$$\Gamma_{Zn} = 1.A_1 + 1.B_1 + 1.E_1 + 1.E_2$$

$$\Gamma_{Zn} = A_1 + B_1 + E_1 + E_2 \quad (10.12)$$

Para corroborar el resultado obtenido es correcto, hacemos uso de las ecuaciones 10.6 y 10.7.

Ecuación 10.6 : Grados de libertad vibracional para los 2 átomos de Zn en el sitio, $n = 2$.

$$3n = \sum_\gamma f^\gamma = 6 = 3 * 2$$

Ecuación 10.7 : Grados de libertad vibracional para los 2 átomos de Zn en el grupo de factores, $n = 2$.

$$3n = \sum_\zeta a_\zeta C_\zeta = 1 * 1 + 1 * 1 + 1 * 2 + 1 * 2 = 6 = 3 * 2$$

Como tenemos que los átomos de oxígeno también se pueden posicionar en el sitio C_{3v} y sabemos que este sitio se presenta 2 veces, las representaciones irreducibles para los átomos de oxígeno del grupo de factores que contienen las vibraciones en la red, serán las mismas que para los átomos de zinc. Por lo tanto:

$$\Gamma_O = A_1 + B_1 + E_1 + E_2 \quad (10.13)$$

Por medio de la ecuación 10.9, podemos encontrar la representación total para el cristal de ZnO , sumando los 2 conjuntos de representaciones obtenidas 10.6 y 10.7.

$$\Gamma^{ZnO} = \Gamma_{Zn} + \Gamma_O \quad (10.14)$$

$$\Gamma^{ZnO} = 2A_1 + 2B_1 + 2E_1 + 2E_2 \quad (10.15)$$

La ecuación de los grados de libertad vibracional 10.15 la podemos verificar con el producto de $3N$, donde N es el número de átomos en la celda de Bravais o celda unitaria. Para nuestro caso $N = 4$, entonces tendremos:

$$3 * N = 3 * 4 = 12 \quad (10.16)$$

Como vemos en la ecuación 10.15 tenemos 12 grados de libertad contando el doble degeneramiento de las especies de simetría E_1 y E_2 .

En la ecuación de los grados de libertad vibracional 10.15, están también incluidos los 3 modos vibracionales acústicos. Las vibraciones que se toman en cuenta son las que están en el centro de la zona de Brillouin ($k \cong 0$), los 3 modos de vibración acústicos en esta zona de Brillouin, tienen una frecuencia aproximada de 0, las vibraciones con frecuencia igual a 0 no presentan un interés físico en este estudio, debido a que se estudia la energía absorbida por el cristal para empezar a vibrar. Por lo tanto, estos modos de vibración acústicos pueden ser restados de la ecuación 10.15.

$$\Gamma^{Vib-Crist} = \Gamma^{Cristal} - \Gamma^{acusti}$$

Los modos acústicos se pueden identificar fácilmente por medio de la tabla de caracteres para el grupo factor C_{6v} tabla 10.3, donde las especies de simetría que contengan las 3 traslaciones corresponden a los modos acústicos. De esta manera obtenemos que:

$$\Gamma^{acusti} = A_1 + E_1 \quad (10.17)$$

Obteniendo así:

$$\Gamma^{Vib-Crist} = 2A_1 + 2B_1 + 2E_1 + 2E_2 - (A_1 + E_1)$$

$$\Gamma^{Vib-Crist-ZnO} = A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2 \quad (10.18)$$

Estos modos ópticos se pueden ilustrar en la estructura tipo wurzita figura 10.4.

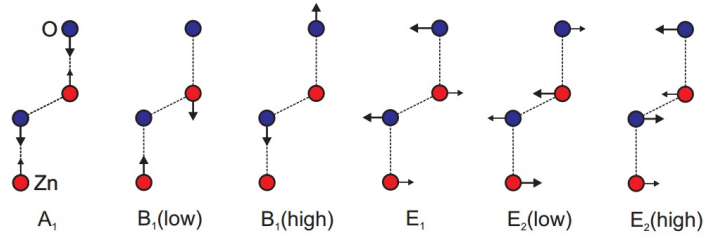


Figura 10.4: Modos de vibración en la estructura tipo Wurzita.

En la tabla de caracteres para el grupo puntual C_{6v} 10.3 podemos ver que los modos de vibración B_1 son silentes, debido a que esta especie de simetría no presenta actividad IR ni actividad Raman. Las especies de simetría A_1 y E_1 presentan actividad infrarroja. Las especies de simetría A_1 , E_1 y E_2 presentan actividad Raman.

ZnO	IR	Raman
A_1	Activo	Activo
B_1	No Activo	No Activo
E_1	Activo	Activo
E_2	No Activo	Activo

Tabla 10.9: Actividad IR y actividad Raman en los modos de vibración del ZnO.

De esta manera obtener:

$$\Gamma^{Vib-Crist-ZnO} = A_1^{(IR+R)} + 2B_1^{(0)} + E_1^{(IR+R)} + 2E_2^R \quad (10.19)$$

CAPÍTULO 11

ESPECTROS RAMAN POLARIZADOS DE MONOCRISTALES.

Los espectros Raman polarizados son importantes para la obtención de las propiedades de simetría de las vibraciones normales. Para el cristal de ZnO con grupo espacial C_{6v} tenemos que las vibraciones A_1 , E_1 y E_2 presentan actividad Raman. El modo A_1 presenta actividad Raman, si cualquiera de las componentes de la polarizabilidad α_{xx} , α_{yy} , α_{zz} cambia durante la radiación del haz láser.

Si irradiamos este cristal en la dirección y y se observa la dispersión Raman en la dirección x y la dispersión polarizada en la dirección z , esto se escribe usando la nomenclatura Damen-Porto como : $Y(ZZ)X$. En esta configuración solo podremos ver el modo A_1 .

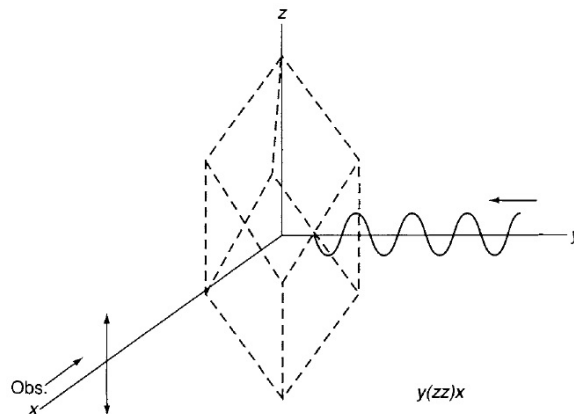


Figura 11.1: Configuración para obtener el modo A_1 en un espectro Raman polarizado. [11].

11.1. Nomenclatura Damen-Porto.

Es una manera de indicar la configuración para un experimento de dispersión Raman polarizada. Esta notación expresa la orientación del cristal con respecto a la polarización de la excitación láser y las direcciones de análisis. La notación consta de 4 letras:

$$A(BC)D \quad (11.1)$$

Donde:

- A: Es la dirección de propagación del haz incidente. (k_i).
- B: Es la dirección de polarización del haz incidente (E_i).
- C: Es la dirección de polarización del haz dispersado (E_s)
- D: Es la dirección de propagación del haz dispersado (k_s).

Ejemplo: Configuración Y(XZ)X.

En este caso tenemos que la dirección de propagación del haz incidente es lo largo de la dirección y mientras que la dirección de dispersión del haz es lo largo de la dirección x . La dirección de la polarización del haz incidente esta en la dirección x y la dirección de la polarización del haz dispersado esta en dirección z .

- Geometría de la retrodispersión.

Una de las posibles configuraciones que pueden ser realizadas en un experimento de dispersión de Raman es de retrodispersión 180° . En esta geometría, la dirección de la propagación de la luz incidente y dispersada es la misma pero sus sentidos son opuestos. Por otro lado, la propagación y polarización de la incidente y la luz dispersada deben ser ortogonales.

$$k_i = -k_s$$

$$k_i \perp E_i$$

$$k_s \perp E_s$$

Ejemplos: $\bar{X}(YY)X$, $\bar{Z}(XX)Z$ y $\bar{X}(YZ)X$.

- Geometría de la dispersión de ángulo recto.

Geometría de la dispersión de ángulo recto es otra configuración posible para los experimentos de dispersión de Raman. En esta geometría,

la propagación y polarización de la luz incidente y la luz dispersada deben ser ortogonales.

$$k_i \perp E_i$$

$$k_s \perp E_s$$

Ejemplos: $Y(XY)X$, $Z(XX)Y$ y $X(YZ)Y$. Referencia [31].

11.2. Tensores Raman para el grupo puntual C_{6v} .

Los tensores Raman para los modos activos del grupo puntual C_{6v} , se obtienen por medio de las funciones cuadráticas de las tablas de caracteres del grupo puntual C_{6v} , estas funciones de orbitales están correlacionadas con las componentes de la polarizabilidad.

$A_1(z)$			$E_1(x)$			$E_1(y)$			E_2			E_2		
a	·	·	·	·	c	·	·	·	d	·	·	·	\bar{d}	·
·	a	·	·	·	·	·	·	c	·	\bar{d}	·	\bar{d}	·	·
·	·	b	c	·	·	·	c	·	·	·	·	·	·	·

Figura 11.2: Tensores Raman para los modos activos del grupo puntual C_{6v} . Ref [31].

Tenemos el el modo $A_1(z)$ se ver apreciar en la configuración $Z(YY)\bar{Z}$ y $Z(XX)\bar{Z}$.

El modo $E_1(x)$ se puede apreciar en la configuración $Y(ZX)\bar{Y}$, $Y(ZX)\bar{Z}$, $Z(XZ)Y$.

El modo $E_1(y)$ se puede apreciar en la configuración $Y(ZY)\bar{X}$, $X(YZ)\bar{X}$.

12.1. Descripción del montaje.

La caracterización de los modos vibracionales del cristal de ZnO, se llevó a cabo en condiciones de presión y temperatura ambiente, con métodos de espectroscopia confocal Raman en una configuración de retrodispersión. El espectro Raman fue tomado en Centro de Estudios de Semiconductores, Universidad de los Andes, Mérida 5201, Venezuela. Los espectros fueron tomados al menos de cinco puntos diferentes en la superficie de los cristales para obtener conjuntos de datos coherentes. Estos espectros Raman se registraron con un Espectrómetro Raman confocal Modular XY800 Dilor Jobin Yvon Spex de triple monocromador, enfocando sobre cada muestra con un objetivo de microscopio de 100X (de apertura numérica 0.9) un haz láser de Ar con la línea de excitación verde de 514,5nm a 4mW y con un diámetro del punto focal del haz láser de pocas micras, utilizando un detector CCD enfriado con nitrógeno líquido, con una resolución de 1cm^{-1} y un tiempo de exposición de 60s. El espectro Raman registrado es no polarizado.

12.2. Descripción del cristal de ZnO.

El cristal estudiado de ZnO, fue crecido por el método de transporte de vapor y recocido. El ZnO es un semiconductor que es sido ampliamente estudiado en las ultimas décadas debido a su gran variedad de aplicaciones potenciales en la emisión de luz, dispositivos optoelectrónicos y sensores. Las cuasi-partículas conocidas como fonones ópticos presentan una larga vida en el ZnO. Adopta una estructura tipo Wurzita con grupo espacial C_{6v} .

En el espectro Raman, obtenido del cristal de ZnO, se espera que los picos sean infinitesimalmente estrechos, pero experimentalmente, los picos

presentan una anchura intrínseca.

Los tiempos de vida de los fonones son acortados por procesos anarmónicos, que son múltiples recombinaciones de fonones.

Las impurezas y los defectos del cristal afectan la simetría del cristal. De esta manera los fonones son afectados principalmente por los efectos anarmónicos y las impurezas en el cristal. Entonces podemos tomar los tiempos de vida de las impurezas y los anarmónicos por separado:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{Imp}} + \frac{1}{\tau_{Anarmo}} \quad (12.1)$$

Por medio de la relación de incertidumbre de Heisenberg tiempo-energía que vincula la anchura a media altura del pico Raman (FWHM) w con el tiempo de vida del fonon τ ; $w \propto 1/\tau$, entonces podemos obtener:

$$w = w_{imp} + w_{anarm} \quad (12.2)$$

Los efectos de las impurezas se asumen como insignificantes en este cristal, debido a los mediciones de FWHM son valores muy bajos para cada pico 12.1.

12.3. Análisis del espectro Raman experimental del cristal de ZnO .

Se registraron los espectros y realizaron los estudios de los modos vibracionales por espectroscopia Raman de un cristal de ZnO , el cual fue crecido mediante el método de transporte de vapor, el espectro Raman de la figura 12.1 se registro a una temperatura ambiente de $300K$ [12].

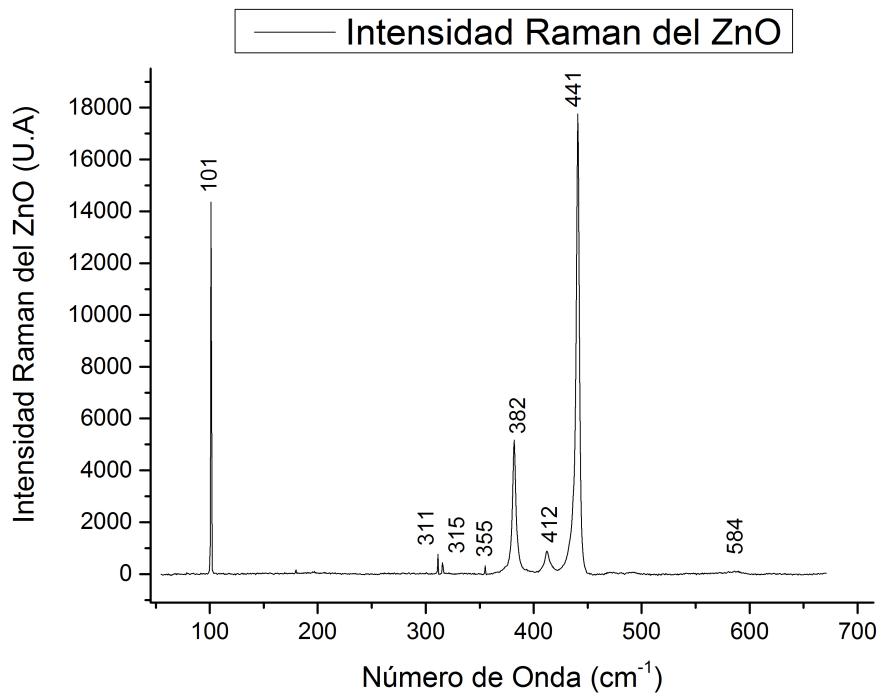


Figura 12.1: Espectro Raman del ZnO . Imagen generada con el programa OriginPro 9.1 [14]

El análisis del espectro Raman, se realiza empleando un ajuste tipo Voigt para cada uno de los picos Raman hallados. Determinando así, las posiciones energéticas, las intensidades, las áreas y el ancho completo a mitad de altura (FWHM) de los picos Raman, utilizando un software comercial (Origin [14]) y la aplicación de funciones tipo Voigt para los picos. El error de este método generalmente es menor del 3%.

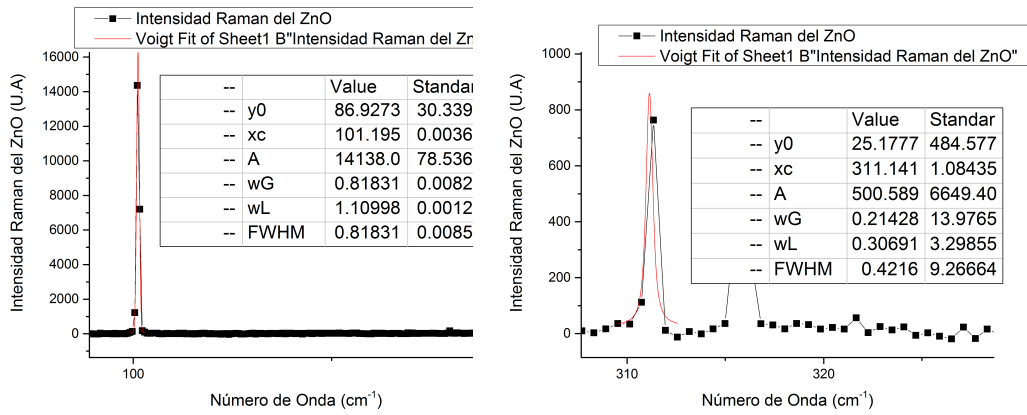


Figura 12.2: Análisis para el pico de 101cm^{-1} y 311cm^{-1} . Imagen generada con el programa OriginPro 9.1 [14]

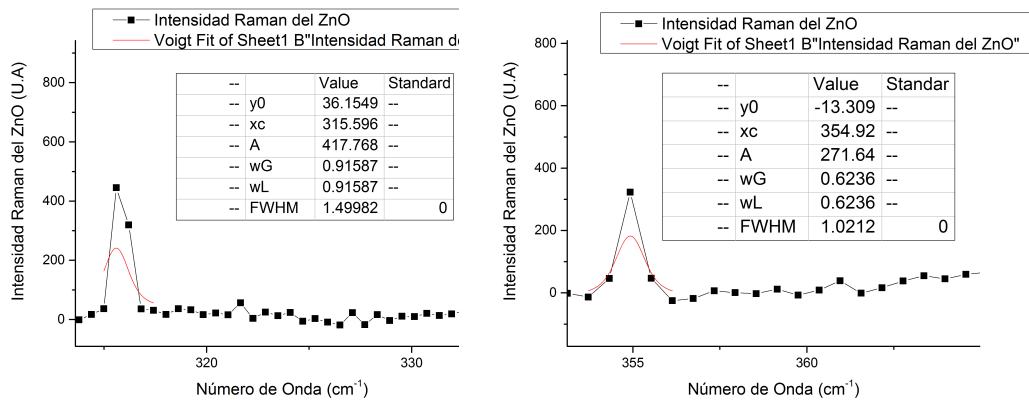


Figura 12.3: Análisis para el pico de 315cm^{-1} y 355cm^{-1} . Imagen generada con el programa OriginPro 9.1 [14]

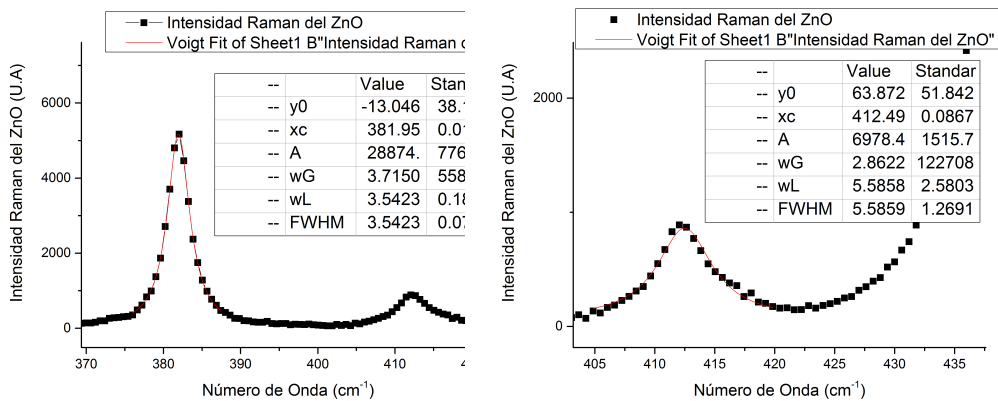


Figura 12.4: Análisis para el pico de 382cm^{-1} y 412cm^{-1} . Imagen generada con el programa OriginPro 9.1 [14]

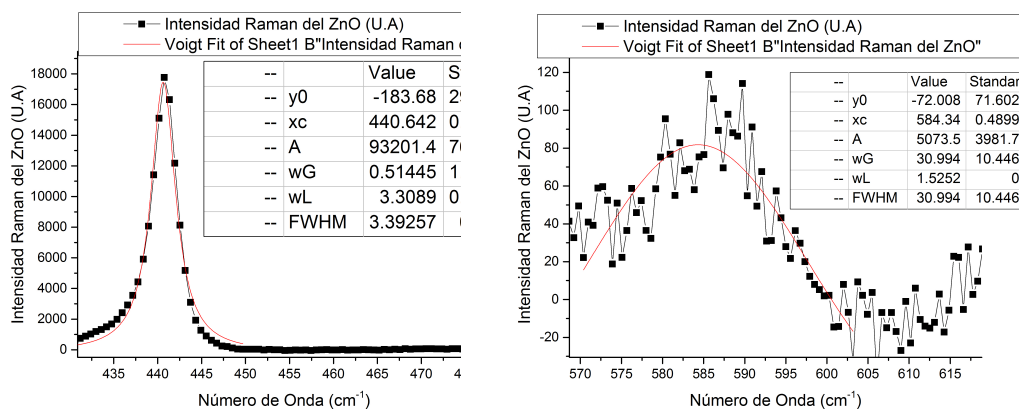


Figura 12.5: Análisis para el pico de 441cm^{-1} y 582cm^{-1} . Imagen generada con el programa OriginPro 9.1 [14]

Los parámetros obtenidos para cada pico fueron obtenidos por medio de la función tipo Voigt, la cual es una convolución de una función tipo Cauchy-Lorentz con una Gaussiana, es usada en espectroscopia para describir la forma de las líneas o picos espectrales. La forma de su función es:

$$y = y_0 + A \frac{2Ln(2)}{\pi^{3/2}} \frac{w_L}{w_G^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-t^2}}{\left(\sqrt{Ln(2)} \frac{w_L}{w_G}\right)^2 + \left(\sqrt{4Ln(2)} \frac{x - x_c}{w_G} - t\right)^2} dt \quad (12.3)$$

Sus parámetros son:

- y_0 = Punto inicial del pico.
- x_c = Centro del pico.
- $w = FWHM$ = Anchura a media altura (Full Width at Half Maximum).
- A = Área.
- w_G = FWHM Gaussian.
- w_L = FWHM Lorentziano.

Tomando la anchura a media altura (FWHM) y la altura de cada pico tenemos:

Pico [cm^{-1}]	FWHM
101	0.81
311	0.42
315	1.49
355	1.02
382	3.54
412	5.58
441	3.39
582	30.99

Tabla 12.1: Frecuencia y FWHM de los picos del espectro Raman del cristal de ZnO .

El valor de FWHM me indica cuales picos son mas definidos, de esta manera entre mas pequeño sea el valor de FWHM, el pico tendrá un valor mas exacto para el número de onda del modo de vibración, la altura debe ser más grande para que sea más intenso el pico y se pueda apreciar.

Podemos ver en la figura 12.1, que el pico con un mejor valor de FWHM y altura es el pico de $101cm^{-1}$, seguido del pico de $441cm^{-1}$, $382cm^{-1}$, $412cm^{-1}$, $311cm^{-1}$, $355cm^{-1}$, $315cm^{-1}$ y por ultimo el pico de $584cm^{-1}$.

Con el valor del FWHM podemos calcular el tiempo de vida de cada fonon por medio la relación de indeterminación de Heisenberg.

$$\Delta E \Delta \tau \geq \frac{\hbar}{2} \quad (12.4)$$

$$\Delta \tau \geq \frac{\hbar}{2\Delta E}$$

Donde $\hbar = h/2\pi$, $\Delta E = hf$, $f = w/2\pi$.

$$\Delta\tau \geq \frac{h/2\pi}{2hf}$$

$$\Delta\tau \geq \frac{1}{4\pi f}$$

$$\Delta\tau \geq \frac{1}{4\pi w/2\pi}$$

$$\Delta\tau \geq \frac{1}{2w}$$

Donde $w = ck$ donde k es el valor de FWHM del pico.

$$\Delta\tau \geq \frac{1}{2ck} \quad (12.5)$$

De esta manera obtenemos:

Pico [cm^{-1}]	FWHM	Tiempo de vida del fonon [pseg]
101	0.81	41.15
311	0.42	79.36
315	1.49	22.37
355	1.02	32.67
382	3.54	9.41
412	5.58	5.97
441	3.39	9.83
582	30.99	1.07

Tabla 12.2: Tiempos de vida τ de los picos del espectro Raman del cristal de ZnO .

La curva de dispersión de neutrones para estudiar los fonones del ZnO a 300 K, nos muestra el valor de las frecuencias y los modos ópticos 12.6.

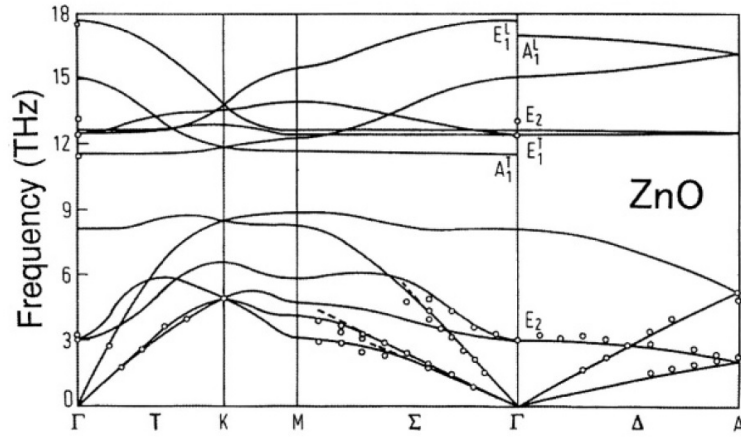


Figura 12.6: Curvas de dispersión de los fonones del cristal de ZnO . Ref [30].

La asignación de los picos de las mediciones Raman es consistente con las curvas de dispersión inelástica de neutrones para el ZnO .

En la figura 12.3 vemos que el pico de $315cm^{-1}$ esta conformado por solo 2 puntos, para considerar que es un pico necesitamos mínimo 3 puntos. Por esta razón el pico de $315cm^{-1}$ no lo tomaremos en cuenta.

En la figura 12.6 vemos que el modo de mas alta frecuencia es el modo E_1^L con frecuencia aproximada de $17,5THz$, para calcular el valor de k usamos:

$$k = \frac{w}{c} \quad (12.6)$$

Donde c es la velocidad de la luz $c = 3 * 10^{10} Cm/seg$.

$$k = \frac{17,5THz}{3 * 10^{10}Cm/seg}$$

$$k = 583,33cm^{-1}$$

Realizando este mismo proceso para los otros modos de vibración obtenemos los resultados de la tabla 12.3.

En la tabla 12.3 se muestran estos valores con otras mediciones reportadas por otros autores de las frecuencias de los fonones para el ZnO .

E_2Low	$E_1(TO) - E_2Low$	$E_2High - E_2Low$	$A_1(TO)$	$E_1(TO)$	E_2High	$A_1(LO)$	$E_1(LO)$	Ref
101	311	355	382	412	441		584	Nuestros datos [12]
101			380	407	437	574	583	[16]
			377	406		575	589	[17]
101			380	413	444	579	591	[18]
				413			585	[19]
			381	407	441		583	[20]
101			380	408	437		584	[21]
98			378	409,5	437,5	576	588	[22]
99			382	414	439	574	580	[23]
102			379	410	437		591	[24]
				408.2		577.1	592.1	[25]

Tabla 12.3: Comparación de las frecuencias de los fonones.

Como podemos ver en la tabla 12.3, en nuestro espectro se muestran 5 picos que son consistentes con los modos de la curva de dispersión de neutrones, ($E_2(Low)$, $A_1(TO)$, $E_1(TO)$, $E_2(High)$ y $E_1(LO)$). El modo $A_1(LO)$ no aparece en nuestro espectro.

Los picos de $311cm^{-1}$ y $355cm^{-1}$ se obtienen realizando la combinación lineal de los modos mostrados en la tabla 12.3, una razón de esto pueden ser los efectos de anarmonicidad.

$$E_1(TO) - E_2Low = 412cm^{-1} - 101cm^{-1} = 311cm^{-1} \quad (12.7)$$

$$E_2High - E_2Low = 441cm^{-1} - 101cm^{-1} = 340cm^{-1} \quad (12.8)$$

- Se concluye que la cristalografía y teoría de grupos son temas muy valiosos en cuanto al estudio teórico de los modos vibracionales en moléculas y cristales, debido a que permiten una aproximación muy acertada de la cantidad de modos vibracionales presentes en las estructuras cristalinas, siendo, de esta manera, áreas muy importantes en cuanto a la caracterización y estudio de materiales cristalinos.
- Se pudo evidenciar la existencia de la actividad Raman en el cristal de ZnO , aplicando la técnica de espectroscopia Raman no polarizada al cristal ZnO , el cual, fue crecido por el método de deposición de vapor, obteniendo 5 picos, en los cuales sus energías son coherentes con las energías de los modos de vibración obtenidas de las curvas de dispersión de neutrones para el ZnO [30], el otro modo de vibración no son observados en este espectro Raman y esto es debido a la posible existencia de impurezas y deformaciones del cristal.
- Los datos obtenidos experimentalmente de los modos vibracionales del cristal de ZnO , son muy consistentes con valores reportados por otros autores. En la tabla 12.3, el corrimiento de el valor del número de onda con respecto a los valores del corrimiento del número de onda reportados por otros autores es muy mínima, considerando que los procesos experimentales conllevan una gran cantidad de error, de esta manera podemos afirmar que nuestro cristal de ZnO estudiado, presenta una buena estructura cristalina.
- La espectroscopia Raman es una técnica de caracterización de materiales no invasiva y muy exacta, debido a que permite estudiar la estructura de los materiales y su calidad cristalina, esta registra los valores de las energías vibracionales o fonones de un cristal, los áto-

mos en la estructura poseen un valor de energía vibracional propio, donde este valor de energía se convierte en un tipo de huella dactilar del material en estudio.

- Un modo de vibración Raman puede ser activo ópticamente, si existe una variación en la polarizabilidad con respecto a las coordenadas normales de vibración, teóricamente esto se puede evidenciar, si los modos de vibración predichos por el método de la correlación para un cristal con un tipo de estructura definida, presentan funciones cuadráticas en sus tablas de caracteres.
- Los modos vibracionales activos Raman se pueden identificar teóricamente mediante el uso del método de la correlación y las tablas de caracteres.
- Al realizar este trabajo de grado, se tuvo que investigar en diferentes áreas del conocimiento que no se tratan en los estudios de un pregrado en física, lográndose hacer un exhaustivo ejercicio en la búsqueda de información para el estudio teórico de los conceptos fundamentales necesarios para poder culminar con el trabajo, entre otras cosas, fue necesario estudiar algunos tópicos avanzados de la física del estado sólido, elementos de cristalografía de RX, conceptos de espectroscopia Raman, nociones básicas de teoría de grupos.
- El estudio teórico me proporcionó las bases necesarias para entender el problema a resolver, y la posterior comparación con los datos experimentales obtenidos; me brindó la posibilidad de confrontar la teoría con la práctica, lo cual me ha dejado un gran conocimiento científico y un hermoso aprendizaje acerca de la física del material estudiado.

APÉNDICE A

SOLUCIÓN DE LA ECUACIÓN DIFERENCIAL DE *SCHRÖDINGER* POR EL MÉTODO DE SERIES DE POTENCIA.

La vibración de la partícula diatómica puede ser tratada desde la mecánica cuántica por medio de la ecuación diferencial de *Schrödinger* (A.1) con el potencial correspondiente al del oscilador armónico.

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2\Psi(q)}{dq^2} + V(q)\Psi(q) = E\Psi(q) \quad (\text{A.1})$$

El potencial del oscilador armónico viene dado por:

$$V(q) = \frac{1}{2}Kq^2 \quad (\text{A.2})$$

Reemplazando el potencial en la ecuación A.1.

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2\Psi(q)}{dq^2} + \frac{1}{2}Kq^2\Psi(q) = E\Psi(q)$$

Dejando el termino $\frac{d^2\Psi(q)}{dq^2}$ solo.

$$\frac{d^2\Psi(q)}{dq^2} - \frac{2\mu Kq^2}{2\hbar^2}\Psi(q) + \frac{2\mu E}{\hbar^2} = 0 \quad (\text{A.3})$$

$$\frac{d^2\Psi(q)}{dq^2} - \frac{\mu Kq^2}{\hbar^2}\Psi(q) + \frac{2\mu E}{\hbar^2} = 0 \quad (\text{A.4})$$

Definimos las siguientes constantes:

$$\alpha^2 = \frac{\mu K}{\hbar^2} \quad (\text{A.5}) \quad \beta = \frac{2\mu E}{\hbar^2} \quad (\text{A.6})$$

Sustituyendo A.5, A.6 en A.4.

$$\frac{d^2\Psi(q)}{dq^2} - \alpha^2 q^2 \Psi(q) + \beta \Psi(q) = 0 \quad (\text{A.7})$$

La cual corresponde a la Ecuación diferencial de Hermite A.8.

$$\frac{d^2\Psi(q)}{dq^2} + (\beta - \alpha^2 q^2) \Psi(q) = 0 \quad (\text{A.8})$$

Para comenzar su solución vamos a tomar un $q \rightarrow \infty$ entonces $\beta = 0$ en comparación con q .

$$\frac{d^2\Psi(q)}{dq^2} = \alpha^2 q^2 \Psi(q) \quad (\text{A.9})$$

Donde la ecuación de segundo orden, Ec.A.9 tiene la siguiente solución.

$$\Psi(q) = e^{\pm \frac{\alpha q^2}{2}} \quad (\text{A.10})$$

Para confirmar esta solución, derivamos Ec.A.10 dos veces.

$$\frac{d\Psi(q)}{dq} = \pm \alpha q e^{\pm \frac{\alpha q^2}{2}} \quad (\text{A.11})$$

$$\frac{d^2\Psi(q)}{d^2q} = \pm \alpha^2 q e^{\pm \frac{\alpha q^2}{2}} \quad (\text{A.12})$$

$$\frac{d^2\Psi(q)}{d^2q} = \pm \alpha^2 q^2 \Psi(q) \quad (\text{A.13})$$

Donde vemos que las ecuaciones Ec.A.9 y Ec.A.13 son equivalentes, de esta manera comprobamos que la Ec.A.10 es solución.

Pero vemos que la ec.A.10 posee dos tipos de funciones implícitas dadas por el exponente del exponencial, el signo negativo y positivo. ¿Cuál de estas deberíamos tomar ?. En la mecánica cuántica la ec.A.10 es llamada función de onda, esta, está extendida en todo el espacio, muy diferente en la mecánica clásica que podemos representar la posición de un partícula por medio de un punto específico del espacio. La función de onda, según la interpretación estadística de Bohr debe ser $|\Psi(q, t)|^2$, de esta manera obtenemos la probabilidad de encontrar la partícula en una región del espacio.

Al graficar estas dos funciones de onda, vemos que $\Psi(q) = e^{+\frac{\alpha q^2}{2}}$, es una parábola, en la cual $\Psi(q)$, adquiere valores infinitamente grandes y no nos ayudaría a encontrar el estado cuántico de la partícula. De esta manera, la que tomaremos como solución con sentido físico será:

$$\Psi(q) = e^{-\frac{\alpha q^2}{2}} \quad (\text{A.14})$$

De esta manera sin considerar que $q \rightarrow \infty$ volvemos a la ecuación diferencial tomando en cuenta el valor de β , pero ya sabemos que la función de onda va a tener el factor $\Psi(q) = e^{-\frac{\alpha q^2}{2}}$.

Donde una solución tentativa puede ser:

$$\Psi(q) = e^{-\frac{\alpha q^2}{2}} Y(q) \quad (\text{A.15})$$

Derivando la ec.A.15 dos veces.

$$\frac{d\Psi(q)}{dq} = -\alpha q e^{-\frac{\alpha q^2}{2}} Y(q) + Y'(q) e^{-\frac{\alpha q^2}{2}} \quad (\text{A.16})$$

$$\frac{d^2\Psi(q)}{d^2q} = \alpha^2 q^2 e^{-\frac{\alpha q^2}{2}} Y(q) - \alpha q e^{-\frac{\alpha q^2}{2}} Y'(q) - \alpha e^{-\frac{\alpha q^2}{2}} Y(q) + Y''(q) e^{-\frac{\alpha q^2}{2}} - \alpha q e^{-\frac{\alpha q^2}{2}} Y'(q) \quad (\text{A.17})$$

$$\frac{d^2\Psi(q)}{d^2q} = e^{-\frac{\alpha q^2}{2}} [Y''(q) - 2\alpha q Y'(q) + \alpha^2 q^2 Y(q) - \alpha Y(q)] \quad (\text{A.18})$$

Reemplazando en la ecuación diferencial o ec. A.7 las derivadas tenemos:

$$\frac{d^2\Psi(q)}{dq^2} - \alpha^2 q^2 \Psi(q) + \beta \Psi(q) = 0$$

$$e^{-\frac{\alpha q^2}{2}} [Y''(q) - 2\alpha q Y'(q) + \alpha^2 q^2 Y(q) - \alpha Y(q)] - \alpha^2 q^2 e^{-\frac{\alpha q^2}{2}} Y(q) + \beta e^{-\frac{\alpha q^2}{2}} Y(q) = 0 \quad (\text{A.19})$$

$$e^{-\frac{\alpha q^2}{2}} [Y''(q) - 2\alpha q Y'(q) + \alpha^2 q^2 Y(q) - \alpha Y(q) - \alpha^2 q^2 Y(q) + \beta Y(q)] = 0 \quad (\text{A.20})$$

Como $e^{-\frac{\alpha q^2}{2}} \neq 0$, tenemos que:

$$Y''(q) - 2\alpha q Y'(q) + \alpha^2 q^2 Y(q) - \alpha Y(q) - \alpha^2 q^2 Y(q) + \beta Y(q) = 0 \quad (\text{A.21})$$

$$Y''(q) - 2\alpha q Y'(q) + -\alpha Y(q) + \beta Y(q) = 0 \quad (\text{A.22})$$

$$Y''(q) - 2\alpha q Y'(q) + (\beta - \alpha) Y(q) = 0 \quad (\text{A.23})$$

Solucionando por serie de potencia:

$$Y(q) = \sum_{n=0}^{\infty} C_n q^n \quad (\text{A.24})$$

$$Y'(q) = \sum_{n=0}^{\infty} n C_n q^{n-1} \quad (\text{A.25})$$

$$Y''(q) = \sum_{n=0}^{\infty} n(n-1) C_n q^{n-2} \quad (\text{A.26})$$

Reemplazamos ec. A.24 , ec. A.25 y ec. A.26 en ec. A.23.

$$\sum_{n=0}^{\infty} n(n-1) C_n q^{n-2} - 2\alpha q \sum_{n=0}^{\infty} n C_n q^{n-1} + (\beta - \alpha) \sum_{n=0}^{\infty} C_n q^n = 0 \quad (\text{A.27})$$

Ahora podemos cambiar los subindices de la sumatoria, para que estos generen un subindice para q y luego poderlo factorizar y así obtener la relación de recurrencia.

Para la primera sumatoria hacemos que $v = n - 2$ por lo tanto $n = v + 2$, y para las otras 2 sumatorias hacemos que $v = n$.

$$\sum_{v=-2}^{\infty} (v+2)(v+1) C_{v+2} q^v - 2\alpha q \sum_{v=0}^{\infty} v C_v q^{v-1} + (\beta - \alpha) \sum_{v=0}^{\infty} C_v q^v = 0 \quad (\text{A.28})$$

Expandiendo la primera sumatoria para los valores $v = -2$ y $v = -1$, y dejando la sumatoria indicada para $v = 0$.

$$\frac{\cancel{(-2+2)}(-2+1)C_{(-2+2)}q^{-2} + (-1+2)\cancel{(-1+1)}C_{(-1+2)}q^{-1} + \sum_{v=0}^{\infty}(v+2)(v+1)C_{(v+2)}q^v}{\sum_{v=0}^{\infty}(v+2)(v+1)C_{(v+2)}q^v}$$

Donde el termino que nos queda es el subrayado. De esta manera la ec. A.28 nos queda:

$$\sum_{v=0}^{\infty}(v+2)(v+1)C_{(v+2)}q^v - 2\alpha \sum_{v=0}^{\infty}vC_vq^{v-1}q + (\beta - \alpha) \sum_{v=0}^{\infty}C_vq^v = 0 \quad (\text{A.29})$$

$$\sum_{v=0}^{\infty}(v+2)(v+1)C_{(v+2)}q^v - 2\alpha \sum_{v=0}^{\infty}vC_vq^v + (\beta - \alpha) \sum_{v=0}^{\infty}C_vq^v = 0 \quad (\text{A.30})$$

Factorizando:

$$\sum_{v=0}^{\infty}[(v+2)(v+1)C_{v+2} - 2\alpha vC_v + (\beta - \alpha)C_v]q^v = 0 \quad (\text{A.31})$$

Como $q^v \neq 0$, tenemos que:

$$(v+2)(v+1)C_{v+2} - 2\alpha vC_v + (\beta - \alpha)C_v = 0 \quad (\text{A.32})$$

Con v comenzando desde 0,1,2,3...

$$(v+2)(v+1)C_{v+2} = 2\alpha vC_v - (\beta - \alpha)C_v \quad (\text{A.33})$$

$$C_{v+2} = \frac{2\alpha vC_v - (\beta - \alpha)C_v}{(v+2)(v+1)} \quad (\text{A.34})$$

$$C_{v+2} = \frac{2\alpha v - \beta + \alpha}{(v+2)(v+1)}C_v \quad (\text{A.35})$$

la ec. A.35 es conocida como la ecuación de recurrencia.

Ahora generamos valores para las constantes C , para saber como es el comportamiento de la función $Y(q)$.

★ $v = 0$

$$C_2 = \frac{-\beta + \alpha}{2 * 1}C_0$$

★ $v = 1$

$$C_3 = \frac{2\alpha - \beta + \alpha}{3 * 2 * 1} C_1$$

$$C_3 = \frac{3\alpha - \beta}{3 * 2 * 1} C_1$$

★ $v = 2$

$$C_4 = \frac{4\alpha - \beta + \alpha}{4 * 3} C_2$$

$$C_4 = \frac{5\alpha - \beta}{4 * 3} \left(\frac{-\beta + \alpha}{2 * 1} C_0 \right)$$

$$C_4 = \frac{(5\alpha - \beta)(\alpha - \beta)}{4!} C_0$$

★ $v = 3$

$$C_5 = \left(\frac{6\alpha - \beta + \alpha}{5 * 4} \right) C_3$$

$$C_5 = \left(\frac{7\alpha - \beta}{5 * 4} \right) \left(\frac{3\alpha - \beta}{3 * 2 * 1} C_1 \right)$$

$$C_5 = \frac{(7\alpha - \beta)(3\alpha - \beta)}{5!} C_1$$

Se puede notar que: cuando el subíndice de C es par, converge en C_0 y cuando el subíndice de C es impar converge en C_1

$$\begin{aligned} C_{par} &\longrightarrow C_0 \\ C_{impar} &\longrightarrow C_1 \end{aligned}$$

Si llamamos C_{2L} a los coeficientes que dan subíndices pares, y C_{2L+1} a los coeficientes que dan subíndices impares, de modo que:

$$C_v = C_{2L} + C_{2L+1} \tag{A.36}$$

Donde teníamos que la función $Y(q)$ es ec. A.24:

$$Y(q) = \sum_{n=0}^{\infty} C_n q^n$$

Si expandimos y agrupamos los coeficientes como pares e impares tenemos:

$$Y(q) = C_0 q^0 + C_1 q^1 + C_2 q^2 + C_3 q^3 + C_4 q^4 + C_5 q^5 \dots$$

$$Y(q) = C_0 q^0 + C_2 q^2 + C_4 q^4 \dots + C_1 q^1 + C_3 q^3 + C_5 q^5 \dots$$

Podemos escribir la solución de $Y(q)$ como:

$$Y(q) = \sum_{L=0}^{\infty} C_{2L} q^{2L} + \sum_{L=0}^{\infty} C_{2L+1} q^{2L+1} \quad (\text{A.37})$$

De esta forma nuestra solución tentativa a la función de onda nos quedará:

$$\Psi(q) = e^{-\frac{\alpha q^2}{2}} Y(q) \quad (\text{A.38})$$

$$\Psi(q) = e^{-\frac{\alpha q^2}{2}} \left[\sum_{L=0}^{\infty} C_{2L} q^{2L} + \sum_{L=0}^{\infty} C_{2L+1} q^{2L+1} \right] \quad (\text{A.39})$$

Debemos verificar que tanto los coeficientes C_v pares e impares convergen a una misma solución, haciendo los valores de q muy grande o $q \rightarrow \infty$. Para esto analizamos la relación de recurrencia ec.A.35, haciendo que v sea par, de tal forma que $v = 2L$ y haciendo que v sea impar, de tal forma que $v = 2L+1$ y miramos como se comportan los cocientes entre dos coeficientes sucesivos.

★ $v = 2L$

$$C_{2L+2} = \frac{4\alpha L - \beta + \alpha}{(2L+2)(2L+3)} C_{2L}$$

$$\frac{C_{2L+2}}{C_{2L}} = \frac{4\alpha L - \beta + \alpha}{(2L+2)(2L+3)}$$

Si $L \rightarrow \infty$, los términos que no tengan L en común se pueden despreciar, por lo tanto me queda:

$$\frac{C_{2L+2}}{C_{2L}} = \frac{4\alpha L}{(2L)(2L)} \approx \frac{\alpha}{L} \quad (\text{A.40})$$

★ $v = 2L+1$

$$C_{2L+3} = \frac{2\alpha(2L+1) - \beta + \alpha}{((2L+1)+2)((2L+1)+1)} C_{2L+1}$$

$$\frac{C_{2L+3}}{C_{2L+1}} = \frac{4\alpha L + 2\alpha - \beta + \alpha}{(2L+3)(2L+2)}$$

Si $L \rightarrow \infty$,

$$\frac{C_{2L+3}}{C_{2L+1}} = \frac{4\alpha L}{(2L)(2L)} \approx \frac{\alpha}{L} \quad (\text{A.41})$$

Como vemos las ecuaciones ec. A.40 y ec. A.41, los coeficientes de la relación de recurrencia convergen, indicando que las 2 soluciones de $Y(q)$ (parte par y parte impar) convergen y por lo tanto las soluciones pueden ser normalizadas.

Como vemos que cuando $L \rightarrow \infty$ Los coeficientes de la relación de recurrencia (tanto pares e impares) tienden a cero. Supongamos que para algún valor en la recurrencia el cociente $\frac{C_{v+2}}{C_v}$ será cero, por ejemplo para un valor $v = n$. Donde en n sera el valor fundamental o más bajo, por lo tanto:

$$C_{n+2} = \frac{2\alpha n - \beta + \alpha}{(n+2)(n+1)} C_n$$

$$\frac{C_{n+2}}{C_n} = \frac{2\alpha n - \beta + \alpha}{(n+2)(n+1)}$$

Si :

$$\frac{C_{v+2}}{C_v} = 0$$

Entonces:

$$\frac{2\alpha n - \beta + \alpha}{(n+2)(n+1)} = 0$$

$$2\alpha n - \beta + \alpha = 0$$

$$(2n+1)\alpha - \beta = 0 \quad (\text{A.42})$$

Reemplazando los valores para α y β , ec. A.6 y ec. A.5 en la ecuación ec. A.42 obtenemos:

$$(2n+1)\sqrt{\frac{\mu K}{\hbar^2}} = \frac{2\mu E}{\hbar^2}$$

Donde $w^2 = \frac{K}{\mu}$ entonces $K = w^2\mu$, entonces:

$$(2n+1)\sqrt{\frac{\mu w^2 \mu}{\hbar^2}} = \frac{2\mu E}{\hbar^2}$$

$$(2n+1)\frac{\cancel{\mu}w}{\hbar} = \frac{2\cancel{\mu}E}{\hbar^2}$$

$$(2n+1)w\hbar = 2E$$

Donde $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ y $w = 2\pi f$

$$(2n + 1)\hbar w = 2E$$

$$(2n + 1)\frac{hf}{2} = E$$

$$\left(\frac{2n}{2} + 1\left(\frac{1}{2}\right)\right) hf = E$$

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) hf \quad (\text{A.43})$$

Como vemos en la ecuación ec. A.43, la energía se da en niveles o esta es discreta, a diferencia en la mecánica clásica ec. 8.78, en el cual la energía era continua y constante.

El estado fundamental será cuando $n = 0$:

$$E_0 = \frac{1}{2} hf \quad (\text{A.44})$$

Esta energía fundamental de oscilador armónico es diferente de cero.

Ahora generamos soluciones de la función de onda $\Psi(q)$.

$$\Psi(q) = e^{-\frac{\alpha q^2}{2}} Y(q) \quad (\text{A.45})$$

Con $Y(q)$ igual a ec. A.24:

$$Y(q) = \sum_{n=0}^{\infty} C_n q^n$$

Por lo tanto $\Psi(q)$, tendrá varias soluciones, dependiendo de si el número cuántico n es par o impar.

$$\Psi(q)_n = e^{-\frac{\alpha q^2}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} C_n q^n \quad (\text{A.46})$$

- Para $n = 0$.

$$\Psi(q)_0 = C_0 q^0 e^{-\frac{\alpha q^2}{2}}$$

$$\Psi(q)_0 = C_0 e^{-\frac{\alpha q^2}{2}} \quad (\text{A.47})$$

La función ec. A.47, corresponde a una función par, vamos a normalizarla aplicando la condición de normalización probabilista:

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x)|^2 dx = 1 \quad (\text{A.48})$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} |C_0|^2 \left(e^{-\frac{\alpha q^2}{2}} \right)^2 dq = 1$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} |C_0|^2 e^{-\alpha q^2} dq = 1 \quad (\text{A.49})$$

La solución de la integral ec. A.49 es:

$$\int_{-\infty}^{\infty} |C_0|^2 e^{-\alpha q^2} dq = C_0^2 \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \quad (\text{A.50})$$

Por lo tanto:

$$C_0^2 \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = 1$$

$$C_0 = \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (\text{A.51})$$

Por lo tanto la ecuación ec. A.47 quedará:

$$\Psi(q)_0 = \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{\alpha q^2}{2}} \quad (\text{A.52})$$

La ecuación ec. A.52 corresponde a la función de onda para el estado fundamental.

- Para $n = 1$.

$$\Psi(q)_1 = C_1 q e^{-\frac{\alpha q^2}{2}} \quad (\text{A.53})$$

Normalizando:

$$\int_{-\infty}^{\infty} |C_1|^2 q^2 e^{-\alpha q^2} dq = 1 \quad (\text{A.54})$$

La solución de la integral ec. A.54 es:

$$\int_{-\infty}^{\infty} |C_1|^2 q^2 e^{-\alpha q^2} dq = |C_1|^2 \sqrt{\frac{\pi}{4\alpha^3}} \quad (\text{A.55})$$

Por lo tanto:

$$\begin{aligned} |C_1|^2 \sqrt{\frac{\pi}{4\alpha^3}} &= 1 \\ C_1^2 &= \sqrt{\frac{4\alpha^3}{\pi}} \\ C_1 &= \left(\frac{4\alpha^3}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} \end{aligned} \quad (\text{A.56})$$

Por lo tanto la ecuación ec. A.53 quedará:

$$\Psi(q)_1 = \left(\frac{4\alpha^3}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} q e^{-\frac{\alpha q^2}{2}} \quad (\text{A.57})$$

La ecuación A.57 corresponde a la función de onda para el estado en el $n = 1$.

- Para $n = 2$.

$$\Psi(q)_2 = (C_0 + C_2 q^2) e^{-\frac{\alpha q^2}{2}} \quad (\text{A.58})$$

Para calcular el valor de la constante C_2 usamos la relación de recurrencia ec.A.35.

$$C_{v+2} = \frac{2\alpha v - \beta + \alpha}{(v+2)(v+1)} C_v$$

Vamos a dejar la relación de recurrencia en términos solo de α , v y n , para esto debemos eliminar β . Sabemos que $\beta = \frac{2\mu E}{\hbar^2}$; $\alpha = \frac{\sqrt{\mu K}}{\hbar}$ y $E = (n + \frac{1}{2})hf$

$$C_{v+2} = \frac{2\alpha v + \alpha - \frac{2\mu E}{\hbar^2}}{(v+2)(v+1)} C_v$$

Reemplazamos la energía discreta.

$$C_{v+2} = \frac{2\alpha v + \alpha - \frac{2\mu(n + \frac{1}{2})hf}{\hbar^2}}{(v+2)(v+1)} C_v$$

$$C_{v+2} = \frac{2\alpha v + \alpha - \frac{2\mu nhf}{\hbar^2} - \frac{\mu hf}{\hbar^2}}{(v+2)(v+1)} C_v$$

Donde si: $w^2 = \frac{K}{\mu}$; $w = 2\pi f$ entonces $f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}}$ y $h = 2\pi\hbar$
De esta manera nos queda:

$$C_{v+2} = \frac{2\alpha v + \alpha - \frac{2\mu n 2\pi\hbar \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}}}{\hbar^2} - \frac{\mu (2\pi\hbar) \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}}}{\hbar^2}}{(v+2)(v+1)} C_v$$

$$C_{v+2} = \frac{2\alpha v + \alpha - \frac{2\mu n \sqrt{\frac{K}{\mu}}}{\hbar} - \frac{\mu \sqrt{\frac{K}{\mu}}}{\hbar}}{(v+2)(v+1)} C_v$$

$$C_{v+2} = \frac{2\alpha v + \alpha - \frac{2n \sqrt{\frac{K\mu^2}{\mu}}}{\hbar} - \frac{\sqrt{\frac{K\mu^2}{\mu}}}{\hbar}}{(v+2)(v+1)} C_v$$

$$C_{v+2} = \frac{2\alpha v + \alpha - 2n \frac{\sqrt{K\mu}}{\hbar} - \frac{\sqrt{K\mu}}{\hbar}}{(v+2)(v+1)} C_v$$

$$C_{v+2} = \frac{2\alpha v + \alpha - 2n \frac{\sqrt{K\mu}}{\hbar} - \frac{\sqrt{K\mu}}{\hbar}}{(v+2)(v+1)} C_v$$

$$C_{v+2} = \frac{2\alpha v + \alpha - 2n\alpha - \alpha}{(v+2)(v+1)} C_v$$

$$C_{v+2} = \frac{2\alpha v - 2n\alpha}{(v+2)(v+1)} C_v \quad (\text{A.59})$$

La ecuación ec. A.59, es la relación de recurrencia en términos de v , n y α .

Con la ec. A.59 calculamos C_2 , con $v = 0$ y $n = 2$.

$$C_2 = \frac{2\alpha(0) - 2\alpha(2)}{(0+2)(0+1)}C_0$$

$$C_2 = -2\alpha C_0 \quad (\text{A.60})$$

Ahora podemos reemplazar la ec. A.60 en la ec. A.58, de esta manera obtenemos:

$$\Psi(q)_2 = (C_0 - 2\alpha C_0 q^2) e^{-\frac{\alpha q^2}{2}}$$

$$\Psi(q)_2 = C_0(1 - 2\alpha q^2) e^{-\frac{\alpha q^2}{2}} \quad (\text{A.61})$$

Ahora normalizamos $\Psi(q)_2$ para encontrar el valor de la constante C_0 .

$$\int_{-\infty}^{\infty} |C_0|^2 (1 - 2\alpha q^2)^2 e^{-\alpha q^2} dq = 1$$

Como vemos la ec. A.61, debe ser normalizada, esta contiene el termino $(1 - 2\alpha q^2)^2$, este termino se puede escribir de la siguiente manera $(2\alpha q^2 - 1)^2$. Estos términos son equivalentes siempre y cuando los 2 estén al cuadrado.

De esta manera podemos escribir la ecuación ec. A.61 de la siguiente manera:

$$\Psi(q)_2 = C_0(2\alpha q^2 - 1) e^{-\frac{\alpha q^2}{2}} \quad (\text{A.62})$$

Al normalizar nos queda:

$$\int_{-\infty}^{\infty} |C_0|^2 (2\alpha q^2 - 1)^2 e^{-\alpha q^2} dq = 1 \quad (\text{A.63})$$

La solución de la integral A.63 es:

$$\int_{-\infty}^{\infty} |C_0|^2 (2\alpha q^2 - 1)^2 e^{-\alpha q^2} dq = |C_0|^2 \sqrt{\frac{4\pi}{\alpha}}$$

Por lo tanto:

$$|C_0|^2 \sqrt{\frac{4\pi}{\alpha}} = 1$$

$$C_0 = \left(\frac{\alpha}{4\pi}\right)^{\frac{1}{4}} \quad (\text{A.64})$$

Reemplazando ec. A.64 en A.62.

$$\Psi(q)_2 = \left(\frac{\alpha}{4\pi}\right)^{\frac{1}{4}} (2\alpha q^2 - 1)e^{-\frac{\alpha q^2}{2}}$$

$$\Psi(q)_2 = \frac{1}{2^{1/2}} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} (2\alpha q^2 - 1)e^{-\frac{\alpha q^2}{2}} \quad (\text{A.65})$$

Vamos a generalizar las funciones de onda para un valor n , $\Psi(q)_n$. Para esto multiplicamos y dividimos $\Psi(q)_2$ por 2.

$$\Psi(q)_2 = \frac{1}{2} \frac{1}{2^{1/2}} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} (2\alpha q^2 - 1)2e^{-\frac{\alpha q^2}{2}}$$

$$\Psi(q)_2 = \frac{1}{(4 * 2)^{1/2}} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} (4\alpha q^2 - 2)e^{-\frac{\alpha q^2}{2}}$$

La parte en color azul corresponde al polinomio de Hermite 2. De esta manera queda:

$$\Psi(q)_2 = \frac{1}{(2^2 * 2 * 1)^{1/2}} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} H_2(\alpha^{1/2}q)e^{-\frac{\alpha q^2}{2}}$$

Generalizando obtenemos:

$$\Psi(q)_n = \frac{1}{(2^n n!)^{1/2}} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} H_n(\alpha^{1/2}q)e^{-\frac{\alpha q^2}{2}} \quad (\text{A.66})$$

La ecuación A.66, corresponde a la función de onda para el oscilador armónico cuántico.

Donde los polinomios de Hermite son:

$$H_0 = 1$$

$$H_1 = 2x$$

$$H_2 = 4x^2 - 2$$

$$H_3 = 8x^3 - 12x$$

$$H_4 = 16x^4 - 48x^2 + 12$$

Con formula de Rodrigues:

$$H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} \left(\frac{d^n}{dx^n} e^{-x^2} \right)$$

BIBLIOGRAFÍA

- [1] RAN CAI, JIA-GEN WU, LI SUN y YAN-JUN LIU, 3D graphene/ZnO composite with enhanced photocatalytic activity, *Materials and Design*, **90**, págs. 839–844 , 2016.
- [2] YU-TSUI CHANG, JUI-YUAN CHEN, TZU-PING YANG, CHUN-WEI HUANG, CHUNG-HUA CHIU, PING-HUNG YEH y WEN-WEI WU, Excellent piezoelectric and electrical properties of lithium-doped ZnO nanowires for nanogenerator applications, *Nano Energy*, **8**, págs. 291-296 , 2014.
- [3] YU-CHENG CHANG, Low temperature and large-scale growth of ZnO nanoneedle arrays with enhanced optical and surface-enhanced Raman scattering properties, *Sensors and Actuators*, **225**, págs. 498-503 , 2016.
- [4] WANG KANG, XU JIMENG y WANG XITAO, The Effects of ZnO Morphology on Photocatalytic Efficiency of ZnO/RGO nanocomposites, *Applied Surface Science*, **225**, 2015.
- [5] D.C. LOOK, Recent advances in ZnO materials and devices, *Materials Science and Engineering*, **80**, págs. 383-387, 2001.
- [6] O. PRAKASH,P. GAUTAM y R.K. SINGH, Probing the orientations of coordination complex molecules onto the surface of ZnO nanoparticles by means of Surface enhanced Raman scattering, UV-Visible and DFT methods, *Applied Surface Science* (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.04.156>
- [7] JIAN WANG, YUN-JU LEE y JULIA W. P. HSU, One-Step Synthesis of ZnO Nanocrystals in n-Butanol with Bandgap Control: Applications in Hybrid and Organic Photovoltaic Devices, *The Journal of Physical Chemistry*, **118**, págs. 18417-18423, 2014, <http://dx.doi.org/10.1021/jp505058u>

- [8] JIA HUANG, ZHIGANG YIN y QINGDONG ZHENG, Applications of ZnO in organic and hybrid solar cells, *Energy Environ. Sci.*, **4**, págs. 3861-3877, 2011, <http://dx.doi.org/10.1039/C1EE01873F>
- [9] RANJANI VISWANATHA, SAMEER SAPRA, B. SATPATI, P. V. SATYAM, B. N. DEV y D. D. SARMA, Understanding the quantum size effects in ZnO nanocrystals, *Journal of Materials Chemistry*, **14**, págs. 661-668, 2004, <http://dx.doi.org/10.1039/B310404D>
- [10] HAK DONG CHO, HOON YOUNG CHO, DONG WOOK KWAK, TAE WON KANG y IM TAEK YOON, Synthesis and characterization of *Si/ZnO* coaxial nanorod heterostructure on (100) *Si* substrate, *Journal of Crystal Growth*, **437**, págs. 26-31, 2016.
- [11] JOHN R. FERRARO, KAZUO NAKAMOTO y CHRIS W. BROWN, Introductory Raman Spectroscopy, *Elsevier*, 2003.
- [12] MARIUS MILLOT, RAMON TENA-ZAERA , VICENTE MUNOZ-SANJOSE, JEAN-MARC BROTO y JESUS GONZALEZ Anharmonic effects in ZnO optical phonons probed by Raman spectroscopy, *APPLIED PHYSICS LETTERS*, **96**,2010.
- [13] S. BHAGAVANTAM y T. VENKAVANTAM, Theory of groups and its application to physical problems, 1962.
- [14] <http://www.originlab.com>.
- [15] WILLIAM G. FATELEY y FRANCIS R. DOLLISH ,Infrared and Raman Selection Rules for Molecular and Lattice Vibrations: The Correlation Method, *WILEY-INTERSCIENCE*,págs. 177,1972 .
- [16] T. C. DAMEN , S. P. S. PORTO y B. TELL , *Phys, Rev*, **142**,570,1966 .
- [17] E. C. HELTEMES y H. L. SWINNEY ,*Journal Appl, Phys*, **38**,2387,1967 .
- [18] D. L. ROUSSEAU , S. P. S. PORTO y S. P. S. PORTO , *Phys, Rev*, **181**,1351,1969 .
- [19] J. B. BATES y M. H. BROOKER ,*Journal Phys. Chem. Solids*, **32**,2403,1971 .
- [20] R. H. CALLENDER , S. S. SUSSMAN , M. SELDERS y R. K. CHANG , *Phys, Rev*, **B7**,3788,1973.
- [21] J. M. CALLEJA y M. CARDONA ,*Phys., Rev*, **B16**,3753,1977 .

- [22] B. H. BAIRAMOV , A. HEINRICH , G. IRMER , V. V. TOPOROV y E. ZIEGLER , *Phys. Status Solidi*, B**119**,227,1983 .
- [23] F. DECREMPS , J. JELLICER-PORRES , A. M. SAITTA , J.-C. CHERVIN y A. POLIAN , *Phys. Rev. B***65**,92101,2002 .
- [24] N. ASHKENOV , B. N. MBENKUM, C. BUNDESMANN, V. RIEDE, M. LORENZ, D. SPEMANN,E. M. KAIKASHEV,A. KASIC,M. SCHUBERT,M. GRUNDMANN,G. WAGNER y H. NEUMANN, Raman scattering, *J. Appl. Phys.* **93**,126,2003 .
- [25] N. ASHKENOV , B. N. MBENKUM, C. BUNDESMANN, V. RIEDE, M. LORENZ, D. SPEMANN,E. M. KAIKASHEV,A. KASIC,M. SCHUBERT,M. GRUNDMANN,G. WAGNER y H. NEUMANN, Infrared spectroscopic ellipsometry, *J. Appl. Phys.* **93**,126,2003 .
- [26] DAVID J. GRIFFITHS, Introduction to Quantum Mechanics, *Reed College*,1994.
- [27] P. W. ATKINS R S. FRIEDMAN , Molecular Quantum Mechanics,1996.
- [28] MILTON ORCHIN, ROGER S. MACOMBER , ALLAN PINHAS y R. MARSHALL WILSON, Atomic Orbital Theory, Cap 1 ,2005.
- [29] <http://www.wolfram.com>
- [30] A. W. HEWAT, Solid State Commun. **8**,187(1970)
- [31] <http://www.cryst.ehu.es/>
- [32] International Tables for Crystallography, Volume A: Space-Group Symmetry, *Editor Theo Hahn*,2005.
- [33] LEV KANTOROVICH, Quantum Theory of the Solid State: An Introduction. Volume **136** ,(2004), DOI: 10.1007/978-1-4020-2154-1
- [34] A. BRISTOTI y J. NICOLA, Aplicações da Teoría de Grupos na Espectroscopia de Raman e do Infravermelho.
- [35] J. D. WINEFORDNER, Raman Spectroscopy for Chemical Analysis.
- [36] COTTON ALBERT F, Chemical Application of Group Theory (3rd).
- [37] MILDRED S. DRESSELHAUS, GENE DRESSELHAUS y ADO JORIO, Dresselhaus Group Theory and Application to Solid Sate Physics.
- [38] Centro de Estudios de Semiconductores, Universidad de los Andes.