



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

**“Descripción Algebraica de Vibraciones Moleculares
en Sistemas Altamente Excitados”**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

Osiris Álvarez Bajo



TUTOR: Dr. Renato Lemus Casillas

AÑO: 2008



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

*A mi padre Urbano Alvarez con amor,
y a la memoria de mi madre Ninfa Teresa Bajo desde mi corazón.*

Jurado Asignado

Presidente	Dr Carlos Bunge Molina.
Vocal	Dr. José Ignacio Jiménez Mier y Terán.
Secretario	Dr. Carlos Amador Bedolla.
Primer Suplente	Dr. José Francisco Récamier Angelini.
Segundo Suplente	Dr. Jorge Peón Peralta.

Esta tesis se llevó a cabo en el **Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM** bajo la dirección del Dr. Renato Lemus Casillas y en el **Departamento de Física Atómica Molecular y Nuclear, Facultad de Física, Universidad de Sevilla, España** con la colaboración del Dr. José Miguel Arias Carrasco y del Dr. Joaquín Gómez Camacho.

Agradezco a las instituciones que me brindaron su apoyo durante mi permanencia en el programa de posgrado

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología
Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM
Dirección General de Estudios de Posgrado, UNAM
Departamento de Física Atómica Molecular y Nuclear, Facultad de Física, Universidad de Sevilla,
España
Departamento de Física Aplicada, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Huelva,
España

Con cariño y admiración agradezco a

Dr. Renato Lemus Casillas
Rubén Coronado Macías y Liliana García Barraza
Karla Danielle y Luisa Tamara Coronado García
M.C. Rubén Darío Santiago Acosta
Dr. José Miguel Arias Carrasco y Dra. Clara Alonso Alonso
Dr. Joaquín Gómez Camacho
Dr. Miguel Carvajal Zaera
Dr. Francisco Pérez Bernal
Dr. Victor Manuel Romero Rochín
Dr. Emilio Orgaz Baque
Dr. Carlos Bunge Molina
Dr. José Ignacio Jiménez Mier y Terán
Dr. José Francisco Récamier Angelini
Dr. Carlos Amador Bedolla
Dr. Jorge Peón Peralta
Dr. Julio A. Barrera Mendoza
Dra. Hada Rosabel Salazar Burgos
Dr. Carlos Osvaldo Osuna Castro
Juan Mantero Cabrera
Hugo Álvarez Bajo y Ereida García López
Alhena Teresa y Alejandra María Álvarez García
Luis Javier Álvarez Bajo
Cristina Guadalupe Álvarez Vega
Ernestina Vega Silva
Mariano Sánchez Castellanos
Christa Alejandra Amezcua Eccius
Paul Olalde Velasco
Airy López Pagola
Carlos Alejandro Carrasco Cota y José Luis Lira Ortega
Sergio Armando Ulloa Luján
Marco Antonio Villalobos Torres

Índice

1. Introducción	1
I Estructura	7
2. Hamiltoniano molecular	9
2.1. Aproximación de Born-Oppenheimer	9
2.2. Energía cinética clásica	20
2.3. Momentos conjugados a los ángulos de Euler	25
2.4. Hamiltoniano en Momentos y Coordenadas Generalizadas	29
2.5. Hamiltoniano Mecánico Cuántico	33
2.6. Aproximaciones	39
3. Descripción de los grados de libertad vibracionales	43
3.1. Coordenadas normales	43
3.2. Coordenadas internas	48
3.3. Coordenadas adaptadas por simetría	52
3.4. Oscilador armónico	53
3.4.1. Descripción clásica	54
3.4.2. Descripción cuántica	54
3.5. Modelos algebraicos	57
3.5.1. Representación SU(2)	62
3.5.2. Álgebra dinámica su(1,1)	65
3.5.3. Modelo $U(4)$	68
3.5.4. Modelo $U(\nu + 1)$	71
4. Reformulación del Modelo algebraico $U(\nu + 1)$ para describir excitaciones vibracionales	75
4.1. Álgebra dinámica $u(\nu + 1)$	75
4.2. Funciones base	79
4.3. Conexión entre el modelo $U(\nu + 1)$ y el espacio de configuración	81
4.4. Intensidades de transición dipolar eléctrica	85
4.5. Cálculo de constantes de fuerza asociadas a los grados de libertad de tensión de la arsina	91

ÍNDICE

5. Aplicaciones del modelo $U(v+1)$	99
5.1. Moléculas piramidales	99
5.2. Análisis vibracional de la estibina	106
5.3. Análisis vibracional de la arsina	109
5.4. Comparación con la descripción en términos de osciladores de Morse	111
II Dinámica	119
6. Colisión colineal inelástica entre un átomo y un oscilador de Morse en la aproximación semiclásica	121
6.1. Hamiltoniano de dispersión	122
6.2. Solución en coordenadas y momentos	127
6.3. Descripción algebraica formal	128
6.4. Solución algebraica	129
6.4.1. Límite armónico	134
6.4.2. Base esférica	137
6.5. Resultados	138
6.6. Comparando con las probabilidades de transición cuánticas	147
7. Conclusiones y perspectivas	155
8. APÉNDICE	159
8.1. Elementos de matriz de $\mathbf{G}(\mathbf{q})$ para moléculas piramidales de tipo XH_3	159
III Artículos	167

Índice de Tablas

4.1.	Energías (en cm^{-1}) generadas por el ajuste usando el Hamiltoniano(4.102). El <i>rms</i> obtenido es de 1.59 cm^{-1} . Las energías experimentales fueron tomadas de las Refs. [92, 93]	96
4.2.	Parámetros del Hamiltoniano (4.102) en cm^{-1} obtenidos ajustando 21 energías vibracionales de las bandas de tensión de la arsina. En las últimas dos columnas se incluye el análisis del error, Epsilon y Delta . El significado de estos errores se explica en la sección 5.2	97
4.3.	Constantes de fuerza derivadas de los parámetros espectroscópicos dados en la Tabla 4.2. Las constantes de fuerza de Halonen se tomaron de la Ref. [91], y las <i>ab initio</i> de Ref. [94].	98
4.4.	Intensidades relativas observadas y calculadas para los bandas vibracionales de tensión de la arsina.	98
5.1.	Relación entre los elementos de la matriz de Wilson en nuestro modelo y los usados por <i>Lummila et al</i> [96]	113
5.2.	Distribución de los estados de acuerdo a poliada y simetría. En el cálculo el número total de estados en la base pertenecientes a simetría <i>E</i> se contaron dos veces debido a la degeneración	113
5.3.	Energías (en cm^{-1}) hasta poliada $P = 14$ obtenidas del ajuste de la estibina usando el Hamiltoniano (5.23). El <i>rms</i> obtenido es de 1.27 cm^{-1} . El número de bosones considerados son $N_s = 28$ y $N_b = 120$	114
5.4.	Parámetros del Hamiltoniano (5.23) en cm^{-1} para la estibina. El análisis del error estadístico a través de los errores delta y epsilon.	114
5.5.	Constantes de fuerza derivadas de los parámetros espectroscópicos dados en la Tabla 5.4. Los resultados de <i>Lummila</i> se tomaron de la Ref. [96], mientras que los resultados <i>ab initio</i> se tomaron de la Ref. [94].	115
5.6.	Relación entre los elementos de la matriz de Wilson de este trabajo y los usados por <i>Lukka et al</i> [91]	115
5.7.	Energías (en cm^{-1}) hasta poliada $P = 10$ obtenidas en el Ajuste 1 de la arsina usando el Hamiltoniano (5.23). El <i>rms</i> obtenido es 2.68 cm^{-1} . Los números de bosones tomados son $N_s = 28$ y $N_b = 80$	116
5.8.	Energías (en cm^{-1}) hasta poliada $P = 12$ obtenidas en el Ajuste 2 de la arsina usando el Hamiltoniano (5.23). El <i>rms</i> obtenido es 3.58 cm^{-1} . Los números de bosones tomados son $N_s = 28$ y $N_b = 80$	117
5.9.	Parámetros del Hamiltoniano (5.13) en cm^{-1} . El Ajuste 1 corresponde a energías hasta poliada 10, mientras que el Ajuste 2 incluye energías hasta poliada 12. El análisis de error estadístico se toma en cuenta a través del error epsilon y el error delta	118
5.10.	Constantes de fuerza derivadas de los parámetros espectroscópicos dados en la Tabla 5.9. El ajuste 1 corresponde a energías hasta poliada 10, mientras que el Ajuste 2 incluye energías hasta poliada 12. Los resultado de <i>Lukka</i> se tomaron de la Ref. [91], mientras que los resultados <i>ab initio</i> se tomaron de la Ref. [94].	118
6.1.	Probabilidades de transición, $P(v_i \rightarrow v_f)$, a varias energías (en unidades de $\hbar\omega$) para el sistema $\text{Br}_2 + (\text{H}_2)$ con parámetros adimensionales característicos: $m = 0.006268$, $\alpha = 0.1278$, y $D = 75.525$. Los números entre paréntesis son potencias de 10. Exacto se refiere a los resultados de resolver la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo (6.43). Algebraico se refiere a los resultados que arroja la aproximación algebraica (6.136).	141

6.2.	Probabilidades de transición, $P(v_i \rightarrow v_f)$, a varias energías (en unidades de $\hbar\omega$) para el sistema $N_2 + (N_2)$ con parametros adimensionales característicos: $m = 0.5$, $\alpha = 0.114$, y $D = 40.81$. Los números entre paréntesis son potencias de 10. Exacto se refiere a los resultados de resolver la ecuacion de Schrödinger dependiente del tiempo (6.43). Algebraico se refiere a los resultados que arroja la aproximación algebraica (6.136)	142
6.3.	Probabilidades de transición, $P(v_i \rightarrow v_f)$, a varias energías (en unidades de $\hbar\omega$) para el sistema $H_2 + He$ con parametros adimensionales característicos: $m = 0.667$, $\alpha = 0.314$, y $D = 9.3$. Los números entre paréntesis son potencias de 10. Exacto se refiere a los resultados de resolver la ecuacion de Schrödinger dependiente del tiempo (6.43). Algebraico se refiere a los resultados que arroja la aproximación algebraica (6.136)	143
6.4.	Intensidades de transición involucradas en la colisión colineal del sistema $Br_2 + (H_2)$ para diferentes valores de energía de colisión (en unidades de $\hbar\omega$). Los parámetros de estructura dinámica son: $m = 0.006268$, $\alpha = 0.1278$, $D = 75.525$. En este caso $\alpha_3 = 0$, $\mathcal{R} = 1$ y $\alpha_{\text{eff}} = \alpha$. Morse y Armónico se refiere a los resultados exactos para esos potenciales.	150
6.5.	Intensidades de transición involucradas en la colisión colineal del sistema $N_2 + (N_2)$ para diferentes valores de energía de colisión en unidades de $\hbar\omega$. Los parámetros de estructura dinámica son: $m = 0.5$, $\alpha_{\text{eff}} = 0.11584$, $D = 40.81$, $\mathcal{R} = 0.93$. El criterio χ^2 fue usado para obtener \mathcal{R} y α_{eff}	151
6.6.	Intensidades de transición involucradas en la colisión colineal del sistema $H_2 + He$ para diferentes valores de energía de colisión en unidades de $\hbar\omega$. Los parámetros de estructura dinámica son: $m = 0.667$, $\alpha = 0.314$, $D = 9.3$, $\mathcal{R} = 0.29$. El criterio <i>rms</i> fue usado para obtener \mathcal{R} y se tomo $\alpha_3 = 0$	152
6.7.	Intensidades de transición involucradas en la colisión colineal del sistema $H_2 + He$ para diferentes valores de energía de colisión en unidades de $\hbar\omega$. Los parámetros de estructura dinámica son: $m = 0.667$, $\alpha_{\text{eff}} = 0.3418$, $D = 9.3$, $\mathcal{R} = 0.435$. El criterio χ^2 fue usado para obtener \mathcal{R} y se consideró $\alpha_3 \neq 0$	153
6.8.	Intensidades de transición involucradas en la colisión colineal del sistema $H_2 + He$ después de ajustar las intensidades $P_{0 \rightarrow 1}$. Los parámetros son $m = 0.667$, $\alpha_{\text{eff}} = 0.3227$, $D = 9.3$, $\mathcal{R} = 0.386$. Se tomó el criterio χ^2 para obtener \mathcal{R} y se consideró $\alpha_{\text{eff}} = 0.3227$ con $\alpha_3 \neq 0$	154

Índice de figuras

4.1.	Coordenadas internas para describir los grados de libertad vibracionales de una molécula piramidal. El subíndice asociado con cada coordenada corresponde a la numeración de los bosones en el texto.	82
6.1.	Probabilidades de transición para el sistema $H_2 + He$ como función del parámetro \mathcal{R} tomando $E = 4\hbar\omega$. La línea punteada corresponde a los resultados algebraicos con $\alpha_3 \neq 0$. La línea continua representa a los resultados semiclásicos exactos. La línea punto-rayo se refiere a los resultados algebraicos con $\alpha_3 = 0$	144
6.2.	Probabilidades de detransición para el sistema $H_2 + He$ como función del parámetro \mathcal{R} tomando $E = 6\hbar\omega$. La línea punteada corresponde los resultados algebraicos con $\alpha_3 \neq 0$. La línea continua representa a los resultados semiclásicos exactos. La línea punto-rayo se refiere a los resultados algebraicos $\alpha_3 = 0$	145
6.3.	Intesidades para el sistema $H_2 + He$ como función del parámetro \mathcal{R} tomando $E = 8\hbar\omega$. La línea punteada corresponde a los resultados algebraicos con $\alpha_3 \neq 0$. La línea continua representa a los resultados semiclásicos exactos. La línea punto-rayo se refiere a los resultados algebraicos $\alpha_3 = 0$	146

Capítulo 1

Introducción

En las últimas décadas, los trabajos en el estudio de vibraciones se limitaban a la identificación de las frecuencias fundamentales y algunos sobretonos y combinaciones, esto debido principalmente a que las técnicas experimentales con que se contaba no generaban espectros de alta resolución [1]. Con el advenimiento de nuevas técnicas espectroscópicas ha sido posible identificar estados vibracionales en la región de altas energías de moléculas poliatómicas [2]. A medida que la energía se incrementa, la densidad de estados moleculares aumenta rápidamente, por lo que es de esperarse un espectro de características complejas. Sin embargo, los trabajos experimentales muestran en muchos casos regularidades inesperadas que no se pueden entender con la teoría de vibraciones moleculares basada en modos normales, pero que pueden comprenderse en términos de modos locales interactuantes. El concepto de modos locales está basado en vibraciones localizadas y la base que se emplea para diagonalizar el Hamiltoniano vibracional consiste en el producto directo de un conjunto de osciladores locales asociados a las coordenadas internas de la molécula [3, 4].

Uno de los resultados sorprendentes es la simplicidad de los modelos locales para explicar las regularidades (dobletes de estados) a altas energías. El primer modelo con éxito consistió en considerar los grados de libertad de tensión como osciladores de Morse a orden cero, con una interacción cuadrática en los momentos y coordenadas tratada en la aproximación armónica. Este modelo fue propuesto por *Child y Lawton* y es conocido como modelo de osciladores anarmónicos acoplados armónicamente [3, 5]. Se consideran osciladores de Morse debido a que incorpora las principales propiedades de un sistema diatómico; anarmonicidad y disociación. El éxito de este modelo en moléculas triatómicas condujo a su aplicación a sistemas más complejos como el metano, en donde se asocian a las flexiones osciladores armónicos locales [6].

Los principales métodos para describir los grados de libertad vibracionales de sistemas moleculares, en particular para moléculas rígidas y semirrígidas, están basados ya sea en un esquema normal o uno local [4]. Si bien el uso de una base normal explica adecuadamente la estructura espectral a bajas energías de los sistemas en los cuales las masas de los átomos involucrados son muy parecidas, resulta inadecuado cuando existe una diferencia apreciable entre las masas que constituyen la molécula, e incluso cuando se estudian moléculas en estados de excitación alta. En este último caso los modelos basados en un esquema local han resultado ser apropiados [3, 5, 6, 7, 8].

En contraste, los modos normales resultan ser inadecuados ya que en ellos no se contempla el umbral de rompimiento (la base contempla únicamente estados ligados).

Aunque la descripción vibracional en términos de osciladores de Morse interactuantes puede llevarse a cabo en el espacio de coordenadas y momentos, también puede efectuarse en una representación algebraica. Los métodos algebraicos han sido ampliamente usados en la asignación de líneas espectrales por los espectroscopistas experimentales, ya que permiten construir Hamiltonianos efectivos que aislan en forma precisa las interacciones, todo esto en una base armónica en el esquema de modos normales. La ventaja de esta base es que permite obtener mediante teoría de perturbaciones los parámetros espectroscópicos en términos de las constantes de fuerza [9, 10], pero como se mencionó, a altas energías se torna inadecuada. Las ventajas de los métodos algebraicos y el éxito de los modelos locales estimuló la propuesta de modelos algebraicos basados en osciladores anarmónicos. A principios de los años ochenta, *Franco Iachello* y colaboradores propusieron el modelo $U(4)$ para describir algebraicamente las vibraciones y rotaciones de moléculas diatómicas [11]. Este modelo fue una consecuencia directa de la exitosa aplicación de este tipo de modelos en física nuclear [12] y está basado en el corte del espectro armónico mediante la adición a los bosones físicos de un bosón extra, de tal forma que para ν grados de libertad el álgebra $u(\nu + 1)$ se convierte en el álgebra dinámica del sistema [13]. El modelo $U(4)$ fue extendido con relativo éxito al caso de moléculas poliatómicas lineales [14]. Debido a su complejidad y a los problemas en su aplicación en sistemas no lineales, este modelo se abandonó por el llamado modelo $SU(2)$, el cual asigna una de estas álgebras a cada coordenada interna [15, 16, 17]. Durante algunos años este modelo fue aplicado en el esquema de Hamiltonianos efectivos, hasta que recientemente se estableció su conexión con los operadores de creación y aniquilación de las funciones de Morse [18]. Un trabajo similar para el potencial de Pöschl-Teller permitió describir en forma unificada dentro del esquema $SU(2)$ los modos de tensión y flexión dentro y fuera del plano, como en el caso del formaldehído [19]. Esto último cambió la perspectiva de aplicación de este tipo de modelos algebraicos, pues en lugar de limitarse al uso de Hamiltonianos efectivos, se amplió su aplicación al cálculo de constantes de fuerza.

Poco después de la propuesta del modelo $U(4)$, *F. Michelot* y *J. Moret-Bailly* propusieron la aplicación del álgebra dinámica $u(\nu + 1)$ para la descripción vibracional de moléculas con ν coordenadas locales equivalentes [20]. Una descripción completa se obtiene a través del producto directo de álgebras $su(\nu + 1)$ para cada conjunto equivalente de osciladores. El modelo fue propuesto dentro de la teoría de grupos continuos, limitado a la propuesta de Hamiltonianos efectivos sin ninguna conexión con el espacio de configuraciones. Posteriormente *Iachello* y *Oss* plantearon este mismo esquema para el estudio de osciladores equivalentes en la descripción de modos de flexión de moléculas poliatómicas [21]. Las limitaciones de este tipo de modelos, junto con su efectividad en la descripción de espectros vibracionales en regiones altas de energía, estimularon la investigación de su conexión con el espacio de coordenadas y momentos. En la primera parte de esta tesis se propone precisamente esta conexión para el caso de moléculas no lineales. En particular se estudian las moléculas piramidales de la estibina y la arsina. Estas moléculas representan un claro ejemplo de los dobletes de energía que aparecen a excitaciones altas. En este trabajo se parte de la descripción tradicional en coordenadas y momentos, para posteriormente

introducir su realización en términos de operadores de creación y aniquilación que permite establecer su correspondiente representación algebraica. Este procedimiento es sumamente útil, ya que establece una correspondencia uno a uno entre las interacciones de la representación algebraica y las correspondientes interacciones de los esquemas tradicionales, permitiendo además el cálculo de intensidades de transición. Así pues, con este trabajo se hace posible tomar ventaja de los modelos algebraicos $U(v+1)$ en regiones de excitación alta, pero al mismo tiempo manteniendo su equivalencia en el espacio de configuraciones, lo cual permite el cálculo de superficies de energía potencial, tan importantes al establecer propiedades de enlace y predicción de especies isotópicas.

El análisis de sistemas vibracionalmente excitados también puede verse desde el punto de vista de la dinámica, en particular de las colisiones moleculares. El estudio de las colisiones moleculares resulta atractivo desde el punto de vista tanto teórico como experimental, [22, 23, 24, 25], por lo que es importante establecer modelos que permitan describir colisiones en forma confiable. En particular la colisión colineal entre un átomo y una molécula diatómica (diátomo) ha jugado un papel muy importante en el proceso de entender la dinámica de reacciones así como para evaluar diferentes aproximaciones. La colisión de un átomo con un diátomo se ha estudiado tanto desde el punto de vista clásico como cuántico [26, 27, 28, 29]. En particular se obtuvieron cálculos mecánico cuánticos para el caso de potenciales de enlace armónico [30] y Morse [31]. Como existen diferencias significativas entre los dos potenciales el análisis de este sistema se ha vuelto de fundamental importancia para evaluar diferentes aproximaciones, entre las que podemos destacar la aproximación semiclásica [32, 33, 34, 35, 36].

Entre las diferentes aproximaciones semiclásicas, es común adoptar el caso en el cual el movimiento de traslación es tratado clásicamente, mientras que los grados de libertad vibracionales se describen cuánticamente. En esta aproximación el Hamiltoniano del sistema átomo-diátomo se sustituye por un oscilador forzado dependiente del tiempo cuya solución se propone en términos de un desarrollo de las funciones propias independientes del tiempo del oscilador, para posteriormente resolver el sistema de ecuaciones diferenciales que se derivan de la ecuación de Schrödinger. Una aproximación alternativa a la anterior es usar álgebras de Lie [37] mediante el formalismo del operador de evolución [38]. Esta aproximación es viable cuando el potencial de interacción puede ser aproximado como combinación lineal de los elementos de un álgebra. En este caso se tiene la ventaja de que el operador de evolución puede escribirse como producto de elementos del conjunto que esta álgebra genera [39].

Los métodos algebraicos han sido usados ampliamente cuando se considera un oscilador armónico para el diátomo. En este caso el potencial de interacción se desarrolla en términos de la variable interna del diátomo para así obtener un Hamiltoniano dependiente del tiempo. Cuando sólo se considera la contribución lineal se dice que estamos dentro de la aproximación de oscilador armónico lineal forzado (linearly driven harmonic oscillator LDHO por sus siglas en inglés). Las contribuciones cuadráticas tienen términos que pueden ser factorizados con el Hamiltoniano derivado de la aproximación lineal. Cuando estos términos se incluyen, pero sólo se mantienen términos lineales en la aproximación, ésta recibe el nombre de aproximación de oscilador paramétrico lineal forzado (linear driven parametric oscillator LDPO). Finalmente cuando todas la

contribuciones hasta orden cuadrático se toman en cuenta la aproximación se conoce como oscilador paramétrico cuadrático forzado (quadratically driven parametric oscillator QDPO). Cuando la molécula diatómica se aproxima en términos de oscilador armónico y se aplica un esquema algebraico, no es posible ir más allá la aproximación QDPO, pero puede mejorarse usando teoría de perturbaciones [40] o bien usando una aproximación intermedia donde parte se trata algebraicamente y parte a través de un conjunto de funciones de oscilador armónico [41].

En el estudio de colisiones en la aproximación semiclásica la trayectoria clásica debe considerarse con cuidado ya que el tratamiento no es único. Una posibilidad ampliamente usada [42], consiste en considerar la trayectoria clásica considerando al oscilador en reposo con una velocidad de la partícula que colisiona correspondiente al promedio de su velocidad inicial y velocidad final de colisión [42, 43]. Esta aproximación tiene la desventaja de que el operador de evolución no es unitario y consecuentemente no proporciona la función dependiente del tiempo. En contraste, tiene la ventaja de que permite reproducir de forma razonable las intensidades de transición exactas calculadas cuánticamente [43]. Una alternativa es obtener la trayectoria clásica en el límite de átomos unidos. Esto nos permite mantener la unitariedad en el operador de evolución tomando un promedio del potencial de interacción sobre todos los estados de referencia. En este caso los resultados no son comparables con los cálculos cuánticos, pero son bastante buenos cuando se comparan con los resultados semimiclásicos exactos [44].

Como los efectos anarmónicos son importantes, se ha prestado especial atención a la descripción de la colisión átomo-diátomo cuando se modela mediante un oscilador anarmónico, en especial a través de un oscilador de Morse. Gran parte de los esfuerzos por considerar un potencial de Morse se han enfocado en agregar términos anarmónicos al potencial armónico [41, 45, 46, 47]. Desde el punto de vista algebraico destaca el trabajo de *Levine* quien considera de principio un potencial de Morse a través del álgebra $su(2)$, aunque en forma cualitativa [48, 49]. Más tarde, en varios trabajos [50, 51, 52, 53] se presentó en más detalle la dinámica de este sistema dentro del equivalente de la aproximación LDMO, aunque sin una comparación detallada con los resultados cuánticos exactos. Estos trabajos están basados en el isomorfismo existente entre el oscilador armónico en dos dimensiones y el potencial de Morse [54]. Dentro de este esquema la correspondencia entre el álgebra $su(2)$ y el espacio de configuración no era clara y consecuentemente los modelos no proporcionan valores comparables con los resultados cuánticos exactos.

Recientemente en una serie de trabajos [55, 56, 57, 58], se estableció la realización en coordenadas y momentos en términos de los operadores de creación y aniquilación de las funciones de Morse, hecho que permitió formular el problema en el espacio de configuración y posteriormente introducir una realización algebraica a fin de tomar ventaja de las técnicas algebraicas [54, 59]. De esta manera se puede establecer una correspondencia uno a uno con los métodos tradicionales anteriormente desarrollados. Como segunda parte de esta tesis, se propone un modelo algebraico para la descripción de la colisión átomo-diátomo en donde la molécula se trata cuánticamente en términos de un oscilador de Morse y el movimiento relativo entre el proyectil y la molécula se describe clásicamente. La idea fundamental consiste en desarrollar el potencial de interacción en términos de los generadores del grupo dinámico del potencial de Morse y determinar los coefi-

cientes dependientes del tiempo mediante un criterio de minimización. Un ingrediente adicional de fundamental importancia es la introducción del operador de densidad, lo cual no sólo permite efectuar la descripción en forma exitosa sino que amplía las posibilidades del modelo al tomar en cuenta efectos termodinámicos. Finalmente, las probabilidades de transición se expresan en forma cerrada en términos de una función $d_{mm'}^j(\beta)$ de Wigner. Es importante mencionar que esta segunda parte de la tesis se desarrolló en colaboración con la Universidad de Sevilla, con los Drs. José Miguel Arias Carrasco y Joaquín Gómez Camacho.

Esta tesis está estructurada de la siguiente manera. En el capítulo 2 se presenta un resumen de la aproximaciones que se toman en cuenta al describir vibraciones moleculares. Esto tiene el propósito de enmarcar apropiadamente el problema de vibraciones. Una amplia revisión del tema se puede encontrar en la tesis doctoral de *Roberto Bernal Jaques* [60]. Este capítulo no tiene una incidencia directa sobre el desarrollo de la tesis, por lo que en principio podría omitirse.

El capítulo 3 tiene el propósito de presentar las características esenciales de los modelos algebraicos, haciendo énfasis en sus ventajas y carencias, además de su capacidad para describir espectros vibracionales en regiones de energías asociadas a niveles altamente excitados. Se analizan los modelos formulados en términos de una base armónica, los basados en potenciales de Morse, y aquéllos formulados en términos de grupos unitarios $U(4)$ y $U(\nu + 1)$. Es un capítulo de revisión que prepara el camino para el desarrollo del tema de tesis.

En el capítulo 4 se presenta el desarrollo de uno de los objetivos de la tesis, el de la reformulación del modelo $U(\nu + 1)$ para describir excitaciones vibracionales de moléculas poliatómicas. Se identifican operadores $\hat{b}_i^\dagger(\hat{b}_i)$ que forman parte del álgebra $su(2)$ para cada oscilador y que en el límite armónico se reduce a los operadores bosónicos de oscilador armónico. Esto permite establecer el isomorfismo entre las interacciones del modelo algebraico y las que aparecen en los métodos tradicionales en coordenadas y momentos. Además permite establecer un método sistemático para el cálculo de probabilidades de transición dipolares.

En el capítulo 5 se presenta el análisis vibracional de moléculas piramidales, la estibina y la arsina, en el marco del modelo $U(\nu + 1)$. Basándonos en la nueva reformulación del modelo presentada en el capítulo anterior, se genera el Hamiltoniano en el espacio de configuración y posteriormente se obtiene su realización algebraica en términos del grupo dinámico $U(4)_s \times U(4)_b$, donde s y b se refiere a los grados de libertad de tensión y flexión respectivamente. Esta aproximación nos provee de una forma natural de establecer la conexión entre los parámetros espectroscópicos y las constantes de fuerza .

El capítulo 6 está dedicado a un modelo general para calcular las probabilidades de transición en colisiones colineales entre moléculas. Se analiza en detalle el caso de la colisión entre un átomo y una molécula diatómica. Como veremos el modelo genera resultados altamente satisfactorios para los diferentes sistemas en que se presentan cálculos exactos.

Finalmente las conclusiones y perspectivas se presentan en el capítulo 7.

Parte I
Estructura

Capítulo 2

Hamiltoniano molecular

Las moléculas se describen en términos del movimiento de electrones y núcleos de los átomos que las forman de acuerdo con las leyes de la mecánica cuántica. Aunque su descripción es muy complicada, es posible adoptar una aproximación, la cual permite separar los grados de libertad electrónicos de los nucleares del sistema. Esta aproximación fue propuesta por Born y Oppenheimer en 1927 y aplicada a la molécula de hidrógeno por Heitler y London en ese mismo año [61]. La solución al problema de vibraciones moleculares está basada en dicha aproximación, por lo que en la siguiente sección se le presentará especial atención. Una vez separados los grados de libertad electrónicos de los nucleares se establecerá el Hamiltoniano nuclear, el cual está dado en términos de los ángulos de Euler y las coordenadas normales. Este Hamiltoniano puede obtenerse de dos maneras, ya sea a través de la descripción clásica o bien mediante la obtención directa del Hamiltoniano cuántico [62]. En este trabajo se expondrá el procedimiento que parte de la descripción clásica [63]. Una vez obtenido el Hamiltoniano nuclear cuántico se analizarán las aproximaciones que permiten desacoplar los grados de libertad rotacionales de los vibracionales, así como las condiciones bajo las cuales el término de acoplamiento rotación vibración se minimiza. Es preciso mencionar nuevamente que este capítulo tiene el propósito de establecer el estudio de vibraciones moleculares en el marco apropiado de la descripción molecular, sin que forme parte fundamental en el desarrollo de esta tesis.

2.1. Aproximación de Born-Oppenheimer

Consideremos una molécula constituida de λ partículas, de las cuales tenemos N núcleos y por tanto $\lambda - N$ electrones. El Hamiltoniano molecular de este sistema es

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}, \quad (2.1)$$

donde \hat{T} es la energía cinética de núcleos y electrones y \hat{V} es la energía potencial que, como aproximación consideraremos consiste de las interacciones puramente electrostáticas entre las λ partículas. En un sistema de referencia de laboratorio la energía cinética está dada por

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{r=1}^{\lambda} \frac{1}{m_r} \left(\frac{\partial^2}{\partial X_r^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_r^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_r^2} \right), \quad (2.2)$$

donde (X_r, Y_r, Z_r) y m_r son las componentes del vector de posición \mathbf{R}_r y la masa de la r -ésima partícula, respectivamente. Con el fin de separar la energía cinética traslacional, pasamos del sistema de laboratorio (X, Y, X) a un sistema de ejes de referencia (x, y, z) paralelo al sistema de laboratorio con el origen en el centro de masas molecular \mathbf{R}_0 . La ecuación correspondiente a la energía cinética referida a este sistema de coordenadas es

$$\hat{T} = \hat{T}_{CM} + \hat{T}^0 + \hat{T}', \quad (2.3)$$

donde

$$\hat{T}_{CM} = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{CM}^2, \quad (2.4a)$$

$$\hat{T}^0 = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{r=2}^{\lambda} \frac{1}{m_r} \nabla_r^2, \quad (2.4b)$$

$$\hat{T}' = \frac{\hbar^2}{2M} \sum_{r,s=2}^{\lambda} \nabla_r \cdot \nabla_s, \quad (2.4c)$$

$$M = \sum_{i=1}^{\lambda} m_i, \quad (2.4d)$$

$$\nabla_r^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_r^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_r^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_r^2}, \quad (2.4e)$$

$$\nabla_r \cdot \nabla_s = \frac{\partial^2}{\partial x_r \partial x_s} + \frac{\partial^2}{\partial y_r \partial y_s} + \frac{\partial^2}{\partial z_r \partial z_s}. \quad (2.4f)$$

Lo que hemos conseguido con este cambio de coordenadas es separar la energía cinética en un término \hat{T}_{CM} que únicamente depende de las coordenadas del centro de masas \mathbf{R}_0 y términos adicionales que dependen de las coordenadas \mathbf{r} de $\lambda - 1$ partículas. El siguiente término en el Hamiltoniano molecular (2.1) es la energía potencial, la cual sólo depende de las distancias relativas entre las partículas. Entonces podemos reescribir el Hamiltoniano molecular de la siguiente forma

$$\hat{H} = \hat{T}_{CM} + \hat{H}_{int}, \quad (2.5)$$

donde

$$\hat{H}_{int} = \hat{T}^0 + \hat{T}' + \hat{V}. \quad (2.6)$$

La ecuación de Schrödinger a resolver está dada entonces por

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{R}_0, \mathbf{r}) = (\hat{T}_{CM} + \hat{H}_{int})\Psi(\mathbf{R}_0, \mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{R}_0, \mathbf{r}). \quad (2.7)$$

Como el único término que depende de las coordenadas del centro de masas \mathbf{R}_0 es \hat{T}_{CM} , podemos proponer

$$\Psi(\mathbf{R}_0, \mathbf{r}) = \Psi_{CM}(\mathbf{R}_0)\Psi_{rve}(\mathbf{r}). \quad (2.8)$$

Sustituyendo (2.8) en la ecuación (2.7) y dividiendo entre el producto directo $\Psi_{rve}(\mathbf{r})\Psi_{CM}(\mathbf{R}_0)$ obtenemos las ecuaciones desacopladas

$$\hat{H}_{int}(\mathbf{r})\Psi_{rve}(\mathbf{r}) = E_{rve}\Psi_{rve}(\mathbf{r}), \quad (2.9)$$

$$\hat{T}_{CM}(\mathbf{R}_0)\Psi_{CM}(\mathbf{R}_0) = E_{tras}\Psi_{CM}(\mathbf{R}_0). \quad (2.10)$$

La última ecuación corresponde al problema de partícula libre cuyas soluciones son ondas planas

$$\Psi_{CM}(\mathbf{R}_0) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{3/2} e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_0)}, \quad (2.11)$$

donde \mathbf{k} se relaciona con el momento lineal $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$. Los valores propios de (2.11) son energías de traslación de la molécula y están dados por

$$E_{tras} = \frac{\hbar^2 K_{CM}^2}{2M}. \quad (2.12)$$

Hasta ahora hemos logrado separar la dinámica interna de la parte traslacional del problema original. Lo que sigue es resolver la ecuación de Schrödinger (2.9), lo cual es sumamente complicado, en gran parte porque \hat{T}' contiene términos cruzados que involucran tanto a los electrones como a los núcleos.

Con el fin de separar de la energía cinética las contribuciones de electrones y núcleos se propone un nuevo cambio de coordenadas. Este nuevo sistema coordenado (ξ, η, ζ) será paralelo al sistema del centro de masa molecular (x, y, z) y con origen en el centro de masas nuclear \mathbf{R}_N (con componentes (X_N, Y_N, Z_N)). El Hamiltoniano rovibrónico en el nuevo sistema coordenado (ξ, η, ζ) toma la forma [64]

$$\hat{H}_{rve} = \hat{T}_e^0(\mathbf{r}_e) + T'_e(\mathbf{r}_e) + \hat{T}_N(\mathbf{R}_N) + \hat{V}(\mathbf{R}_N, \mathbf{r}_e), \quad (2.13)$$

donde

$$\hat{T}_e^0 = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=N+1}^{\lambda} \nabla_i^2, \quad (2.14a)$$

$$\hat{T}'_e = -\frac{\hbar^2}{2M_N} \sum_{i,j=N+1}^{\lambda} \nabla_i \cdot \nabla_j, \quad (2.14b)$$

$$\hat{T}_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=2}^N \frac{\nabla_i^2}{m_i} + \frac{\hbar^2}{2M_N} \sum_{i,j=2}^N \nabla_i \cdot \nabla_j, \quad (2.14c)$$

$$M_N = \sum_{i=1}^N m_i, \quad (2.14d)$$

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial \xi_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial \eta_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial \zeta_i^2}, \quad (2.14e)$$

$$\nabla_i \cdot \nabla_j = \frac{\partial^2}{\partial \xi_i \partial \xi_j} + \frac{\partial^2}{\partial \eta_i \partial \eta_j} + \frac{\partial^2}{\partial \zeta_i \partial \zeta_j}. \quad (2.14f)$$

En este sistema de referencia (ξ, η, ζ) la ecuación de Schrödinger a resolver es

$$\left[\hat{T}_e^0(\mathbf{r}_e) + \hat{T}'_e(\mathbf{r}_e) + \hat{T}_N(\mathbf{R}_N) + \hat{V}(\mathbf{R}_N, \mathbf{r}_e) \right] \Psi_{rve}(\mathbf{R}_N, \mathbf{r}_e) = E_{rve}(\mathbf{R}_N) \Psi_{rve}(\mathbf{R}_N, \mathbf{r}_e). \quad (2.15)$$

Este nuevo cambio de coordenadas nos permite separar la energía cinética en una parte nuclear y otra electrónica. La ecuación (2.15), sin embargo, no es separable, pues el término correspondiente a la energía potencial depende tanto de las coordenadas nucleares como de las electrónicas. Aún así la separación puede llevarse a cabo en forma aproximada, como veremos a continuación.

Empezaremos por introducir la definición

$$\hat{H}_0 = \hat{T}_e^0(\mathbf{r}_e) + \hat{V}(\mathbf{R}_N, \mathbf{r}_e). \quad (2.16)$$

Entonces podemos reescribir (2.15) de la forma

$$\left[\hat{H}_0(\mathbf{R}_N, \mathbf{r}_e) + T_e'(\mathbf{r}_e) + \hat{T}_N(\mathbf{R}_N) - E_{rve,m} \right] \Psi_{rve,m}(\mathbf{R}_N, \mathbf{r}_e) = 0. \quad (2.17)$$

De (2.14b) y (2.14c) podemos notar que $T_e'(\mathbf{r}_e)$ y $\hat{T}_N(\mathbf{R}_N)$ tienen como factor el inverso de la masa nuclear $1/M_N$, lo cual permite considerar la suma $T_e'(\mathbf{r}_e) + \hat{T}_N(\mathbf{R}_N)$ como una perturbación al Hamiltoniano \hat{H}_0 , éste último con solución $\Phi_{elec,n}(\mathbf{R}_N, \mathbf{r}_e)$, es decir

$$[\hat{H}_0 - E_{elec,n}] \Phi_{elec,n}(\mathbf{R}_N, \mathbf{r}_e) = 0. \quad (2.18)$$

En esta ecuación las variables dinámicas son las coordenadas \mathbf{r}_e y sus momentos asociados. Como \hat{H}_0 no contiene a la energía cinética nuclear, puede considerarse que depende paraméricamente de los núcleos, es decir podemos obtener la solución de esta ecuación para diferentes configuraciones nucleares fijas. De esta manera la función de onda dependerá de las posiciones de los núcleos.

El potencial $\hat{V}(\mathbf{R}_N, \mathbf{r}_e)$ involucra las interacciones núcleo-núcleo, núcleo-electrón y electrón electrón. Se acostumbra, sin embargo, extraer las interacciones núcleo-núcleo $V_{NN}(\mathbf{R}_N)$ en la descripción de H_0 . Así pues, de acuerdo con esta convención la ecuación (2.18) toma la siguiente forma

$$[\hat{T}_e^0(\mathbf{r}_e) + \hat{V}(\mathbf{R}_N, \mathbf{r}_e) - V_{NN}(\mathbf{R}_N) - E_{elec,n}] \Phi_{elec,n}(\mathbf{R}_N, \mathbf{r}_e) = 0. \quad (2.19)$$

Proponemos ahora como solución a la ecuación (2.15) el desarrollo

$$\Psi_{rve,m}(\mathbf{r}_e, \mathbf{R}_N) = \sum_{n'} \Phi_{rv,n'}^m(\mathbf{R}_N) \Phi_{elec,n'}(\mathbf{r}_e, \mathbf{R}_N), \quad (2.20)$$

donde las funciones electrónicas que aparecen son un conjunto completo y ortonormal de soluciones de la ecuación electrónica (2.19). Sustituyendo (2.20) en la ecuación (2.15), obtenemos un conjunto de ecuaciones

$$\sum_{n'} \left[\hat{H}_0(\mathbf{R}_N, \mathbf{r}_e) + T_e'(\mathbf{r}_e) + \hat{T}_N(\mathbf{R}_N) - E_{rve,m} \right] \Phi_{rv,n'}^m(\mathbf{R}_N) \Phi_{elec,n'}(\mathbf{r}_e, \mathbf{R}_N) = 0. \quad (2.21)$$

Multiplicando a la izquierda por $\Phi_{elec,n}(\mathbf{r}_e, \mathbf{R}_N)^*$, integrando sobre las coordenadas electrónicas y tomando en cuenta (2.18), tenemos

$$[\hat{T}_N(\mathbf{R}_N) + E_{elec,n}(\mathbf{R}_N) + V_{NN}(\mathbf{R}_N) - E_{rve,m}] \Phi_{rv,n}^m(\mathbf{R}_N) + \sum_{n'n} C_{n',n} \Phi_{rv,n}^m(\mathbf{R}_N) = 0, \quad (2.22)$$

con

$$C_{n'n} = \langle \Phi_{elec,n'}(\mathbf{r}_e, \mathbf{R}_N) | \hat{T}'_e + T_N | \Phi_{elec,n}(\mathbf{r}_e, \mathbf{R}_N) \rangle. \quad (2.23)$$

Dependiendo de cómo consideremos los coeficientes $C_{n'n}$ se obtienen diferentes niveles de aproximación. Si despreciamos los términos $C_{n'n}$ por completo tenemos lo que tradicionalmente se conoce como aproximación de Born-Oppenheimer. Como el término $C_{n'n}$ es el único que involucra la interacción entre estados electrónicos, esta aproximación equivale a proponer para $\Psi_{rve,m}$ el producto

$$\Psi_{rve,m}(\mathbf{r}_e, \mathbf{R}_N) = \Phi_{rv,n}^m(\mathbf{R}_N) \Phi_{elec,n}(\mathbf{r}_e, \mathbf{R}_N), \quad (2.24)$$

donde $\Phi_{elec,n}$ es la solución a la ecuación de onda electrónica (2.19), mientras que $\Phi_{rv,n}^m(\mathbf{R}_N)$ es la solución a la ecuación de onda de rotación-vibración

$$[\hat{T}_N(\mathbf{R}_N) + V_{BO,n}(\mathbf{R}_N) + V_{NN}(\mathbf{R}_N) - E_{rve,m}] \Phi_{rv,n}^m(\mathbf{R}_N) = 0 \quad (2.25)$$

con la definición

$$V_{BO,n}(\mathbf{R}_N) = E_{elec,n}(\mathbf{R}_N), \quad (2.26)$$

que es isotópicamente independiente, puesto que no depende de las masas nucleares. Si la ecuación (2.25) se escribe de tal manera que el cero de energía corresponda al mínimo de energía electrónica $E_{elec,n}(\mathbf{R}_N^0)$, entonces tenemos

$$[\hat{T}_N(\mathbf{R}_N) + V_N(\mathbf{R}_N)] \Phi_{rv,n}^m(\mathbf{R}_N) = E_{rv,m} \Phi_{rv,n}^m(\mathbf{R}_N), \quad (2.27)$$

donde hemos definido

$$V_N = E_{elec,n}(\mathbf{R}_N) + V_{NN}(\mathbf{R}_N) - E_{elec,n}(\mathbf{R}_N^0) \quad (2.28)$$

y además

$$E_{rv} = E_{rve,m} - E_{elec,n}(\mathbf{R}_N^0). \quad (2.29)$$

Si por otra parte sólo se desprecian términos de las contribuciones no diagonales de $C_{n'n}$, tenemos la llamada aproximación adiabática. En este caso las funciones de onda rotación-vibración se obtienen resolviendo la ecuación

$$\left[\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=2}^N \frac{\nabla_i^2}{m_i} + \frac{\hbar^2}{2M_N} \sum_{i,j=2}^N \nabla_i \cdot \nabla_j + V_{ad,n}(\mathbf{R}_N) - E_{rve,m} \right] \Phi_{rv,n}^m(\mathbf{R}_N) = 0, \quad (2.30)$$

donde la energía potencial adiabática $V_{ad,n}(\mathbf{R}_N)$, está dada por

$$V_{ad,n}(\mathbf{R}_N) = E_{elec,n}(\mathbf{R}_N) + C_{nn}. \quad (2.31)$$

El potencial adiabático sí es isotópicamente dependiente ya que el operador \hat{T}'_e contiene a las masas nucleares. Los cálculos no adiabáticos no involucran aproximación alguna, lo cual implica que se tendrían que incluir los términos $C_{n'n}$, lo que daría un conjunto infinito de ecuaciones acopladas, mientras que cada función propia involucraría una suma sobre todos los estados electrónicos. Esto es, por supuesto, desde un punto de vista formal, ya que en la práctica se toma una suma finita de estados, presumiblemente los más importantes.

El tratamiento variacional es la forma más directa para establecer el procedimiento para separar los grados de libertad electrónicos de los nucleares. El tratamiento original de Born y Oppenheimer, sin embargo, fue desarrollado mediante teoría de perturbaciones en términos de un parámetro que involucra la razón entre la masa del electrón y la masa nuclear promedio. Este tratamiento es incluso más laborioso que el variacional, pero su desarrollo provee de una nueva perspectiva que ayuda a comprender la aproximación. A continuación presentaremos las ideas fundamentales de este tratamiento. El análisis detallado se puede consultar en [61].

Empezaremos por retomar la ecuación que debemos de resolver

$$[\hat{H}_{rve} - E_{rve,m}] \Psi_{rve,m}(\mathbf{R}_N, \mathbf{r}_e) = 0, \quad (2.32)$$

es decir

$$\left[\hat{H}_0(\mathbf{R}_N, \mathbf{r}_e) + T'_e(\mathbf{r}_e) + \hat{T}_N(\mathbf{R}_N) - E_{rve,m} \right] \Psi_{rve,m}(\mathbf{R}_N, \mathbf{r}_e) = 0. \quad (2.33)$$

Supongamos que el movimiento nuclear está confinado a una vecindad de \mathbf{R}_N^0 , de modo que

$$\mathbf{R}_N - \mathbf{R}_N^0 = k\mathbf{u}. \quad (2.34)$$

Aquí k es el parámetro perturbativo definido por $k = [m_e/M_0]^{1/4}$, donde M_0 es la masa nuclear promedio y \mathbf{u} corresponde a las nuevas coordenadas nucleares. Ahora desarrollamos en serie de Taylor el Hamiltoniano (2.16) alrededor de la coordenada de referencia \mathbf{R}_N^0

$$\hat{H}_0(\mathbf{r}_e, \partial/\partial\mathbf{r}_e, \mathbf{R}_N) = \hat{H}_0^{(0)} + k\hat{H}_0^{(1)} + k^2\hat{H}_0^{(2)} + \dots, \quad (2.35)$$

donde

$$\hat{H}_0^{(r)} = \frac{(\mathbf{u})^r}{r!} \left(\frac{\partial^r \mathbf{V}(\mathbf{r}_e, \mathbf{R}_N)}{\partial \mathbf{R}_N^r} \right)_{\mathbf{R}_N = \mathbf{R}_N^0}; \quad r = 1, 2, \dots, \quad (2.36)$$

mientras que para el término a orden cero tenemos:

$$H_0^0 = \hat{T}_e^0 + V(\mathbf{r}_e, \mathbf{R}_N^0). \quad (2.37)$$

Por otra parte, para T'_e tenemos

$$\hat{T}'_e = k^4 \hat{H}_1^{(0)}, \quad (2.38)$$

donde

$$\hat{H}_1^{(0)} = -\frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{M_0}{M_N} \right) \left[\frac{1}{m_e} \sum_{i,j=N+1}^{\lambda} \nabla_i \cdot \nabla_j \right], \quad (2.39)$$

mientras que para la energía cinética nuclear

$$\hat{T}_N = k^4 \hat{H}_2, \quad (2.40)$$

con

$$\hat{H}_2 = -\frac{\hbar^2}{2} \frac{1}{m_e} \sum_{i=2}^N \left(\frac{M_0}{m_i} \right) \nabla_i^2 + \frac{\hbar^2}{2} \frac{1}{m_e} \left(\frac{M_0}{M_N} \right) \sum_{i,j=N+1}^{\lambda} \nabla_i \cdot \nabla_j, \quad (2.41)$$

donde la dependencia es todavía en las coordenadas \mathbf{R}_N . Tomando en cuenta que la energía cinética nuclear se puede separar en tres contribuciones, una vibracional que depende de la segunda

derivada de las coordenadas de desplazamiento, una rotacional que es independiente de las coordenadas de desplazamiento y un término de interacción rotación-vibración que depende de la primera derivada de esas coordenadas, se tiene, al efectuar el cambio de variable a las coordenadas de desplazamiento \mathbf{u} :

$$\hat{H}_2 = \frac{1}{k^2} \hat{H}_{2v}^{(0)} + \frac{1}{k} \hat{H}_{2rv}^{(0)} + \hat{H}_{2r}^{(0)}. \quad (2.42)$$

Tomando en cuenta esta ecuación en (2.40), tenemos para \hat{T}_N

$$\hat{T}_N = k^2 \hat{H}_{2v}^{(0)} + k^3 \hat{H}_{2rv}^{(0)} + k^4 \hat{H}_{2r}^{(0)}. \quad (2.43)$$

Sustituyendo (2.35), (2.38) y (2.43) en (2.13) obtenemos el desarrollo del Hamiltoniano roviibrónico en potencias de k :

$$\hat{H}_{rve} = \hat{H}_0^{(0)} + k \hat{H}_0^{(1)} + k^2 \left(\hat{H}_0^{(2)} + \hat{H}_{2v}^{(0)} \right) + k^3 \left(\hat{H}_0^{(3)} + \hat{H}_{2rv}^{(0)} \right) + k^4 \left(\hat{H}_0^{(4)} + \hat{H}_1^{(0)} + \hat{H}_{2r}^{(0)} \right) \quad (2.44)$$

Antes de continuar analizaremos las implicaciones de este desarrollo. La identificación de las contribuciones $\hat{H}_{2v}^{(0)}$, $\hat{H}_{2rv}^{(0)}$ y $\hat{H}_{2r}^{(0)}$ como de orden cero, implica que la siguiente relación de magnitud se cumple

$$\frac{\partial \Psi_{rve}}{\partial \mathbf{r}_e} \sim \frac{\partial \Psi_{rve}}{\partial \mathbf{u}_N}. \quad (2.45)$$

Esta ecuación es necesaria para establecer el orden de magnitud de \hat{T}_N y \hat{T}_e^0 . Por otra parte, de los diferentes órdenes de desarrollo en k de \hat{T}_e^0 y $\hat{H}_{2v}^{(0)}$ se tiene

$$\Delta E_{vib} \sim k^2 \Delta E_{elec}. \quad (2.46)$$

En forma equivalente, para $\hat{H}_{2v}^{(0)}$ y $\hat{H}_{2r}^{(0)}$ tenemos

$$\Delta E_{rot} \sim k^2 \Delta E_{vib}. \quad (2.47)$$

Una vez obtenido el Hamiltoniano H_{rve} como desarrollo en potencias de k , podemos obtener su solución usando teoría de perturbaciones. Supongamos que hemos resuelto nuestra ecuación a orden cero

$$[\hat{H}_0 - E_{elec,n}] \Phi_{elec,n}(\mathbf{R}_N, \mathbf{r}_e) = 0. \quad (2.48)$$

Consideremos además que las funciones $\Phi_{elec,n}(\mathbf{R}_N, \mathbf{r}_e)$ son conocidas para una cierta configuración de referencia \mathbf{R}_N^0 , así como para todas las configuraciones de su vecindad. Entonces es posible desarrollar en serie de Taylor los términos $E_{elec,n}$ y $\Phi_{elec,n}$ de (2.48) alrededor de la coordenada de referencia \mathbf{R}_N^0 :

$$E_{elec,n}(\mathbf{R}_N^0 + k\mathbf{u}_N) = E_{elec,n}^{(0)} + kE_{elec,n}^{(1)} + k^2E_{elec,n}^{(2)} + \dots, \quad (2.49a)$$

$$\Phi_{elec,n}(\mathbf{r}_e, \mathbf{R}_N^0 + k\mathbf{u}_N) = \Phi_{elec,n}^{(0)} + k\Phi_{elec,n}^{(1)} + k^2\Phi_{elec,n}^{(2)} + \dots \quad (2.49b)$$

Sustituyendo (2.35) y (2.49) en (2.48) e igualando a cero las diferentes potencias de k , tenemos

$$\left[\hat{H}_0^{(0)} - E_{elec,n}^{(0)} \right] \Phi_{elec,n}^{(0)} = 0, \quad (2.50a)$$

$$\left[\hat{H}_0^{(0)} - E_{elec,n}^{(0)} \right] \Phi_{elec,n}^{(1)} = - \left[\hat{H}_0^{(1)} - E_{elec,n}^{(1)} \right] \Phi_{elec,n}^{(0)}, \quad (2.50b)$$

$$\left[\hat{H}_0^{(0)} - E_{elec,n}^{(0)} \right] \Phi_{elec,n}^{(2)} = - \left[\hat{H}_0^{(1)} - E_{elec,n}^{(1)} \right] \Phi_{elec,n}^{(1)} - \left[\hat{H}_0^{(2)} - E_{elec,n}^{(2)} \right] \Phi_{elec,n}^{(0)}. \quad (2.50c)$$

Un desarrollo similar se efectua para la energía y funciones involucradas en (2.32)

$$E_{rve,m} = E_{rve,m}^{(0)} + kE_{rve,m}^{(1)} + k^2E_{rve,m}^{(2)} + \dots, \quad (2.51a)$$

$$\Psi_{rve,m} = \Psi_{rve,m}^{(0)} + k\Psi_{rve,m}^{(1)} + k^2\Psi_{rve,m}^{(2)} + \dots \quad (2.51b)$$

Si sustituimos (2.44) y (2.51) en (2.32) y nuevamente igualamos a cero las diferentes potencias de k , tenemos

$$\left[\hat{H}_0^{(0)} - E_{rve,m}^{(0)} \right] \Psi_{rve,m}^{(0)} = 0, \quad (2.52a)$$

$$\left[\hat{H}_0^{(0)} - E_{rve,m}^{(0)} \right] \Psi_{rve,m}^{(1)} = - \left[\hat{H}_0^{(1)} - E_{rve,m}^{(1)} \right] \Psi_{rve,m}^{(0)}, \quad (2.52b)$$

$$\left[\hat{H}_0^{(0)} - E_{rve,m}^{(0)} \right] \Psi_{rve,m}^{(2)} = - \left[\hat{H}_0^{(1)} - E_{rve,m}^{(1)} \right] \Psi_{rve,m}^{(1)} - \left[\hat{H}_0^{(2)} + \hat{H}_{2v}^{(0)} - E_{rve,m}^{(2)} \right] \Psi_{rve,m}^{(0)}. \quad (2.52c)$$

Comparando (2.50a) con (2.52a) deducimos que

$$E_{rve,m}^{(0)} = E_{elec,n}^{(0)} \quad (2.53)$$

y por lo tanto $\Phi_{elec,n}^{(0)} = \Phi_{elec,n}(\mathbf{r}_e, \mathbf{R}_N^0)$ es solución a la ecuación rovibrónica de orden cero (2.52a). El producto de esta función electrónica por una función arbitraria $\Phi_{nuc}^{(0)}(\mathbf{u})$ que sólo depende de \mathbf{u} también es solución de (2.52a), de tal forma que en general

$$\Psi_{rve,m}^{(0)}(\mathbf{r}_e, \mathbf{u}_N) = \Phi_{nuc}^{(0)}(\mathbf{u}_N) \Phi_{elec,n}^{(0)}(\mathbf{r}_e, \mathbf{R}_N^0). \quad (2.54)$$

La función arbitraria $\Phi_{nuc}^{(0)}(\mathbf{u}_N)$ quedará determinada cuando consideremos el tratamiento a segundo orden.

Por otra parte la multiplicación de la ecuación (2.52b) por $\Phi_{elec,n}^{(0)*}$ y su integración sobre las variables electrónicas, tomando en cuenta (2.50a) y (2.53), nos conduce a

$$\langle \Phi_{elec,n}^{(0)} | \hat{H}_0^{(1)} - E_{rve,m}^{(1)} | \Psi_{rve,m}^{(0)} \rangle = \Phi_{nuc}^{(0)}(\mathbf{u}) \langle \Phi_{elec,n}^{(0)} | \hat{H}_0^{(1)} - E_{rve,m}^{(1)} | \Phi_{elec,n}^{(0)} \rangle = 0. \quad (2.55)$$

Si ahora efectuamos las mismas operaciones sobre (2.50b), tenemos

$$\langle \Phi_{elec,n}^{(0)} | \hat{H}_0^{(0)} - E_{elec,n}^{(0)} | \Phi_{elec,n}^{(1)} \rangle = - \langle \Phi_{elec,n}^{(0)} | \hat{H}_0^{(1)} - E_{elec,n}^{(1)} | \Phi_{elec,n}^{(0)} \rangle = 0. \quad (2.56)$$

Comparando (2.55) con (2.56) llegamos al resultado

$$E_{rve,m}^{(1)} = E_{elec,n}^{(1)}. \quad (2.57)$$

Ahora bien, $E_{rve,m}$ es independiente de \mathbf{u}_N y por tanto $E_{rve,m}^{(1)}$ también lo es, mientras que $E_{elec,n}^{(1)}$ es función lineal de \mathbf{u}_N . Por lo tanto la única forma de que la igualdad (2.57) se satisfaga es que ambas energías se anulen, es decir

$$E_{rve,m}^{(1)} = E_{elec,n}^{(1)} = 0. \quad (2.58)$$

Esto significa a su vez que $(\partial E_{elec,m} / \partial \mathbf{u}) = 0$, es decir, la coordenada de referencia \mathbf{R}_N tiene que ser una configuración molecular de equilibrio para cada estado electrónico n . Si igualamos a cero

$E_{rve,m}^{(1)}$ y $E_{elec,n}^{(1)}$ en las ecuaciones (2.50b) y (2.52b), multiplicamos la primera de ellas por $\Phi_{nuc}^{(0)}(\mathbf{u}_N)$ y comparamos las ecuaciones resultantes, obtenemos que $\Psi_{rve,m}^{(1)}(\mathbf{r}_e, \mathbf{R}_N) = \Phi_{nuc}^{(0)}(\mathbf{u})\Phi_{elec,n}^{(1)}(\mathbf{r}_e, \mathbf{R}_N)$. La solución más general se obtiene agregando la solución a la ecuación homogénea asociada a (2.52b), de tal forma que

$$\Psi_{rve,m}^{(1)}(\mathbf{r}_e, \mathbf{R}_N) = \Phi_{nuc}^{(0)}(\mathbf{u}_N)\Phi_{elec,n}^{(1)}(\mathbf{r}_e, \mathbf{R}_N) + \Phi_{nuc}^{(1)}(\mathbf{u}_N)\Phi_{elec,n}^{(0)}(\mathbf{r}_e), \quad (2.59)$$

donde $\Phi_{nuc}^{(1)}(\mathbf{u}_N)$ es una función por determinar.

Por otra parte, mediante (2.56), (2.57) y (2.59), la ecuación rovibrónica de orden dos (2.52c) puede reescribirse como

$$\left[\hat{H}_0^{(0)} - E_{rve,m}^{(0)} \right] \Psi_{rve,m}^{(2)} = -\hat{H}_0^{(1)} \left[\Phi_{nuc}^{(0)}\Phi_{elec}^{(1)} + \Phi_{nuc}^{(1)}\Phi_{elec}^{(0)} \right] - \left[\hat{H}_0^{(2)} + \hat{H}_{2v}^{(0)} - E_{rve,m}^{(2)} \right] \Phi_{nuc}^{(0)}\Phi_{elec}^{(0)}. \quad (2.60)$$

Si restamos $\Phi_{nuc}^{(1)}$ veces la ecuación (2.50b) y $\Phi_{nuc}^{(0)}$ veces la ecuación (2.52c) de la ecuación (2.60) tenemos

$$\left[\hat{H}_0^{(0)} - E_{rve,m}^{(0)} \right] \left[\Psi_{rve,m}^{(2)} - \Phi_{nuc}^{(1)}\Phi_{elec}^{(1)} - \Phi_{nuc}^{(0)}\Phi_{elec,n}^{(2)} \right] = - \left[\hat{H}_{2v}^{(0)} + E_{elec,n}^{(2)} + E_{rve,m}^{(2)} \right] \Phi_{nuc}^{(0)}\Phi_{elec,n}^{(0)}. \quad (2.61)$$

Esta ecuación debe satisfacer que

$$\langle \Phi_{elec,n}^{(0)} | \left[\hat{H}_{2v}^{(0)} + E_{elec,n}^{(2)} + E_{rve,m}^{(2)} \right] \Phi_{nuc}^{(0)} | \Phi_{elec,n}^{(0)} \rangle = 0 \quad (2.62)$$

debido a (2.50a) y (2.53). La integral de la ecuación anterior es sobre las coordenadas electrónicas, pero como $(\hat{H}_{2v}^{(0)} + E_{elec,n}^{(2)} + E_{rve,m}^{(2)})$ es independiente de \mathbf{r}_e , la condición (2.62) se reduce a

$$\left[\hat{H}_{2v}^{(0)} + E_{elec,n}^{(2)} + E_{rve,m}^{(2)} \right] \Phi_{nuc}^{(0)} = 0. \quad (2.63)$$

Esta ecuación determina la función vibracional $\Phi_{nuc}^{(0)}$ y la corrección a segundo orden de la energía vibrónica.

Si la ecuación (2.63) se multiplica por k^2 , el término $k^2\hat{H}_{2v}$ representa la energía cinética vibracional de los núcleos, $k^2E_{elec,n}^{(2)}$ tienen el papel de una energía potencial para el movimiento vibracional nuclear (cuadrática en \mathbf{u}_N), mientras que $k^2E_{elec,m}^{(2)}$ es la corrección a segundo orden de la energía vibrónica. Debido a que $k^2E_{elec,m}^{(2)}$ es una función cuadrática en los desplazamientos nucleares \mathbf{u}_N , este nivel de aproximación recibe el nombre de aproximación armónica de Born Oppenheimer. En esta aproximación la función de onda queda determinada sólo a orden cero. El valor propio, por otra parte, corresponde a la suma de $E_{elec,n}^{(0)}$ (la energía electrónica cuando los núcleos se encuentran en su posición de equilibrio) y $k^2E_{rve,m}^{(2)}$, donde esta corrección a segundo orden a la energía se obtiene de la ecuación de onda vibracional armónica (2.21)

$$E_{rve,m} = E_{rve,m}^{(0)} + k^2E_{rve,m}^{(2)}. \quad (2.64)$$

Los efectos anarmónicos y la energía rotacional son de orden de magnitud menor. Para tomar en cuenta estos efectos debemos continuar con el análisis a ordenes mayores [61].

Para las correcciones a la función de onda se obtiene [61]

$$\Psi_{rve,m}^{(2)} = \Phi_{nuc}^{(0)} \Phi_{elec,n}^{(2)} + \Phi_{nuc}^{(1)} \Phi_{elec,n}^{(1)} + \Phi_{nuc}^{(2)} \Phi_{elec,n}^{(0)} \quad (2.65a)$$

$$\Psi_{rve,m}^{(3)} = \Phi_{nuc}^{(0)} \Phi_{elec,n}^{(3)} + \Phi_{nuc}^{(1)} \Phi_{elec,n}^{(2)} + \Phi_{nuc}^{(2)} \Phi_{elec,n}^{(1)} + \Phi_{nuc}^{(3)} \Phi_{elec,n}^{(0)} + F(\mathbf{r}_{elec}, \mathbf{r}_N) . \quad (2.65b)$$

Al comparar estas contribuciones notamos que hay una diferencia fundamental: la función $F(\mathbf{r}_{elec}, \mathbf{r}_N)$. Esto quiere decir que hasta segundo orden las soluciones $\Psi_{rve,m}$ se pueden escribir como producto de funciones nucleares y electrónicas, mientras que a partir del tercer orden aparece un término de acoplamiento. Para precisar esto supondremos por un momento que la función de onda la aproximamos hasta segundo orden, es decir

$$\Psi_{rve,m} \approx \Psi_{rve,m}^{(0)} + k\Psi_{rve,m}^{(1)} + k^2\Psi_{rve,m}^{(2)} \quad (2.66)$$

Sustituyendo (2.54), (2.58) y (2.65a) y reorganizando tenemos

$$\Psi_{rve,m} \approx \Phi_{nuc}^{(0)} \left[\Phi_{elec}^{(0)} + k\Phi_{elec,n}^{(1)} + k^2\Phi_{elec,n}^{(2)} \right] + k\Phi_{nuc}^{(1)} \left[\Phi_{elec,n}^{(0)} + k\Phi_{elec,n}^{(1)} \right] + k^2\Phi_{nuc}^{(2)} \left[\Phi_{elec,n}^{(0)} \right]. \quad (2.67)$$

Si tomamos en cuenta los términos de orden superior en las contribuciones electrónicas entonces podemos escribir (2.67) como

$$\Psi_{rve,m} \approx (\Phi_{nuc}^{(0)} + k\Phi_{nuc}^{(1)} + k^2\Phi_{nuc}^{(2)})\Phi_{elec,n}(\mathbf{r}_{elec}, \mathbf{R}_N), \quad (2.68)$$

donde se puede demostrar que las contribuciones $\Phi_{nuc}^{(1)}$ y $\Phi_{nuc}^{(2)}$ satisfacen las ecuaciones

$$(H_{2v} + E_{elec,n}^{(2)} - E_{rve}^{(2)})\Phi_{nuc}^{(1)} = (\hat{H}_{2rv} + E_{elec,n}^{(3)} - E_{rve}^{(3)})\Phi_{nuc}^{(0)} \quad (2.69)$$

$$\begin{aligned} \left[H_{2v} + E_{elec,n}^{(2)} - E_{rve}^{(2)} \right] \Phi_{nuc}^{(2)} &+ \left[\hat{H}_{2rv} + E_{elec,n}^{(3)} - E_{rve,m}^{(3)} \right] \Phi_{nuc}^{(1)} \\ &+ \left[\hat{H}_{2r} + E_{elec,n}^{(4)} - E_{rve,m}^{(4)} + c \right] \Phi_{nuc}^{(0)} = 0 \end{aligned} \quad (2.70)$$

siendo c una constante. El resultado (2.68) tiene la siguiente interpretación. El primer factor describe el movimiento nuclear, mientras que el segundo muestra que durante el movimiento nuclear los electrones se mueven como si los núcleos estuvieran fijos es sus posiciones instantáneas. En este caso se dice que los electrones siguen el movimiento nuclear adiabáticamente. Nótese, por otra parte, que en la aproximación (2.68) el estado electrónico no cambia. En un movimiento adiabático, por lo tanto, los electrones no efectúan transiciones de un estado a otro; en su lugar, el estado electrónico se deforma progresivamente debido al movimiento nuclear. Si continuamos con el siguiente término en el desarrollo (ecuación (2.65b)), no podemos escribir la solución de la forma (2.68) debido a la función de acoplamiento $F(\mathbf{r}_{elec}, \mathbf{R}_N)$, por lo que el movimiento electrónico deja de ser adiabático. Nos referimos por lo tanto a la solución del tipo (2.68) como solución adiabática.

El análisis que se ha presentado lo podemos ver desde otro punto de vista. Consideraremos el siguiente Hamiltoniano nuclear

$$\hat{H} = (\hat{H}_{2v}^{(0)} + E_{elec,n}^{(2)}) + k(\hat{H}_{2rv}^{(0)} + E_{elec,n}^{(3)}) + k^2(\hat{H}_{2r}^{(0)} + E_{elec,n}^{(4)} + c) \quad (2.71)$$

con la siguiente ecuación de Schrödinger a resolver

$$\hat{H}\chi_{nuc} = E_{nuc}\chi_{nuc}. \quad (2.72)$$

Procediendo mediante teoría de perturbaciones, proponemos

$$\chi_{nuc} = \chi_{nuc}^{(0)} + k\chi_{nuc}^{(1)} + k^2\chi_{nuc}^{(2)} + \dots \quad (2.73a)$$

$$E_{nuc} = E_{nuc}^{(0)} + kE_{nuc}^{(1)} + k^2E_{nuc}^{(2)} \dots \quad (2.73b)$$

Sustituyendo (2.73) en (2.72) y agrupando términos comunes en potencias de k ,

$$(\hat{H}_{2v} + E_{elec,n}^{(2)} - E_{nuc}^{(0)})\chi_{nuc}^{(0)} = 0, \quad (2.74a)$$

$$(\hat{H}_{2v} + E_{elec,n}^{(2)} - E_{nuc}^{(0)})\chi_{nuc}^{(1)} = -(\hat{H}_{2rv} + E_{elec,n}^{(3)} - E_{nuc}^{(1)})\chi_{nuc}^{(0)}, \quad (2.74b)$$

$$\begin{aligned} (\hat{H}_{2v} + E_{elec,n}^{(2)} - E_{nuc}^{(0)})\chi_{nuc}^{(2)} &= -(\hat{H}_{2rv} + E_{elec,n}^{(4)} - E_{nuc}^{(1)})\chi_{nuc}^{(1)} \\ &\quad -(\hat{H}_{2r} + E_{elec,n}^{(0)} + c - E_{nuc}^{(2)})\chi_{nuc}^{(0)}. \end{aligned} \quad (2.74c)$$

Comparando (2.64) con (2.74a) tenemos que

$$E_{rve,m}^{(2)} = E_{nuc}^{(0)}, \quad (2.75a)$$

$$\chi_{nuc}^{(0)} = \Phi_{nuc}^{(0)}. \quad (2.75b)$$

Entonces para (2.74b):

$$(\hat{H}_{2v} + E_{elec,n}^{(2)} - E_{rve,m}^{(2)})\chi_{nuc}^{(1)} = -(\hat{H}_{2rv} + E_{elec,n}^{(3)} - E_{rve,m}^{(1)})\chi_{nuc}^{(0)}. \quad (2.76)$$

La comparación de esta expresión con (2.69), conduce a

$$E_{nuc}^{(1)} = E_{rve,m}^{(3)}, \quad (2.77a)$$

$$\chi_{nuc}^{(1)} = \Phi_{nuc}^{(1)}. \quad (2.77b)$$

Aplicando esta identificación en (2.74b), tenemos

$$\begin{aligned} (\hat{H}_{2v} + E_{elec,n}^{(2)} - E_{rve,m}^{(2)})\chi_{nuc}^{(2)} &= -(\hat{H}_{2rv} + E_{elec,n}^{(3)} - E_{rve,m}^{(3)})\Phi_{nuc}^{(1)} \\ &\quad -(\hat{H}_{2v} + E_{elec,n}^{(4)} + c - E_{rve,m}^{(2)})\Phi_{nuc}^{(0)}, \end{aligned} \quad (2.78)$$

y comparando con (2.70)

$$E_{nuc}^{(2)} = E_{rve,m}^{(4)}, \quad (2.79a)$$

$$\chi_{nuc}^{(2)} = \Phi_{nuc}^{(2)}. \quad (2.79b)$$

Con este resultado llegamos a la conclusión de que las ecuaciones (2.63), (2.78) y (2.10) son idénticas a la ecuación que se obtiene al aplicar el método de teoría de perturbaciones al Hamiltoniano (2.71). Si multiplicamos (2.71) por k^2 , los términos

$$\hat{T}_N = k^2\hat{H}_{2v}^{(0)} + k^3\hat{H}_{2rv} + k^4\hat{H}_{2r} \quad (2.80)$$

representan la energía cinética de los núcleos, mientras que los términos

$$V_{ef} = k^2 E_{elec,n}^{(2)} + k^3 E_{elec,n}^{(3)} + k^4 (E_{elec,n} + c) \quad (2.81)$$

pueden interpretarse como el potencial efectivo. Así, tenemos que la ecuación de Schrödinger asociada a los movimientos nucleares puede expresarse como

$$(\hat{T}_N + \hat{V}_{ef})\Phi_{nuc} = E_{nuc}\Phi_{nuc} \quad , \quad (2.82)$$

donde

$$\Phi_{nuc} = \Phi_{nuc}^{(0)} + k\Phi_{nuc}^{(1)} + k^2\Phi_{nuc}^{(2)} \quad , \quad (2.83a)$$

$$E_{nuc} = E_{rve,m}^{(2)} + kE_{rve,n}^{(3)} + k^2E_{rve}^{(4)} \quad . \quad (2.83b)$$

Debemos hacer hincapié en que este potencial efectivo contiene términos hasta cuarto orden en los desplazamientos nucleares, y es proporcionado por las soluciones de la ecuación electrónica (2.22). Todas las propiedades importantes en cristales pueden entenderse con la suposición de que los núcleos se encuentran en el potencial cuártico (2.81). Como veremos más adelante las energías rotacionales son proporcionales a los recíprocos de las momentos de inercia, los cuales son muy pequeños para moléculas muy grandes y puede ser completamente despreciadas para sólidos macroscópicos. Tomando en cuenta esto último, tenemos que la ecuación (2.82) es adecuada para el tratamiento de sólidos con el Hamiltoniano efectivo

$$\hat{H}_{sol} = \hat{T}_{2v} + V_{ef} \quad (2.84)$$

Los sistemas moleculares se comportan de forma muy diferente a los cristales, no sólo porque debemos incluir términos de rotación y vibración-rotación, sino porque no puede ser suficiente tomar hasta términos cuárticos en los desplazamientos en el potencial efectivo. En los sistemas moleculares las oscilaciones pueden ser tan grandes que pueden llevarse a cabo transiciones entre diferentes mínimos estructurales asociados a un solo estado electrónico, o bien entre diferentes estados electrónicos. Esto por supuesto hace inaplicable el método perturbativo que hemos expuesto. Debido a ésto, este tipo de sistema es más conveniente tratarlo con el método variacional que fue presentado con anterioridad.

El análisis que se presentó es válido para moléculas poliatómicas no lineales. La aproximación de Born-Oppenheimer nos permite reducir la ecuación de Schrödinger rovibrónica (electro-rotovibracional) de dimensión $(3\lambda - 3)$, a un problema de dos ecuaciones diferenciales, una ecuación que corresponde a la parte electrónica, la cual involucra $3(\lambda - N)$ coordenadas electrónicas y una ecuación rotación-vibración, que involucra $3N - 3$ coordenadas nucleares.

2.2. Energía cinética clásica

La aproximación de Born-Oppenheimer nos permitió separar los grados de libertad electrónicos de los nucleares. En esta aproximación la ecuación de Schrödinger del sistema molecular, dada por

$$\hat{H}\Psi_{rve}(\mathbf{r}_e, \mathbf{R}_N) = E_{rve}\Psi_{rve}(\mathbf{r}_e, \mathbf{R}_N) \quad , \quad (2.85)$$

se reduce a resolver la ecuación electrónica (2.19)

$$[\hat{T}_e^0(\mathbf{R}_N) + V(\mathbf{R}_N, \mathbf{r}_e) - V_{NN}] \Phi_{elec,n}(\mathbf{r}_e, \mathbf{R}_0) = E_{elec,n} \Phi_{elec,n}(\mathbf{r}_e, \mathbf{R}_0) \quad (2.86)$$

y la ecuación nuclear (2.27)

$$[\hat{T}_N(\mathbf{R}_N) + V_N(\mathbf{R}_N)] \Phi_{rv,n}^m(\mathbf{R}_N) = E_{rv} \Phi_{rv}(\mathbf{R}_N), \quad (2.87)$$

donde

$$\hat{V}_N = E_{elec,n}(\mathbf{R}_N) + V_{NN}(\mathbf{R}_N) - E_{elec,n}(\mathbf{R}_N^0), \quad (2.88a)$$

$$E_{rv,n} = E_{rve,n} - E_{elec,n}(\mathbf{R}_N^0). \quad (2.88b)$$

V_{NN} es la energía potencial coulombica entre los núcleos, \hat{T}_e y \hat{T}_N son las energías cinéticas de los electrones y núcleos respectivamente.

La ecuación nuclear (2.87) es aún demasiado complicada para poder ser resuelta. Es posible, sin embargo, simplificarla al llevar a cabo la separación entre los grados de libertad rotacionales y los vibracionales. En las próximas secciones veremos el procedimiento para llevar a cabo esta separación partiendo de un análisis clásico, para posteriormente establecer el procedimiento de cuantización. Empezaremos por construir el Hamiltoniano clásico en el sistema de referencia apropiado.

Después de hacer la aproximación de Born-Oppenheimer, hemos obtenido la ecuación (2.87) para los grados de libertad nucleares, donde V_N es el potencial entre los núcleos que se obtiene después de resolver la ecuación de Schrödinger correspondiente a la parte electrónica. La ecuación (2.87) está referida a un sistema de coordenadas (ξ, η, ζ) con el origen en el centro de masa nuclear y paralelo al sistema de laboratorio. Para desacoplar los grados de libertad rotacionales de los vibracionales, es necesario introducir un nuevo sistema de referencia. Consideraremos un sistema coordinado (x, y, z) fijo a la molécula y que rota con ella, el cual tendrá una orientación definida respecto al sistema (ξ, η, ζ) , especificado por los tres ángulos de Euler. Las ecuaciones de Eckart [63] nos permiten determinar estos ángulos de Euler, es decir la orientación de los ejes fijos en la molécula a partir de las coordenadas de los núcleos en el sistema (ξ, η, ζ) . La introducción de este nuevo sistema está incentivado por el hecho de que el movimiento nuclear se puede visualizar en términos de un movimiento compuesto, es decir, un movimiento vibracional alrededor de posiciones de equilibrio y una rotación de dichas posiciones de equilibrio. Así pues, podemos visualizar el nuevo sistema como el efecto de “montarse” en el centro de masa nuclear y rotar con la molécula, de tal forma que uno sólo “vea” las vibraciones nucleares. Por supuesto que sólo “ver” las vibraciones es imposible ya que habrá efectos secundarios como son la fuerzas de Coriolis y centrífuga. Será posible, sin embargo, seleccionar el sistema de referencia rotado de tal forma que estos efectos se minimicen. Esto es lo que da origen al sistema de Eckart, el cual introduciremos a continuación. Sabemos que una cantidad fundamental en la descripción de las rotaciones es el momento angular, el cual se define como

$$\mathbf{L}_0 = \sum_{\alpha} \mathbf{r}_{\alpha} \times \mathbf{p}_{\alpha} = \sum_{\alpha} m_{\alpha} \mathbf{r}_{\alpha} \times \dot{\mathbf{r}}_{\alpha} , \quad (2.89)$$

donde supondremos que el origen corresponde al sistema que rota con la molécula. Supongamos ahora que los movimientos de cada núcleo se efectúan alrededor de las posiciones de equilibrio \mathbf{a}_α . En este caso estaremos interesados en introducir las coordenadas de desplazamiento definidas por

$$\boldsymbol{\rho}_\alpha = \mathbf{r}_\alpha - \mathbf{a}_\alpha . \quad (2.90)$$

El momento angular \mathbf{L}_0 en términos de estas coordenadas $\boldsymbol{\rho}_\alpha$ adquiere la forma simple,

$$\mathbf{L}_0 = \sum_\alpha m_\alpha \mathbf{a}_\alpha \times \dot{\boldsymbol{\rho}}_\alpha + \sum_{m,\alpha} m_\alpha \boldsymbol{\rho}_\alpha \times \dot{\boldsymbol{\rho}}_\alpha . \quad (2.91)$$

donde hemos tomado en cuenta que $\dot{\mathbf{a}}_\alpha = 0$. De estos dos términos el primero de ellos es de primer orden en los desplazamientos, mientras que el segundo es de segundo orden. Si los desplazamientos son muy pequeños, podemos hacer la siguiente aproximación

$$\mathbf{L}_0 \simeq \sum m_\alpha \mathbf{a}_\alpha \times \dot{\boldsymbol{\rho}}_\alpha , \quad (2.92)$$

es decir

$$\mathbf{L}_0 \simeq \frac{d}{dt} \sum m_\alpha \mathbf{a}_\alpha \times \boldsymbol{\rho}_\alpha = \frac{d}{dt} \mathbf{J} . \quad (2.93)$$

Debido a que en esta aproximación el momento angular se puede escribir en términos de la derivada de una función, entonces al hacer cero \mathbf{J} , nos aseguramos de que el momento angular se anule. Así pues, si imponemos la condición

$$\sum_\alpha m_\alpha \mathbf{a}_\alpha \times \boldsymbol{\rho}_\alpha = 0, \quad (2.94)$$

en el límite de oscilaciones pequeñas el momento angular se anula en el sistema de referencia que rota con la molécula. La ecuación (2.94) recibe el nombre de condición de Eckart y de hecho nos define la rotación que define al nuevo sistema de referencia. En el sistema de referencia (x, y, z) que rota con la molécula, \mathbf{r}_α es el vector desde el origen al α -ésimo núcleo en un instante t y \mathbf{a}_α la mismo vector cuando el núcleo α está en su posición de equilibrio. La velocidad del α -ésimo núcleo estará dada por una velocidad traslacional \mathbf{v}_α y una velocidad debida al efecto de la de rotación $(\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_\alpha)$, esto es

$$\mathbf{V}_\alpha = \dot{\mathbf{r}}_\alpha = \mathbf{v}_\alpha + (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_\alpha), \quad (2.95)$$

donde $\boldsymbol{\omega}$ es la velocidad angular asociada al sistema fijo en la molécula. La energía cinética de una molécula formada por N núcleos en el sistema fijo en el espacio está dada por

$$2T = \sum_{\alpha=1}^N m_\alpha \mathbf{V}_\alpha^2 , \quad (2.96)$$

donde m_α es la masa del α -ésimo núcleo. Desarrollando \mathbf{V}_α obtenemos en el sistema de referencia que rota

$$2T = \sum_{\alpha=1}^N m_\alpha \mathbf{v}_\alpha^2 + \sum_{\alpha=1}^N m_\alpha (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_\alpha) \cdot (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_\alpha) + 2 \sum_{\alpha} m_\alpha \nabla_\alpha \cdot \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_\alpha . \quad (2.97)$$

Si ahora tomamos en cuenta las condiciones de Eckart, las cuales aseguran que las interacciones rotación-vibración sean pequeñas, e introducimos las coordenadas de desplazamiento ρ_α , la energía cinética se simplifica a

$$2T = \sum_{\alpha} m_{\alpha} \mathbf{v}_{\alpha}^2 + \sum_{i,j} I_{i,j} \boldsymbol{\omega}_i \cdot \boldsymbol{\omega}_j + 2\boldsymbol{\omega} \cdot \sum_{\alpha} m_{\alpha} (\boldsymbol{\rho}_{\alpha} \times \mathbf{v}_{\alpha}), \quad (2.98)$$

donde hemos introducido el tensor de inercia I_{ij} , definido como

$$I_{ij} = \sum_{\alpha} m_{\alpha} (r_{\alpha}^2 \delta_{ij} - r_{\alpha,i} r_{\alpha,j}). \quad (2.99)$$

con la notación

$$r_{\alpha,1} = x_{\alpha}; \quad r_{\alpha,2} = y_{\alpha}; \quad r_{\alpha,3} = z_{\alpha}. \quad (2.100)$$

El primer término de (2.98) corresponde a la energía de vibración interna de la molécula, el segundo corresponde a la energía de rotación molecular, mientras que el último término se identifica con la interacción rotación-vibración.

La energía cinética (2.98) está dada en términos de las coordenadas de desplazamiento ρ_α . Estas coordenadas no son las más apropiadas para obtener el Hamiltoniano a partir del cual se lleva a cabo la cuantización. Para ello consideraremos las coordenadas normales, las cuales introduciremos a continuación. El Lagrangiano asociado a energía cinética puramente vibracional de (2.98) es

$$L_{\text{vib}} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N m_{\alpha} \dot{\rho}_{\alpha}^2 - V(\boldsymbol{\rho}_{\alpha}), \quad (2.101)$$

donde $V(\boldsymbol{\rho}_{\alpha})$ es el potencial dependiente de las coordenadas de desplazamiento. Introducimos ahora la siguiente definición para la coordenadas de desplazamiento, $q_{i,\alpha}$ ponderadas por la masa

$$q_{i,\alpha} = \sqrt{m_{\alpha}} \rho_{\alpha,i}. \quad (2.102)$$

Entonces podemos reescribir la energía cinética como

$$2T = \sum_{i=1}^{3N} \dot{q}_i^2 = \dot{\mathbf{q}} \dot{\mathbf{q}}. \quad (2.103)$$

La función potencial $V(q)$ sólo depende de las distancias relativas entre los núcleos. Si los desplazamientos nucleares son pequeños, la función potencial V puede desarrollarse en serie de Taylor en función de a las coordenadas q_i

$$V(q) = V_0 + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 q_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j + \dots, \quad (2.104)$$

donde el subíndice cero indica que las derivadas están evaluadas en la posición de equilibrio. Si se escoge como origen del potencial V el potencial V_0 del sistema en el equilibrio, tenemos que

$V_0 = 0$, al igual que la primera derivada del potencial, de tal forma que hasta términos cuadráticos tenemos

$$2V(q) = \sum_{i,j=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j = \sum_{i,j=1}^{3N} f_{ij} q_i q_j = \tilde{\mathbf{q}} \mathbf{F} \mathbf{q}, \quad (2.105)$$

donde hemos definido las constantes de fuerza

$$\|\mathbf{F}\| = f_{ij} = \sum_{i,j=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0. \quad (2.106)$$

Las ecuaciones de Euler asociadas al Lagrangiano (2.101) con el potencial (2.105), conducen a las siguientes ecuaciones [65]

$$\ddot{q}_i + \sum_{j=1} f_{ij} q_j = 0. \quad (2.107)$$

Estas ecuaciones diferenciales de segundo orden con coeficientes constantes admiten soluciones armónicas de la forma

$$q_i = A_i \cos(\lambda^{\frac{1}{2}} t + \Phi), \quad (2.108)$$

donde λ es la frecuencia de vibración, Φ es un factor de fase y A_i es la amplitud o máximo desplazamiento del i -ésimo núcleo. Sustituyendo (2.108) en (2.107) y simplificando tenemos

$$\sum_j (f_{ij} - \lambda \delta_{ij}) A_j = 0. \quad (2.109)$$

Esta ecuación constituye un conjunto de $3N$ ecuaciones lineales homogéneas en las $3N$ incógnitas A_j , las cuales tienen solución no trivial sólo si el determinante asociado se anula

$$|f_{ij} - \lambda \delta_{ij}| = 0. \quad (2.110)$$

Este determinante da origen a un polinomio en λ de grado $3N \times 3N$. Además cada una de las soluciones λ_k provee de un vector propio con componente $A_{i,k}$ (donde hemos etiquetado las diferentes soluciones por un índice k). La obtención de los coeficientes $A_{i,k}$ equivale a diagonalizar la matriz de constantes de fuerza \mathbf{F} . Esta diagonalización define una nueva base

$$Q_k = \sum_i A_{i,k} q_i, \quad (2.111)$$

cuyos elementos reciben el nombre de coordenadas normales. En términos de estas coordenadas normales el Lagrangiano adquiere la forma de un conjunto de osciladores independientes.

$$L_{\text{vib}} = \frac{1}{2} \sum_k \dot{Q}_k^2 - \frac{1}{2} \sum_k \lambda_k Q_k^2. \quad (2.112)$$

Volvamos a nuestra expresión (2.98). La energía cinética en términos de la velocidad angular $\boldsymbol{\omega}$ y las coordenadas normales toma la forma

$$2T_N = \sum_{ij} I_{ij} \omega_i \omega_j + \sum_k \dot{Q}_k^2 + 2\boldsymbol{\omega} \cdot \sum_k \boldsymbol{\eta}_k \dot{Q}_k, \quad (2.113)$$

donde

$$\boldsymbol{\omega} \cdot \boldsymbol{\eta}_p = \sum_i \omega_i \eta_p^i, \quad (2.114)$$

con la definición

$$\eta_p^i = \sum_r \sum_\alpha \sum_{jk} \epsilon_{ijk} A_{\alpha jr} A_{\alpha kp} Q_r. \quad (2.115)$$

Nuestra siguiente misión consiste en expresar la energía cinética en términos de las coordenadas y los momentos conjugados.

2.3. Momentos conjugados a los ángulos de Euler

Los momentos asociados a las coordenadas normales, son

$$P_k = \frac{\partial T}{\partial \dot{Q}_k}. \quad (2.116)$$

Adicionalmente a las coordenadas normales se tienen los tres grados de libertad que definen la rotación y que están expresados por la velocidad angular

$$\boldsymbol{\omega} = \hat{\mathbf{n}}\dot{\phi} = (\omega_x, \omega_y, \omega_z); \quad \omega_i = \hat{n}_i \dot{\phi}. \quad (2.117)$$

Puesto que $\boldsymbol{\omega}$ está dada en términos de la derivada temporal $\dot{\phi}$, podemos definir los momentos conjugados

$$M_i = \frac{\partial T}{\partial \omega_i}. \quad (2.118)$$

La energía cinética (2.113) en términos de los momentos $\{P_k\}$ y $\{M_i\}$ puede ser reescrita como

$$2T_N = \sum_i \sum_j (M_i - m_i) \mu_{ij} (M_j - m_j) + \sum_k P_k^2, \quad (2.119)$$

donde

$$m_i = \sum_k \eta_k^i P_k, \quad (2.120)$$

mientras que μ_{ij} corresponden a los elementos de la inversa de la matriz I'_{ij} dados por

$$I'_{ij} = I_{ij} - \sum_k \eta_k^i \eta_k^j \quad (2.121)$$

La ecuación (2.119) es la expresión clásica para la energía cinética en términos de los momentos P_k y M_i . Es posible demostrar la correspondencia de las componentes M_i con las componentes del momento angular

$$L_i = M_i, \quad i = x, y, z. \quad (2.122)$$

Toda rotación finita queda determinada al especificar las componentes del vector unitario $\hat{\mathbf{n}}$ que fija el eje de rotación, y el ángulo de rotación α . Para una rotación arbitraria alrededor de $\hat{\mathbf{n}}$ por un ángulo α , se tiene

$$\hat{R}(\mathbf{r}, \alpha) = e^{-i\alpha \mathbf{L} \cdot \hat{\mathbf{n}}}, \quad (2.123)$$

donde

$$\mathbf{L} \cdot \hat{\mathbf{n}} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \alpha} . \quad (2.124)$$

Una rotación también puede ser especificada a través de los ángulos de Euler $\{\theta, \phi, \chi\}$, los cuales fijan la orientación del sistema (x, y, z) fijo en la molécula respecto al sistema de referencia de laboratorio (X, Y, Z) . Los ángulos de Euler nos permiten establecer la matriz \mathbf{M} asociada a una rotación arbitraria $R(\hat{\mathbf{n}}, \omega)$. Tomando el origen de los dos sistemas en el mismo punto, éstos se definen de la siguiente manera.

(a) Una rotación de ϕ radianes alrededor del eje Z . Claramente en este caso el vector unitario $\hat{\mathbf{n}}_\phi$ que establece la dirección de la rotación, coincide con \mathbf{n}_Z .

$$\hat{\mathbf{n}}_\phi = \hat{\mathbf{n}}_Z . \quad (2.125)$$

(b) Una rotación de θ radianes alrededor del eje Y' . Los nuevos ejes coordenados son (X'', Y'', Z'') . La proyección del vector unitario $\hat{\mathbf{n}}_\phi$ sobre los ejes X y Y tiene la siguiente descomposición

$$\hat{\mathbf{n}}_\theta = -\text{sen } \phi \hat{\mathbf{n}}_X + \text{cos } \phi \hat{\mathbf{n}}_Y . \quad (2.126)$$

(c) Una rotación de χ radianes alrededor del eje Z'' . La proyección de \mathbf{n}_χ sobre los ejes (X, Y, Z) es

$$\hat{\mathbf{n}}_\chi = \text{sen } \theta \text{cos } \phi \hat{\mathbf{n}}_X + \text{sen } \theta \text{sen } \phi \hat{\mathbf{n}}_Y + \text{cos } \theta \hat{\mathbf{n}}_Z . \quad (2.127)$$

Tenemos entonces que el operador de rotación puede escribirse como

$$\hat{R}(\mathbf{n}, \omega) = e^{-i\omega(\mathbf{n} \cdot \mathbf{L})} = R_{Z''}(\chi) R_{Y'}(\theta) R_Z(\phi) , \quad (2.128)$$

el cual involucra rotaciones sucesivas alrededor de los ejes Z , Y' y Z'' . La forma explícita de la rotación es

$$\hat{R}(\mathbf{n}, \omega) = e^{-i\chi L_{Z''}} e^{-i\theta L_{Y'}} e^{-i\phi L_Z} . \quad (2.129)$$

Podemos expresar (2.129) en términos de rotaciones con respecto al sistema de referencia original [66]

$$\hat{R}(\mathbf{n}, \omega) = R_Z(\phi) R_Y(\theta) R_Z(\chi) . \quad (2.130)$$

Así tenemos que la rotación $R(\mathbf{n}, \omega)$ también puede llevarse a cabo en la siguiente forma: Primero una rotación de χ radianes alrededor del eje Z , después una rotación de θ radianes alrededor del eje Y , y finalmente una rotación de ϕ radianes alrededor del eje Z .

Podemos entonces obtener la matriz de rotación $\mathbf{M}(\chi, \theta, \phi)$, mediante la aplicación sucesiva de estas rotaciones,

$$\mathbf{M}(\chi, \theta, \phi) = \mathbf{R}_Z(\chi) \mathbf{R}_Y(\theta) \mathbf{R}_Z(\phi) , \quad (2.131)$$

y explícitamente

$$\mathbf{M}(\chi, \theta, \phi) = \begin{pmatrix} \text{cos } \phi \text{cos } \theta \text{cos } \chi - \text{sen } \phi \text{sen } \chi & \text{sen } \phi \text{cos } \theta \text{cos } \chi + \text{cos } \phi \text{sen } \chi & -\text{sen } \theta \text{cos } \chi \\ -\text{cos } \phi \text{cos } \theta \text{sen } \chi - \text{sen } \phi \text{cos } \chi & -\text{sen } \phi \text{cos } \theta \text{sen } \chi + \text{cos } \phi \text{cos } \chi & \text{sen } \theta \text{sen } \chi \\ \text{cos } \phi \text{sen } \theta & \text{sen } \phi \text{sen } \theta & \text{cos } \theta \end{pmatrix} . \quad (2.132)$$

En nuestro caso la rotación conecta el sistema paralelo al laboratorio (X, Y, Z) con el sistema rotado fijo en la molécula (x, y, z) , de modo que

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}_{\text{Mol}} = \mathbf{M}(\chi, \theta, \phi) \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix}_{\text{Lab}} \quad (2.133)$$

Regresamos ahora a las expresiones (2.125), (2.126) y (2.127), las cuales se listan a continuación

$$\hat{\mathbf{n}}_\phi = \mathbf{n}_Z, \quad (2.134a)$$

$$\hat{\mathbf{n}}_\theta = -\hat{\mathbf{n}}_X \sin \phi + \hat{\mathbf{n}}_Y \cos \phi, \quad (2.134b)$$

$$\hat{\mathbf{n}}_\chi = \mathbf{n}_X \sin \theta \cos \phi + \hat{\mathbf{n}}_Y \sin \theta \sin \phi + \hat{\mathbf{n}}_Z \cos \theta. \quad (2.134c)$$

Si hacemos el producto escalar con \mathbf{L} en las tres ecuaciones (2.134) y tomamos en cuenta (2.124), obtenemos

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} = L_Z, \quad (2.135a)$$

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial \theta} = -\sin \phi L_X + \cos \phi L_Y, \quad (2.135b)$$

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial \chi} = \sin \theta \cos \phi L_X + \sin \theta \sin \phi L_Y + \cos \theta L_Z. \quad (2.135c)$$

Podemos despejar de (2.135) las componentes del momento angular para obtener

$$L_X = -i\hbar \cos \phi \left[-\cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \chi} \right] + i\hbar \sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta}, \quad (2.136a)$$

$$L_Y = -i\hbar \sin \phi \left[-\cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \chi} \right] - i\hbar \cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta}, \quad (2.136b)$$

$$L_Z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}. \quad (2.136c)$$

Puede verificarse que L_X, L_Y y L_Z satisfacen las reglas de conmutación usuales

$$[L_X, L_Y] = iL_Z. \quad (2.137)$$

Estos son los operadores de momento angular referidos al sistema paralelo al laboratorio. Para obtener expresiones análogas a (2.135), (2.136) y (2.137), pero con respecto al sistema fijo en la molécula, tenemos que expresar los vectores $\hat{\mathbf{n}}_X, \hat{\mathbf{n}}_Y$ y $\hat{\mathbf{n}}_Z$ en términos de los vectores unitarios fijos en la molécula $\hat{\mathbf{n}}_x, \hat{\mathbf{n}}_y, \hat{\mathbf{n}}_z$. Para ello se invierte (2.133),

$$\begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix}_{\text{Lab.}} = \mathbf{M}^T(\chi, \theta, \phi) \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (2.138)$$

y se aplica la transformación (2.138) a $\hat{\mathbf{n}}_X$, $\hat{\mathbf{n}}_Y$ y $\hat{\mathbf{n}}_Z$ en (2.134), lo que nos permite obtener

$$\hat{\mathbf{n}}_\phi = -\hat{\mathbf{n}}_x \text{sen } \theta \cos \chi + \hat{\mathbf{n}}_y \text{sen } \theta \text{sen } \chi + \hat{\mathbf{n}}_z \cos \theta , \quad (2.139a)$$

$$\hat{\mathbf{n}}_\theta = \hat{\mathbf{n}}_x \text{sen } \chi + \hat{\mathbf{n}}_y \cos \chi , \quad (2.139b)$$

$$\hat{\mathbf{n}}_\chi = \hat{\mathbf{n}}_z . \quad (2.139c)$$

Si ahora efectuamos el producto punto con \mathbf{L} , obtenemos

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} = -\text{sen } \theta \cos \chi L_x + \text{sen } \theta \text{sen } \chi L_y + \cos \theta L_z , \quad (2.140a)$$

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial \theta} = \text{sen } \chi L_x + \cos \chi L_y , \quad (2.140b)$$

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial \chi} = L_z . \quad (2.140c)$$

Este conjunto de ecuaciones pueden resolverse para las componentes del momento angular para obtener

$$L_x = -i\hbar \cos \chi \left[\cot \theta \frac{\partial}{\partial \chi} - \frac{1}{\text{sen } \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right] - i\hbar \text{sen } \chi \frac{\partial}{\partial \theta} , \quad (2.141a)$$

$$L_y = i\hbar \text{sen } \chi \left[\cot \theta \frac{\partial}{\partial \chi} - \frac{1}{\text{sen } \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right] - i\hbar \cos \chi \frac{\partial}{\partial \theta} , \quad (2.141b)$$

$$L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \chi} . \quad (2.141c)$$

Ahora bien, si efectuamos el conmutador $[L_x, L_y]$ obtenemos

$$[L_x, L_y] = -iL_z . \quad (2.142)$$

Las relaciones de conmutación de L_x , L_y , L_z difieren en un signo con respecto a (2.137). Ahora bien, los momentos asociados a los ángulos de Euler están dados por

$$p_\phi = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} , \quad p_\theta = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \theta} , \quad p_\chi = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \chi} . \quad (2.143)$$

Entonces el conjunto (2.141) puede reescribirse como

$$L_x = \cos \chi \cot \theta p_\chi + \text{sen } \chi p_\theta - \frac{\cos \chi}{\text{sen } \theta} p_\phi , \quad (2.144a)$$

$$L_y = \cos \chi p_\theta + \frac{\text{sen } \chi}{\text{sen } \theta} p_\phi - \text{sen } \chi \cot \theta p_\chi , \quad (2.144b)$$

$$L_z = p_\chi . \quad (2.144c)$$

Consideremos ahora las cantidades $M'_i = M_i - m_i$ que aparecen en la energía cinética (2.119). Identificando a M_i como las componentes del momento angular en el sistema molecular, y tomando en cuenta la definición de m_i dada por (2.120), tenemos

$$M'_x = L_x - m_x = \cos \chi \cot \theta p_\chi + \operatorname{sen} \chi p_\theta - \frac{\cos \chi}{\operatorname{sen} \theta} p_\phi - \sum_k \eta_k^x P_k, \quad (2.145a)$$

$$M'_y = L_y - m_y = \cos \chi p_\theta + \frac{\operatorname{sen} \chi}{\operatorname{sen} \theta} p_\phi - \cot \theta \operatorname{sen} \chi p_\chi - \sum_k \eta_k^y P_k, \quad (2.145b)$$

$$M'_z = L_z - m_z = p_\chi - \sum_k \eta_k^z P_k. \quad (2.145c)$$

Estas ecuaciones nos permiten expresar la energía cinética (2.119) en términos de momentos y coordenadas. Estas coordenadas, sin embargo, no son cartesianas por lo que la cuantización no puede llevarse a cabo en forma directa. En la siguiente sección veremos cómo se modifica el Hamiltoniano cuántico al efectuarse una transformación a coordenadas generalizadas, las cuales comprenden nuestras coordenadas internas, ángulos de Euler y coordenadas normales.

2.4. Hamiltoniano en Momentos y Coordenadas Generalizadas

Hasta ahora hemos obtenido la versión Hamiltoniana de la energía cinética. El siguiente paso consiste en efectuar su cuantización. Como mencionamos antes, el procedimiento no es obvio, pues es necesario partir de la energía cinética en términos de coordenadas cartesianas y después describirla en términos de coordenadas generalizadas. Esto nos permitirá introducir los momentos generalizados. Nuestro propósito será el de comparar la expresión (2.119) con la energía cinética en coordenadas generalizadas a fin de establecer un procedimiento de cuantización.

Empezaremos por analizar la transformación que sufre la energía cinética desde el punto de vista clásico. Sean

$$x_{ix} = \Delta x_i; \quad x_{iy} = \Delta y_i; \quad x_{iz} = \Delta z_i \quad (2.146)$$

los desplazamientos en coordenadas cartesianas, entonces la energía cinética toma la forma

$$T = \frac{1}{2} \sum_i \sum_\xi m_i \dot{x}_{i\xi}^2, \quad (2.147)$$

donde $x_{i\xi}$ es la ξ -ésima componente de la coordenada cartesiana del i -ésimo núcleo con masa m_i . De acuerdo con la definición del momento conjugado, tenemos

$$P_{x_{i\xi}} = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_{i\xi}} = \frac{\partial T}{\partial \dot{x}_{i\xi}} = m_i \dot{x}_{i\xi}, \quad (2.148)$$

donde hemos tomado en cuenta que el potencial es independiente de las velocidades. En términos de los momentos la energía cinética toma la forma

$$T = \sum_i \sum_\xi \frac{1}{2m_i} P_{x_{i\xi}}^2. \quad (2.149)$$

Consideremos ahora un nuevo conjunto de coordenadas $\{t_k\}$. Supondremos la forma funcional

$$x_{i\xi} = x_{i\xi}(t_k) , \quad (2.150)$$

la cual es en general no lineal. Para el Lagrangiano en función de las nuevas coordenadas $\{t_k\}$, los momentos asociados se definen como

$$p_k = \frac{\partial L}{\partial \dot{t}_k} = \frac{\partial T}{\partial \dot{t}_k} . \quad (2.151)$$

Haciendo uso de la regla de la cadena, la energía cinética clásica (2.149) en términos de las nuevas coordenadas $\{t_k\}$ toma la forma

$$T = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} p_{\alpha} g_{\alpha\beta} p_{\beta} , \quad (2.152)$$

donde hemos introducido la definición

$$g_{\alpha\beta} = \sum_i \sum_{\xi} \frac{1}{m_i} \left(\frac{\partial t_{\alpha}}{\partial x_{i\xi}} \right) \left(\frac{\partial t_{\beta}}{\partial x_{i\xi}} \right) . \quad (2.153)$$

Podemos entonces establecer la forma general del Hamiltoniano clásico en las coordenadas generalizadas t_k :

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} p_{\alpha} g_{\alpha\beta} p_{\beta} + V(\mathbf{t}) \quad (2.154)$$

y en forma matricial

$$H = \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{p}} \mathbf{G} \mathbf{p} + V(\mathbf{t}) . \quad (2.155)$$

Ahora obtendremos el correspondiente Hamiltoniano cuántico, lo que nos permitirá hacer la comparación con (2.154) para identificar las diferencias y así poder establecer un procedimiento de cuantización en las coordenadas generalizadas $\{t_k\}$. Es importante hacer notar que la cuantización de (2.155) no es trivial debido a que el proceso de cuantización

$$P_x \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad (2.156)$$

sólo es válido en coordenadas cartesianas, o bien, en coordenadas asociadas con transformaciones canónicas, como por ejemplo, aquellas en las que la relación (2.150) corresponde a una transformación unitaria.

Empezaremos por considerar los elementos de matriz de la energía cinética (2.149) después de hacer la sustitución (2.156):

$$\langle \Psi_{xa} | \hat{T} | \Psi_{xb} \rangle = \sum_{i\xi} \frac{1}{2m_i} \langle \Psi_{xa} | \hat{P}_{x_{i\xi}}^2 | \Psi_{xb} \rangle , \quad (2.157)$$

donde el subíndice x en Ψ_{xa} y Ψ_{xb} se refiere a la dependencia en las coordenadas cartesianas de las funciones. Ahora bien, puesto que el momento es hermitiano, entonces

$$\langle \Psi_{xa} | \hat{P}_{x_{i\xi}}^2 | \Psi_{xb} \rangle = \langle \hat{P}_{x_{i\xi}} \Psi_{xa} | \hat{P}_{x_{i\xi}} \Psi_{xb} \rangle , \quad (2.158)$$

lo cual quiere decir que (2.157) toma la forma explícita

$$\langle \Psi_{xa} | \hat{T} | \Psi_{xb} \rangle = \sum_{i\xi} \frac{1}{2m_i} \int d\tau \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x_{i\xi}} \Psi_{xa} \right)^* \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x_{i\xi}} \Psi_{xb} \right) \quad (2.159a)$$

$$= \frac{\hbar^2}{2} \sum_{i\xi} \frac{1}{m_i} \int d\tau \frac{\partial \Psi_{xa}^*}{\partial x_{i\xi}} \frac{\partial \Psi_{xb}}{\partial x_{i\xi}}, \quad (2.159b)$$

donde hemos definido el elemento de volumen

$$d\tau = \prod_{i\xi} dx_{i\xi}. \quad (2.160)$$

Si aplicamos la regla de la cadena e introducimos el cambio de coordenadas en el elemento de volumen, los elementos de matriz de la energía cinética en términos de las coordenadas $\{t_k\}$ toman la forma

$$\langle \Psi_{xa} | \hat{T} | \Psi_{xb} \rangle = \frac{\hbar^2}{2} \sum_{i\xi} \frac{1}{m_i} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \int g^{-1/2} dt_1 dt_2 \dots dt_n \frac{\partial \Psi_{xa}^*}{\partial t_{\alpha}} \frac{\partial t_{\alpha}}{\partial x_{i\xi}} \frac{\partial t_{\beta}}{\partial x_{i\xi}} \frac{\partial \Psi_{xb}}{\partial t_{\beta}}, \quad (2.161)$$

donde hemos introducido la siguiente notación para el Jacobiano de la transformación

$$J(\mathbf{x}, \mathbf{t}) = g^{-1/2}. \quad (2.162)$$

Ahora bien, con la identificación de la matriz $g_{\alpha\beta}$ dada por (2.153), tenemos

$$\langle \Psi_{xa} | \hat{T} | \Psi_{xb} \rangle = \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \int dt_1 \dots dt_n \left(\frac{\partial \Psi_{xa}^*}{\partial t_{\alpha}} \right) g^{-1/4} g_{\alpha\beta} g^{-1/4} \left(\frac{\partial \Psi_{xb}}{\partial t_{\beta}} \right) \quad (2.163)$$

y efectuando una integración parcial por partes

$$\langle \Psi_{xa} | \hat{T} | \Psi_{xb} \rangle = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \int dt_1 \dots dt_n \Psi_{xa} \frac{\partial}{\partial t_{\alpha}} \left\{ g^{-1/4} g_{\alpha\beta} g^{-1/4} \left(\frac{\partial}{\partial t_{\beta}} \Psi_{xb} \right) \right\}, \quad (2.164)$$

donde se ha tomado en cuenta que las funciones de onda se anulan en $\pm\infty$. Las funciones de onda Ψ_{xa} y Ψ_{xb} en términos de las variables originales tienen la normalización

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx_{1x} dx_{1y} \dots dx_{Nz} \Psi_{xa}^*(\mathbf{x}) \Psi_{xb}(\mathbf{x}) = 1. \quad (2.165)$$

Al efectuar el cambio de variable $\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{t}$, esta integral toma la forma

$$\int g^{-1/2} dt_1 \dots dt_n \Psi_{xa}^*(\mathbf{t}) \Psi_{xb}(\mathbf{t}) = 1. \quad (2.166)$$

Si definimos unas nuevas funciones $\Psi_{ta}(\mathbf{t})$ y $\Psi_{tb}(\mathbf{t})$ tal que el elemento de volumen sea directamente $dt_1 \dots dt_n$, entonces

$$\int dt_1 \dots dt_n \Psi_{ta}^*(t) \Psi_{tb}(t) = 1. \quad (2.167)$$

La comparación de (2.166) con (2.167) nos conduce a la identificación

$$g^{-1/4} \Psi_{xa}(\mathbf{t}) = \Psi_{ta}(\mathbf{t}) , \quad (2.168)$$

o en forma equivalente

$$\Psi_{xa}(\mathbf{t}) = g^{1/4} \Psi_{ta}(\mathbf{t}) , \quad (2.169)$$

con relación similar para $\Psi_{xb}(\mathbf{t})$ y $\Psi_{tb}(\mathbf{x})$. La sustitución de (2.169) en (2.165) nos conduce a

$$\langle \Psi_a | \hat{T} | \Psi_b \rangle = - \frac{\hbar^2}{2} \int dt_1 \dots dt_n \Psi_{ta}(\mathbf{t}) \left\{ \sum_{\alpha, \beta} g^{1/4} \frac{\partial}{\partial t_\alpha} g^{-1/4} g_{\alpha\beta} g^{-1/4} \frac{\partial}{\partial t_\beta} g^{1/4} \right\} \Psi_{tb}(\mathbf{t}) . \quad (2.170)$$

Esta expresión nos permite establecer el operador mecánico cuántico del Hamiltoniano

$$\hat{H} = - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} g^{1/4} \frac{\partial}{\partial t_\alpha} g^{-1/4} g_{\alpha\beta} g^{-1/4} \frac{\partial}{\partial t_\beta} g^{1/4} + V(\mathbf{t}) . \quad (2.171)$$

Así pues hemos obtenido el Hamiltoniano consistente con la normalización (2.167). Si definimos los momentos asociados a las coordenadas t_α como

$$\hat{p}_\alpha = -i\hbar \frac{\partial}{\partial t_\alpha} , \quad (2.172)$$

entonces el Hamiltoniano toma la forma

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} g^{1/4} \hat{p}_\alpha g^{-1/4} g_{\alpha\beta} g^{-1/4} \hat{p}_\beta g^{1/4} + V(\mathbf{t}) . \quad (2.173)$$

Un caso de particular importancia corresponde a la transformación a coordenadas normales definidas por

$$Q_k = \sum_{i\xi} u_{i\xi, k} q_{i\xi} , \quad (2.174)$$

con inversa

$$q_{i\xi} = \sum_k u_{i\xi, k} Q_k . \quad (2.175)$$

Aquí hemos supuesto que la matriz asociada $\|\mathbf{U}\| = u_{i\xi, k}$ es unitaria y real. En términos de estas coordenadas la matriz $g_{\alpha\beta}$ toma la forma

$$g_{\alpha\beta} = \sum_{i\xi} \left(\frac{\partial Q_\alpha}{\partial q_{i\xi}} \right) \left(\frac{\partial Q_\beta}{\partial q_{i\xi}} \right) , \quad (2.176)$$

expresión que, al tomar en cuenta (2.174) se reduce a

$$g_{\alpha\beta} = \sum_{i\xi} u_{i\xi, \alpha} u_{i\xi, \beta} = \delta_{\alpha\beta} . \quad (2.177)$$

La matriz $\|g_{\alpha\beta}\|$ es por lo tanto la unidad. Con respecto a la derivada se tiene

$$\frac{\partial q_{i\xi}}{\partial Q_k} = u_{i\xi,q} , \quad (2.178)$$

de donde se sigue que el Jacobiano de la transformación es la unidad y por lo tanto $g = 1$. Haciendo estas sustituciones en (2.173), obtenemos para el Hamiltoniano en términos de las coordenadas $\{Q_k\}$

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \hat{P}_{\alpha}^2 + V(\mathbf{Q}) , \quad (2.179)$$

donde

$$\hat{P}_{\alpha} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial Q_{\alpha}} . \quad (2.180)$$

Este ejemplo que acabamos de ver corresponde al tipo de transformación que se usa para definir las coordenadas normales. Esto explica por qué es posible aplicar directamente la regla de cuantización (2.180), aún cuando las coordenadas $\{Q_k\}$ no sean cartesianas.

Ahora bien, si comparamos el Hamiltoniano (2.173) con la versión clásica (2.154), vemos que la diferencia estriba en la aparición del Jacobiano en diferentes partes del Hamiltoniano cuántico. Esto nos lleva a la conjetura de que si obtuviéramos un Hamiltoniano clásico de la forma (2.154), la cuantización consistiría en traducirlo a la expresión (2.173). Nuestro caso de interés, sin embargo, no corresponde a un Hamiltoniano de la forma (2.154), ya que el Hamiltoniano clásico

$$H = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j (M_i - m_i) \mu_{ij} (M_j - m_j) + \sum_k P_k^2 + V \quad (2.181)$$

no contiene a los momentos conjugados a coordenadas específicas, excepto en el caso de las coordenadas normales. Para poder establecer la correspondencia con el Hamiltoniano cuántico necesitaremos hacer uso de la transformación (2.145), como veremos en la siguiente sección.

2.5. Hamiltoniano Mecánico Cuántico

El elemento de volumen asociado al Hamiltoniano cuántico (2.173) es $d\tau = dt_1 \dots dt_n$, donde $\{t_k\}$ representan el conjunto de coordenadas generalizadas. Dichas coordenadas en el caso del Hamiltoniano molecular corresponden a las coordenadas normales y a los ángulos de Euler. Para éste último caso, sin embargo, se acostumbra tomar el elemento de volumen

$$d\tau = \text{sen } \theta d\theta d\phi d\chi dQ_1 \dots dQ_{3N-3} , \quad (2.182)$$

de tal forma que el factor de peso $s = \text{sen } \theta$ está involucrado. Si hemos de tomar en cuenta este factor debemos modificar las funciones de onda Ψ_t . Si llamamos a las nuevas funciones

$$\Psi = \Psi(\theta, \phi, \chi, \mathbf{Q}) , \quad (2.183)$$

entonces la normalización toma la forma

$$\int \Psi^* \Psi s d\phi d\theta d\chi dQ_1 \dots dQ_{3N-3} = 1 . \quad (2.184)$$

Al comparar esta expresión con

$$\int \Psi_t^* \Psi_t d\phi d\theta d\chi dQ_1 \dots dQ_{3N-3} = 1 \quad (2.185)$$

obtenemos la relación

$$\Psi s^{1/2} = \Psi_t , \quad (2.186)$$

o también

$$\Psi = s^{-1/2} \Psi_t . \quad (2.187)$$

Esta modificación conlleva a una transformación en el Hamiltoniano. Para ver esto consideremos la ecuación de Schrödinger original

$$\hat{H}\Psi_t = E\Psi_t \quad (2.188)$$

donde \hat{H} está dado por (2.173). Multiplicando esta ecuación por $s^{-1/2}$ e introduciendo la identidad $1 = s^{1/2}s^{-1/2}$ entre el Hamiltoniano y la función Ψ_t , nos conduce a la siguiente ecuación

$$[s^{-1/2} H s^{1/2}] s^{-1/2} \Psi_t = E s^{-1/2} \Psi_t . \quad (2.189)$$

Si identificamos a la nueva función (2.187) y definimos

$$H' = s^{-1/2} H s^{1/2} , \quad (2.190)$$

la ecuación (2.189) toma la forma

$$H'\Psi = E\Psi \quad (2.191)$$

que es la ecuación de Schrödinger asociada con el elemento de volumen (2.182). La forma explícita del Hamiltoniano H' es la siguiente

$$H' = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} s^{-1/2} g^{1/4} \hat{p}_{\alpha} g^{-1/4} g_{\alpha\beta} g^{-1/4} \hat{p}_{\beta} g^{1/4} s^{1/2} + \hat{V} . \quad (2.192)$$

Este es el Hamiltoniano que debe ser comparado con (2.181). El Hamiltoniano clásico, sin embargo, está dado en términos de las cantidades $M_i - m_i = M'_i$, las cuales, de acuerdo con (2.145) están relacionadas con los momentos mediante una transformación del tipo

$$M'_i = \sum_{\alpha} S_{\alpha i} p_{\alpha} . \quad (2.193)$$

Esta transformación involucra a los momentos del lado derecho, por lo que es conveniente definir para los momentos asociados a las coordenadas normales

$$M'_i = P_k ; \quad i \geq 4 , \quad (2.194)$$

con el propósito de que la matriz $\|\mathbf{S}\| = S_{\alpha i}$ sea cuadrada y por lo tanto con inversa. Así pues, la matriz $\|S_{\alpha i}\|$ queda definida por

$$(M'_x M'_y M'_z P_1 \dots P_{3N-3}) = (p_\theta p_\phi p_\chi P_1 \dots P_{3N-3})\mathbf{S} \quad (2.195)$$

con \mathbf{S} dada por

$$\mathbf{S} = \left(\begin{array}{c|ccc} \mathbf{D} & & & \circ \\ \hline & & & \\ \eta & 1 & & \\ & & \ddots & \\ & & & 1 \end{array} \right) , \quad (2.196)$$

donde \mathbf{D} tiene la forma

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} \text{sen } \chi & \text{cos } \chi & 0 \\ -\frac{\text{cos } \chi}{\text{sen } \theta} & \frac{\text{sen } \chi}{\text{sen } \theta} & 0 \\ \text{cos } \chi \cot \theta & -\cot \theta \text{sen } \chi & 1 \end{pmatrix} \quad (2.197)$$

y

$$\eta = \begin{pmatrix} -\eta_1^x & -\eta_1^y & -\eta_1^z \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ -\eta_{3N-3}^x & -\eta_{3N-3}^y & -\eta_{3N-3}^z \end{pmatrix} , \quad (2.198)$$

como lo establece la transformación (2.145).

Aquí es conveniente hacer notar que el Hamiltoniano cuántico se acostumbra dar en términos de las cantidades M'_i y no de los momentos p_θ , p_ϕ y p_χ . Es conveniente por lo tanto suponer una forma de Hamiltoniano cuántico en términos de M'_i y después, mediante la transformación (2.193) verificar que se obtiene el Hamiltoniano (2.192). Supongamos entonces que el Hamiltoniano cuántico es

$$\hat{H}' = \frac{1}{2} G^{1/4} \sum_m \sum_n M'_n G^{-1/4} G_{nm} G^{-1/4} M'_m G^{1/4} + V . \quad (2.199)$$

Esta forma se ha propuesto con base en (2.192), ya que tiene la forma adecuada.

Lo primero que debemos establecer es la forma de la matriz G_{mn} en términos de $g_{\alpha\beta}$. Propondremos que la relación buscada esté determinada por la expresión clásica. Tomemos la energía cinética clásica (2.152)

$$T = \frac{1}{2} \sum_\alpha \sum_\beta p_\alpha g_{\alpha\beta} p_\beta , \quad (2.200)$$

y apliquemos el inverso de la transformación (2.193)

$$p_\alpha = \sum_{\dot{n}} (S^{-1})_{n\alpha} M'_n . \quad (2.201)$$

Entonces la ecuación (2.200) se transforma en

$$2T = \sum_n \sum_m M'_n \sum_\alpha \sum_\beta (S^{-1})_{n\alpha} g_{\alpha\beta} (S^{-1})_{m\beta} M'_m , \quad (2.202)$$

lo cual sugiere la siguiente identificación

$$G_{nm} = \sum_\alpha \sum_\beta (S^{-1})_{n\alpha} g_{\alpha\beta} (S^{-1})_{m\beta} , \quad (2.203)$$

para obtener

$$2T = \sum_m \sum_n M'_n G_{nm} M'_m . \quad (2.204)$$

Así pues, obtendremos el Hamiltoniano cuántico (2.192) a partir de (2.199) a través de la transformación (2.194) con la identificación (2.203). Nos falta identificar a G . La comparación de ambos Hamiltonianos (2.199) y (2.192) sugiere la correspondencia

$$G = s^2 g . \quad (2.205)$$

La sustitución de (2.193), (2.203) y (2.206) en (2.199); después de algunos rearrreglos y simplificaciones nos conduce a

$$\hat{H}' = \frac{1}{2} s^{-1/2} g^{1/4} \sum_\alpha \sum_\beta \left\{ s \sum_n \sum_r S_{rn} \hat{p}_r s^{-1} (S^{-1})_{n\alpha} \right\} g^{1/2} g_{\alpha\beta} \hat{p}_\beta s^{1/2} g^{1/2} . \quad (2.206)$$

Si queremos que esta expresión coincida con el Hamiltoniano cuántico (2.192), se debe satisfacer

$$s \sum_n \sum_r S_{rn} \hat{p}_r s^{-1} (S^{-1})_{n\alpha} = \hat{p}_\alpha . \quad (2.207)$$

Nótese que sólo si esta expresión se satisface, entonces nuestra suposición inicial de proponer como Hamiltoniano cuántico la ecuación (2.199), es consistente con (2.193).

En la ecuación (2.207) aparecen tanto los elementos de matriz de \mathbf{S} como de su inversa \mathbf{S}^{-1} . Estos últimos se obtienen mediante la inversión de las ecuaciones (2.145):

$$p_\theta = \text{sen } \chi M'_x + \text{cos } \chi M'_y + \sum_k (\text{sen } \chi \eta_k^x + \text{cos } \chi \eta_k^y) \hat{P}_k , \quad (2.208a)$$

$$p_\phi = -\text{sen } \theta \text{cos } \chi M'_x + \text{sen } \theta \text{sen } \chi M'_y + \text{cos } \theta M'_z \quad (2.208b)$$

$$+ \sum_k (-\text{sen } \theta \text{cos } \chi \eta_k^x + \text{sen } \theta \text{sen } \chi \eta_k^y + \text{cos } \theta \eta_k^z) \hat{P}_k , \quad (2.208c)$$

$$p_\chi = M'_z + \sum_k \eta_k^z \hat{P}_k , \quad (2.208d)$$

de donde deducimos que la inversa de la matriz (2.196) definida por

$$(p_\theta p_\phi p_\chi \ P_1 \dots P_{3N-6}) = (M'_x, M'_y, M'_z, P_1, \dots, P_{3N-6}) \mathbf{S}^{-1} \quad (2.209)$$

toma la forma

$$\mathbf{S}^{-1} = \left(\begin{array}{c|ccc} \mathbf{D}' & & & \mathbf{0} \\ \hline & 1 & & \\ \eta' & & 1 & \\ & & & \ddots \\ & & & & 1 \end{array} \right), \quad (2.210)$$

donde

$$\mathbf{D}' = \begin{pmatrix} \text{sen } \chi & -\text{sen } \theta \cos \chi & 0 \\ \cos \chi & \text{sen } \theta \text{sen } \chi & 0 \\ 0 & \cos \theta & 1 \end{pmatrix}, \quad (2.211)$$

mientras que para η' se tiene

$$\eta' = \begin{pmatrix} \text{sen } \chi \eta_1^x + \cos \chi \eta_1^y & -\text{sen } \theta \cos \chi \eta_1^x + \text{sen } \theta \text{sen } \chi \eta_1^y + \cos \theta \eta_1^z & \eta_1^z \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \text{sen } \chi \eta_{3N-3}^x + \cos \chi \eta_{3N-3}^y & -\text{sen } \theta \cos \chi \eta_{3N-3}^x + \text{sen } \theta \text{sen } \chi \eta_{3N-3}^y + \cos \theta \eta_{3N-3}^z & \eta_{3N-3}^z \end{pmatrix}. \quad (2.212)$$

El uso explícito de la matriz \mathbf{S} y su inversa permiten verificar que (2.207) se satisface.

Así pues el Hamiltoniano cuántico tiene la forma (2.199)

$$\hat{H}' = \frac{1}{2} G^{1/4} \sum_m \sum_n M'_n G^{-1/4} G_{nm} G^{-1/4} M'_m G^{1/4} + \hat{V}. \quad (2.213)$$

Todavía es necesario, sin embargo, identificar los diferentes términos de acuerdo con (2.119). El Hamiltoniano clásico (2.181) al ser comparado con (2.204), nos permite hacer las identificaciones

$$\mathbf{G} = \left(\begin{array}{c|ccc} \|\mu_{nm}\| & & & \mathbf{0} \\ \hline & 1 & & \\ \mathbf{0} & & 1 & \\ & & & \vdots \\ & & & & 1 \end{array} \right), \quad (2.214)$$

$$M'_1 = M_x - m_x, \quad (2.215a)$$

$$M'_2 = M_y - m_y, \quad (2.215b)$$

$$M'_3 = M_z - m_z, \quad (2.215c)$$

$$(2.215d)$$

$$M'_k = P_k, \quad k > 4. \quad (2.215e)$$

La forma de la matriz (2.214) nos permite escribir el Hamiltoniano (2.213) como

$$\begin{aligned}\hat{H}' &= \frac{1}{2}G^{1/4} \sum_i \sum_{j=1}^3 (\hat{M}_i - \hat{m}_i) G^{-1/2} \mu_{ij} (\hat{M}_j - \hat{m}_j) G^{1/4} \\ &+ \frac{1}{2}G^{1/4} \sum_k \hat{P}_k G^{-1/2} \hat{P}_k G^{1/4} + V ,\end{aligned}\quad (2.216)$$

donde claro está se tomó en cuenta que

$$G_{nm} = \delta_{nm}, \quad n, m \geq 4 . \quad (2.217)$$

Por último, nos falta obtener G . Para ello, haremos notar que \mathbf{G} está dada por (2.203)

$$\mathbf{G} = \mathbf{S}^{-1} \mathbf{g} \mathbf{S}^{-1} , \quad (2.218)$$

cuyo determinante tiene la forma

$$|\mathbf{G}| = |\mathbf{S}^{-1}| |\mathbf{g}| |\mathbf{S}^{-1}| = |\mathbf{S}^{-1}|^2 |\mathbf{g}| . \quad (2.219)$$

El determinante de la matriz \mathbf{S}^{-1} se obtiene directamente de (2.196)

$$\det(\mathbf{S}^{-1}) = \text{sen} \theta . \quad (2.220)$$

Ahora bien, el determinante de \mathbf{g} corresponde a la g definida en (2.162), y por lo tanto

$$\det(\mathbf{G}) = G = \text{sen}^2 \theta g . \quad (2.221)$$

Este resultado es muy importante pues muestra la consistencia con la identificación (2.205). Por otra parte, el determinante de la matriz \mathbf{G} , de acuerdo con (2.217), está dada por

$$G = \det(\mu) = \mu , \quad (2.222)$$

por lo que finalmente obtenemos para el Hamiltoniano cuántico

$$\begin{aligned}\hat{H}' &= \frac{1}{2}\mu^{1/4} \sum_{ij} (\hat{M}_i - \hat{m}_i) \mu_{ij} \mu^{-1/2} (M_j - m_j) \\ &+ \frac{1}{2}\mu^{1/4} \sum_k P_k \mu^{-1/2} P_k \mu^{1/4} + V .\end{aligned}\quad (2.223)$$

Aparte de la aproximación de Born-Oppenheimer, el Hamiltoniano (2.223) es exacto para moléculas poliatómicas rígidas y semirrígidas no lineales. Puesto que μ_{ij} depende de las coordenadas, μ no conmuta con los momentos y por lo tanto no es posible la simplificación del factor μ . En 1968 James K.G. Watson demostró que el Hamiltoniano (2.223) puede ser reescrito como

$$\hat{M}' = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} (L_\alpha - \pi_\alpha) \mu_{\alpha\beta} (L_\beta - \pi_\beta) + \frac{1}{2} \sum_k P_k^2 - \frac{1}{8} \hbar^2 \sum_\alpha \mu_{\alpha\alpha} + V , \quad (2.224)$$

donde se ha introducido la notación

$$L_\alpha = M_\alpha , \quad (2.225)$$

$$\pi_\alpha = m_\alpha ; \quad \alpha = x, y, z . \quad (2.226)$$

El orden de los factores en el primer término de (2.224) es irrelevante, ya que el mismo Watson demostró que

$$\sum_\alpha \pi_\alpha \mu_{\alpha\beta} = \sum_\alpha \mu_{\alpha\beta} \pi_\alpha . \quad (2.227)$$

El término adicional en (2.224) que aparece como producto de la simplificación se designa como

$$U = -\frac{1}{8} \hbar^2 \sum_\alpha \mu_{\alpha\alpha} \quad (2.228)$$

y recibe el nombre de término de Watson.

2.6. Aproximaciones

Consideremos el caso en el que las oscilaciones de los núcleos son muy pequeñas, es decir, el potencial presenta mínimos profundos en las posiciones de equilibrio. Cuando éste es el caso podemos efectuar un desarrollo en serie de Taylor de $\mu_{\alpha\beta}$ alrededor de las posiciones de equilibrio, es decir

$$\mu_{\alpha\beta} = \mu_{\alpha\beta}^0 + \sum_k Q_k \left(\frac{\partial \mu_{\alpha\beta}}{\partial Q_k} \right)_0 + \frac{1}{2} \sum_k \sum_{k'} Q_k Q_{k'} \left(\frac{\partial^2 \mu_{\alpha\beta}}{\partial Q_k \partial Q_{k'}} \right)_0 + \dots \quad (2.229)$$

Recordemos que $\mu_{\alpha\beta}$ corresponden a los elementos de matriz del inverso de la matriz I' dada por (2.120). Puesto que las coordenadas normales están definidas en términos de las coordenadas de desplazamiento q_α , en el equilibrio se anulan

$$Q_k^0 = 0 , \quad (2.230)$$

de donde se sigue que

$$(I'_{ij})^0 = I_{ij}^0 . \quad (2.231)$$

Cuando los núcleos están en las posiciones de equilibrio la condición de Eckart (2.94) se satisface automáticamente y por lo tanto tenemos la libertad de elegir los ejes (x, y, z) fijos en la molécula como aquellos en los que el momento de inercia es diagonal. Es decir, en donde se satisfacen las ecuaciones

$$I_{ij}^0 = 0 ; \quad i \neq j , \quad (2.232)$$

y explícitamente

$$\sum_\alpha m_\alpha x_\alpha^0 y_\alpha^0 = \sum_\alpha m_\alpha y_\alpha^0 z_\alpha^0 = \sum_\alpha m_\alpha z_\alpha^0 x_\alpha^0 = 0 . \quad (2.233)$$

Así pues si estas condiciones se satisfacen la matriz de momento de inercia es diagonal

$$\mathbf{I} = \begin{pmatrix} I_{xx}^0 & 0 & 0 \\ 0 & I_{yy}^0 & 0 \\ 0 & 0 & I_{zz}^0 \end{pmatrix} \quad (2.234)$$

de donde se obtiene trivialmente su inversa

$$\mathbf{I}^{-1} = \begin{pmatrix} 1/I_{xx}^0 & & \\ & 1/I_{yy}^0 & \\ & & 1/I_{zz}^0 \end{pmatrix}. \quad (2.235)$$

Supongamos ahora que nos quedamos sólo con el primer término de la serie en (2.229). Entonces

$$\mu_{\alpha\beta} \simeq \mu_{\alpha\beta}^0. \quad (2.236)$$

Esto es una aproximación válida si las oscilaciones son pequeñas, claro está. Si además tomamos los ejes fijos en la molécula tales que la matriz de momentos de inercia tenga la forma diagonal (2.234), entonces

$$\mu_{\alpha\alpha} \simeq \frac{1}{I_{\alpha\alpha}^0}, \quad \alpha = x, y, z. \quad (2.237)$$

Como $I_{\alpha\alpha}^0$ ya no dependen de las coordenadas entonces el Hamiltoniano (2.228) puede escribirse como

$$\hat{H}' \simeq \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{I_{\alpha\alpha}^0} (L_{\alpha} - \pi_{\alpha})^2 + \sum_k P_k^2 + U + V, \quad (2.238)$$

siendo U el término de Watson. Desarrollando el término entre paréntesis se tiene

$$\begin{aligned} \hat{H}' &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \frac{L_{\alpha}^2}{I_{\alpha\alpha}^0} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \frac{\pi_{\alpha}^2}{I_{\alpha\alpha}^0} - \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{I_{\alpha\alpha}^0} (L_{\alpha} \pi_{\alpha} + \pi_{\alpha} L_{\alpha}) \\ &\quad + \sum_k P_k^2 + U + V. \end{aligned} \quad (2.239)$$

El primer término, que definiremos como

$$\hat{H}_r^{(0)} = \frac{1}{2} \left(\frac{\hat{L}_x^2}{I_{xx}^0} + \frac{\hat{L}_y^2}{I_{yy}^0} + \frac{\hat{L}_z^2}{I_{zz}^0} \right), \quad (2.240)$$

corresponde al Hamiltoniano de un cuerpo rígido, y es un término puramente rotacional. El segundo término contiene al momento angular vibracional, por lo que será incluido en el Hamiltoniano vibracional que definimos como

$$\hat{H}_{\text{vib}}^{(0)} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \frac{\hat{\pi}_{\alpha}^2}{I_{\alpha\alpha}^0} + \sum_k \hat{P}_k^2 + V. \quad (2.241)$$

Por último, el tercer término de (2.239) representa una interacción vibración-rotación

$$\begin{aligned}\hat{H}_{rv}^{(0)} &= -\frac{1}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{I_{\alpha\alpha}^0} (\hat{L}_{\alpha} \pi_{\alpha} + \hat{\pi}_{\alpha} \hat{L}_{\alpha}) \\ &= -\sum_{\alpha} \frac{\hat{L}_{\alpha} \hat{\pi}_{\alpha}}{I_{\alpha\alpha}^0},\end{aligned}\quad (2.242)$$

donde se ha tomado en cuenta que

$$[L_{\alpha}, \pi_{\alpha}] = 0, \quad (2.243)$$

ya que L_{α} sólo afecta los ángulos de Euler, mientras que π_{α} depende de las coordenadas normales. El término de Watson, cuando se evalúa en el equilibrio,

$$U_0 = -\frac{1}{8} \hbar^2 \sum_{\alpha} \frac{1}{I_{\alpha\alpha}^0} \quad (2.244)$$

es una constante que puede ser ignorada.

En conclusión, el Hamiltoniano molecular puede ser aproximado como

$$\hat{H}_{mol} \simeq H_r^{(0)} + H_{vib}^{(0)} + H_{rv}^{(0)}. \quad (2.245)$$

donde $H_r^{(0)}$ está dado por (2.240) y $H_{vib}^{(0)}$ por (2.241). Podemos simplificar aún más el Hamiltoniano (2.245) si despreciamos la interacción rotación-vibración. En este caso

$$\hat{H}_{mol} \simeq H_r^{(0)} + H_{vib}^0 \quad (2.246)$$

lo cual está fundamentado en el hecho de que π_{α} depende de las coordenadas normales, las cuales tienden a cero en el equilibrio. Al desacoplar los grados de libertad vibracionales y rotacionales mediante (2.246), es claro que la función de onda nuclear toma la forma del producto directo

$$\Psi_n(\mathbf{R}_N) = \Psi_r(\theta, \phi, \chi) \phi_{vib}(\mathbf{Q}), \quad (2.247)$$

donde

$$H_{rot}^{(0)} \Psi_r(\theta, \phi, \chi) = E_{rot} \Psi_r(\theta, \phi, \chi), \quad (2.248)$$

$$\hat{H}_{vib} \phi_{vib}(\mathbf{Q}) = E_{vib} \phi_{vib}(\mathbf{Q}). \quad (2.249)$$

Una aproximación más restrictiva de la parte vibracional consiste en despreciar el momento angular en (2.241) y aproximar el potencial como oscilador armónico. En este caso

$$\hat{H}_{vib}^{(0)} \simeq \sum_k (P_k^2 - \lambda_k Q_k^2) \quad (2.250)$$

cuyas funciones propias dadas por el producto directo de funciones de oscilador armónico $\phi_{n_k}(Q_k)$:

$$\phi_{vib}^{(0)}(Q) = \prod_k \phi_{n_k}(Q_k). \quad (2.251)$$

Con respecto a la parte rotacional, en el caso más general de rotor asimétrico las funciones de rotor rígido $\Psi_r(\theta, \phi, \chi)$ corresponden a combinaciones lineales de matrices $\mathbf{D}^j(\theta, \phi, \chi)$ de Wigner [66].

Capítulo 3

Descripción de los grados de libertad vibracionales

En el capítulo anterior se mostró que mediante la aproximación de Born-Oppenheimer es posible separar los grados de libertad electrónicos de los nucleares. Aunque con menos éxito, el Hamiltoniano nuclear puede separarse en una contribución puramente vibracional y otra rotacional. En este capítulo nos concentraremos en la descripción vibracional de moléculas poliatómicas. Esto tiene como objetivo el de presentar los diferentes métodos para abordar este problema, con especial atención en los métodos algebraicos. Empezaremos por retomar la descripción en términos de modos normales, tanto en coordenadas cartesianas como internas. Con esto haremos ver que cuando se plantea el problema de vibraciones en coordenadas internas, el esquema natural para su descripción es el de osciladores locales interactuantes. Posteriormente introduciremos el concepto de representación algebraica a través del oscilador armónico. Esto nos conduce a los llamados métodos algebraicos, cuyos principales conceptos serán presentados. Un concepto fundamental en el marco de estos métodos es el de grupo dinámico, lo cual ejemplificaremos con el potencial de Morse. Asimismo veremos las ideas esenciales de los modelos basados en los grupos unitarios $U(v+1)$. Presentaremos el modelo $U(4)$ para tratar las vibraciones y rotaciones de moléculas diatómicas. Esto tiene como objetivo el de ejemplificar las ventajas y desventajas de los métodos algebraicos en general. Por último, se hará una reseña del modelo $U(v+1)$ para describir vibraciones en moléculas poliatómicas. Se hará énfasis en las desventajas del modelo. En el capítulo siguiente se reformulará el mismo modelo de tal forma que dichas desventajas desaparecen.

3.1. Coordenadas normales

El Lagrangiano asociado a la energía cinética puramente vibracional está dado por (2.101)

$$L_{\text{vib}} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N m_{\alpha} \dot{\rho}_{\alpha}^2 - V(\rho_{\alpha}) . \quad (3.1)$$

En términos de las coordenadas de desplazamiento (2.102) la energía cinética toma la forma (2.103). La función potencial V sólo depende de los distancias relativas entre los núcleos. Si los desplazamientos nucleares son considerados pequeños, la función potencial V puede desarrollarse en se-

rie de Taylor hasta términos cuadráticos, como se hizo en (2.105). Así pues, en este caso podemos reescribir (3.1) de la siguiente forma

$$L_{\text{vib}} = \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{q}} \dot{\mathbf{q}} - \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{q}} \mathbf{F} \mathbf{q} . \quad (3.2)$$

Si ahora introducimos el cambio de coordenadas

$$\mathbf{q} = \mathbf{A} \mathbf{Q} \quad (3.3)$$

y demandamos que \mathbf{A} diagonalice la matriz de constantes de fuerza, entonces

$$\tilde{\mathbf{A}} \mathbf{F} \mathbf{A} = \Lambda , \quad (3.4)$$

donde Λ es una matriz diagonal cuyos elementos son los valores propios de \mathbf{F} . Tomando en cuenta esto el Lagrangiano adquiere la forma diagonal

$$L_{\text{vib}} = \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{Q}} \dot{\mathbf{Q}} - \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{Q}} \Lambda \mathbf{Q} . \quad (3.5)$$

Las coordenadas Q_k se conocen como coordenadas normales.

Las ecuaciones de Euler asociadas al Lagrangiano (3.5) conducen a las siguientes ecuaciones

$$\ddot{Q}_k + \lambda_k Q_k = 0. \quad k = 1, 2, \dots, 3N , \quad (3.6)$$

Donde hemos designado por λ_k los elementos diagonales de la matriz Λ , es decir los valores propios de \mathbf{F} . Estas ecuaciones diferenciales de segundo orden con coeficientes constantes admiten soluciones armónicas de la forma

$$Q_k = B_k \cos \left(\lambda_k^{1/2} t + \epsilon_k \right) , \quad (3.7)$$

donde ϵ y B_k se determinan usando las condiciones iniciales. Tomando en cuenta (3.3) se tiene

$$\mathbf{q}_i = \sum_{k=i}^{3N} A_{i,k} Q_k = \sum_{k=i}^{3N} A_{i,k} B_k \cos \left(\lambda_k^{1/2} t + \epsilon_k \right) . \quad (3.8)$$

De aquí vemos que cada una de las q_i están dadas como una superposición de modos normales. Sólo en el caso en que todos los B_k se anulen excepto el coeficiente del α -ésimo modo $B_\alpha = 1$, entonces el movimiento de los núcleos se reduce a un modo normal puro, donde cada átomo oscila alrededor de su posición de equilibrio con un movimiento armónico simple de amplitud $A_{i,k}$, frecuencia $\lambda_k^{1/2}/2\pi$ y fase ϵ_k . Para cada solución λ_k la frecuencia y fase del movimiento de cada coordenada es la misma, pero sus amplitudes pueden ser diferentes. Cada núcleo alcanza su máximo desplazamiento y posición de equilibrio a un mismo tiempo. A este modo de vibración se le llama modo normal de vibración y la frecuencia asociada se conoce como frecuencia normal o fundamental. Para cada modo normal existe una coordenada normal Q_k , y es preciso destacar que éstos pueden presentar degeneración, es decir, puede ser que $\lambda_k = \lambda_l$.

El subespacio $3N$ -dimensional de coordenadas $\{q_i\}$

$$\mathcal{L}_q = \{q_i, i = 1, 2, \dots, 3N\} \quad (3.9)$$

constituye un subespacio invariante bajo las transformaciones del grupo puntual de la molécula. Esto quiere decir que las transformaciones R asociadas al grupo de simetría G de la molécula tienen el siguiente efecto

$$\hat{\mathcal{O}}_R q_i = \sum_j \Delta_{ji}(R) q_j , \quad (3.10)$$

donde $\Delta(R)$ es en general reducible y se puede expresar en la siguiente forma

$$\Delta(R) = \delta(R) \otimes \mathbf{D}(R) . \quad (3.11)$$

$\delta(\mathbf{R})$ es una matriz de permutaciones $N \times N$ que establece el intercambio de núcleos equivalentes bajo R . La matriz $\mathbf{D}(R)$ es una matriz de rotación propia o impropia de dimensión 3×3 , que corresponde al elemento R . Como la representación $\Delta(R)$ es reducible existe una matriz \mathbf{M} tal que

$$\mathbf{M}\Delta(R)\mathbf{M}^{-1} = \sum_{\mu} \oplus a_{\mu} \mathbf{D}^{(\mu)}(R) , \quad \forall R \in G . \quad (3.12)$$

La matriz \mathbf{M} establece el cambio de base de las coordenadas $\{q_i\}$ a unas nuevas coordenadas $\{q S_i^{(\mu)}\}$ que portan representaciones irreducibles $\hat{\mathbf{D}}^{\mu}(R)$ de G . Así pues, tenemos que

$$q S_i^{(\mu)} = \sum_{\alpha=1}^{3N} M_{\alpha, q\mu i} q_{\alpha} , \quad (3.13)$$

con la propiedad

$$\hat{\mathcal{O}}_R q S_i^{(\mu)} = \sum_j D_{ji}^{(\mu)}(R) q S_j^{(\mu)} , \quad (3.14)$$

donde q es un índice de multiplicidad. Supondremos que las diferentes coordenadas $\{ {}_1 S_i^{(\mu)}, {}_2 S_i^{(\mu)}, \dots, {}_n S_i^{(\mu)} \}$ generan la misma representación irreducible $\mathbf{D}^{(\mu)}(R)$ y que la matriz \mathbf{M} es unitaria. Si \mathbf{s} es el vector de coordenadas $q S_i^{(\mu)}$, es decir

$$\tilde{\mathbf{S}} = \left({}_1 S_1^{(\mu_1)}, {}_1 S_2^{(\mu_1)}, \dots, q S_i^{(\mu_n)}, \dots \right) \quad (3.15)$$

entonces la ecuación (3.13) toma la forma matricial

$$\tilde{\mathbf{S}} = \tilde{\mathbf{q}} \mathbf{M} , \quad (3.16)$$

de donde se sigue que

$$\tilde{\mathbf{q}} = \tilde{\mathbf{S}} \tilde{\mathbf{M}} ; \quad \mathbf{q} = \mathbf{M} \mathbf{S} . \quad (3.17)$$

Si ahora hacemos la sustitución de estas expresiones en el Lagrangiano (3.2) obtenemos

$$L = \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{S}} \dot{\mathbf{S}} - \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{S}} \mathbf{F}_s \mathbf{S} , \quad (3.18)$$

donde hemos definido la nueva matriz de constantes de fuerza

$$\mathbf{F}_s = \tilde{\mathbf{M}} \mathbf{F} \mathbf{M} . \quad (3.19)$$

La matriz F_s es, como F , de dimensión $3N \times 3N$, y es diagonal en bloques, con cada bloque caracterizado por una representación irreducible de dimensión correspondiente a su multiplicidad. Además, cada bloque de una representación dada se repite tantas veces como su dimensión. Debido a que cada bloque está caracterizado por una representación irreducible y los modos normales se obtienen al diagonalizar dichos bloques por separado, entonces las coordenadas normales serán una combinación de coordenadas adaptadas por simetría de la misma representación. Como consecuencia las coordenadas normales son base de las representaciones irreducibles del grupo de simetría G y por lo tanto

$$\mathcal{O}_R q Q_i^{(\mu)} = \sum_j D_{ji}^{(\mu)}(R) q Q_j^{(\mu)}; \quad \forall R \in G, \quad (3.20)$$

donde se indica explícitamente que las coordenadas normales $\{q Q_1^{(\mu)}, q Q_2^{(\mu)}, \dots\}$ portan la μ -ésima representación irreducible. El índice de multiplicidad q toma en cuenta la posibilidad de que más de una coordenada normal porte la misma representación irreducible. Pero cada coordenada normal está caracterizada por una frecuencia dada en términos del valor propio λ en (3.4), lo que nos sugiere que podemos asociar a q el valor propio λ_q .

Veamos ahora el procedimiento para establecer la descripción cuántica. El Lagrangiano vibracional tiene la siguiente forma en coordenadas normales

$$L = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \dot{Q}_k^2 - \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \lambda_k Q_k^2. \quad (3.21)$$

con momentos conjugados

$$P_k = \frac{\partial L}{\partial \dot{Q}_k} = \dot{Q}_k, \quad (3.22)$$

lo cual nos permite establecer el Hamiltoniano

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} P_k^2 + \frac{1}{2} \sum_k \lambda_k Q_k^2. \quad (3.23)$$

Proponemos ahora que la cuantización se lleva a cabo al hacer la correspondencia

$$P_k = -i\hbar \frac{\partial}{\partial Q_k}, \quad (3.24)$$

ya que, como vimos, la transformación (2.175) es unitaria. Así pues, el Hamiltoniano vibracional para una molécula no lineal tiene la forma

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \frac{\partial^2}{\partial Q_k^2} + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \lambda_k Q_k^2, \quad (3.25)$$

con la correspondiente ecuación de Schrödinger

$$\hat{\mathcal{H}} \Psi_{vib}(\mathbf{Q}) = E_v \Psi_{vib}(\mathbf{Q}). \quad (3.26)$$

El Hamiltoniano corresponde a un sistema de osciladores armónicos desacoplados, por tanto la función de onda vibracional tiene la forma

$$\Psi_{vib}(\mathbf{Q}) = \prod_{k=1}^{3N-6} \Psi_{v_k}(Q_k) . \quad (3.27)$$

La sustitución de $\Psi_{vib}(\mathbf{Q})$ en (3.26), da lugar a las $3N - 6$ ecuaciones desacopladas de oscilador armónico

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_k^2} + \frac{1}{2} \lambda_k Q_k^2 \right\} \Psi_{v_k}(Q_k) = G_{v_k} \Psi_{v_k}(Q_k) , \quad (3.28)$$

con soluciones

$$\Psi_{v_k}(Q_k) = N_{v_k} \mathcal{H}_{v_k}(\alpha^{1/2} Q_k) e^{-\alpha_k \frac{Q_k^2}{2}} , \quad (3.29)$$

donde

$$\alpha_k^2 = \frac{\lambda_k}{\hbar^2} ; \quad N_{v_k} = (2^{v_k} v_k!)^{-1/2} \left(\frac{\alpha_k}{\pi} \right)^{1/4} , \quad (3.30)$$

y $\mathcal{H}_{v_k}(x)$ son polinomios de Hermite. Para la energía vibracional tenemos

$$E_v = E_v(v_1, v_2, \dots, v_{3N-6}) = \sum_{k=1}^{3N-6} G_{v_k} ; \quad (3.31)$$

donde

$$G_{v_k} = \hbar v_k (v_k + 1/2) , \quad (3.32)$$

con frecuencia

$$v_k = \sqrt{\lambda_k} . \quad (3.33)$$

Así pues, el uso de coordenadas normales nos permite separar el problema original (3.2) en un conjunto de $3N - 6$ osciladores armónicos independientes.

El procedimiento que conduce a (3.28) desacopla todos los modos normales. En la práctica, sin embargo, es conveniente mantener en la misma ecuación las coordenadas normales degeneradas. Así pues, si $\{ {}_k Q_1^{(\mu)} , {}_k Q_2^{(\mu)} \}$ son las coordenadas asociadas a la frecuencia v_k , se considera

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2} \left[\frac{\partial^2}{\partial {}_k Q_1^{(\mu)^2}} + \frac{\partial^2}{\partial {}_k Q_2^{(\mu)^2}} \right] + \frac{1}{2} \lambda_k ({}_k Q_1^{(\mu)^2} + {}_k Q_2^{(\mu)^2}) \right\} \Psi({}_k \mathbf{Q}^{(\mu)}) = E_{v_k} \Psi_{v_k}({}_k \mathbf{Q}^{(\mu)}) \quad (3.34)$$

Esta ecuación nos da la opción de efectuar cambios de coordenadas que nos faciliten la clasificación de las soluciones Ψ_{v_k} , de acuerdo con las representaciones irreducibles del grupo. En particular es mediante este cambio a coordenadas polares que es posible introducir el momento angular vibracional.

Usualmente el Hamiltoniano (3.25) no es suficiente para llevar a cabo una descripción razonable de las excitaciones vibracionales, pero puede tomarse como punto de partida al tomarlo como un Hamiltoniano a orden cero. Tendremos entonces que en general el Hamiltoniano apropiado tiene la forma

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + V(\mathbf{Q}) , \quad (3.35)$$

donde $\hat{\mathcal{H}}_0$ corresponde al conjunto de osciladores armónicos (3.23) y el potencial $V(\mathbf{Q})$ toma en cuenta las anarmonicidades de la forma

$$V(\mathbf{Q}) = \frac{1}{3!} \sum_{\alpha,\beta,\gamma} F_{\alpha,\beta,\gamma} Q_\alpha Q_\beta Q_\gamma + \sum_{\alpha,\beta,\gamma,\delta} F_{\alpha,\beta,\gamma,\delta} Q_\alpha Q_\beta Q_\gamma Q_\delta + \dots, \quad (3.36)$$

donde $F_{\alpha,\beta,\gamma\dots}$ son las constantes de fuerza asociadas a las coordenadas normales. Es importante hacer notar que debido a que las coordenadas normales portan representaciones irreducibles del grupo de simetría, hay fuertes restricciones en las constantes de fuerza; sólo las combinaciones que portan la representación totalmente simétrica están permitidas.

La aproximación armónica nos provee de una base para diagonalizar el Hamiltoniano general. En la región de baja energía del espectro los estados presentan poca mezcla, lo cual significa que la base armónica provee de buenos números cuánticos, pero conforme la energía aumenta la mezcla puede ser tan grande que la asignación pudiera dejar de tener sentido. De hecho en estos casos las asignaciones no son únicas, pues dependen del modelo propuesto. En la siguiente sección presentamos las coordenadas internas, las cuales constituyen el punto de partida de los llamados modos locales. Esta descripción, como veremos, tiene la ventaja de proporcionar una base alternativa que resulta ser apropiada para la asignación de estados a altas energías.

3.2. Coordenadas internas

Hasta hace unas décadas, los trabajos en vibraciones se limitaban a la identificación de las frecuencias fundamentales y algunos sobretonos y combinaciones. El método tradicional para describir moléculas poliatómicas está basado en el empleo de una base normal, concepto derivado de la aproximación armónica. El éxito de esta descripción puede explicarse por el hecho de que sólo se prestaba atención a los estados de más baja energía, ya que sólo éstos se podían identificar experimentalmente. Con el desarrollo de nuevas técnicas espectroscópicas ha sido posible generar espectros de alta resolución en la región de altas energías de moléculas poliatómicas [2]. En general se observa que a medida que la energía aumenta también aumenta la densidad de estados, dando lugar a un espectro de características complejas. Sin embargo, dentro de esa complejidad, se encuentran regularidades que pueden explicarse si el problema de vibraciones se analiza como un conjunto de osciladores locales interactuantes. El concepto de modos locales está basado precisamente en esta idea en donde el conjunto de osciladores locales está asociado a las coordenadas internas de la molécula [3, 7, 4].

Las coordenadas internas son características de la estructura de la molécula. Este conjunto de coordenadas son adecuadas para describir el movimiento interno de la molécula, es decir, las vibraciones moleculares. Ejemplos de coordenadas internas para describir los grados de libertad vibracionales son: tensión de enlace, deformación angular, torsión y deformación angular fuera del plano [63]. Cada una de estas coordenadas puede definirse como la diferencia entre una función escalar de vectores de posición en una configuración distorsionada y la misma función en la configuración de equilibrio. Dado que las variaciones de longitudes y ángulos en una molécula pueden ser escritos en términos de la variación de las coordenadas cartesianas de desplazamiento

de los núcleos, el primer problema que se presenta es escribir la forma explícita de la transformación de coordenadas cartesianas a internas.

Debido a que la relación entre las coordenadas internas y cartesianas es no lineal, se tiene la siguiente forma general para la i -ésima coordenada interna t_i :

$$t_i = \sum_{\alpha} \sum_k B_i^{\alpha,k} \Delta_{\alpha,k} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \sum_{k,n} B_i^{\alpha,k,\beta,n} \Delta_{\alpha,k} \Delta_{\beta,n} + \frac{1}{6} \sum_{\alpha,\beta,\gamma} \sum_{k,n,p} B_i^{\alpha k,\beta n,\gamma p} \Delta_{\alpha,k} \Delta_{\beta,n} \Delta_{\gamma,p} + \dots , \quad (3.37)$$

donde α, β y γ corren sobre x, y y z , mientras que k, n y p corren sobre todos los núcleos. Los coeficientes $B_i^{\alpha k}, B_i^{\alpha k,\beta n}$ y $B_i^{\alpha k,\beta n,\gamma p}$ están dados por la primera, segunda y tercera derivadas con respecto a las coordenadas cartesianas de desplazamiento evaluadas en el equilibrio. Estos elementos están determinados por la geometría de la molécula. Una simplificación consiste en considerar esta transformación como lineal y definir las coordenadas internas en la aproximación lineal

$$t_i = \sum_{\alpha} \sum_k B_i^{\alpha,k} \Delta_{\alpha,k} = \sum_{\alpha} \sum_k \left(\frac{\partial t_i}{\partial \Delta_{\alpha,k}} \right)_{eq} \Delta_{\alpha,k} , \quad (3.38)$$

y en forma matricial

$$\mathbf{t} = \mathbf{B}\mathbf{x}, \quad (3.39)$$

donde la matriz \mathbf{B} es de dimensión $(3N-6) \times 3N$ y por tanto no es invertible. Para obtener la expresión de las coordenadas cartesianas en términos de las coordenadas internas es preciso invertir la matriz \mathbf{B} . Para ello se acostumbra adicionar seis coordenadas en el vector \mathbf{t} de la ecuación (3.39) que corresponden a la traslación y la rotación de la molécula, donde se toma en cuenta el hecho de que no todos los desplazamientos son independientes ya que satisfacen las condiciones de Eckart y las ecuaciones del centro de masas [64]. En este caso podemos obtener

$$\mathbf{x} = \mathbf{B}^{-1}\mathbf{t} . \quad (3.40)$$

En breve veremos la importancia de la aproximación (3.38) en la determinación de los modos normales.

Consideremos las coordenadas internas curvilíneas en su forma general $\{t_k\}$. Supondremos la forma funcional

$$x_{i\xi} = x_{i\xi}(t_k) , \quad (3.41)$$

la cual es en general no lineal. Podemos establecer la forma del Hamiltoniano clásico en las coordenadas generalizadas t_k :

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} p_{\alpha} g_{\alpha\beta} p_{\beta} + V(\mathbf{t}) , \quad (3.42)$$

donde los elementos de matriz $g_{\alpha\beta}$ están dados por (2.153). En forma matricial el Hamiltoniano (3.42) toma la forma

$$H = \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{p}} \mathbf{G} \mathbf{p} + V(\mathbf{t}) . \quad (3.43)$$

Consideremos ahora la aproximación armónica, ya que los modos normales están definidos en el marco de esta aproximación. En este caso

$$V(\mathbf{t}) = \frac{1}{2} \mathbf{t}^\dagger \mathbf{F}_t \mathbf{t} , \quad (3.44)$$

donde \mathbf{F}_t es la matriz de constantes de fuerza referidas a las coordenadas generalizadas \mathbf{t} . De acuerdo a las ecuaciones de Hamilton

$$\dot{t}_k = \frac{\partial T}{\partial p_k} , \quad (3.45)$$

de modo que de (3.42) se tiene

$$\dot{t}_k = \sum_{\beta} g_{k\beta} p_{\beta} , \quad (3.46)$$

donde hemos tomado en cuenta que la matriz \mathbf{G} es simétrica y por lo tanto $g_{\alpha\beta} = g_{\beta\alpha}$. Si además consideramos que \mathbf{G} es real, entonces

$$\mathbf{G}^\dagger = \mathbf{G} . \quad (3.47)$$

En forma matricial la ecuación (3.46) toma la forma

$$\dot{\mathbf{t}} = \mathbf{G}\mathbf{p} \quad (3.48)$$

o también

$$\mathbf{p}^\dagger = \dot{\mathbf{t}}^\dagger \mathbf{G}^{-1} ; \quad \mathbf{p} = \mathbf{G}^{-1} \dot{\mathbf{t}} , \quad (3.49)$$

donde se ha tomado en cuenta (3.47). La sustitución de estas expresiones en el Hamiltoniano (3.43) nos permite identificar la energía cinética en términos de las velocidades

$$T = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{t}}^\dagger \mathbf{G}^{-1} \dot{\mathbf{t}} , \quad (3.50)$$

de donde obtenemos el Lagrangiano

$$L = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{t}}^\dagger \mathbf{G}^{-1} \dot{\mathbf{t}} - \frac{1}{2} \mathbf{t}^\dagger \mathbf{F}_t \mathbf{t} . \quad (3.51)$$

Aunque el potencial es armónico, la energía cinética contiene términos anarmónicos ya que la transformación (3.41) es en general no lineal. Debemos por lo tanto efectuar una aproximación lineal en (3.41) o bien en la matriz \mathbf{G} . Supongamos entonces que obtenemos la aproximación lineal (3.40). En este caso de la definición (3.40), obtenemos

$$\mathbf{G}_0 = \mathbf{D}\mathbf{D}^\dagger ; \quad D_{ij} = B_{ij} m_j^{-1/2} , \quad (3.52)$$

la cual es independiente de las coordenadas. Aquí hemos hecho énfasis en que la matriz \mathbf{G}_0 corresponde a la matriz \mathbf{G} evaluada en el equilibrio. Nótese que esta última expresión refleja en forma inmediata la propiedad (3.47). Al considerar (3.52) en (3.51) obtenemos el Lagrangiano en la aproximación armónica. Las ecuaciones de movimiento asociadas a (3.51) tomando en cuenta (3.52), son

$$\sum_j \{ (\mathbf{G}_0^{-1})_{ji} \ddot{t}_j + f_{ji} t_j \} = 0 , \quad (3.53)$$

donde f_{ij} son los elementos de matriz de \mathbf{F}_t . Substituyendo soluciones del tipo

$$t_j = A_j \cos(\lambda^{1/2} t + \epsilon) , \quad (3.54)$$

obtenemos el sistema de ecuaciones algebraicas

$$\sum_{j=1}^{3N-6} \{f_{ji} - (\mathbf{G}_0^{-1})_{ji} \lambda\} A_j = 0 , \quad (3.55)$$

cuya solución no trivial existe si el determinante de la matriz asociada se anula, es decir

$$|\mathbf{F} - \mathbf{G}_0^{-1} \lambda| = 0 . \quad (3.56)$$

El sistema de ecuaciones (3.53) determina un cambio de base. Con el propósito de identificarlo introduciremos las coordenadas normales \mathbf{Q} definidas por

$$\mathbf{t} = \mathbf{LQ} . \quad (3.57)$$

En términos de las nuevas coordenadas \mathbf{Q} el Lagrangiano (3.51) adquiere la forma diagonal

$$L = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{Q}}^\dagger \dot{\mathbf{Q}} - \frac{1}{2} \mathbf{Q}^\dagger \mathbf{\Lambda} \mathbf{Q} , \quad (3.58)$$

siempre y cuando se satisfagan las relaciones

$$\mathbf{L}^\dagger \mathbf{G}_0^{-1} \mathbf{L} = \mathbf{1} ; \quad \mathbf{L}^\dagger \mathbf{F}_t \mathbf{L} = \mathbf{\Lambda} , \quad (3.59)$$

donde $\mathbf{\Lambda}$ es una matriz diagonal. Nótese que estas ecuaciones implican que

$$\mathbf{L}^\dagger = \mathbf{L}^{-1} \mathbf{G}_0 , \quad (3.60)$$

lo que significa que la transformación (3.68) no es unitaria. Nótese además que en general \mathbf{F} y \mathbf{G}_0 no conmutan y por lo tanto no se pueden diagonalizar simultáneamente.

En (3.55) se tiene definida una matriz con elementos A_{jk} , donde se etiqueta las diferentes soluciones λ_k . Por otra parte, hemos definido las coordenadas normales a través de la transformación \mathbf{L} . Debemos por lo tanto establecer su conexión. De (3.59) no es difícil verificar que se debe satisfacer la ecuación de valores propios

$$\mathbf{L}^{-1} \mathbf{G}_0 \mathbf{F} \mathbf{L} = \mathbf{\Lambda} . \quad (3.61)$$

Esta ecuación, en términos de elementos de matriz puede escribirse como

$$\sum_j \{f_{ij} - (\mathbf{G}_0^{-1})_{ij} \lambda_k\} L_{jk} = 0 . \quad (3.62)$$

Si además tomamos en cuenta que tanto \mathbf{F}_t como \mathbf{G}_0^{-1} son simétricas, tenemos

$$\sum_j \{f_{ji} - (\mathbf{G}_0^{-1})_{ji} \lambda_k\} L_{jk} = 0 , \quad (3.63)$$

lo que nos permite identificar, al comparar con (3.55), lo siguiente

$$L_{jk} = A_{jk} . \quad (3.64)$$

Es importante hacer notar que la normalización de los vectores propios en (3.61) se debe hacer a través de (3.59).

3.3. Coordenadas adaptadas por simetría

Puesto que las coordenadas normales portan representaciones irreducibles, es conveniente presentar el análisis de la sección anterior cuando se consideran coordenadas adaptadas por simetría. El cambio de base de coordenadas internas \mathbf{t} a coordenadas adaptadas por simetría \mathbf{S} podemos escribirlo de la siguiente forma

$$\mathbf{S}^\dagger = \mathbf{t}^\dagger \mathbf{M} , \quad (3.65)$$

donde \mathbf{M} es una matriz ortogonal que se obtiene mediante algún método de proyección. Invertiendo la expresión anterior, el Lagrangiano (3.51) en la aproximación armónica puede escribirse como

$$L = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{S}}^\dagger \mathcal{G}_0^{-1} \dot{\mathbf{S}} - \frac{1}{2} \mathbf{S}^\dagger \mathcal{F}_s \mathbf{S} , \quad (3.66)$$

donde

$$\mathcal{G}_0^{-1} = \mathbf{M}^\dagger \mathbf{G}_0^{-1} \mathbf{M} , \quad \mathcal{F}_s = \mathbf{M}^\dagger \mathbf{F}_t \mathbf{M} . \quad (3.67)$$

Ahora tomaremos en cuenta que las coordenadas internas se relacionan con las coordenadas normales mediante

$$\mathbf{S} = \mathbf{L} \mathbf{Q} . \quad (3.68)$$

Entonces podemos reescribir el Hamiltoniano (3.66) de la siguiente forma

$$L = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{Q}}^\dagger \mathbf{L}^\dagger \mathcal{G}_0^{-1} \mathbf{L} \dot{\mathbf{Q}} - \frac{1}{2} \mathbf{Q}^\dagger \mathbf{L}^\dagger \mathcal{F}_s \mathbf{L} \mathbf{Q} . \quad (3.69)$$

Demandamos ahora que el Lagrangiano anterior sea de la forma (3.5). Para ello se debe satisfacer

$$\mathbf{L}^\dagger \mathcal{G}_0^{-1} \mathbf{L} = \mathbf{1} , \quad \mathbf{L}^\dagger \mathcal{F}_s \mathbf{L} = \Lambda , \quad (3.70)$$

de donde se sigue que

$$\mathbf{L}^{-1} \mathcal{G}_0 \mathcal{F}_s \mathbf{L} = \Lambda . \quad (3.71)$$

El Hamiltoniano correspondiente lo obtenemos a través de los momentos. Sea \mathcal{P}_i el momento asociado a la coordenada S_i

$$\mathcal{P}_i = \frac{\partial T}{\partial \dot{S}_i} = \sum_{\alpha} (\mathcal{G}^{-1})_{i\alpha} \dot{S}_\alpha , \quad (3.72)$$

y en forma matricial

$$\mathcal{P} = \mathcal{G}_0^{-1} \dot{\mathbf{S}} ; \quad \mathcal{G}_0 \mathcal{P} = \dot{\mathbf{S}} . \quad (3.73)$$

De esta última expresión podemos escribir el Hamiltoniano

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \mathcal{P}^\dagger \mathcal{G} \mathcal{P} + \frac{1}{2} \mathbf{S}^\dagger \mathcal{F}_s \mathbf{S} , \quad (3.74)$$

donde hemos tomado en cuenta la hermiticidad de \mathcal{G}_0 . Las matrices \mathcal{G} y \mathcal{F}_s son diagonales por bloques, donde cada bloque corresponde a una representación irreducible del grupo. Asimismo

debido a que el Hamiltoniano es invariante ante las transformaciones de simetría del grupo puntual de la molécula, los elementos de matriz del Hamiltoniano cuántico (incluyendo anarmonicidades) en una base adaptada por simetría $\Psi_i^{\alpha(\mu)}$ tiene la forma general

$$\langle \Psi_i^{\alpha(\mu)} | \hat{H} | \Psi_j^{\beta(\nu)} \rangle = H_{\alpha,\beta} \delta_{\mu\nu} \delta_{ij} \quad (3.75)$$

donde $\mu(\nu)$ etiquetan las representaciones irreducibles, y $j(i)$ son las componentes correspondientes de cada representación, mientras que α y β distinguen funciones pertenecientes a la misma representación irreducible y misma componente.

La diagonalización del Hamiltoniano (3.74) nos provee de las coordenadas normales. Estas coordenadas pueden usarse como base para diagonalizar un Hamiltoniano cuántico más general, hasta orden cuártico en coordenadas y momentos, por ejemplo. La base normal, nos llevará a una descripción similar a la descrita anteriormente en coordenadas cartesianas. La ventaja del uso de coordenadas internas, sin embargo, estriba en la descripción local como una alternativa al uso de la base normal. La descripción local consiste en diagonalizar el Hamiltoniano en una base de producto directo de funciones, cada una de ellas asociada a un potencial local. El caso más simple consiste en considerar dos osciladores armónicos para cada oscilador. Desde el punto de vista físico, sin embargo, es más apropiado asociar osciladores de Morse para los grados de libertad de tensión, ya que las funciones contienen desde un principio la anarmonicidad y el continuo. Las flexiones pueden tratarse en primera aproximación en términos de osciladores armónicos. La diagonalización del Hamiltoniano (3.43) no es fácil de obtener, ya que la matriz $\mathbf{G}(\mathbf{t})$ depende de las coordenadas internas de forma complicada. Para moléculas pequeñas (cuatro átomos) la diagonalización directa es posible, pero no así para moléculas de tamaño mediano. El procedimiento a seguir consiste en desarrollar en serie de Taylor la matriz $\mathbf{G}(\mathbf{t})$ y el potencial $V(\mathbf{t})$, preservando términos hasta orden cuártico. El corte hasta este orden permite identificar las interacciones más relevantes de Fermi y Darling-Dennison.

Considerar osciladores de Morse u osciladores armónicos para las diferentes coordenadas no es la única alternativa. En el capítulo 4 presentamos el llamado modelo algebraico $U(v+1)$, cuyo potencial asociado no se ha identificado, pero es de gran importancia para tratar sistemas altamente excitados [67]

3.4. Oscilador armónico

El oscilador armónico además de tener solución analítica resulta ser una buena aproximación para un gran número de sistemas. Esto lo podemos constatar de inmediato del análisis anterior en donde se mostró que el cambio a coordenadas normales simplifica el problema de osciladores a un conjunto de osciladores armónicos independientes. Por otra parte, aún cuando se consideren osciladores de Morse o Pöschl-Teller se espera que en el límite de pequeñas oscilaciones se recuperen los resultados para oscilador armónico. Asimismo el estudio del oscilador armónico nos ofrece la oportunidad de introducir la representación algebraica, de ahí que empecemos el análisis de diferentes potenciales con esta sección. Así pues empezaremos por la solución clásica de oscilador armónico en una dimensión, para posteriormente establecer la descripción cuántica.

3.4.1. Descripción clásica

Sea $V(X)$ el potencial correspondiente al oscilador armónico

$$V(X) = \frac{1}{2}kX^2 . \quad (3.76)$$

La ecuación de movimiento asociada a este potencial es

$$m\frac{d^2X}{dt^2} = -\frac{dV(X)}{dX} = -kX , \quad (3.77)$$

donde m es la masa de la partícula. La ecuación anterior admite soluciones de la forma general

$$X = X_m \cos(\omega t + \varphi) , \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{m}} . \quad (3.78)$$

Las constantes de integración X_m y φ se determinan con las condiciones iniciales. El Lagrangiano de este sistema está dado por

$$L = \frac{1}{2}m\dot{X}^2 - V(X), \quad (3.79)$$

con el Hamiltoniano asociado

$$H = \frac{P^2}{2m} + \frac{1}{2}kX^2 , \quad (3.80)$$

donde P es el momento conjugado de X . Dadas las soluciones (3.78), al ser sustituidas en (3.80) se obtiene la conservación de la energía

$$E = \frac{1}{2}m\omega^2 X_m^2 . \quad (3.81)$$

Nótese que la energía puede tomar cualquier valor, pues X_m es arbitrario. Si fijamos la energía E , entonces el movimiento clásico se encuentra limitado a los desplazamientos máximos $\pm X_m$. En $\pm X_m$ la energía potencial es la máxima y la energía cinética es cero. Por otra parte si $X_m = 0$ entonces la energía potencial es la que se anula y la energía cinética se iguala con la energía total.

3.4.2. Descripción cuántica

Directamente de la expresión clásica (3.80) obtenemos el Hamiltoniano cuántico

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}k\hat{X}^2 \quad (3.82)$$

y en unidades adimensionales

$$\frac{\hat{H}}{\hbar\omega} = \hat{\mathcal{H}} = \frac{1}{2}(\hat{p}^2 + \hat{x}^2) , \quad \hat{x} = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\hat{X} , \quad \hat{p} = \frac{1}{\sqrt{\hbar\omega m}}\hat{P} , \quad (3.83)$$

con $[\hat{p}, \hat{x}] = i$. Como $\hat{\mathcal{H}}$ es independiente del tiempo, el análisis se reduce a obtener la solución a la ecuación de Schrödinger

$$\hat{\mathcal{H}}|\varphi\rangle = E|\varphi\rangle. \quad (3.84)$$

A continuación definimos los siguientes operadores

$$\hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{x} - i\hat{p}) , \quad \hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{x} + i\hat{p}) , \quad (3.85)$$

con relaciones de conmutación bosónica

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1 . \quad (3.86)$$

La representación del Hamiltoniano en términos de estos operadores toma la forma simple

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2} = \hat{N} + \frac{1}{2} , \quad (3.87)$$

donde hemos definido el operador de número

$$\hat{N} = \hat{a}^\dagger \hat{a} . \quad (3.88)$$

Este resultado (3.87) implica que resolver (3.84) es equivalente a obtener las funciones propias del operador de número \hat{N}

$$\hat{N}|\varphi_\gamma\rangle = \gamma|\varphi_\gamma\rangle . \quad (3.89)$$

Para obtener las soluciones de (3.89) primeramente calculamos el valor esperado de \hat{N}

$$\langle\varphi_\gamma|\hat{N}|\varphi_\gamma\rangle = \langle\varphi_\gamma|\hat{a}^\dagger \hat{a}|\varphi_\gamma\rangle = \langle\varphi_\gamma|\hat{a}^\dagger|\hat{a}\varphi_\gamma\rangle = \gamma , \quad \text{de donde } \gamma \geq 0. \quad (3.90)$$

Aquí hemos tomado en cuenta las propiedades de producto interno. Consideraremos el caso $\gamma = 0$

$$\langle\varphi_0|\hat{a}^\dagger|\hat{a}\varphi_0\rangle = 0 , \quad \text{de donde } |\hat{a}\varphi_0\rangle = 0 , \quad \text{entonces } \hat{a}|\varphi_\gamma\rangle = 0 . \quad (3.91)$$

Lo cual implica que $|\varphi_0\rangle$ es el estado de menor energía. Ahora bien, si $\gamma > 0$ tenemos que $|\hat{a}\varphi_\gamma\rangle$ es vector propio de \hat{N}

$$\hat{N}\hat{a}|\varphi_\gamma\rangle = (\hat{N} - 1)\hat{a}|\varphi_\gamma\rangle = (\gamma - 1)\hat{a}|\varphi_\gamma\rangle . \quad (3.92)$$

De igual modo para $|\hat{a}^\dagger\varphi_\gamma\rangle$ se tiene

$$\hat{N}\hat{a}^\dagger|\varphi_\gamma\rangle = (\hat{N} + 1)\hat{a}^\dagger|\varphi_\gamma\rangle = (\gamma + 1)\hat{a}^\dagger|\varphi_\gamma\rangle , \quad (3.93)$$

y generalizando

$$\hat{N}(\hat{a})^n|\varphi_\gamma\rangle = (\gamma - n)(\hat{a})^n|\varphi_\gamma\rangle , \quad (3.94)$$

$$\hat{N}(\hat{a}^\dagger)^n|\varphi_n\rangle = (\gamma + n)(\hat{a}^\dagger)^n|\varphi_\gamma\rangle . \quad (3.95)$$

Ahora bien, como $\gamma = 0$ es el valor mínimo, aplicando sucesivamente \hat{a}^\dagger podemos generar la secuencia infinita

$$|\varphi_0\rangle, \hat{a}^\dagger|\varphi_0\rangle, (\hat{a}^\dagger)^2|\varphi_0\rangle, \dots, (\hat{a}^\dagger)^n|\varphi_0\rangle. \quad (3.96)$$

Nos resta por demostrar sin embargo que esta secuencia

$$|\varphi_\gamma\rangle, \quad \text{con } \gamma = 0, 1, 2, \dots \quad (3.97)$$

incluye todos los estados posibles, esto es, que es un conjunto completo. Para ello probaremos que γ es entero. Supongamos que $\gamma = n + s$ donde $0 \leq s < 1$, entonces tenemos que

$$(\hat{a})^n |\varphi_{(n+s)}\rangle = |\varphi_s\rangle, \quad \text{y además} \quad \hat{N}|\varphi_s\rangle = s|\varphi_s\rangle, \quad (3.98)$$

entonces

$$s = \frac{\langle \varphi_s | \hat{N} | \varphi_s \rangle}{\langle \varphi_s | \varphi_s \rangle}, \quad \text{de donde} \quad s \geq 0, \quad (3.99)$$

Ahora supongamos que $\hat{a}|\varphi_s\rangle \neq 0$, entonces

$$\hat{a}|\varphi_s\rangle \sim |\varphi_{(s-1)}\rangle \quad \Rightarrow \quad \hat{N}|\varphi_{(s-1)}\rangle = (s-1)|\varphi_{(s-1)}\rangle, \quad (3.100)$$

y como consecuencia

$$\hat{a}|\varphi_s\rangle = 0 \quad \text{por tanto} \quad s = 0. \quad (3.101)$$

Así pues, los valores propios γ son enteros y los designaremos por $\gamma = n$. Ahora tomando en cuenta (3.87) tenemos

$$E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (3.102)$$

Por tanto la energía del oscilador armónico está cuantizada y no puede tomar valores arbitrarios. Nótese que el valor mínimo es diferente de cero $E_0 = \frac{\hbar\omega}{2}$ y la diferencia entre dos niveles de energía consecutivos es $\Delta E = E_{n+1} - E_n = \hbar\omega$. Además no existen niveles degenerados, esto puede verse como consecuencia de que el grupo de simetría del sistema es \mathcal{C}_i , el cual presenta dos representaciones irreducibles, ambas unidimensionales. Al operador \hat{N} se le conoce como operador de número y a los operadores \hat{a}^\dagger y \hat{a} como operadores de creación y aniquilación respectivamente, esto debido a que su acción es aumentar o disminuir un cuanto de energía al estado sobre el cual actúan. La acción de estos operadores es la siguiente [68]:

$$\hat{a}^\dagger |\varphi_n\rangle = \sqrt{n+1} |\varphi_{n+1}\rangle, \quad (3.103a)$$

$$\hat{a} |\varphi_n\rangle = \sqrt{n} |\varphi_{n-1}\rangle. \quad (3.103b)$$

Debido a que la secuencia (3.97) es un conjunto completo se satisface la relación de cierre

$$\sum_{n=0}^{\infty} |\varphi_n\rangle \langle \varphi_n| = 1. \quad (3.104)$$

Los estados $|\varphi_n\rangle$ definen una representación, la representación de los estados propios del Hamiltoniano la cual es diagonal

$$\langle \varphi_n | \hat{H} | \varphi_n \rangle = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) \delta_{mn}. \quad (3.105)$$

Como los observables x y p son funciones de \hat{a} y \hat{a}^\dagger , cualquier variable dinámica podrá expresarse en términos de operadores de creación y aniquilación. Esto es lo que conduce a la llamada representación algebraica, lo cual tiene la ventaja de que todas las manipulaciones se efectúan con base en el conmutador (3.86), a diferencia de las manipulaciones integrodiferenciales en el espacio de configuración.

3.5. Modelos algebraicos

El concepto de Simetría y el lenguaje natural para describirla formalmente, es decir, la Teoría de Grupos, juegan un papel muy importante en el campo de la física y la química. La gran complejidad que presentan los sistemas clásicos y cuánticos puede simplificarse mediante el análisis de las propiedades de simetría del sistema. Pero más allá del aspecto utilitario, la teoría de grupos nos permite visualizar bajo una nueva perspectiva conceptos y definiciones que, de otra forma, parecen ser introducidos de manera arbitraria. Además la simetría nos encamina hacia la formulación de una teoría física correcta proporcionando constricciones y pautas en sistemas que de otra forma no podrían tratarse. La existencia de simetría en un sistema da lugar a la aparición de magnitudes conservadas que en cuántica se corresponden con números cuánticos, los cuales nos permiten etiquetar sistemáticamente los estados del sistema.

Dentro de los métodos de la mecánica cuántica, tal vez sean los métodos algebraicos los que hacen uso de la teoría de grupos en su forma más amplia. Estos métodos no solamente proveen de funciones base adaptadas por simetría, sino que proporcionan todo un esquema para definir tanto las variables dinámicas como su manipulación para el cálculo de observables. Este tipo de métodos han sido aplicados con éxito en física nuclear, pero también han sido propuestos en el ámbito de la física molecular, especialmente en la descripción roto-vibracional de moléculas. En esta sección presentamos las ideas fundamentales de lo que constituyen los métodos algebraicos.

Definición de grupo.

Un conjunto no vacío de elementos $G = \{g_1, g_2, g_3, \dots, g_n\}$ forman un grupo si dada una ley de composición entre sus elementos se satisfacen las condiciones de cierre, asociatividad, identidad y existencia del inverso.

En grupos continuos o grupos de Lie, todo elemento del grupo se obtiene como potencia de un conjunto base de elementos llamados generadores, que juntos forman un álgebra llamada álgebra de Lie, asociada al grupo. En general los generadores \hat{g}_i definen un álgebra de Lie si cierran bajo la conmutación

$$[\hat{g}_i, \hat{g}_j] = \sum_k c_{ij}^k \hat{g}_k \quad (3.106)$$

y satisfacen la identidad de Jacobi. El conjunto de constantes c_{ij}^k se conocen como constantes de estructura y definen tanto las propiedades del álgebra de Lie como las del grupo asociado al álgebra [69].

Transformaciones de simetría y cantidades conservadas.

Una transformación que deja invariante un sistema recibe el nombre de transformación de simetría. A su vez el conjunto de transformaciones de simetría forma un grupo; el llamado grupo de simetría. Desde un punto de vista más general las transformaciones de simetría de un sistema físico puede definirse en términos de las ecuaciones de movimiento del sistema. Supongamos que

tenemos el sistema de ecuaciones

$$\hat{\mathcal{O}}_i \psi_i = 0 \quad i = 1, 2, \dots \quad (3.107)$$

entonces los operadores \hat{g}_{ij} tales que

$$\sum_j \hat{\mathcal{O}}_i (\hat{g}_{ij} \psi_j) = 0 \quad i = 1, 2, \dots \quad (3.108)$$

se llaman transformaciones de simetría, ya que transforman la solución ψ en otra solución $g\psi$ de la ecuación (3.107). Consideremos por ejemplo la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo

$$\left(H(x, p) - i \frac{\partial}{\partial t} \right) \psi(x, t) = 0 . \quad (3.109)$$

$\hat{k}_j(x, p, t)\psi(x, t)$ es también solución de la ecuación (3.109) si satisface la ecuación

$$[\hat{H}, \hat{k}_j] - i \frac{\partial \hat{k}_j}{\partial t} = 0 , \quad (3.110)$$

esto es, \hat{k}_j es un operador asociado con una constante de movimiento. Ahora bien si \hat{k}_1 y \hat{k}_2 son constantes de movimiento, el conmutador es de nuevo una constante de movimiento, y si además los \hat{k}_i forman un álgebra de Lie entonces los operadores k_i resultan ser los generadores de la simetría algebraica del sistema dependiente del tiempo [54].

Consideremos ahora la ecuación de Schrödinger para estados estacionarios

$$\hat{\mathcal{H}} \varphi_i^n(\mathbf{r}) = E_n \varphi_i^n(\mathbf{r}) , \quad (3.111)$$

donde hemos supuesto que la función $\varphi_i^n(\mathbf{r})$ asociada a la energía E_n tiene degeneración g_n , es decir, $i = 1, 2, \dots, g_n$. Asimismo hemos supuesto un espectro discreto de energías. Supongamos que existe un grupo G de transformaciones que dejan invariante el Hamiltoniano, es decir

$$[\hat{\mathcal{O}}_R, \hat{\mathcal{H}}] = 0 , \quad \forall R \in G . \quad (3.112)$$

Si el número de transformaciones R es máximo se dice que G es el grupo de simetría del sistema.

Apliquemos a la ecuación (3.111) el operador $\hat{\mathcal{O}}_R$ por la izquierda

$$\hat{\mathcal{O}}_R \hat{\mathcal{H}} \varphi_i^n(\mathbf{r}) = E_n \hat{\mathcal{O}}_R \varphi_i^n(\mathbf{r}) , \quad (3.113)$$

e introduzcamos la unidad $\hat{\mathcal{O}}_R \hat{\mathcal{O}}_R^{-1}$ entre $\hat{\mathcal{H}}$ y $\varphi_i^n(\mathbf{r})$, de modo que

$$(\hat{\mathcal{O}}_R \hat{\mathcal{H}} \hat{\mathcal{O}}_R^{-1}) \hat{\mathcal{O}}_R \varphi_i^n(\mathbf{r}) = E_n \hat{\mathcal{O}}_R \varphi_i^n(\mathbf{r}) . \quad (3.114)$$

Pero de acuerdo con (3.112)

$$\hat{\mathcal{O}}_R \hat{\mathcal{H}} \hat{\mathcal{O}}_R^{-1} = \hat{\mathcal{H}} , \quad (3.115)$$

y por lo tanto

$$\hat{\mathcal{H}} (\hat{\mathcal{O}}_R \varphi_i^n(\mathbf{r})) = E_n (\hat{\mathcal{O}}_R \varphi_i^n(\mathbf{r})) . \quad (3.116)$$

Esta expresión nos dice que la función transformada $\hat{\mathcal{O}}_R \varphi_i^n(\mathbf{r})$ es función propia de $\hat{\mathcal{H}}$ asociada a la misma energía E_n . Pero el subconjunto de funciones degeneradas $\{\varphi_i^n(\mathbf{r}), i = 1, \dots, g_n\}$ forma un subespacio asociado a E_n , y por lo tanto

$$\hat{\mathcal{O}}_R \varphi_i^n(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{g_n} D_{ji}(R) \varphi_j^n(\mathbf{r}) . \quad (3.117)$$

Las matrices $\mathbf{D}(R)$ constituyen una representación del grupo de simetría G ya que,

$$\mathbf{D}(R_1)\mathbf{D}(R_2) = \mathbf{D}(R_1 R_2); R_1 R_2 \in G . \quad (3.118)$$

Este resultado se resume en el siguiente

Teorema de Wigner. *Las soluciones de la ecuación de Schrödinger para estados estacionarios son base de representaciones irreducibles del grupo de simetría del sistema*[103].

En este caso una constante de movimiento está asociada a un observable \hat{A} que no depende explícitamente del tiempo y que conmuta con el Hamiltoniano, es decir

$$[\hat{A}, \hat{\mathcal{H}}] = 0 , \quad \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} = 0 . \quad (3.119)$$

Para un sistema conservativo $\hat{\mathcal{H}}$ mismo es una constante de movimiento. Si sustituimos (3.119) en

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{A}, \hat{\mathcal{H}}] + \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \rangle , \quad (3.120)$$

obtenemos

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle = \frac{d}{dt} \langle \Psi(t) | \hat{A} | \Psi(t) \rangle = 0 , \quad (3.121)$$

lo cual dice que $\langle \hat{A} \rangle$ es una cantidad que se conserva. Como \hat{A} y $\hat{\mathcal{H}}$ conmutan, se pueden diagonalizar simultáneamente, es decir se puede encontrar un sistema común de vectores propios

$$\hat{\mathcal{H}} |\phi_{n,p,\tau}\rangle = E_n |\phi_{n,p,\tau}\rangle . \quad (3.122)$$

$$\hat{A} |\phi_{n,p,\tau}\rangle = a_p |\phi_{n,p,\tau}\rangle , \quad (3.123)$$

donde τ es un índice necesario en el caso de que \hat{H} y \hat{A} no constituyan un conjunto completo. Los vectores $|\phi_{n,p,\tau}\rangle$ son estados estacionarios de \hat{H} caracterizados por el valor propio E_n . Los estados $|\phi_{n,p,\tau}\rangle$ también son estados propios de \hat{A} con valor propio a_p . Como \hat{A} es una constante de movimiento los valores propios a_p proveen de un etiquetado independiente del tiempo. Los valores propios de \hat{A} son llamados por esta razón, buenos números cuánticos.

Las transformaciones de simetría de un grupo G satisfacen

$$\frac{\partial \hat{\mathcal{O}}_R}{\partial t} = 0, \quad (3.124)$$

aunque en general

$$[\hat{O}_{R_i}, \hat{\mathcal{H}}] = 0, \quad [\hat{O}_{R_i}, \hat{O}_{R_j}] \neq 0 \quad \forall R_i \in G. \quad (3.125)$$

Esto nos indica que las operaciones de simetría no nos proveen de números cuánticos simultáneamente. En contraste, para las clases K_i tenemos

$$\frac{\partial \hat{K}_i}{\partial t} = 0, \quad [K_i, \hat{\mathcal{H}}] = 0, \quad [\hat{K}_i, \hat{K}_j] = 0 \quad \forall K_i \in G. \quad (3.126)$$

Ésto nos dice que las clases K_i de un grupo G sí constituyen un conjunto apropiado para proveer de números cuánticos. El conjunto de valores propios de las clases es lo que define una representación irreducible de G , de ahí que las posibles representaciones irreducibles proveen precisamente de los números cuánticos del sistema.

Ahora bién la simetría algebraica asociada con los sistemas dependientes e independiantes del tiempo nos proveen de constantes de movimiento de los sistemas físicos. Por otra parte el álgebra dinámica de un sistema independiente del tiempo se define como aquella que permite conectar todos los estados propios del sistema a través de sus generadores. Esto significa que cualquier variable dinámica puede expresarse en términos de los generadores, es decir, el álgebra dinámica define un espacio de Hilbert apropiado para la descripción del sistema. Dada un álgebra de Lie, se puede construir al menos un operador \mathcal{C}_l que conmuta con todos los generadores del \hat{k}_j

$$[\mathcal{C}_l, \hat{k}_j] = 0 \quad l = 1, 2, \dots, r \quad j = 1, 2, \dots, s. \quad (3.127)$$

A estos operadores se les conoce como operadores de Casimir u operadores invariantes y pueden ser lineales, cuadráticos o de órdenes superiores en los generadores. El número r de casimires linealmente independientes coincide con el número máximo de generadores que conmutan entre ellos

$$[\hat{k}_\alpha, \hat{k}_\beta] = 0 \quad \alpha, \beta = 1, 2, \dots, r. \quad (3.128)$$

Los operadores $(\mathcal{C}_l, \hat{k}_\alpha)$ pueden diagonalizarse simultáneamente y usar sus valores propios para identificar los estados propios correspondientes.

Para la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo la simetría algebraica nos provee de contantes de movimiento que se traducen como números cuánticos que nos permiten distinguir estados asociados a una misma energía, es decir el álgebra de simetría sólo conecta estados degenerados. Por otra parte los generadores del álgebra dinámica no son constantes de movimiento, pero pueden conectar todos los estados del sistema.

Métodos algebraicos

Sea G el grupo de simetría del sistema. Consideremos un conjunto de operadores $g = \{\hat{k}_j\}$ que forman un álgebra y además

$$[\hat{H}, \hat{k}_j] = 0. \quad (3.129)$$

Entonces g resulta ser el álgebra de simetría del sistema. Los estados propios de \hat{H} con energía E_α pueden escribirse como $|\alpha \lambda \mu\rangle$, donde λ se refiere a las representaciones irreducibles del grupo de

simetría y μ distingue entre diferentes componentes (y puede elegirse de modo que correspondan con las representaciones irreducibles de un subgrupo de g). Los valores propios del Hamiltoniano en (3.129) dependen de α

$$\hat{H}|\alpha\lambda\mu\rangle = E_{\alpha(\lambda)}|\lambda\mu\rangle . \quad (3.130)$$

Asimismo, de la ecuación (3.117) se tiene que los generadores k_i no conectan estados con diferente λ .

La introducción de un conjunto de casimires que conmutan nos permitirá distinguir entre todos los estados $|\alpha\lambda\mu\rangle$. Para hacer ver esto consideremos la cadena de álgebras

$$g_1 \supset g_2 \quad (3.131)$$

Si g_1 es el álgebra de simetría del Hamiltoniano (g en (3.129)), podemos etiquetar los estados propios como $\langle\lambda_1\mu_1\rangle$. Puesto que $g_2 \subset g_1$ entonces g_2 también es un álgebra de simetría de H aunque no maximal, y consecuentemente sus vectores propios son etiquetados como $|\lambda_2\mu_2\rangle$. Combinando estas dos propiedades podemos etiquetar los estados

$$\hat{H}|\alpha\lambda_1\lambda_2\mu_2\rangle = E_{\alpha}|\alpha\lambda_1\lambda_2\mu_2\rangle . \quad (3.132)$$

Esto puede extenderse a más subgrupos $g_1 \supset g_2 \supset g_3 \supset \dots$

Supongamos ahora que g_1 es el álgebra dinámica del sistema. En este caso los elementos de g_1 no conmutan con el Hamiltoniano, pero sí una subálgebra, la que corresponde al álgebra de simetría. Puesto que g_1 es el álgebra dinámica el Hamiltoniano puede desarrollarse en términos de sus generadores. Una forma elegante de escribir el Hamiltoniano es en términos de operadores de Casimir de los diferentes subgrupos de g_1 . Por ejemplo, supongamos la cadena $g_1 \supset g_2 \supset g_3$. El Hamiltoniano podría tomar la forma

$$\hat{H} = \alpha\mathcal{C}_1(g_1) + \beta\mathcal{C}_2(g_2) + \gamma\mathcal{C}_3(g_3) , \quad (3.133)$$

donde \mathcal{C}_1 , \mathcal{C}_2 y \mathcal{C}_3 son los casimires asociados a g_1 , g_2 y g_3 respectivamente. Supongamos que el grupo de simetría es g_3 . El Hamiltoniano (3.133) es diagonal en la base definida por los vectores propios de los operadores de Casimir involucrados en la cadena $g_1 \supset g_2 \supset g_3$. Cuando esto sucede la solución se conoce y recibe el nombre de simetría dinámica asociada a la cadena $g_1 \supset g_2 \supset g_3$. Podría haber, sin embargo, una cadena alterna, digamos $g_1 \supset g'_2 \supset g_3$, en cuyo caso el Hamiltoniano

$$\hat{H}_2 = \alpha\mathcal{C}_1(g_1) + \beta'\mathcal{C}_2(g'_2) + \gamma\mathcal{C}_3(g_3) \quad (3.134)$$

será diagonal en la base definida por dicha cadena. Se tendrá entonces una simetría dinámica adicional. El Hamiltoniano más general contiene casimires de ambos subgrupos

$$\hat{H} = \alpha\mathcal{C}_1(g_1) + \beta\mathcal{C}_2(g_2) + \beta'\mathcal{C}_2(g'_2) + \gamma\mathcal{C}_3(g_3) \quad (3.135)$$

en cuyo caso se dice que se presenta un rompimiento de la simetría dinámica. El Hamiltoniano (3.135) puede diagonalizarse en una u otra base, lo cual es posible hacerlo en forma eficiente y

elegante mediante las técnicas de teoría de grupos.

Resumiendo, el Hamiltoniano y todos los operadores en el sistema pueden ser expresados en términos de los generadores del álgebra dinámica. Todos los observables del sistema pueden calcularse algebraicamente. Las bases apropiadas para calcular los elementos de matriz son provistos por las diferentes simetrías dinámicas. Es importante mencionar que las cadenas contienen como subgrupo al grupo de simetría del sistema. Cuando hay diferentes cadenas de grupos, el Hamiltoniano en general no es diagonal. En este caso, sin embargo se tiene la ventaja de que el Hamiltoniano se puede diagonalizar en forma elegante, utilizando por ejemplo los paréntesis de transformación [54].

3.5.1. Representación SU(2)

En esta sección ejemplificaremos el concepto de grupo dinámico para el problema unidimensional del potencial de Morse. Introduciremos la representación algebraica para los operadores de momento y posición de un oscilador de Morse. Por el momento nos limitaremos a los estados ligados, en la siguiente sección veremos una realización mediante la cual podemos tomar en cuenta el continuo.

Seleccionando el valor nulo del potencial en el límite de disociación tenemos que el potencial de Morse están dado por

$$V_M(x) = D(1 - e^{-\beta x})^2, \quad (3.136)$$

y en términos de la coordenada de Morse y ;

$$V_M(q) = Dy^2, \quad y = 1 - e^{-\beta x}, \quad (3.137)$$

donde D corresponde a la profundidad del pozo, β esta relacionado con el alcance del potencial y x es la posición relativa a partir de las posiciones de equilibrio. En términos de la variable de Morse el Hamiltoniano toma la forma explícita

$$\hat{H}_M = \frac{1}{2\mu} p^2 + \frac{1}{2} f_{rr} \beta^{-2} y^2, \quad (3.138)$$

con constante de fuerza dada por

$$f_{rr} = 2D\beta^2. \quad (3.139)$$

La solución a la ecuación de Schrödinger asociada al potencial de Morse, es [70]

$$\Psi_v^j(z) = N_v^j e^{-\frac{z}{2}} z^s L_v^{2s}(z), \quad (3.140)$$

donde $L_v^{2s}(y)$ son los polinomios asociados de Laguerre, z está relacionado con la coordenada x de la siguiente manera

$$z = (2j + 1)e^{-\beta x} \quad (3.141)$$

y N_ν^j es la constante de normalización

$$N_\nu^j = \sqrt{\frac{\beta(2j-2\nu)\Gamma(\nu+1)}{\Gamma(2j-\nu+1)}}. \quad (3.142)$$

Las variables j y s se relacionan con la profundidad del pozo y la energía respectivamente

$$k = 2j + 1 = \sqrt{\frac{8\mu D}{\beta^2 \hbar^2}}, \quad s = \sqrt{\frac{-2\mu E}{\beta^2 \hbar^2}}. \quad (3.143)$$

Por otra parte los valores propios están dados por

$$\frac{E_M(\nu)}{hc} = \omega_e(\nu + 1/2) - \omega_e x_e(\nu + 1/2)^2, \quad (3.144)$$

donde

$$hc \omega_e = \hbar\omega = \hbar\sqrt{\frac{f_{rr}}{\mu}} = 2\hbar\beta\sqrt{\frac{D}{2\mu}}; \quad hc\omega_e x_e = \frac{\hbar^2 \beta^2}{2\mu}. \quad (3.145)$$

Es posible obtener una representación algebraica del Hamiltoniano en términos de operadores de creación b^\dagger y aniquilación b que actúan sobre las funciones de Morse. Estos operadores dependen de la coordenada y del momento, además del operador de número $\hat{\nu}$, y tienen la siguiente acción sobre las funciones de Morse

$$\hat{b}^\dagger(x, p, \nu) \Psi_\nu^j(y) = \sqrt{(\nu+1)(1-(\nu+1)/\kappa)} \Psi_{\nu+1}^j(y), \quad (3.146a)$$

$$\hat{b}(x, p, \nu) \Psi_\nu^j(y) = \sqrt{\nu(1-\nu/\kappa)} \Psi_{\nu-1}^j(y), \quad (3.146b)$$

$$\hat{\nu} \Psi_\nu^j(y) = \nu \Psi_\nu^j(y). \quad (3.146c)$$

La forma explícita de estos generadores es la siguiente [55]

$$b^\dagger = \left[\frac{e^{\beta x}}{k} \left(-\frac{i\hat{p}}{\beta\hbar} + (j-\nu) \right) (2(j-\nu)-1) - \frac{k}{2} \right] \sqrt{\frac{j-\nu-1}{k(j-\nu)}}, \quad (3.147a)$$

$$b = \left[\frac{e^{\beta x}}{k} \left(\frac{i\hat{p}}{\beta\hbar} + (j-\nu) \right) (2(j-\nu)-1) - \frac{k}{2} \right] \sqrt{\frac{j-\nu+1}{k(j-\nu)}}, \quad (3.147b)$$

con relaciones de conmutación

$$[\hat{b}, \hat{b}^\dagger] = 1 - \frac{2\hat{\nu}+1}{\kappa}, \quad [\hat{\nu}, \hat{b}^\dagger] = \hat{b}^\dagger, \quad [\hat{\nu}, \hat{b}] = -\hat{b}. \quad (3.148)$$

Mediante la transformación

$$b^\dagger = \hat{J}_- / \sqrt{\kappa}, \quad (3.149)$$

$$b = \hat{J}_+ / \sqrt{\kappa}, \quad (3.150)$$

$$\hat{\nu} = j - \hat{J}_0, \quad (3.151)$$

podemos identificar las relaciones de conmutación de momento angular. Así pues estos operadores son generadores del grupo $SU(2)$

$$G_{su(2)} = \{\hat{b}^\dagger, \hat{b}, \hat{v}\}. \quad (3.152)$$

Desde el punto de vista de la teoría de grupos el parámetro j etiqueta las representaciones irreducibles de $SU(2)$. La proyección del momento angular m está relacionada con v a través de

$$m = j - v. \quad (3.153)$$

De aquí podemos ver que $v = 0$ corresponde a $m = j$. En el espacio algebraico, las funciones propias de Morse toman la forma

$$|\Psi_v^j\rangle = \mathcal{N}_v^j (\hat{b}^\dagger)^v |\Psi_0^j\rangle, \quad (3.154)$$

con la constante de normalización

$$\mathcal{N}_v^j = \sqrt{\kappa^v \frac{(2j-v)!}{v!(2j)!}}. \quad (3.155)$$

Las funciones de Morse están asociadas a una de las ramas (en este caso $m \leq -1$) de la representación de $su(2)$. La realización del Hamiltoniano de Morse en términos del álgebra $su(2)$ está dada por

$$\hat{H}_M = \frac{\hbar\omega}{2} (\hat{b}^\dagger \hat{b} + \hat{b} \hat{b}^\dagger + \frac{1}{4k}) \quad (3.156)$$

con valores propios

$$E_M(v) = \hbar\omega(v + 1/2) - \frac{\hbar\omega}{k}(v + 1/2)^2. \quad (3.157)$$

El límite armónico se obtiene haciendo $k \rightarrow \infty$

$$\lim_{\kappa \rightarrow \infty} \hat{b} = \hat{a}, \quad (3.158a)$$

$$\lim_{\kappa \rightarrow \infty} \hat{b}^\dagger = \hat{a}^\dagger, \quad (3.158b)$$

mientras que para el Hamiltoniano de Morse tenemos

$$\lim_{\kappa \rightarrow \infty} \hat{H} = \frac{\hbar\tilde{\omega}}{2} (\hat{a}^\dagger \hat{a} + \hat{a} \hat{a}^\dagger) \quad (3.159)$$

con los siguientes vectores propios para las funciones armónicas

$$|n\rangle = \frac{(\hat{a}^\dagger)^n}{\sqrt{n!}} |0\rangle. \quad (3.160)$$

Debido a que los operadores (3.152) forman un álgebra dinámica para el oscilador de Morse, cualquier variable dinámica puede ser expresada en términos de estos operadores, es decir podemos obtener una realización algebraica de x , y y \hat{p} [55]. Para el momento se tiene

$$\hat{p} = \frac{i}{2} \sqrt{2\hbar\omega\mu} [f_v^d \hat{b}^\dagger - \hat{b} h_v + \frac{1}{\sqrt{\kappa}} (\hat{b} \hat{b} g_v - g_v \hat{b}^\dagger \hat{b}^\dagger) + O(1/\kappa)], \quad (3.161)$$

mientras que el desarrollo de la variable de Morse toma la forma [71]

$$\frac{y}{\beta} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega\mu}} [f_v \hat{b}^\dagger + \hat{b} f_v + \frac{1}{\sqrt{\kappa}} (f_v^d + g_v \hat{b}^\dagger \hat{b}^\dagger + \hat{b} \hat{b} g_v) + O(1/\kappa)], \quad (3.162)$$

donde

$$f_v^d = 1 + 2v, \quad (3.163)$$

$$f_v = \sqrt{\frac{(\kappa - 2v - 1)(\kappa - 2v + 1)}{(\kappa - v)^2}}, \quad (3.164)$$

$$g_v = -\sqrt{\frac{\kappa^2(\kappa - 2v - 1)(\kappa - 2v + 1)}{(\kappa - v + 1)^2(\kappa - v)^2}}. \quad (3.165)$$

Un desarrollo similar para la variable x se presenta en [55]

Las expresiones para y y p están dadas en términos de un desarrollo en potencias de $1/\sqrt{\kappa}$, lo cual se puede ver al notar que en el límite armónico los operadores diagonales son finitos. Es importante hacer notar que los desarrollos (3.161) y (3.162) permiten identificar la relevancia de cada término al establecer los diferentes grados de aproximación en forma sistemática. En el límite armónico recuperamos los resultados para el oscilador armónico

$$\lim_{\kappa \rightarrow \infty} \hat{p} = \frac{i}{2} \sqrt{2\hbar\omega\mu} [\hat{a}^\dagger - \hat{a}], \quad (3.166a)$$

$$\lim_{\kappa \rightarrow \infty} \frac{y}{\beta} = \lim_{\kappa \rightarrow \infty} x = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega\mu}} [\hat{a}^\dagger + \hat{a}], \quad (3.166b)$$

$$\lim_{\kappa \rightarrow \infty} \hat{c}^\dagger = \hat{a}^\dagger. \quad (3.166c)$$

Tomando en cuenta κ grande pero finita, podemos considerar el efecto anarmónico mediante la aproximación lineal

$$p \simeq \frac{i}{2} \sqrt{2\hbar\omega\mu} [\hat{b}^\dagger - \hat{b}], \quad (3.167a)$$

$$\frac{y}{\beta} = x \simeq \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega\mu}} [\hat{b}^\dagger + \hat{b}]. \quad (3.167b)$$

Esta es la aproximación más simple que toma en cuenta efectos anarmónicos [56]

3.5.2. Álgebra dinámica $\text{su}(1,1)$

En la descripción de fenómenos como el rompimiento del enlace molecular o la disociación, la parte continua del espectro juega un papel preponderante y consecuentemente debe ser tomado en cuenta en el tratamiento teórico de estos fenómenos. Debido a ello se ha puesto mucho interés en incorporar el continuo en la descripción de los sistemas [72, 73, 74]. La solución a la ecuación de Schrödinger $|\Psi_{v_i}^j\rangle$ asociada a los estados ligados del potencial de Morse no forma una base

completa. Una base completa se obtiene al considerar tanto los estados ligados como el continuo. Para ello se ha propuesto la discretización del continuo mediante un conjunto completo de funciones ortonormales, para las cuales se pueden obtener operadores de ascenso y descenso que junto con el operador de número satisfacen las relaciones de conmutación del grupo $SU(1, 1)$ [71]. Consideremos el siguiente conjunto de funciones

$$\Phi_n^\sigma(z) = A_n^\sigma L_n^{2\sigma-1}(z) z^\sigma e^{-z/2}, \quad (3.168)$$

con la constante de normalización

$$A_n^\sigma = \sqrt{\frac{\beta n!}{\Gamma(2\sigma + n)}}, \quad (3.169)$$

donde $z = \kappa e^{-\beta x}$. Los operadores de ascenso y descenso son

$$\hat{K}_+ = z \frac{d}{dz} - \frac{z}{2} + (\sigma + \hat{n}), \quad (3.170)$$

$$\hat{K}_- = -z \frac{d}{dz} - \frac{z}{2} + (\sigma + \hat{n}), \quad (3.171)$$

$$\hat{K}_0 = (\sigma + \hat{n}), \quad (3.172)$$

con la siguiente acción sobre la base

$$\hat{K}_+ |\sigma, n\rangle = k_+ |\sigma, n+1\rangle, \quad \text{con } k_+ = \sqrt{(n+1)(2\sigma+n)}. \quad (3.173)$$

$$\hat{K}_- |\sigma, n\rangle = k_- |\sigma, n-1\rangle, \quad \text{con } k_- = \sqrt{n(2\sigma+n-1)}. \quad (3.174)$$

$$\hat{K}_0 |\sigma, n\rangle = k_0 |\sigma, n\rangle, \quad \text{con } k_0 = \sigma + n. \quad (3.175)$$

El conjunto de operadores

$$G_{su(1,1)} = \{\hat{K}_+, \hat{K}_-, \hat{K}_0\}, \quad (3.176)$$

satisface las relaciones de conmutación

$$[\hat{K}_+, \hat{K}_-] = -2\hat{K}_0, \quad [\hat{K}_0, \hat{K}_-] = -\hat{K}_-, \quad [\hat{K}_0, \hat{K}_+] = \hat{K}_+, \quad (3.177)$$

correspondiente al álgebra $su(1, 1)$. En términos del operador de Casimir de $su(1, 1)$

$$\hat{C} = \hat{K}_+ \hat{K}_- - \hat{K}_0^2 + \hat{K}_0, \quad (3.178)$$

con ecuación de valores propios

$$\hat{C} |\sigma, n\rangle = -\sigma(\sigma - 1) |\sigma, n\rangle, \quad (3.179)$$

el Hamiltoniano puede reescribirse como

$$\begin{aligned} \hat{H}^M &= \frac{1}{\kappa} [-\sigma(\sigma - 1) + \hat{K}_0(2\hat{K}_0 - \kappa) + \frac{\kappa}{2}(\hat{K}_+ + \hat{K}_-)] \\ &\quad - \frac{1}{2} [(\hat{K}_+ + \hat{K}_-)\hat{K}_0 + \hat{K}_0(\hat{K}_+ + \hat{K}_-)], \end{aligned} \quad (3.180)$$

con elementos de matriz

$$\langle \sigma, n | \hat{H}^M | \sigma, n \rangle = \frac{1}{\kappa} [-\sigma(\sigma-1) + (\sigma+n)(2\sigma+2n-\kappa)], \quad (3.181)$$

$$\langle \sigma, n+1 | \hat{H}^M | \sigma, n \rangle = \frac{1}{\kappa} \left[(j-\sigma-n) \sqrt{(n+1)(2\sigma+n)} \right], \quad (3.182)$$

$$\langle \sigma, n-1 | \hat{H}^M | \sigma, n \rangle = \frac{1}{\kappa} \left[(j-\sigma-n+1) \sqrt{n(2\sigma+n-1)} \right]. \quad (3.183)$$

Para $\sigma = 1$

$$|j, \nu\rangle = \sum_{n=0}^{j-1} a_{n\nu} |1, n\rangle, \quad (3.184)$$

donde $a_{n\nu} = \langle 1, n | j \nu \rangle$. Explícitamente

$$a_{n\nu} = \frac{1}{\beta} A_n^\sigma N_\nu^j \sum_{m=0}^n (-)^m \frac{(m+k)! \Gamma(m+j-\nu+1) \Gamma(j-\nu+n+m)}{n!(n-m)!(m+k)! m! \Gamma(j-\nu+m)} \quad (3.185)$$

con N_ν^j dado por (3.142). Si escogemos $\sigma = j$, el límite armónico se recupera en forma natural. Para ello definimos los operadores

$$\hat{b}^\dagger = \frac{\hat{K}_+}{\sqrt{\kappa}}, \quad \hat{b} = \frac{\hat{K}_-}{\sqrt{\kappa}} \quad (3.186)$$

La acción de estos nuevos operadores sobre la base es

$$\hat{b}^\dagger |j, n\rangle = \sqrt{(n+1) \left(1 - \frac{n+1}{\kappa}\right)} |j, n+1\rangle, \quad (3.187)$$

$$\hat{b} |j, n\rangle = \sqrt{n \left(1 - \frac{n-2}{\kappa}\right)} |j, n-1\rangle, \quad (3.188)$$

cuyo límite armónico está dado por

$$\lim_{\kappa \rightarrow \infty} \hat{b}^\dagger = \hat{a}^\dagger, \quad (3.189)$$

$$\lim_{\kappa \rightarrow \infty} \hat{b} = \hat{a}, \quad (3.190)$$

donde $\{\hat{a}^\dagger, \hat{a}\}$ son los operadores de creación y aniquilación de oscilador armónico. El conmutador $[\hat{b}, \hat{b}^\dagger]$ en términos del álgebra $su(1, 1)$ toma la forma

$$[\hat{b}, \hat{b}^\dagger] = \frac{1}{\kappa} [\hat{K}_-, \hat{K}_+] = \frac{2}{\kappa} \hat{K}_0. \quad (3.191)$$

Como $\hat{K}_0 = j + \hat{n}$ tenemos

$$[\hat{b}, \hat{b}^\dagger] = 1 + \frac{2\hat{n}+1}{\kappa}, \quad (3.192)$$

de donde

$$\lim_{\kappa \rightarrow \infty} [\hat{b}, \hat{b}^\dagger] = 1, \quad (3.193)$$

o bien

$$\lim_{\kappa \rightarrow \infty} \frac{2\hat{K}_0}{\kappa} = 1. \quad (3.194)$$

En términos de los operadores $\hat{b}^\dagger(b)$, el momento y la coordenada son lineales

$$\hat{p} = \frac{i}{\sqrt{2}}(\hat{b}^\dagger - \hat{b}), \quad (3.195a)$$

$$z = 2\hat{K}_0 - \sqrt{\kappa}(\hat{b}^\dagger + \hat{b}). \quad (3.195b)$$

Para el Hamiltoniano tenemos

$$\begin{aligned} \hat{H}^M &= \hat{K}_0 \left(\frac{\hat{K}_0}{4} - 1 \right) + \frac{1}{2}(\hat{b}^\dagger \hat{b} + \hat{b} \hat{b}^\dagger) \\ &- \frac{1}{2\sqrt{\kappa}} [(\hat{b}^\dagger + \hat{b})\hat{K}_0 + \hat{K}_0(\hat{b}^\dagger + \hat{b})] + \frac{\kappa}{2}(\hat{b}^\dagger + \hat{b}), \end{aligned} \quad (3.196)$$

de donde obtenemos

$$\lim_{\kappa \rightarrow \infty} \hat{H}^M = -D + \frac{1}{2}(\hat{a}^\dagger \hat{a} + \hat{a} \hat{a}^\dagger). \quad (3.197)$$

3.5.3. Modelo $U(4)$

En las subsecciones anteriores ilustramos el concepto de grupo dinámico mediante el análisis del potencial de Morse. Encontramos que $su(2)$ es el álgebra dinámica del sistema, lo cual significa que todo operador puede ser expresado en términos de los elementos del álgebra $su(2)$, deducida a partir de los operadores de creación y aniquilación de las funciones propias de Morse, para estados ligados. Este grupo dinámico corresponde a un problema unidimensional, pero al asociar a cada coordenada interna uno de estos grupos, es posible describir los grados de libertad vibracionales de moléculas complejas a través del producto directo de estas álgebras. Por ejemplo, el grupo dinámico para el agua es $SU_1(2) \times SU_2(2) \times SU_3(2)$, correspondiente a los grados de libertad de este sistema. En este tipo de álgebras, sin embargo, el concepto de simetría dinámica no es relevante debido a que el número de operadores de Casimir disponibles son en general mucho menor a las interacciones involucradas en el Hamiltoniano. Para ejemplificar estos conceptos presentaremos el modelo $U(4)$ propuesto por *Iachello* para describir los grados de libertad vibración-rotación de moléculas diatómicas. Este modelo es un caso particular del modelo $U(\nu + 1)$, propuesto originalmente en física nuclear [67].

El modelo $U(4)$ surge de adicionar un bosón extra al grupo $U(3)$ del oscilador armónico tridimensional. Para la descripción de este último es necesario un operador bosónico $p_m^\dagger(p_m)$ que porta momento angular $l = 1$ y paridad $(-)^l$. Así pues los productos bilineales

$$\mathcal{C}_i^j \equiv p_m^\dagger p_{m'} \quad m, m' = 0, \pm 1, \quad (3.198)$$

generan al grupo unitario $U(3)$, el cual es el grupo de simetría del oscilador armónico tridimensional. Es usual utilizar la notación b_{lm}^\dagger para referirse a p_m^\dagger si $l = 1$. El álgebra $u(4)$ puede realizarse

al adicionar al conjunto p_m^\dagger , el bosón escalar extra s^\dagger . Los bosones p se usan para describir los grados de libertad dipolares, mientras que s es un bosón adicional que se introduce para generar interacciones entre los operadores bosónicos con diferente número de bosones p .

Estos operadores satisfacen las relaciones de conmutación

$$[\mathcal{C}_i^j, \mathcal{C}_l^k] = \mathcal{C}_i^l \delta_{jk} - \mathcal{C}_k^j \delta_{il} \quad i, j, k, l = 1, 2, 3, 4 \quad (3.199)$$

donde el índice $i = 4$ se refiere al bosón s y $i = 1, 2, 3$, a $m = 0, +1, -1$, respectivamente. Los operadores \mathcal{C}_i^j son los generadores del grupo dinámico $U(4)$. Como la invariancia rotacional es un punto importante en el modelo de vibrones, es útil escribir los generadores de $U(4)$ de modo que se comporten como tensores esféricos bajo las rotaciones. Esto se obtiene acoplando los operadores a operadores bilineales con momento angular λ y proyección μ en el eje z , de la siguiente forma

$$\mathcal{B}_\mu^{(\lambda)}(l, l') \equiv [b_l^\dagger \times b_{l'}]_\mu^{(\lambda)} = \sum_{mm'} \langle l m l' m' | \lambda \mu \rangle b_{lm}^\dagger b_{l'm'} \quad (3.200)$$

Los operadores $\mathcal{B}_\mu^{(\lambda)}(l, l')$ son combinaciones lineales de \mathcal{C}_i^j y por tanto también son generadores de $U(4)$.

Se pueden construir diferentes cadenas de grupos de $U(4)$, pero nos interesan aquellas que contienen $SO(3)$. Esta restricción es necesaria para construir bases que porten el momento angular L . Un subgrupo de $U(4)$ se obtiene al omitir del conjunto de generadores aquellos que contienen s^\dagger o s . Los generadores que quedan nos dan el subgrupo $U(3)$ con la cadena asociada

$$\begin{array}{cccc} U(4) & \supset & U(3) & \supset & SO(3) & \supset & SO(2) \\ | & & | & & | & & | \\ [N] & & n_p & & L & & M_L \end{array} \quad (3.201)$$

donde n_p es el número de bosones p . Como estamos tratando con bosones, la representación de $U(4)$ debe ser totalmente simétrica con N igual al número total de cuantos, n_p está asociado a $U(3)$, L es el momento angular y M_L es la proyección del momento angular sobre el eje z . También es posible la siguiente cadena de grupos

$$\begin{array}{cccc} U(4) & \supset & SO(4) & \supset & SO(3) & \supset & SO(2) \\ | & & | & & | & & | \\ [N] & & \omega & & L & & M_L \end{array} \quad (3.202)$$

con los mismos números cuánticos N, L y M_L que la cadena anterior, pero ahora ω esta asociado a $SO(4)$.

El Hamiltoniano más general del modelo de vibrones que contiene términos de uno y dos cuerpos es

$$\hat{H} = E_0 + \sum_{ij} \epsilon_{ij} b_i^\dagger b_j + \sum_{ijkl} e_{ijkl} b_i^\dagger b_j^\dagger b_k b_l \quad (3.203)$$

donde E_0 es una constante y ϵ_{ij} y e_{ijkl} son parámetros por determinar y b designa bosones p_m o s . Tomando en cuenta que el Hamiltoniano debe ser hermitiano e invariante bajo rotación y

reflexión, además de que de acuerdo a las relaciones de conmutación bosónicas los parámetros deben satisfacer $e_{ijkl} = e_{ijlk} = e_{jikl} = e_{jilk}$, entonces el Hamiltoniano se reduce a

$$\begin{aligned} \hat{H} = & E_0 + \epsilon_p \hat{n}_p + \epsilon_s \hat{n}_s \\ & + e_1 [[p^\dagger \times p^\dagger]^{(0)} \times [p \times p]^{(0)}]_0^{(0)} + e_2 [[p^\dagger \times p^\dagger]^{(2)} \times [p \times p]^{(2)}]_0^{(0)} \\ & + e_3 [[p^\dagger \times p^\dagger]^{(0)} \times [s \times s]^{(0)} + [s^\dagger \times s^\dagger]^{(0)} \times [p \times p]^{(0)}]_0^{(0)} \\ & + e_4 [[p^\dagger \times s^\dagger]^{(1)} \times [p \times s]^{(0)}]_0^{(0)} + e_5 [[s^\dagger \times s^\dagger]^{(0)} \times [s \times s]^{(0)}]_0^{(0)} . \end{aligned} \quad (3.204)$$

Este Hamiltoniano puede reescribirse como un desarrollo en términos de operadores invariantes de $U(4)$ y sus subgrupos involucrados en las posibles cadenas. El Hamiltoniano más general tiene la forma

$$H = E_0'' + \epsilon \hat{n}_p + \alpha \hat{n}_p^2 + \beta (\hat{L}^2 + \hat{D}^2) + \gamma \hat{L}^2 , \quad (3.205)$$

donde E_0'' depende de N y los parámetros ϵ, α, β y γ son combinaciones lineales de los parámetros e_{ijkl} (3.203). Como el Hamiltoniano está expresado en términos de los generadores del grupo $U(4)$, éste juega el papel de álgebra dinámica, mientras que el álgebra de simetría es $SO(3)$. Si en el Hamiltoniano (3.203) tomamos $\beta = 0$ entonces

$$H = E_0'' + \epsilon \hat{n}_p + \alpha \hat{n}_p^2 + \gamma \hat{L}^2 \quad (3.206)$$

Este Hamiltoniano contiene operadores invariantes de $U(3)$ y $SO(3)$ y entonces los estados propios se clasifican de acuerdo a

$$\begin{array}{ccc} U(4) & \supset & U(3) & \supset & SO(3) \\ | & & | & & | \\ |[N], & & n_p, & & L \rangle \end{array} \quad (3.207)$$

con el siguiente espectro de energía

$$E = E_0'' + \epsilon n_p + \alpha n_p^2 + \gamma L(L+1) , \quad (3.208)$$

el cual es característico de una molécula no rígida.

Si hacemos $\epsilon = \alpha = 0$ en el Hamiltoniano (3.205), tenemos

$$H = E_0'' + \beta (\hat{L}^2 + \hat{D}^2) + \gamma \hat{L}^2 . \quad (3.209)$$

Este Hamiltoniano contiene operadores invariantes de $SO(4)$ y $SO(3)$, cuyos estados propios se clasifican mediante

$$\begin{array}{ccc} U(4) & \supset & SO(4) & \supset & SO(3) \\ | & & | & & | \\ |[N], & & \omega, & & L \rangle . \end{array} \quad (3.210)$$

El espectro correspondiente es

$$E = E_0'' + \beta \omega(\omega+2) + \gamma L(L+1) \quad (3.211)$$

y es característico de moléculas rígidas. Esto último lo podemos ver si hacemos el cambio de variable

$$\nu = \frac{N - \omega}{2} = 0, 1, 2, \dots, \frac{1}{2}(N - 1) \text{ ó } \frac{1}{2}N \quad (3.212)$$

e identificamos a ν como el número de cuantos del oscilador. Entonces

$$E = E_0'' - 4(N + 2)\beta\left(\nu + \frac{1}{2}\right) + 4\beta\left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 + \gamma L(L + 1) \quad (3.213)$$

la cual puede ser identificada como la energía del oscilador de Morse en la aproximación de rotor rígido.

Lo que aquí se ha presentado constituye la idea básica de este tipo de modelos, y en general de los métodos algebraicos tradicionales surgidos de la física nuclear. Lo atractivo de este tipo de métodos es la aparición de soluciones analíticas con significado físico, así como la disponibilidad de las técnicas de teoría de grupos que permiten obtener elementos de matriz del Hamiltoniano más general [54]

3.5.4. Modelo $U(\nu + 1)$

El modelo que presentamos es derivado de los modelos $U(\nu + 1)$ propuestos en física molecular y en la descripción roto-vibracional de moléculas. La idea fundamental es considerar el espacio físico ν como un conjunto de osciladores equivalentes (asociados a algún conjunto de coordenadas internas) para después introducir un bosón extra para tomar en cuenta efectos anarmónicos. Este modelo fue propuesto por *F. Michélot y Moret-Bailly* [20] y como todos los modelos de este tipo fue aplicado dentro del contexto de Hamiltonianos efectivos.

Consideremos un sistema de ν osciladores equivalentes no interactuantes. Asociado con el i -ésimo oscilador se tienen los operadores de creación \hat{a}_i^\dagger y aniquilación \hat{a}_i , los cuales permiten expresar el Hamiltoniano en la forma

$$\hat{H} = \frac{\hbar\omega}{2} \sum_{i=1}^{\nu} (\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i + \hat{a}_i \hat{a}_i^\dagger), \quad (3.214)$$

con vectores propios

$$|n_1, n_2, \dots, n_\nu\rangle = \frac{1}{\sqrt{\prod_j n_j!}} \prod_i (\hat{a}_i^\dagger)^{n_i} |0\rangle. \quad (3.215)$$

El grupo de simetría del sistema es $U(\nu)$ cuyos generadores están dados por

$$\hat{C}_i^j = \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j, \quad (3.216)$$

con relaciones de conmutación

$$[\hat{C}_i^j, \hat{C}_p^q] = \hat{C}_i^q \delta_{p,j} - \hat{C}_p^j \delta_{q,i}. \quad (3.217)$$

Los estados (3.215) están relacionados con la cadena canónica [75]

$$U(\nu) \supset U(\nu - 1) \supset U(\nu - 2) \supset \dots U(1) \quad (3.218)$$

Dentro del marco del modelo $U(\nu + 1)$ se añade un bosón extra \hat{s} . Esto define al grupo dinámico $U(\nu + 1)$, y la cadena canónica correspondiente

$$U(\nu + 1) \supset U(\nu) \supset U(\nu - 1) \supset \dots U(1) \quad (3.219)$$

determina los estados

$$|[N]; n_1, n_2, \dots, n_\nu, n_s\rangle = \frac{1}{\sqrt{n_s! \prod_j^\nu n_j!}} (\hat{s}^\dagger)^{n_s} \prod_i^\nu (\hat{a}_i^\dagger)^{n_i} |0\rangle. \quad (3.220)$$

los cuales están caracterizados por el número total de cuantos N , cuyo operador correspondiente está dado por

$$\hat{N} = \hat{n} + \hat{n}_s, \quad (3.221)$$

con

$$\hat{n} = \sum_{i=1}^\nu \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i, \quad (3.222a)$$

$$\hat{n}_s = \hat{s}^\dagger \hat{s}. \quad (3.222b)$$

El número total de bosones $[N]$ fija la representación totalmente simétrica del grupo $U(\nu + 1)$. Los generadores del grupo $U(\nu + 1)$ están dados por

$$\hat{C}_i^j = \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j; \quad \hat{c}_i = \hat{a}_i, \quad i = 1, \dots, \nu; \quad \hat{c}_{\nu+1} = \hat{s}. \quad (3.223)$$

con relaciones de conmutación (3.217) incluyendo el bosón extra $\hat{s}^\dagger(\hat{s})$. El bosón adicional \hat{s} junto con el hecho de que $[N]$ sea fija, hace que el grupo unitario $U(\nu + 1)$ sea el grupo dinámico de los ν osciladores.

El método tradicional dentro de este esquema para describir ν osciladores interactuantes consiste en desarrollar el Hamiltoniano en términos de los operadores de Casimir asociados con las diferentes cadenas del grupo dinámico $U(\nu + 1)$. En particular la cadena usada para moléculas no lineales es [76]

$$U(\nu + 1) \supset U(\nu) \supset K(\nu) \supset S_\nu \supset G_p, \quad (3.224)$$

donde S_ν es el grupo simétrico, G_p es el grupo puntual de la molécula de orden p .

El grupo $K(\nu)$ fue introducido inicialmente por *Kramer y Moshinsky* y consiste en el producto semidirecto $A(\nu) \wedge S_\nu$, donde $A(\nu)$ es el grupo de matrices unitarias diagonales [75]. Dentro del contexto de este modelo los operadores de Casimir asociados al grupo $K(\nu)$ proveen de interacciones locales que resultan ser relevantes en la descripción de vibraciones. No proveen, sin embargo, etiquetas adicionales a la cadena canónica (3.219).

Además de \hat{N} , los operadores de Casimir asociados a la cadena (3.224) contienen sólo operadores $\hat{a}_i^\dagger(\hat{a}_i)$, lo cual significa que la representación armónica para las interacciones está implícita. Los efectos anarmónicos involucrados en el bosón \hat{s} son considerados tomando en cuenta los operadores de Casimir de subgrupos ortogonales o construyendo las interacciones explícitamente. Por ello, en esta descripción el Hamiltoniano contiene operadores $\hat{a}^\dagger(\hat{a})$ cuya acción sobre la base (3.215) corresponde a los elementos de matriz de oscilador armónico, pero además son posibles otras interacciones que toman en cuenta efectos anarmónicos a través de los bosones $\hat{s}^\dagger(\hat{s})$. Un aspecto fundamental de los métodos algebraicos consiste en proveernos de una base obtenida de diagonalizar simultáneamente los operadores de Casimir. Esta ventaja no se tiene en la cadena (3.224), ya que las etiquetas correspondientes al grupo puntual de la molécula se introducen mediante la proyección de las funciones (3.220) y no mediante la diagonalización de un conjunto completo de operadores que conmutan. Así pues, dentro de este esquema no se tiene la riqueza del modelo $U(4)$ previamente presentado.

El álgebra generadora de espectros $su(v+1)$ nos permite expresar cualquier variable dinámica en términos de los generadores (3.223). En particular podemos desarrollar el Hamiltoniano del sistema de la siguiente forma

$$\hat{H} = \sum_{i,j} \alpha_{ij} \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j + \sum_{i,j,k,l} \beta_{ijkl} \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j^\dagger \hat{c}_k \hat{c}_l + \dots , \quad (3.225)$$

donde α_{ij} , β_{ijkl} y así sucesivamente, son parámetros por determinar. El Hamiltoniano de la forma general (3.225) puede no ser apropiado y/o consistente con el sistema dado. De acuerdo con la descripción de excitaciones vibracionales, el desarrollo del Hamiltoniano debe satisfacer lo siguiente:

- 1.) Debe ser Hermitiano: $\hat{H}^\dagger = \hat{H}$.
- 2.) Las interacciones involucradas deben preservar la representación totalmente simétrica $[N]$ del grupo dinámico $U(v+1)$.
- 3.) El Hamiltoniano debe ser invariante bajo las transformaciones del grupo de simetría .
- 4.) En caso de considerar la poliada P , el Hamiltoniano debe preservar P . La poliada es un pseudo número cuántico que agrupa todas las funciones que están conectadas mediante las interacciones más importantes.

El Hamiltoniano se expresa en términos de los Casimires asociados a la cadena (3.224) debido a que las primeras tres condiciones se satisfacen de principio y también por la posibilidad de tomar ventaja del concepto de álgebra dinámica. Pero el número de subgrupos es limitado y consecuentemente es imposible desarrollar todas la interacciones vibracionales en términos de los operadores de Casimir. Es conveniente contar con un procedimiento que permita construir cualquier interacción con una correspondencia uno a uno con las interacciones expresadas en la base armónica. Este es precisamente uno de los objetivos de la tesis que se expondrá en el capítulo siguiente.

Capítulo 4

Reformulación del Modelo algebraico $U(\nu + 1)$ para describir excitaciones vibracionales

El modelo $U(\nu + 1)$ fue propuesto por primera vez por *F. Iachello* en 1982 [67] dentro del contexto de física molecular para describir vibraciones y rotaciones en forma simultánea. Posteriormente en 1987, *F. Michelot* y *J. Moret-Bailly* establecieron la aplicación del modelo a los grados de libertad puramente vibracionales [20]. Durante más de 20 años los modelos derivados de esta formulación fueron aplicados en forma fenomenológica, es decir, mediante Hamiltonianos efectivos que si bien proporcionaban las funciones de onda para el cálculo de las intensidades de transición, eran incapaces de generar superficies de energía potencial.

En el capítulo anterior se presentaron las ideas básicas en que el modelo $U(\nu + 1)$ está fundamentado, en donde se hizo énfasis en la imposibilidad del modelo para extraer constantes de fuerza y por lo tanto en la carencia de un isomorfismo entre las interacciones en el espacio algebraico y las interacciones que aparecen en forma natural en los tratamientos tradicionales en el espacio de configuración.

En este capítulo presentamos una reformulación del modelo $U(\nu + 1)$ para describir excitaciones vibracionales de moléculas poliatómicas, donde a cada conjunto de osciladores se le asocia un espacio $U(\nu + 1)$. Como veremos la reformulación de este modelo hace posible obtener, sin ambigüedad, la representación algebraica dentro del esquema $U(\nu + 1)$ de cualquier Hamiltoniano en el espacio de configuración. Esto permite establecer la conexión del modelo con el espacio de coordenadas y momentos, así como obtener constantes de fuerza y modelar los operadores de transición dipolar directamente de la función dipolar en coordenadas.

4.1. Álgebra dinámica $u(\nu + 1)$

Consideremos nuevamente un sistema de ν osciladores armónicos equivalentes no interactuantes. Asociado con el i -ésimo oscilador tenemos los operadores de creación \hat{a}_i^\dagger y aniquilación

\hat{a}_i , los cuales nos permiten expresar el Hamiltoniano de la siguiente forma

$$\hat{H} = \frac{\hbar\omega}{2} \sum_{i=1}^{\nu} (\hat{a}_i^{\dagger} \hat{a}_i + \hat{a}_i \hat{a}_i^{\dagger}), \quad (4.1)$$

con estados propios

$$|n_1, n_2, \dots, n_{\nu}\rangle = \frac{1}{\sqrt{\prod_j^{\nu} n_j!}} \prod_i^{\nu} (\hat{a}_i^{\dagger})^{n_i} |0\rangle. \quad (4.2)$$

Como hicimos notar con anterioridad el grupo de simetría corresponde al grupo unitario $U(\nu)$ y los estados propios (4.2) están asociados a la cadena canónica [75]

$$U(\nu) \supset U(\nu - 1) \supset U(\nu - 2) \supset \dots U(1) \quad (4.3)$$

Dentro del marco del modelo $U(\nu + 1)$ se añade un bosón adicional \hat{s} . En este caso tenemos la siguiente cadena canónica

$$U(\nu + 1) \supset U(\nu) \supset U(\nu - 1) \supset \dots U(1). \quad (4.4)$$

Asociada a esta cadena tenemos los estados propios

$$|[N]; n_1, n_2, \dots, n_{\nu}, n_s\rangle = \frac{1}{\sqrt{n_s! \prod_j^{\nu} n_j!}} (\hat{s}^{\dagger})^{n_s} \prod_i^{\nu} (\hat{a}_i^{\dagger})^{n_i} |0\rangle, \quad (4.5)$$

los cuales están caracterizados por el número total de cuantos N , cuyo operador correspondiente está dado por

$$\hat{N} = \hat{n} + \hat{n}_s, \quad (4.6)$$

con \hat{n} y \hat{n}_s dados por (3.222). El número total de bosones fija la representación totalmente simétrica $[N]$ del grupo $U(\nu + 1)$, y debido a la relación (4.6) podemos reescribir los estados propios (4.5) en la forma

$$|[N], n; n_1, n_2, \dots, n_{\nu}\rangle \equiv |[N]; n_1, n_2, \dots, n_{\nu}, n_s\rangle \quad (4.7)$$

y explícitamente

$$|[N], n; n_1, n_2, \dots, n_{\nu}\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{(N - n)! \prod_j^{\nu} n_j!}} (\hat{s}^{\dagger})^{N - n} \prod_i^{\nu} (\hat{a}_i^{\dagger})^{n_i} |0\rangle. \quad (4.8)$$

Los generadores del grupo $U(\nu + 1)$ están dados por los productos

$$\hat{C}_i^j = \hat{c}_i^{\dagger} \hat{c}_j; \quad \hat{c}_i = \hat{a}_i, \quad i = 1, \dots, \nu; \quad \hat{c}_{\nu+1} = \hat{s}. \quad (4.9)$$

La adición del bosón extra \hat{s} junto con el hecho de que la representación $[N]$ es fija, hace del grupo unitario $U(\nu + 1)$ el grupo dinámico del conjunto de ν osciladores.

De los generadores (4.9) del grupo unitario $U(\nu + 1)$ identificamos ν - $su(2)$ subálgebras con generadores

$$\hat{J}_{i,+} = \hat{s}\hat{a}_i^\dagger \quad (4.10a)$$

$$\hat{J}_{i,-} = \hat{s}^\dagger\hat{a}_i, \quad (4.10b)$$

$$\hat{J}_{i,0} = -\frac{1}{2}(\hat{s}^\dagger\hat{s} - \hat{a}_i^\dagger\hat{a}_i), \quad (4.10c)$$

y relaciones de conmutación

$$[\hat{J}_{i,+}, \hat{J}_{i,-}] = 2\hat{J}_{i,0}; \quad [\hat{J}_{i,0}, \hat{J}_{i,\pm}] = \pm\hat{J}_{i,\pm}. \quad (4.11)$$

Es conveniente introducir operadores normalizados

$$\hat{b}_i^\dagger \equiv \frac{\hat{J}_{i,+}}{\sqrt{N}}; \quad \hat{b}_i \equiv \frac{\hat{J}_{i,-}}{\sqrt{N}}, \quad (4.12)$$

con relaciones de conmutación

$$[\hat{b}_i, \hat{b}_j^\dagger] = \delta_{ij} - \frac{1}{N}[\hat{n}\delta_{ij} + \hat{a}_j^\dagger\hat{a}_i]. \quad (4.13)$$

En particular

$$[\hat{b}_i, \hat{b}_i^\dagger] = 1 - \frac{1}{N}[\hat{n} + \hat{n}_i] = \frac{2}{N}\hat{J}_{i,0}. \quad (4.14)$$

La acción de estos operadores sobre los estados propios (4.8) es la siguiente

$$\hat{b}_i^\dagger |[N], n; n_1, n_2, \dots, n_\nu\rangle = \sqrt{(n_i + 1)\left(1 - \frac{n}{N}\right)} |[N], n + 1; n_1, \dots, n_i + 1, \dots, n_\nu\rangle, \quad (4.15a)$$

$$\hat{b}_i |[N], n; n_1, n_2, \dots, n_\nu\rangle = \sqrt{n_i\left(1 - \frac{n-1}{N}\right)} |[N], n - 1; n_1, \dots, n_i - 1, \dots, n_\nu\rangle, \quad (4.15b)$$

mientras que para los operadores $\hat{a}_i^\dagger(\hat{a}_i)$

$$\hat{a}_i^\dagger |[N], n; n_1, n_2, \dots, n_\nu\rangle = \sqrt{(n_i + 1)} |[N], n + 1; n_1, \dots, n_i + 1, \dots, n_\nu\rangle, \quad (4.16a)$$

$$\hat{a}_i |[N], n; n_1, n_2, \dots, n_\nu\rangle = \sqrt{n_i} |[N], n - 1; n_1, \dots, n_i - 1, \dots, n_\nu\rangle. \quad (4.16b)$$

De estos resultados se tiene que el límite armónico corresponde a $N \rightarrow \infty$. De hecho, de (4.15) obtenemos

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \hat{b}_i^\dagger = \hat{a}_i^\dagger; \quad \lim_{N \rightarrow \infty} \hat{b}_i = \hat{a}_i, \quad (4.17)$$

y consecuentemente

$$\lim_{N \rightarrow \infty} [\hat{b}_i, \hat{b}_j^\dagger] = \delta_{ij}. \quad (4.18)$$

Si en una descripción vibracional tenemos α conjuntos de osciladores equivalentes, se introduce un álgebra $u(v + 1)$ para cada conjunto, de modo que el álgebra dinámica estará dada por el producto directo

$$u_1(v_1 + 1) \times u_2(v_2 + 1) \times \dots \times u_\alpha(v_\alpha + 1). \quad (4.19)$$

En este caso el número total de bosones N_i se asocia a cada espacio. En particular para los grados de libertad de tensión éstos se relacionan con el límite de disociación de la coordenada interna correspondiente, como veremos más adelante.

Desde el punto de vista fenomenológico los operadores (4.12) y (4.17) conforman los ingredientes necesarios para establecer un Hamiltoniano efectivo. La construcción del Hamiltoniano, sin embargo, no es única pues es posible representarlo ya sea en un esquema local o en uno normal. A continuación presentaremos el procedimiento general para la construcción de un Hamiltoniano efectivo en uno y otro esquema. Posteriormente seremos más precisos al construir el Hamiltoniano para el caso de las moléculas piramidales con el propósito de establecer su conexión con el espacio de coordenadas y momentos.

Hamiltoniano en el esquema normal

El Hamiltoniano puede ser representado tanto en el esquema local como en el esquema normal. Empezaremos analizando el esquema de modos normales. Primero introducimos los tensores

$$\hat{T}_x^{\dagger q\Gamma, \gamma} = \sum_i^v \alpha_i^{x, q\Gamma, \gamma} \hat{a}_i^\dagger, \quad (4.20)$$

donde Γ y γ etiquetan la representación irreducible y la componente, respectivamente, q es un índice de multiplicidad que toma en cuenta la existencia de diferentes tensores que portan la misma representación irreducible en el espacio x . En moléculas piramidales, por ejemplo, x distingue el espacio de coordenadas de tensión del espacio de coordenadas de flexión, mientras que $\Gamma = A_1, E$ y $q = 1$ (no hay multiplicidad de representaciones irreducibles) para los dos espacios. Existen tantos tensores (4.20) como modos normales. Las interacciones que constituyen al Hamiltoniano se pueden construir con acoplamientos sucesivos de estos tensores.

Por otra parte, un conjunto de tensores alternativos es

$$\hat{V}_x^{\dagger q\Gamma, \gamma} = \sum_i^v \alpha_i^{x, q\Gamma, \gamma} \hat{b}_i^\dagger, \quad (4.21)$$

cuyos coeficientes son los mismos que aparecen en (4.20), y se obtienen mediante preyección de uno de los estados de un cuanto. En el límite armónico, de acuerdo con (4.17), se tiene

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \hat{V}_x^{\dagger q\Gamma, \gamma} = \hat{T}_x^{\dagger q\Gamma, \gamma}, \quad (4.22)$$

lo cual implica que las interacciones, construidas con los mismos acoplamientos en términos de tensores \hat{T} o bien en términos de tensores \hat{V} son esencialmente las mismas. Por tanto, el Hamiltoniano es desarrollado o bien en términos de acoplamientos sucesivos de los tensores (4.20) o por acoplamientos sucesivos de los tensores (4.21). El criterio para seleccionar uno u otro dependerá de la viabilidad y del significado físico de cada interacción.

Hamiltoniano en el esquema local

En cuanto a la representación local del Hamiltoniano podemos seguir un procedimiento similar al caso armónico. Proponemos interacciones locales en términos de los operadores de creación y aniquilación (operadores de número, Darling-Dennison y operadores de Fermi) y posteriormente simetrizamos usando el operador de proyección

$$\hat{\mathcal{P}}^{A_1} = \sum_{R \in G} \hat{\mathcal{O}}_R, \quad (4.23)$$

adicionando los términos hermitianos conjugados cuando sea necesario. En (4.23) la etiqueta A_1 corresponde a la representación totalmente simétrica del grupo puntual molecular G , mientras $\hat{\mathcal{O}}_R$ es el operador isomorfo al elemento R de G . Las interacciones resultantes se traducen al modelo $u(\nu + 1)$ mediante la identificación de los operadores o bien con $\hat{a}^\dagger(\hat{a})$ o bien con $\hat{b}^\dagger(\hat{b})$, considerando que el número total de bosones para cada subespacio debe conservarse.

4.2. Funciones base

Una de las razones por las que se propone una base asociada a la cadena (3.224) para diagonalizar el Hamiltoniano es que el grupo de simetría está contenido en esta cadena y consecuentemente el conjunto de funciones definen subespacios invariantes caracterizados por representaciones irreducibles. Desafortunadamente el procedimiento usual para obtener estas funciones consiste básicamente en proyectar el producto directo de funciones (4.7) asociado a la cadena canónica (4.4), lo cual hace innecesario considerar la cadena (3.224) para obtener una base adaptada por simetría. La técnica de proyección que usualmente se usa está basada en la aplicación del operador de proyección [20, 76, 77, 78, 79, 80]

$$\hat{\mathcal{P}}_\alpha^\Gamma = \sum_{R \in G} D_{\alpha\alpha}^{(\Gamma)}(R)^* \hat{\mathcal{O}}_R, \quad (4.24)$$

donde Γ corre sobre las representaciones irreducibles de G y $\mathbf{D}^\Gamma(R)$ es la representación matricial de $R \in G$. Esta aproximación resulta ser ineficiente debido a que la suma corre sobre todos los elementos del grupo y se tienen que hacer en general múltiples proyecciones debido a que algunas de ellas se anulan. Un método poderoso para obtener funciones adaptadas por simetría es el método de valores propios [81], el cual consiste en diagonalizar simultáneamente el conjunto completo de operadores que conmutan asociado a una cadena de grupos [81, 82]. Después de proyectar el producto directo de funciones

$$| \{ [N] \} \{ n \}; \{ n_i \} \rangle \equiv | [N_1] n_1; \{ n_{1i} \} \rangle \times \dots \times | [N_\alpha] n_\alpha; \{ n_{\alpha i} \} \rangle \quad (4.25)$$

asociados a los diferentes subespacios, obtenemos

$$| \{[N]\} \{n\}; q\Gamma, \gamma \rangle = \sum_{\{n_i\}} A_{\{n_i\}}^{\{N\}, \{n\}, q\Gamma, \gamma} | \{[N]\} \{n\}; \{n_i\} \rangle, \quad (4.26)$$

donde $\{N\}$ se refiere al conjunto de número de bosones N_i asociados con los diferentes osciladores equivalentes (*i.e.* grados de libertad de tensión y flexión en moléculas piramidales), $\{n\}$ corresponde al conjunto de número total de cuantos de los diferentes subespacios, mientras que q etiqueta la multiplicidad para tomar en cuenta que la Γ -ésima representación irreducible puede aparecer más de una vez. Las transformaciones de simetría dejan invariante el conjunto $\{n\}$ y consecuentemente la proyección ocurre de forma similar al conjunto de osciladores armónicos. La diagonalización de la representación matricial del Hamiltoniano en la base (4.26) nos provee de vectores propios de la forma

$$| \{[N]\}; \Gamma, \gamma \rangle_i = \sum_{\{n\}, q} B_{q, \{n\}}^{\Gamma, \gamma, i} | \{[N]\} \{n\}; q\Gamma, \gamma \rangle. \quad (4.27)$$

Sustituyendo (4.26) en (4.27) obtenemos los vectores propios en términos de la base local (4.7)

$$| \{[N]\}; \Gamma, \gamma \rangle_i = \sum_{\{n\}, \{n_i\}} C_{\{n\}, \{n_i\}}^{\Gamma, \gamma, i} | \{[N]\} \{n\}; \{n_i\} \rangle, \quad (4.28)$$

donde

$$C_{\{n\}, \{n_i\}}^{\Gamma, \gamma, i} = \sum_q A_{\{n_i\}}^{\{N\}, \{n\}, q\Gamma, \gamma} B_{q, \{n\}}^{\Gamma, \gamma, i}. \quad (4.29)$$

En este esquema la máxima componente en el desarrollo (4.28) provee etiquetas locales. En general, los estados propios también pueden presentar carácter normal y consecuentemente es conveniente establecer una aproximación que nos permita obtener las etiquetas correspondientes. Para ello empezaremos introduciendo los operadores de número

$$\hat{n}_{xq\Gamma} = \sqrt{n_\Gamma} [\hat{T}_x^{\dagger q\Gamma} \times \hat{T}_x^{q\Gamma}]^{A_1}, \quad (4.30)$$

los cuales se obtienen acoplando los tensores (4.20) junto con su hermitiano conjugado a la representación totalmente simétrica A_1 . De nuevo x etiqueta el espacio correspondiente. La diagonalización simultánea de la matriz de representación del conjunto de operadores $\{\hat{n}_{xq\Gamma}\}$ en la base (4.26) nos provee de un conjunto de funciones isomorfas a la base normal caracterizada por los μ modos normales del sistema[82]

$$| \{[N]\}, \{n\}; v_1, v_2, \dots, v_\mu; \{l\}, \Gamma, \gamma \rangle \equiv | \{[N]\}, \{n\}; \{v_i\}; \{l\}\Gamma, \gamma \rangle \approx | \{v_i\} \rangle, \quad (4.31)$$

con

$$\hat{n}_i | \{[N]\}, \{n\}; v_1, v_2, \dots, v_\mu; \{l\}\Gamma, \gamma \rangle = v_i | \{[N]\}, \{n\}; v_1, v_2, \dots, v_\mu; \{l\}\Gamma, \gamma \rangle, \quad (4.32)$$

donde en esta expresión $i = \{x, q, \Gamma\}$ y $\{l\}$ se refieren al conjunto de número de cuantos vibracionales asociados con los modos de vibración degenerados. El conjunto (4.31) es isomorfo (pero no igual) a la base normal, debido a que los tensores (4.20) están caracterizados sólo por un subespacio, y en general la base normal involucra varios subespacios. El número de cuantos $\{v_i\}$ corresponde a los valores propios del conjunto $\{\hat{n}_{xq\Gamma}\}$ escritos de acuerdo al orden usual para el número

de cuantos en el esquema normal $\{v_i\}$. La forma explícita de la base normal está dada por el desarrollo en términos de (4.26)

$$|[[N]], \{n\}; \{v_i\}; \{l\}\Gamma, \gamma\rangle = \sum_q D_{\{v_i\}, \{l\}}^{q\Gamma, \gamma} |[[N]]\{n\}; q\Gamma, \gamma\rangle \quad (4.33)$$

y en términos de las funciones locales (4.25)

$$|[[N]], \{n\}; \{v_i\}; \{l\}\Gamma, \gamma\rangle = \sum_{\{n_i\}} M_{\{v_i\}, \{l\}, \{n_i\}}^{\{n\}\Gamma, \gamma} |[[N]]\{n\}; \{n_i\}\Gamma, \gamma\rangle, \quad (4.34)$$

donde

$$M_{\{v_i\}, \{l\}, \{n_i\}}^{\{n\}\Gamma, \gamma} = \sum_q A_{\{n_i\}}^{\{N\}, \{n\}q\Gamma, \gamma} D_{\{v_i\}, \{l\}}^{q\Gamma, \gamma, i}. \quad (4.35)$$

La matriz \mathbf{M} establece la transformación entre las bases local y normal. En el esquema normal el j -ésimo vector propio del Hamiltoniano está dado en términos de una combinación lineal de la base normal (4.33)

$$|[[N]]; \Gamma, \gamma\rangle_j = \sum_{\{n\}, \{v_i\}, \{l\}} G_{\{n\}, \{n_i\}, \{l\}}^{\Gamma, \gamma, j} |[[N]], \{n\}; \{v_i\}; \{l\}\Gamma, \gamma\rangle. \quad (4.36)$$

La máxima componente en (4.36) nos provee de una etiqueta normal aproximada. Esta aproximación tiene la ventaja de que la sustitución de (4.34) en (4.36) da los vectores propios en términos de la base local (4.26), lo cual significa que podemos tener etiquetas tanto normales como locales. Desde luego que las etiquetas normales serán aproximadas, pero nos ayudarán para asignar los estados. Este método es completamente análogo al modelo local basado en un conjunto de osciladores de Morse [82, 83].

4.3. Conexión entre el modelo $U(\nu + 1)$ y el espacio de configuración

Antes de presentar la conexión del modelo $U(\nu + 1)$ con el espacio de configuración, presentaremos de forma general el procedimiento para describir las excitaciones vibracionales en coordenadas internas. Sean q_i las coordenadas internas de desplazamiento. Omitiendo términos que no involucran operadores de momento en la energía cinética [84] el Hamiltoniano que describe las excitaciones vibracionales de la molécula toma la siguiente forma [85, 86]

$$H = \frac{1}{2} \mathbf{p}^\dagger \mathbf{G}(\mathbf{q}) \mathbf{p} + V(\mathbf{q}), \quad (4.37)$$

donde \mathbf{q} y \mathbf{p} son vectores columna que corresponden a las coordenadas de desplazamiento interno y sus momentos conjugados

$$\hat{p}_k = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_k}, \quad (4.38)$$

respectivamente, mientras que la matriz de Wilson $\mathbf{G}(\mathbf{q})$ establece la conexión entre las coordenadas internas y las coordenadas cartesianas. Una posible manera de obtener la solución de la

ecuación de Schrödinger asociada con el Hamiltoniano (4.37) consiste en desarrollar la matriz $\mathbf{G}(\mathbf{q})$ y el potencial en términos de las coordenadas internas manteniendo términos hasta cierto orden en coordenadas y momentos. Usualmente se toman términos hasta cuarto orden a fin de incluir las interacciones más importantes, como son las resonancias de Fermi y Darling-Dennison. Las constantes de fuerza involucradas en el desarrollo del potencial pueden ser calculadas haciendo un ajuste de las energías vibracionales experimentales.

Regresemos a nuestro modelo y consideremos para ejemplificar una molécula piramidal [87]. En la Figura 4.1 se muestran sus coordenadas internas, en donde el primer conjunto (r_i , $i = 1, 2, 3$.) corresponde al espacio de osciladores de tensión (s), mientras que el conjunto (θ_i , $i = 4, 5, 6$) corresponde al espacio de osciladores de flexión (b). Desde el punto de vista del modelo algebraico el álgebra dinámica corresponde al producto directo

$$u_s(4) \times u_b(4), \quad (4.39)$$

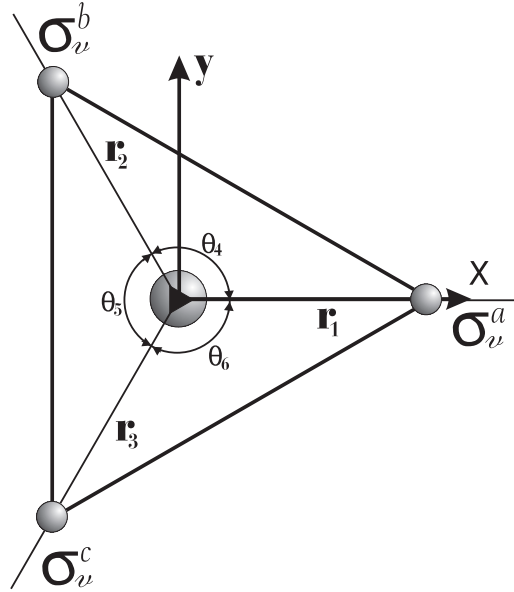


Figura 4.1: Coordenadas internas para describir los grados de libertad vibracionales de una molécula piramidal. El subíndice asociado con cada coordenada corresponde a la numeración de los bosones en el texto.

donde cada espacio de funciones está caracterizado por la representación $[N_s]$ y $[N_b]$,

donde \hat{N}_s y \hat{N}_b corresponden al número total de bosones para los subespacios de tensión (s) y de flexión (b) respectivamente. Los operadores correspondientes están dados por

$$\hat{N}_s = \hat{n}_1 + \hat{n}_2 + \hat{n}_3 + \hat{n}_s, \quad (4.40a)$$

$$\hat{N}_b = \hat{n}_4 + \hat{n}_5 + \hat{n}_6 + \hat{n}_t, \quad (4.40b)$$

con

$$\{\hat{n}_i = \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i, \quad i = 1, \dots, 6\}; \quad \hat{n}_s = \hat{s}^\dagger \hat{s}; \quad \hat{n}_t = \hat{t}^\dagger \hat{t}, \quad (4.41)$$

donde los operadores $\hat{s}^\dagger(\hat{s})$ y $\hat{t}^\dagger(\hat{t})$ corresponden al bosón extra para los espacios de tensión y flexión respectivamente. El Hamiltoniano puede escribirse de la siguiente forma

$$\hat{H} = \hat{H}_s + \hat{H}_b + \hat{H}_{sb}, \quad (4.42)$$

en el cual se puede considerar la conservación de la poliada. La poliada para este sistema toma la forma

$$P = 2(\hat{n}_1 + \hat{n}_2 + \hat{n}_3) + (\hat{n}_4 + \hat{n}_5 + \hat{n}_6), \quad (4.43)$$

ya que

$$2\nu_4 \approx \nu_1, \quad 2\nu_2 \approx \nu_1, \quad (4.44)$$

donde aquí ν_i corresponden a las frecuencias fundamentales de la estibina o arsina, por ejemplo.

El modelo algebraico nos permite obtener la descripción espectroscópica del sistema como son las energías y las intensidades de transiciones. Sin embargo, para obtener las constantes de fuerza es crucial establecer la conexión entre los generadores del álgebra dinámica y las coordenadas locales y momentos, al menos en forma aproximada. Se propone la siguiente aproximación para la coordenada local q_i y el momento p_i

$$q_i \approx \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega\mu}}(\hat{d}_i^\dagger + \hat{d}_i), \quad (4.45a)$$

$$\hat{p}_i \approx \frac{i}{2}\sqrt{2\hbar\omega\mu}(\hat{d}_i^\dagger - \hat{d}_i), \quad (4.45b)$$

donde $\hat{d}^\dagger(\hat{d})$ puede ser identificado con $\hat{a}^\dagger(\hat{a})$ o bien con $\hat{b}^\dagger(\hat{b})$. Las expresiones (4.45) representan, sólo una aproximación, no solo porque estamos proponiendo un desarrollo lineal en términos de los operadores, sino también porque las relaciones de conmutación

$$[q_i, \hat{p}_j] = i\hbar\delta_{ij}, \quad (4.46)$$

no se satisfacen. De cualquier manera estas relaciones se satisfacen en forma exacta en el límite armónico, lo cual nos permite proponer la conexión (4.45) con el espacio de configuración.

A fin de decidir la correspondencia apropiada $\hat{a}^\dagger(\hat{a})$ o $\hat{b}^\dagger(\hat{b})$, primeramente analizaremos el caso en el que todos los operadores pertenecen al mismo conjunto de osciladores equivalentes α ; tensión o flexión en nuestro ejemplo. En este caso cuando los operadores $\hat{d}^\dagger(\hat{d})$ están asociados con $\hat{a}^\dagger(\hat{a})$, las relaciones de conmutación de coordenadas y momentos se satisfacen

$$[q_i, q_j] = 0; \quad [q_i, \hat{p}_j] = i\hbar\delta_{ij}. \quad (4.47)$$

Pero si usamos los operadores $\hat{b}^\dagger(\hat{b})$ obtenemos

$$[q_i, q_j] = \frac{\hbar}{2\omega\mu} \frac{1}{N} [\hat{a}_j^\dagger \hat{a}_i - \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j]; \quad i, j \in \alpha, \quad (4.48)$$

mientras que para las coordenadas y momentos

$$[q_i, \hat{p}_j] = i\hbar\delta_{ij} - \frac{i\hbar}{2N} [2\hat{n} \delta_{ij} + \hat{a}_j \hat{a}_i^\dagger + \hat{a}_i \hat{a}_j^\dagger]; \quad i, j \in \alpha. \quad (4.49)$$

Aquí es claro que sólo en el límite armónico recuperamos (4.46). Una posibilidad consiste en la identificación $\hat{d}^\dagger(\hat{d}) \rightarrow \hat{a}^\dagger(\hat{a})$ en (4.46)

$$q_i \approx \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega\mu}}(\hat{a}_i^\dagger + \hat{a}_i), \quad (4.50a)$$

$$\hat{p}_i \approx \frac{i}{2}\sqrt{2\hbar\omega\mu}(\hat{a}_i^\dagger - \hat{a}_i). \quad (4.50b)$$

En este caso el Hamiltoniano \hat{H}_s o \hat{H}_b se genera en forma similar al procedimiento usual en una base de oscilador armónico. Puesto que la poliada (4.43) ha de preservarse, cada Hamiltoniano ha de conservar el número total de cuantos para cada subespacio. Es importante hacer notar que con la elección (4.50) el Hamiltoniano a orden cero corresponde a un conjunto de osciladores armónicos independientes. Puesto que claramente esto tiene un significado físico, proponemos mantener la identificación (4.50) en las interacciones que den lugar a esta contribución así como a las potencias de los operadores de número, pues es la forma natural de tomar en cuenta los efectos anarmónicos más importantes. Para las interacciones más generales es factible introducir la identificación $\hat{d}^\dagger(\hat{d}) \rightarrow \hat{b}^\dagger(\hat{b})$, pero teniendo cuidado de efectuar una simetrización debido a la no conmutación expresada en (4.48). Volveremos a este punto más adelante. Por el momento supondremos que para los Hamiltonianos de tensión y flexión la identificación $\hat{d}^\dagger(\hat{d}) \rightarrow \hat{a}^\dagger(\hat{a})$ es la apropiada.

Ahora consideraremos las interacciones que involucran diferentes conjuntos de operadores equivalentes. Entre las contribuciones relevantes que preservan la poliada (4.43) se encuentran las interacciones de Fermi, las cuales aparecen en el desarrollo a orden cúbico de la energía cinética

$$E_K^{(3)} = \frac{1}{2} \sum_{ijk} \left(\frac{\partial g_{ik}}{\partial q_j} \right)_0 \hat{p}_i q_j \hat{p}_k, \quad (4.51)$$

y orden cúbico en el potencial

$$V^{(3)} = \frac{1}{3!} \sum_{ijk} f_{ijk} q_i q_j q_k, \quad (4.52)$$

donde en ambas expresiones un índice debe pertenecer al espacio de tensión y los otros dos al espacio de flexión. Si intentamos obtener una representación algebraica de los operadores (4.51) y (4.52) con la identificación (4.50), tenemos que no se conservan las representaciones $[N_s]$ y $[N_b]$, lo cual significa que en ese caso estamos obligados a usar la correspondencia

$$q_i \simeq \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega\mu}} (\hat{b}_i^\dagger + \hat{b}_i), \quad (4.53a)$$

$$\hat{p}_i \simeq \frac{i}{2} \sqrt{2\hbar\omega\mu} (\hat{b}_i^\dagger - \hat{b}_i), \quad (4.53b)$$

ya que los operadores $\hat{b}^\dagger(\hat{b})$ por sí mismos preservan las representaciones $[N_s]$ y $[N_b]$. La sustitución de (4.53) en (4.51) ó (4.52) presenta todavía un inconveniente; la representación algebraica final depende del orden de las coordenadas y momentos. Sin embargo, si nos restringimos a las contribuciones de Fermi, la representación algebraica toma la forma

$$\hat{f} = \hat{b}_i^\dagger \hat{b}_\alpha \hat{b}_\beta + \text{Hc}; \quad i \in \text{tensión}, \quad \alpha, \beta \in \text{flexión}, \quad (4.54)$$

Nótese que aquí no aparecen ambigüedades. Los operadores que pertenecen a diferentes subespacios conmutan y los operadores de creación o aniquilación conmutan entre sí sin tomar en cuenta el subespacio.

Este análisis nos permite establecer que mediante la aproximación (4.53), las interacciones tensión-flexión presentan más de una representación algebraica en el modelo $U(v+1)$ que van al

mismo límite armónico a menos que nos restrinjamos a interacciones tipo Fermi. En este último caso no existen ambigüedades y se pueden calcular constantes de fuerza. También se podrían usar los operadores $\hat{b}^\dagger(\hat{b})$ para las interacciones más generales en (4.51) y (4.52), pero se tendría que efectuar la simetrización que se mencionó con anterioridad.

Llegamos a la conclusión de que la representación algebraica más simple del Hamiltoniano para moléculas piramidales toma la forma

$$\hat{H} = \hat{H}_s(\hat{a}^\dagger, \hat{a}) + \hat{H}_b(\hat{a}^\dagger, \hat{a}) + \hat{H}_{sb}^F(\hat{b}^\dagger, \hat{b}) , \quad (4.55)$$

donde se han indicado los operadores a usar entre paréntesis. Este análisis está de acuerdo a las descripciones previas de moléculas piramidales [78, 79]. Este esquema, sin embargo, es muy restrictivo debido a que sólo en las interacciones de Fermi se involucra el modelo $U(\nu + 1)$. En otras palabras, en el caso en el que sólo un conjunto de osciladores equivalentes se presente en el modelo $U(\nu + 1)$, la representación algebraica del Hamiltoniano y su límite armónico coinciden.

4.4. Intensidades de transición dipolar eléctrica

El análisis de las intensidades de transición representa una prueba sobre las funciones de onda para cualquier modelo. En particular en el esquema local las intensidades de transición en el infrarrojo se calculan mediante el dipolo, el cual en un modelo local se expresa como la suma de dipolos individuales en la siguiente forma

$$\vec{\mu}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^3 \mu_i(r_i) \mathbf{e}_i, \quad (4.56)$$

donde r_i es la longitud instantánea del i -ésimo enlace y \mathbf{e}_i es un vector unitario en la dirección del i -ésimo enlace. La probabilidad de transición de un estado inicial $|\nu\rangle$ a un estado final $|\nu'\rangle$ está dada por [88]

$$I_{\nu \rightarrow \nu'} = C \Delta E_{\nu\nu'} \sum_{i,j} |\mu_{(\nu,i),(\nu',j)}|^2 , \quad (4.57)$$

donde C es una constante, $\Delta E_{\nu\nu'}$ es la diferencia de energía entre los estados, los subíndices $\{i, j\}$ corren sobre la degeneración de los estados, mientras que los elementos de matriz del dipolo toman la forma

$$\begin{aligned} |\mu_{\nu\nu'}|^2 &= \sum_{\zeta=x,y,z} |\langle \nu | \vec{\mu}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{e}_\zeta | \nu' \rangle|^2 , \\ &= \sum_{\zeta=x,y,z} |\langle \nu | \mu_\zeta(\mathbf{r}) | \nu' \rangle|^2 . \end{aligned} \quad (4.58)$$

En esta última expresión la degeneración no ha sido considerada explícitamente. Existen dos formas para modelar las funciones dipolares. Una consiste en efectuar un desarrollo en serie de

Taylor en función de las longitudes de enlace y la otra en modelar el dipolo mediante funciones analíticas, como las funciones de Mecke [89, 90]

$$\hat{t}_i = \mu_o q_i^m e^{-\gamma q_i} , \quad (4.59)$$

donde q_i es el desplazamiento de la coordenada local para el i -ésimo oscilador, γ y μ_o son parámetros por determinar y m es un entero ≥ 1 . Nosotros consideraremos $m = 1$. La ventaja de estas funciones es su simplicidad, su comportamiento asintótico correcto en los límites $q = \pm\infty$, además del hecho de que es posible obtener resultados analíticos para algunos sistemas, como por ejemplo las funciones de Morse. Así pues, dentro de este esquema las diferentes componentes de la función dipolar son desarrolladas en términos de los operadores locales (4.59).

A continuación consideraremos los grados de libertad de tensión de las moléculas piramidales. En estas moléculas el dipolo porta las representaciones irreducibles A_1 y E en la siguiente forma

$$\mu_z^{A_1}; \quad (\mu_x^E, \mu_y^E). \quad (4.60)$$

Para calcular las probabilidades se debe obtener la representación de los operadores dipolares (4.57) en términos de las funciones de momento dipolar (4.59). Para ello se debe fijar la representación E de acuerdo a la base (x, y) . Para lograrlo seleccionamos la cadena de grupos

$$\mathcal{C}_{3v} \supset \mathcal{C}_s^a; \quad \mathcal{C}_s^a = \{E, \sigma_v^a\}, \quad (4.61)$$

para la clasificación de las funciones y operadores, en donde el elemento σ_v^a se refiere al plano de simetría indicado en Figura 4.1. Esto se justifica por el hecho de que la representación del operador $\hat{\sigma}_v^a$ en la base (x, y) es diagonal. Proyectando obtenemos la siguiente representación para las componentes del dipolo a primer orden

$$\mu_x^{E, A'} = \delta_1 \frac{1}{\sqrt{6}} (2\hat{t}_1 - \hat{t}_2 - \hat{t}_3), \quad (4.62a)$$

$$\mu_y^{E, A''} = \delta_1 \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{t}_2 - \hat{t}_3), \quad (4.62b)$$

$$\mu_z^{A_1, A'} = \delta_2 \frac{1}{\sqrt{3}} (\hat{t}_1 + \hat{t}_2 + \hat{t}_3), \quad (4.62c)$$

donde A' y A'' etiquetan las representaciones irreducibles del subgrupo \mathcal{C}_s^a . Para mejorar la descripción se podrían adicionar contribuciones de orden superior mediante acoplamientos sucesivos, aunque en este caso sería preciso efectuar el proceso de simetrización antes mencionado. Las intensidades de transición (4.57) tienen la forma explícita

$$\begin{aligned} I_{v_i \rightarrow v_f} &\approx \Delta E_{v_i v_f} \sum_{\gamma_f} \sum_{\gamma_i} |\langle v_f \Gamma_f \gamma_f | \boldsymbol{\mu} | v_i \Gamma_i \gamma_i \rangle|^2 \\ &= \Delta E_{v_i v_f} \sum_{\gamma_f} \sum_{\gamma_i} \left\{ |\langle v_f \Gamma_f \gamma_f | \mu_z^{A_1, A'} | v_i \Gamma_i \gamma_i \rangle|^2 + |\langle v_f \Gamma_f \gamma_f | \mu_x^{E, A'} | v_i \Gamma_i \gamma_i \rangle|^2 \right. \\ &\quad \left. + |\langle v_f \Gamma_f \gamma_f | \mu_y^{E, A''} | v_i \Gamma_i \gamma_i \rangle|^2 \right\} \end{aligned} \quad (4.63)$$

y tomando en cuenta el teorema de Wigner-Eckart [103]

$$\begin{aligned}
 = & \Delta E_{\nu_i \nu_f} \sum_{\gamma_f} \sum_{\gamma_i} \left\{ |\langle \nu_f \Gamma_f \parallel \mu^{A_1} \parallel \nu_i \Gamma_i \rangle|^2 |C(\Gamma_i A_1 \Gamma_f; \gamma_i A' \gamma_f)|^2 \right. \\
 & + |\langle \nu_f \Gamma_f \parallel \mu_x^E \parallel \nu_i \Gamma_i \rangle|^2 |C(\Gamma_i E \Gamma_f; \gamma_i A' \gamma_f)|^2 \\
 & \left. + |\langle \nu_f \Gamma_f \parallel \mu_y^E \parallel \nu_i \Gamma_i \rangle|^2 |C(\Gamma_i E \Gamma_f; \gamma_i A'' \gamma_f)|^2 \right\} , \quad (4.64)
 \end{aligned}$$

donde $\langle \nu_f \Gamma_f \parallel \mu^\Gamma \parallel \nu_i \Gamma_i \rangle$ designa los elementos de matriz reducidos, y $C(\Gamma_i E \Gamma_f; \gamma_i A \gamma_f)$ son coeficientes de acoplamiento.

La matriz de coeficientes de acoplamiento es unitaria y por lo tanto

$$\sum_i \sum_j |C(\mu \nu \Gamma; i, j, \gamma)|^2 = 1 , \quad (4.65)$$

de tal forma que (4.63) puede escribirse como

$$I_{\nu_i \rightarrow \nu_f} \approx \Delta E_{\nu_f \nu_i} \left\{ |\langle \nu_f \Gamma_f \parallel \mu^{A_1} \parallel \nu_i \Gamma_i \rangle|^2 + 2 |\langle \nu_f \Gamma_f \parallel \mu^E \parallel \nu_i \Gamma_i \rangle|^2 \right\} , \quad (4.66)$$

donde hemos tomado $\langle \nu_f \Gamma_f \parallel \mu_x^E \parallel \nu_i \Gamma_i \rangle = \langle \nu_f \Gamma_f \parallel \mu_y^E \parallel \nu_i \Gamma_i \rangle \equiv \langle \nu_f \Gamma_f \parallel \mu^E \parallel \nu_i \Gamma_i \rangle$ como definición de elemento reducido. Si ahora seleccionamos

$$|\langle \nu_f \Gamma_f \parallel \mu^{A_1} \parallel \nu_i \Gamma_i \rangle|^2 = \left| \frac{\langle \nu_f \Gamma_f A' \parallel \mu_z^{AA'} \parallel \nu_i \Gamma_i A' \rangle}{c(\Gamma_i A_1 \Gamma_f; A' A' A')} \right|^2 , \quad (4.67)$$

$$|\langle \nu_f \Gamma_f \parallel \mu^E \parallel \nu_i \Gamma_i \rangle|^2 = \left| \frac{\langle \nu_f \Gamma_f A' \parallel \mu_x^{EA'} \parallel \nu_i \Gamma_i A' \rangle}{c(\Gamma_i E \Gamma_f; A' A' A')} \right|^2 \quad (4.68)$$

entonces podemos escribir

$$I_{\nu_i \rightarrow \nu_f} = \Delta E_{\nu_f \nu_i} \left\{ \alpha_1 |\langle \nu_f \Gamma_f A' \parallel \mu_{A'}^A \parallel \nu_i \Gamma_i A' \rangle|^2 + \alpha_2 |\langle \nu_f \Gamma_f A' \parallel \mu_{A'}^E \parallel \nu_i \Gamma_i A' \rangle|^2 \right\} \quad (4.69)$$

donde α_1 y α_2 son parámetros por ajustar. De esta forma solo queda involucrada una de las componentes tanto en las funciones como en el operador dipolar.

A fin de calcular los elementos de matriz de la función dipolar en el contexto del modelo $U(\nu + 1)$, primeramente tenemos que obtener la representación de los operadores (4.59) en el espacio algebraico. Para ello sustituimos la aproximación (4.53) en (4.59) para obtener

$$\hat{t}_i = \mu_o \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{b}_i^\dagger + \hat{b}_i) e^{-\frac{\gamma}{\sqrt{2}} (\hat{b}_i^\dagger + \hat{b}_i)} , \quad (4.70)$$

tomando en cuenta unidades dimensionales. Estamos entonces interesados en calcular los elementos de matriz de estos operadores en la base local (4.7)

$$M_{m', m} \equiv \langle [N], n'; n'_1, n'_2, n'_3 | \hat{t}_i | [N], n; n_1, n_2, n_3 \rangle , \quad (4.71)$$

donde m designa simbólicamente el conjunto de números cuánticos locales de tensión $\{N, n, n_1, n_2, n_3\}$. Podemos obtener expresiones analíticas cerradas para los elementos de matriz (4.71) tomando en cuenta que los operadores (3.146) satisfacen las relaciones de conmutación de $su(2)$. Tomando ventaja de esto podemos escribir

$$e^{-\frac{\gamma}{\sqrt{2}}(\hat{b}_i^\dagger + \hat{b}_i)} = e^{-\beta(\hat{J}_{i+} + \hat{J}_{i-})} = e^{-\zeta_1 \hat{J}_{i,+}} e^{-\zeta_2 \hat{J}_{i,-}} e^{-\zeta_3 \hat{J}_{i,0}}, \quad (4.72)$$

donde hemos introducido la definición

$$\beta = \frac{\gamma}{\sqrt{2N}}. \quad (4.73)$$

Los parámetros ζ_i están dados por

$$\zeta_1 = \tanh(\beta), \quad (4.74a)$$

$$\zeta_2 = \sinh(\beta) \cosh(\beta), \quad (4.74b)$$

$$\zeta_3 = 2 \ln[\cosh(\beta)], \quad (4.74c)$$

los cuales se han obtenido mediante la representación bidimensional del álgebra $su(2)$ en la base esférica [59]. Por tanto los operadores de transición (4.70) pueden escribirse de la siguiente forma

$$\hat{t}_i = \mu_0 \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{b}_i^\dagger + \hat{b}_i) e^{-(\zeta_1 \sqrt{N}) \hat{b}_i^\dagger} e^{-(\zeta_2 \sqrt{N}) \hat{b}_i} e^{-(\zeta_3 \sqrt{N}) \hat{J}_{i,0}}, \quad (4.75)$$

donde debemos tomar en cuenta que

$$J_{i,0} = -\frac{N}{2} [1 - \frac{1}{N} (\hat{n} + \hat{n}_i)], \quad (4.76)$$

de acuerdo con (4.15). El resultado del cálculo de los elementos de matriz (4.66) es

$$\begin{aligned} M_{m',m} &= \mu_0 \frac{(\prod_{j \neq i} \delta_{n'_j, n_j})}{\sqrt{2}} e^{\zeta_3 \frac{N}{2}} (-\zeta_1 \sqrt{N})^{n'_i - n_i - 1} \sqrt{n_i! (n'_i - 1)!} \sqrt{n'_i (1 - \frac{n' - 1}{N})} \times \\ &\sum_{q=0}^{n_i} \frac{(\zeta_1 \zeta_2 N)^q}{q! (n'_i - n_i + q - 1)! (n_i - q)!} f(\zeta_3, N; n' - 1, n; n'_i - 1, n_i; q) \\ &+ \mu_0 \frac{(\prod_{j \neq i} \delta_{n'_j, n_j})}{\sqrt{2}} e^{\zeta_3 \frac{N}{2}} (-\zeta_1 \sqrt{N})^{n'_i - n_i + 1} \sqrt{n_i! (n'_i + 1)!} \sqrt{(n'_i + 1) (1 - \frac{n'}{N})} \times \\ &\sum_{q=0}^{n_i} \frac{(\zeta_1 \zeta_2 N)^q}{q! (n'_i - n_i + q + 1)! (n_i - q)!} f(\zeta_3, N; n' + 1, n; n'_i + 1, n_i; q), \end{aligned} \quad (4.77)$$

donde hemos definido

$$f(\zeta_3, N; n', n; n'_i, n_i; q) = \frac{e^{\frac{\zeta_3}{2}(n+n_i)}}{N^q} \frac{(N - n + q)!}{\sqrt{N^{n'_i - n_i} (N - n)! (N - n')!}}. \quad (4.78)$$

Aunque nos hemos restringido a un solo conjunto de osciladores equivalentes, este resultado se generaliza fácilmente a más de un conjunto.

Consideremos un caso particular en que todas las transiciones empiezan en el estado base $|[N], 0; 000\rangle$. En este caso los elementos de matriz (4.77) se reducen a

$$M_{m',0} = \mu_0 \frac{(\prod_{j \neq i} \delta_{n'_j,0})}{\sqrt{2}} e^{\zeta_3 \frac{N}{2}} \left\{ \frac{(-\zeta_1)^{n'_i-1}}{(n'_i-1)!} \sqrt{\frac{N! n'_i (n'_i-1)! (1-(n'-1)/N)}{(N-n'+1)!}} \right. \\ \left. + \mu_0 \frac{(-\zeta_1)^{n'_i+1}}{(n'_i+1)!} \sqrt{\frac{N! (n'_i+1) (n'_i+1)! (1-n'/N)}{(N-n'-1)!}} \right\}. \quad (4.79)$$

De estas expresiones podemos recuperar el límite armónico. Para lograrlo primeramente consideramos los límites

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \sqrt{N} \zeta_1 = \frac{\gamma}{\sqrt{2}} \quad (4.80a)$$

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \sqrt{N} \zeta_2 = \frac{\gamma}{\sqrt{2}} \quad (4.80b)$$

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \zeta_3 \hat{J}_0 = -\frac{\gamma^2}{4} \quad (4.80c)$$

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \zeta_3 = 0. \quad (4.80d)$$

Adicionalmente

$$\lim_{N \rightarrow \infty} f(\zeta_3, N; n', n; n'_i, n_i; q) = 1, \quad (4.81)$$

de donde obtenemos

$$\lim_{N \rightarrow \infty} M_{m',m} = \mu_0 \frac{(\prod_{j \neq i} \delta_{n'_j, n_j})}{\sqrt{2}} e^{\frac{\gamma^2}{4}} (-\gamma \sqrt{2})^{n'_i - n_i - 1} \sqrt{n'_i n_i! (n'_i - 1)!} \times \\ \sum_{q=0}^{n_i} \frac{(\gamma^2/2)^q}{q! (n'_i - n_i + q - 1)! (n_i - q)!} \\ + \mu_0 \frac{(\prod_{j \neq i} \delta_{n'_j, n_j})}{\sqrt{2}} e^{\frac{\gamma^2}{4}} (-\gamma \sqrt{2})^{n'_i - n_i + 1} \sqrt{(n'_i + 1) n_i! (n'_i + 1)!} \times \\ \sum_{q=0}^{n_i} \frac{(\gamma^2/2)^q}{q! (n'_i - n_i + q + 1)! (n_i - q)!}. \quad (4.82)$$

Este resultado coincide con la evaluación de los elementos de matriz usando funciones de oscilador armónico y operadores de creación y aniquilación \hat{a}^\dagger (\hat{a}) en el desarrollo de q . Esta descripción contrasta con el análisis presentado en Ref. [78], donde el operador de transición dipolar propuesto está basado en el comportamiento general de las intensidades de transición dipolar y tiene que ser definido para cada tipo de estado local. Por ejemplo, para las transiciones

$$|[N], 0; 0, 0, 0, 0\rangle \rightarrow |[N], n_i; 0, \dots, n_i, \dots, 0\rangle \quad (4.83)$$

los operadores propuestos son (traducidos a nuestra notación)[87]:

$$\hat{\mu}^{A_1} = \delta_1 \sum_{n=1}^N (e^{\gamma \hat{n}})^{(n)} T^{A_1} + Hc \quad (4.84a)$$

$$\hat{\mu}^E = \delta_2 \sum_{n=1}^N (e^{\gamma' \hat{n}})^{(n)} T^E + Hc. \quad (4.84b)$$

donde

$${}^{(n)}T^{A_1} = \sum_{i=1}^3 (\hat{b}_i^{\dagger n} + Hc) \quad (4.85a)$$

$${}^{(n)}T^E = (2\hat{b}_1^{\dagger n} - \hat{b}_2^{\dagger n} - \hat{b}_3^{\dagger n} + Hc). \quad (4.85b)$$

En este caso el operador local de transición equivalente a (4.70) para el caso específico de transiciones desde el estado base es

$$\hat{t}_i^{gs \rightarrow n_i} = \delta e^{-\beta n_i} \hat{b}_i^{\dagger n_i}, \quad (4.86)$$

con elementos de matriz

$$\langle [N], n; n_1, n_2, n_3 | \hat{t}_i^{gs \rightarrow n_i} | [N], 0; 0, 0, 0 \rangle = (\prod_{j \neq i} \delta_{n'_j, n_j}) \delta e^{-\beta n_i} \sqrt{\frac{N! n_i!}{N^{n_i} (N - n_i)!}} \delta_{n'_j, 0}. \quad (4.87)$$

Esta expresión es simple y reproduce el comportamiento general de las intensidades de transición, pero tiene la desventaja de que no es general y su significado físico no concuerda con el hecho de que el momento de transición dipolar está dado en términos de un desarrollo en las coordenadas. Esto último puede apreciarse cuando se estudia el límite armónico del desarrollo del dipolo (4.84). En el límite armónico los operadores (4.85) se reducen a

$$\lim_{N \rightarrow \infty} {}^{(n)}T_z^{A_1} \approx \sum_{i=1}^3 [(\frac{1}{\sqrt{2}}(q_i - ip_i))^n + hc], \quad (4.88a)$$

$$\lim_{N \rightarrow \infty} {}^{(n)}T^E \approx 2(\frac{1}{\sqrt{2}}(q_1 - ip_1))^n - (\frac{1}{\sqrt{2}}(q_2 - ip_2))^n - (\frac{1}{\sqrt{2}}(q_3 - ip_3))^n, \quad (4.88b)$$

mientras que para las exponenciales

$$\lim_{N \rightarrow \infty} e^{\gamma n_i} = e^{\gamma \frac{1}{2}(\hat{p}_i^2 + q_i^2 - 1)}, \quad (4.89)$$

lo cual significa que esta descripción de los operadores de transición depende de las coordenadas y de los momentos, un resultado peculiar que no es consistente con el hecho de que el operador de momento dipolar está considerado como un desarrollo de las coordenadas.

Las intensidades de transición dipolares (4.69) involucran tres parámetros en la aproximación lineal (4.62), llamados $\{\delta_1, \delta_2, \gamma\}$. Los parámetros δ_1 y δ_2 fijan la escala, mientras que γ en (4.70) determina cómo decrece la intensidad como función del número de cuantos. Nótese que como las coordenadas de tensión son equivalentes, los operadores $\{\hat{t}_i, i = 1, 2, 3\}$ tienen el mismo parámetro γ . Este parámetro tiene que ser determinado a través de un ajuste a resultados experimentales. La función tomada para minimizar es

$$rms = \left[\sum_{i=1}^{N_{exp}} [\text{Log}(I_{exp}^i) - \text{Log}(I_{cal}^i)]^2 / (N_{exp} - N_{par}) \right]^{1/2} \quad (4.90)$$

donde N_{exp} es el número total de energías experimentales y N_{par} es el número de parámetros usados en el ajuste. El parámetro δ está relacionado con la normalización y consecuentemente una pequeña variación no afecta considerablemente el resultado. En contraste, γ debe ser especificado con precisión a fin de obtener buenos resultados.

4.5. Cálculo de constantes de fuerza asociadas a los grados de libertad de tensión de la arsina

Para ejemplificar el procedimiento para el cálculo de las constantes de fuerza continuaremos con el estudio de los grados de libertad de tensión de las moléculas piramidales, en particular de la arsina (AsH_3). En el equilibrio la arsina es piramidal con los siguientes parámetros de estructura $r_e=1.51106 \text{ \AA}$, y $\angle \text{HAsH}=92.069^\circ$ [91]. El grupo puntual es \mathcal{C}_{3v} . Esta molécula tiene seis grados de libertad, tres asociados a los modos de tensión ($A_1 \oplus E$) y tres a los modos de flexión ($A_1 \oplus E$). Aquí solo consideraremos los modos de tensión.

La aproximación armónica nos provee de una base en términos de coordenadas normales, la cual puede ser usada para diagonalizar el Hamiltoniano general. Para los modos de tensión la base se etiqueta mediante

$$|v_1 v_3^{l_3}\rangle, \quad (4.91)$$

donde v_1 y v_3 corresponden a los modos de tensión As-H simétrico A_1 y degenerado E respectivamente. En nuestro caso los estados involucrados en el ajuste están bien determinados con el número de cuantos, sin que sea necesario el momento angular l_3 , de tal forma que usaremos indistintamente la notación

$$|v_1 v_3\rangle = |1_{v_1} 3_{v_3}\rangle . \quad (4.92)$$

Para describir el sistema en el esquema local empezaremos desarrollando la matriz de Wilson y el potencial en términos de las coordenadas de desplazamiento locales. La matriz $\mathbf{G}(\mathbf{q})$ tiene los siguientes elementos

$$g_{rr} = \frac{1}{m_{\text{As}}} + \frac{1}{m_{\text{H}}}, \quad (4.93a)$$

$$g_{rr'} = \frac{1}{m_{\text{As}}} \cos \theta, \quad (4.93b)$$

donde θ corresponde al ángulo $\angle \text{HAsH}$, mientras que m_{As} y m_{H} son las masas de arsénico ^{75}As e hidrógeno ^1H , respectivamente. Estos elementos de matriz son independientes de las coordenadas de tensión por lo que el desarrollo toma la forma simple

$$g_{ij}(\mathbf{q}) = g_{ij}^0, \quad (4.94)$$

donde g_{ij}^0 es el elemento de matriz evaluado en el equilibrio con $\theta = 92.069^\circ$. El potencial hasta cuarto orden es

$$\begin{aligned} V(\mathbf{q}) &= \frac{1}{2} f_{rr} \sum_{i=1}^3 q_i^2 + f_{rr'} \sum_{i>j=1}^3 q_i q_j + \frac{1}{4!} f_{rrrr} \sum_{i=1}^3 q_i^4, \\ &+ \frac{4}{4!} f_{rrrr'} [q_1^3 (q_2 + q_3) + q_2^3 (q_1 + q_3) + q_3^3 (q_1 + q_2)] \\ &+ \frac{3}{4!} f_{rrr'r'} [q_1^2 (q_2^2 + q_3^2) + q_2^2 (q_3^2 + q_1^2) + q_3^2 (q_1^2 + q_2^2)] \\ &+ \frac{12}{4!} f_{rrr'r''} [q_1^2 q_2 q_3 + q_2^2 q_1 q_3 + q_3^2 q_1 q_2], \end{aligned} \quad (4.95)$$

donde sólo hemos considerado términos que dan origen a la conservación de la poliada

$$P = n_1 + n_2 + n_3. \quad (4.96)$$

Sustituyendo (4.94) en la energía cinética, tenemos

$$\hat{T} = \frac{1}{2} g_{rr}^0 \sum_{i=1}^3 \hat{p}_i^2 + g_{rr'}^0 \sum_{i>j=1}^3 \hat{p}_i \hat{p}_j. \quad (4.97)$$

El siguiente paso consiste en obtener la representación algebraica de la energía cinética (4.97) y el potencial (4.95). En principio podríamos hacer la sustitución general (4.44), pero esta realización algebraica no satisface las relaciones de conmutación (4.35) y consecuentemente cada término debe ser simetrizado. Así pues proponemos la sustitución de los términos cuadráticos por

$$\hat{p}_i \hat{p}_j \rightarrow \frac{1}{2} (\hat{p}_i \hat{p}_j + \hat{p}_j \hat{p}_i); \quad q_i q_j \rightarrow \frac{1}{2} (q_i q_j + q_j q_i), \quad (4.98)$$

mientras que para los términos de orden cuártico que aparecen en el potencial

$$q_1^3 (q_2 + q_3) \rightarrow \frac{1}{2} [q_1^3 (q_2 + q_3) + (q_2 + q_3) q_1^3], \quad (4.99a)$$

$$q_1^2 (q_2^2 + q_3^2) \rightarrow \frac{1}{2} [q_1^2 (q_2^2 + q_3^2) + (q_2^2 + q_3^2) q_1^2], \quad (4.99b)$$

$$q_1^2 q_2 q_3 \rightarrow \frac{1}{6} [q_1^2 (q_2 q_3 + q_3 q_2) + (q_2 q_3 + q_3 q_2) q_1^2 + q_3 q_1^2 q_2 + q_2 q_1^2 q_3], \quad (4.99c)$$

con expresiones similares para los otros términos. Este proceso de simetrización nos permite establecer una correspondencia uno a uno con la representación algebraica en el modelo $U(v+1)$ del Hamiltoniano usando la aproximación (4.44). Ahora decidiremos el procedimiento para identificar $\hat{d}^\dagger(\hat{d})$, ya sea con $\hat{b}^\dagger(\hat{b})$ o bien con $\hat{a}^\dagger(\hat{a})$.

Dentro del marco de este modelo es conveniente identificar el Hamiltoniano como una suma de osciladores locales no interactuantes más un conjunto de interacciones. Si el desarrollo se lleva a cabo en términos de las coordenadas internas de desplazamiento q_i , asociando los términos cuadráticos diagonales en el potencial con potenciales armónicos locales, podemos identificar un conjunto de osciladores armónicos. En este caso el Hamiltoniano a orden cero corresponde a un conjunto de osciladores no interactuantes de la forma

$$\hat{H}_0 = \frac{\hbar\omega}{2} \sum_{i=1}^v (\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i + \hat{a}_i \hat{a}_i^\dagger), \quad (4.100)$$

donde se ha definido

$$\omega = \sqrt{\frac{f_{rr}}{\mu}} = \sqrt{f_{rr} g_{rr}^0}. \quad (4.101)$$

El Hamiltoniano a orden cero (4.100) se obtiene identificando los operadores $\hat{a}^\dagger(\hat{a})$ en los términos cuadráticos. Para los términos a orden cuártico hemos de decidir apropiadamente de acuerdo con la calidad del ajuste. Hemos encontrado que la mejor selección corresponde a la sustitución

de (4.50) en el tercer término del potencial (4.95) y (4.53) en los tres últimos términos. Con estas consideraciones el Hamiltoniano toma la forma

$$\frac{\hat{H}}{\hbar c} = \tilde{\omega}_e \hat{n} + \lambda \sum_{i \neq j}^3 \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j + \alpha_1 \hat{I}_1 + \sum_{i=2}^4 \alpha_i (\sum_p \hat{\mathcal{O}}_p I_i + H.c.), \quad (4.102)$$

donde $H.c.$ significa Hermitiano conjugado y las interacciones locales \hat{I}_i son

$$\hat{I}_1 = \sum_{i=1}^3 (\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i)^2 = \sum_{i=1}^3 \hat{n}_i^2, \quad (4.103a)$$

$$\hat{I}_2 = \hat{b}_1^{\dagger 2} \hat{b}_1 (\hat{b}_2 + \hat{b}_3) + \hat{b}_1^2 \hat{b}_1^\dagger (\hat{b}_2^\dagger + \hat{b}_3^\dagger) + (\hat{b}_1^\dagger \hat{b}_1 + \hat{b}_1 \hat{b}_1^\dagger) [\hat{b}_1^\dagger (\hat{b}_2 + \hat{b}_3) + \hat{b}_1 (\hat{b}_2^\dagger + \hat{b}_3^\dagger)], \quad (4.103b)$$

$$\hat{I}_3 = \hat{b}_1^{\dagger 2} (\hat{b}_2^2 + \hat{b}_3^2) + \hat{b}_1^2 (\hat{b}_2^{\dagger 2} + \hat{b}_3^{\dagger 2}) + (\hat{b}_1^\dagger \hat{b}_1 + \hat{b}_1 \hat{b}_1^\dagger) [\hat{b}_2^\dagger \hat{b}_2 + \hat{b}_2 \hat{b}_2^\dagger + \hat{b}_3^\dagger \hat{b}_3 + \hat{b}_3 \hat{b}_3^\dagger], \quad (4.103c)$$

$$\begin{aligned} \hat{I}_4 = & 2(\hat{b}_1^{\dagger 2} \hat{b}_2 \hat{b}_3 + \hat{b}_1^2 \hat{b}_2^\dagger \hat{b}_3^\dagger) + (\hat{b}_1^\dagger \hat{b}_1 + \hat{b}_1 \hat{b}_1^\dagger) (\hat{b}_2^\dagger \hat{b}_2 + \hat{b}_2 \hat{b}_2^\dagger + \hat{b}_3^\dagger \hat{b}_3 + \hat{b}_3 \hat{b}_3^\dagger) \\ & + \hat{b}_3^\dagger \hat{b}_1^2 \hat{b}_2^\dagger + \hat{b}_3 \hat{b}_1^{\dagger 2} \hat{b}_2 + \hat{b}_3^\dagger (\hat{b}_1^\dagger \hat{b}_1 + \hat{b}_1 \hat{b}_1^\dagger) \hat{b}_2 + \hat{b}_3 (\hat{b}_1^\dagger \hat{b}_1 + \hat{b}_1 \hat{b}_1^\dagger) \hat{b}_2^\dagger. \end{aligned} \quad (4.103d)$$

La suma de los operadores $\hat{\mathcal{O}}_p$ involucradas en los últimos términos del Hamiltoniano (4.102) corren sobre las permutaciones $p = e, (123), (132)$. Los parámetros espectroscópicos dados en términos de las constantes de fuerza y estructura toman la siguiente forma

$$\hbar c \tilde{\omega}_e = \hbar \omega + \frac{6}{4!} \frac{\hbar^2}{4\omega^2 \mu^2} f_{rrrr}, \quad (4.104a)$$

$$\hbar c \lambda = \frac{\hbar \omega \mu}{2} g_{rr'}^o + \frac{\hbar}{2\omega \mu} f_{rr'}, \quad (4.104b)$$

$$\hbar c \alpha_1 = \frac{6}{4!} \frac{\hbar^2}{4\omega^2 \mu^2} f_{rrrr}, \quad (4.104c)$$

$$\hbar c \alpha_2 = \frac{4}{4!} \frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{4\omega^2 \mu^2} f_{rrrr'}, \quad (4.104d)$$

$$\hbar c \alpha_3 = \frac{3}{4!} \frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{4\omega^2 \mu^2} f_{rrr'r'}, \quad (4.104e)$$

$$\hbar c \alpha_4 = \frac{12}{4!} \frac{1}{6} \frac{\hbar^2}{4\omega^2 \mu^2} f_{rrr'r''}. \quad (4.104f)$$

El Hamiltoniano (4.97) es diagonalizado en una base adaptada por simetría siguiendo el procedimiento presentado en la sección 4.2. Sólo insistiremos que mediante este procedimiento es posible asignar tanto etiquetas locales como normales, aunque éstas últimas de modo aproximado.

Ahora procederemos a aplicar este formalismo para obtener las constantes de fuerza. Usando el Hamiltoniano (4.102) llevamos a cabo un ajuste de los datos experimentales disponibles [92, 93]. Este Hamiltoniano involucra seis interacciones de las cuales se transforman en seis constantes de fuerza $\{f_{rr}, f_{rr'}, f_{rrrr}, f_{rrrr'}, f_{rrr'r'}, f_{rrr'r''}\}$. La calidad de este ajuste está expresada en términos de la desviación cuadrática media *rms* definida por

$$rms = \left[\sum_{i=1}^{N_{exp}} (E_{exp}^i - E_{cal}^i)^2 / (N_{exp} - N_{par}) \right]^{1/2}, \quad (4.105)$$

con el mismo significado para N_{exp} y N_{par} que el tomado en (4.90). En la Tabla 4.1 presentamos 21 energías experimentales y los resultados obtenidos mediante el ajuste. Se obtuvo un rms de 1.59 cm^{-1} con los parámetros presentados en la Tabla 4.2. En el cálculo todos los parámetros fueron optimizados con $N = 28$, el cual se fijó de acuerdo con el siguiente argumento. A altas energías los estados propios del sistema tienen un fuerte carácter local, lo que implica que los estados locales pueden considerarse vectores propios del Hamiltoniano. Para que esto sea consistente con el Hamiltoniano general (4.102) se tiene que en la región de altas energías las interacciones que mezclan estados dejan de ser relevantes, permitiendo aproximar el Hamiltoniano en la forma simple

$$\frac{H}{hc} \approx \tilde{\omega}_e \hat{n} + \alpha_1 I_1. \quad (4.106)$$

Con este Hamiltoniano el estado local $|[N]n; \dots n \dots\rangle$ tiene asociada la siguiente energía

$$E(n) = \tilde{\omega}_e n + \alpha_1 n^2. \quad (4.107)$$

Ahora bien, para $\alpha_1 < 0$ los niveles de energía tienden a juntarse de tal forma que se espera que la derivada de $E(n)$ con respecto a n se anule para número de bosones n suficientemente altos, en particular para $n = N$, que es el máximo valor posible. Así tenemos entonces que

$$\left(\frac{\partial E(n)}{\partial n} \right)_N = \tilde{\omega}_e + 2\alpha_1 N = 0, \quad (4.108)$$

de donde

$$N = -\frac{\tilde{\omega}_e}{2\alpha_1}. \quad (4.109)$$

Esta expresión es la que permitió estimar $N = 28$ para el subespacio de tensión. No es necesario tener un ajuste final para estimar N , ya que tanto $\tilde{\omega}_e$ como α_1 son muy estables y adquieren prácticamente sus valores finales desde el principio del proceso de ajuste al considerar un subespacio de estados limitado a dos cuantos. Además de las energías teóricas y experimentales la Tabla 4.1 incluye las asignaciones local y normal, así como el cuadrado de la máxima componente. El rms obtenido haciendo el ajuste considerando el límite armónico es de 1.62 cm^{-1} , mayor que en nuestro ajuste de 1.59 cm^{-1} . Nuestra descripción es más general y puede ser usada en el estudio de otros sistemas

De los parámetros espectroscópicos dados en la Tabla 4.2 y las relaciones (4.104), obtenemos las constantes de fuerza que se muestran en la Tabla 4.3. En la misma tabla se incluyen para su comparación los parámetros obtenidos por *Halonen et al* [91], así como los resultados a primeros principios [94]. Aunque es posible obtener un mejor ajuste con menos parámetros, hemos decidido incluir todas las interacciones a fin de estimar todas las constantes de fuerza disponibles. Como se puede ver los resultados obtenidos están de acuerdo con los calculados previamente. La discrepancia en el signo de la constante f_{rrrr} es debida a que en la aproximación del potencial sólo se tomaron términos hasta orden cuártico. En nuestra aproximación f_{rrrr} debe ser menor que cero a fin de reproducir el comportamiento anarmónico del espectro. Cabe mencionar que este comportamiento se reproduce de forma natural cuando se consideran osciladores de Morse a orden cero.

Intensidades de transición dipolar

En la Tabla 4.4 se muestran las intensidades calculadas para los datos experimentales disponibles [92]. Los parámetros obtenidos en el ajuste son

$$\delta_1 = 0.0173, \quad \delta_2 = 0.0122, \quad \gamma = 0.193536 .$$

Como se mencionó antes, el parámetro δ está relacionado con la normalización y consecuentemente una pequeña variación no afecta considerablemente el resultado. En contraste, γ es el parámetro determinante en el ajuste. En la misma Tabla 4.4 se incluyen los resultados obtenidos por *Halonen et al* [92] y *Pluchart et al* [78]. En promedio nuestros resultados son similares en precisión a los obtenidos en la Ref.[92]. Esto era de esperarse ya que a fin de cuentas estamos usando el mismo desarrollo del operador dipolar. Aunque a primera vista los resultados presentados en Ref.[78] son mejores, debemos tomar en cuenta que no se consideraron todos los datos experimentales y que el número de parámetros utilizados en (4.84) son 4, uno más que el que se usó en la aproximación lineal (4.62).

sección 4.5 cálculo de constantes de fuerza asociadas a los grados de libertad de tensión de la arsina

Poliada	Estado (normal)	Contribución (normal)	Estado (local)	Contribución (local)	Exp.	Energías Teor.	ΔE
Simetría A_1							
1	1 ₁	1.00	100	1.00	2115.16	2115.17	0.0
2	3 ₂	0.52	200	0.98	4166.77	4165.65	1.1
2	1 ₂	0.52	110	0.98	4237.7	4238.95	-1.2
3	1 ₁ 3 ₂	0.66	300	0.99	6136.34	6136.01	0.3
3	1 ₃	0.71	210	0.97	6275.83	6277.62	-1.8
3	3 ₃	0.55	111	0.98	6365.95	6367.23	-1.3
4	1 ₂ 3 ₂	0.47	400	0.99	8028.98	8027.29	1.7
4	1 ₄	0.41	310	0.97	8249.51	8249.94	-0.4
4	3 ₄	0.44	220	0.96	-	8332.92	-
4	1 ₂ 3 ₂	0.35	211	0.98	-	8397.37	-
5	1 ₁ 3 ₄	0.35	500	0.99	9841.4	9841.06	0.3
5	1 ₃ 3 ₂	0.38	410	0.99	-	10143.2	-
5	1 ₂ 3 ₃	0.57	320	0.98	-	10289.1	-
5	1 ₅	0.31	311	0.95	-	10370.7	-
5	3 ₅	0.27	221	0.95	-	10443.9	-
6	1 ₂ 3 ₄	0.37	600	0.99	11577.5	11577.5	-1.2
6	1 ₄ 3 ₂	0.38	510	0.99	-	11957.0	-
6	3 ₆	0.32	420	0.95	-	12183.1	-
6	1 ₂ 3 ₄	0.50	411	0.90	-	12265.1	-
6	3 ₆	0.37	330	0.86	-	12270.1	-
6	1 ₆	0.47	321	0.94	-	12401.5	-
6	3 ₆	0.38	222	0.96	-	12500.3	-
Simetría A_2							
3	3 ₃	1.00	210	1.00	-	6301.12	-
4	1 ₁ 3 ₃	1.00	310	1.00	-	8261.71	-
5	1 ₂ 3 ₃	0.71	410	0.99	-	10149.9	-
5	3 ₅	0.71	320	0.99	-	10311.7	-
6	1 ₁ 3 ₅	0.52	510	0.99	-	11962.9	-
6	1 ₃ 3 ₃	0.55	420	0.99	-	12193.7	-
6	3 ₆	0.76	321	0.99	-	12439.1	-

Tabla 4.1: Energías (en cm^{-1}) generadas por el ajuste usando el Hamiltoniano(4.102). El *rms* obtenido es de 1.59 cm^{-1} . Las energías experimentales fueron tomadas de las Refs. [92, 93]

Capítulo 4. Reformulación del Modelo algebraico $U(v + 1)$ para describir excitaciones vibracionales

Poliada	Estado (normal)	Contribución (normal)	Estado (local)	Contribución (local)	Exp.	Energías Teor.	ΔE
Symmetry E							
1	3_1	1.00	100	1.00	2126.42	2126.72	-0.3
2	$1_1 3_1$	0.73	200	0.99	4167.94	4168.74	-0.8
2	3_2	0.73	011	0.99	4247.52	4248.59	-1.1
3	$1_2 3_1$	0.38	300	0.99	6136.33	6136.32	0.0
3	$1_2 3_1$	0.55	012	0.99	6282.35	6283.46	-1.1
3	3_3	0.67	120	0.99	6294.71	6295.02	-0.3
4	$1_1 3_3$	0.43	400	0.99	8028.97	8027.32	1.6
4	$1_3 3_1$	0.58	310	0.98	8257.27	8253.0	4.3
4	$1_2 3_2$	0.50	130	0.98	8258.37	8258.65	-0.3
4	3_4	0.31	022	0.97	-	8335.51	-
4	3_4	0.47	211	0.99	-	8417.15	-
5	$1_2 3_3$	0.37	500	0.99	9841.4	9841.06	0.3
5	$1_4 3_1$	0.35	410	0.99	-	10143.7	-
5	$1_1 3_4$	0.32	140	0.99	-	10149.8	-
5	$1_3 3_2$	0.37	023	0.98	-	10290.4	-
5	3_5	0.65	230	0.99	-	10310.4	-
5	$1_2 3_3$	0.31	311	0.98	-	10378.1	-
5	3_5	0.43	122	0.98	-	10460.9	-
6	$1_3 3_3$	0.26	600	0.99	11576.3	11577.5	-1.2
6	$1_5 3_1$	0.19	510	0.99	-	11957.1	-
6	$1_2 3_4$	0.25	150	0.99	-	11962.8	-
6	$1_5 3_1$	0.27	024	0.95	-	12184.1	-
6	$1_1 3_5$	0.28	240	0.99	-	12192.7	-
6	$1_1 3_5$	0.18	411	0.94	-	12266.3	-
6	3_6	0.24	033	0.91	-	12270.1	-
6	$1_2 3_4$	0.24	123	0.99	-	12412.6	-
6	$1_1 3_5$	0.36	231	0.99	-	12427.1	-

Tabla 4.1 (continuation)

Parámetros	Ajuste	Errores	
		Epsilon	Delta
$\tilde{\omega}_e$	2162.92	0.292	0.029
λ	-4.2950	0.492	0.082
α_1	-38.7361	0.005	0.001
α_2	0.0514	0.0528	0.010
α_3	-0.1833	0.022	0.003
α_4	0.1641	0.073	0.030

Tabla 4.2: Parámetros del Hamiltoniano (4.102) en cm^{-1} obtenidos ajustando 21 energías vibracionales de las bandas de tensión de la arsina. En las últimas dos columnas se incluye el análisis del error, Epsilon y Delta. El significado de estos errores se explica en la sección 5.2

sección 4.5 cálculo de constantes de fuerza asociadas a los grados de libertad de tensión de la arsina

Parámetros	Este trabajo	Halonen et al	Ab initio
$f_{rr}(aJ\text{Å}^{-2})$	2,836	2.841	2.829
$f_{rr'}(aJ\text{Å}^{-2})$	-0,010 40	-0.009 95	-0.0097
$f_{rrrr}(aJ\text{Å}^{-4})$	-51,9074	46.323	54.4
$f_{rrrr'}(aJ\text{Å}^{-4})$	0,2066	-	-
$f_{rr'r'}(aJ\text{Å}^{-4})$	-0,9825	-	-
$f_{rr'r''}(aJ\text{Å}^{-4})$	0,6596	-	-

Tabla 4.3: Constantes de fuerza derivadas de los parámetros espectroscópicos dados en la Tabla 4.2. Las constantes de fuerza de Halonen se tomaron de la Ref. [91], y las *ab initio* de Ref. [94].

Estado local	ν_{calc}/cm^{-1}	I_{obs}	I_{calc}	Halonen[92]	Pluchart [78]
Simetría A_1					
(100)	2115,13	1.0 ^a	1.0	1	1.0
(200)	4165,79	0.021	0.068	0.022	0.0209
(110)	4238,94	-	1.14×10^{-3}	0.13×10^{-3}	-
(300)	6136,07	0.32×10^{-3}	1.32×10^{-3}	0.49×10^{-3}	0.47×10^{-3}
(210)	6277,63	0.28×10^{-4}	0.07×10^{-4}	0.0055×10^{-4}	-
(400)	8027,32	0.15×10^{-4}	0.129×10^{-4}	0.071×10^{-4}	0.12×10^{-4}
Simetría E					
(100)	2126,81	1.0 ^a	1.0	1.0	1.0
(200)	4168,75	0.021	0.069	0.022	0.0209
(011)	4248,66	-	2.64×10^{-4}	0.58×10^{-4}	-
(300)	6136,36	0.32×10^{-3}	1.32×10^{-3}	0.49×10^{-3}	0.47×10^{-3}
(012)	6283,43	-	1.51×10^{-6}	0.51×10^{-6}	-
(120)	6295,01	0.14×10^{-4}	0.015×10^{-4}	0.0032×10^{-4}	-
(400)	8027,35	0.15×10^{-4}	0.128×10^{-4}	0.071×10^{-4}	0.12×10^{-4}

a) valor escalado.

Tabla 4.4: Intensidades relativas observadas y calculadas para los bandas vibracionales de tensión de la arsina.

Capítulo 5

Aplicaciones del modelo $U(\nu + 1)$

El modelo $U(\nu + 1)$ ha sido aplicado a diferentes sistemas, por ejemplo, moléculas lineales [21], tetrahédricas [77] y piramidales [78, 79], en todos estos casos haciendo uso de Hamiltonianos efectivos sin conexión con el espacio de coordenadas y momentos. Aunque los modelos basados en Hamiltonianos efectivos son útiles, tienen la deficiencia de no proporcionar superficies de energía potencial. Resulta entonces conveniente proporcionar, en medida de lo posible, su conexión con el espacio de configuraciones [87, 95].

La reformulación del modelo $U(\nu + 1)$ se ejemplificó en el capítulo anterior a través del análisis de las excitaciones vibracionales de tensión de la molécula de arsina. En este capítulo presentaremos la descripción vibracional completa de las moléculas de estibina y arsina. Estas moléculas ya han sido estudiadas dentro del esquema de grupos unitarios aunque haciendo uso de Hamiltonianos efectivos [79]. En las siguientes secciones presentaremos un estudio del espectro de energías completo para estas moléculas y su correspondencia con el espacio de configuraciones [92, 96]. Primeramente presentaremos el Hamiltoniano en el espacio de coordenadas y momentos para posteriormente obtener una realización algebraica del mismo en términos de los generadores del grupo dinámico $U_s(4) \times U_b(4)$, donde $U_s(4)$ y $U_b(4)$, etiquetan los grados de libertad de tensión y flexión respectivamente. Las interacciones tipo Fermi, así como las de número se consideran en la contribución de interacción tensión flexión. Mostraremos que en el contexto de la nueva reformulación del modelo $U(\nu + 1)$ es posible establecer la conexión entre los parámetros espectroscópicos y las constantes de fuerza para cualquier sistema molecular semirrígido.

5.1. Moléculas piramidales

Consideremos el caso general de moléculas piramidales del tipo XH_3 en el esquema del modelo $U(\nu + 1)$, lo cual nos permitirá describir como casos particulares los espectros de la arsina y la estibina.

La aproximación armónica nos provee de una base completa en términos de coordenadas normales que puede ser usada para diagonalizar el Hamiltoniano general. Etiquetaremos la base de

la siguiente forma

$$|1_{\nu_1}, 2_{\nu_2}, 3_{\nu_3}, 4_{\nu_4}\rangle, \quad (5.1)$$

donde ν_1 y ν_3 corresponden a los modos X-H de tensión simétrico A_1 y degenerado E y ν_2 y ν_4 corresponden a los modos de flexión H-X-H simétrico A_1 y degenerado E .

En la descripción local se desarrolla la matriz de Wilson y la energía potencial en términos de los desplazamientos de las coordenadas internas. El conjunto $(r_i, i = 1, 2, 3)$ corresponde al espacio de osciladores de tensión (s), mientras que los ángulos $(\theta_i, i = 4, 5, 6)$ se refieren al espacio de osciladores de flexión (b), ver Figura 4.1. Tomaremos las siguientes coordenadas en el desarrollo del Hamiltoniano

$$q_i = \Delta r_i, \quad i = 1, 2, 3; \quad q_j = r_e \Delta \theta_j, \quad j = 4, 5, 6, \quad (5.2)$$

donde r_e es la distancia de equilibrio X-H.

El Hamiltoniano cuántico en términos de las coordenadas internas de desplazamiento q_i que describen las excitaciones vibracionales de la molécula está dado por [85, 86]

$$H = \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{p}} \mathbf{G}(\mathbf{q}) \mathbf{p} + V(\mathbf{q}). \quad (5.3)$$

Este Hamiltoniano involucra los elementos de matriz de $\mathbf{G}(\mathbf{q})$, cuya forma explícita se encuentra en el apéndice 8.1. Consideraremos términos hasta orden cuártico en el desarrollo de la energía cinética y potencial. Como hicimos notar antes, el Hamiltoniano puede ser escrito de la siguiente forma

$$\hat{H} = \hat{H}_s + \hat{H}_b + \hat{H}_{sb}, \quad (5.4)$$

donde nuevamente consideraremos la conservación de poliada (4.43). Debido a esta restricción, las contribuciones de \hat{H}_s y \hat{H}_b sólo involucran potencias de segundo y cuarto orden. Para la contribución de tensión tenemos

$$\begin{aligned} \hat{H}_s &= \frac{1}{2} g_{rr}^o \sum_{i=1}^3 \hat{p}_i^2 + g_{rr'}^o \sum_{i>j=1}^3 \hat{p}_i \hat{p}_j \\ &+ \frac{1}{2} f_{rr} \sum_{i=1}^3 q_i^2 + f_{rr'} \sum_{i>j=1}^3 q_i q_j + \frac{1}{4!} f_{rrrr} \sum_{i=1}^3 q_i^4 \\ &+ \frac{4}{4!} f_{rrrr'} [q_1^3 (q_2 + q_3) + q_2^3 (q_1 + q_3) + q_3^3 (q_1 + q_2)] \\ &+ \frac{3}{4!} f_{rrrr''} [q_1^2 (q_2^2 + q_3^2) + q_2^2 (q_3^2 + q_1^2) + q_3^2 (q_1^2 + q_2^2)] \\ &+ \frac{12}{4!} f_{rrrr'''} [q_1^2 q_2 q_3 + q_2^2 q_1 q_3 + q_3^2 q_1 q_2]. \end{aligned} \quad (5.5)$$

Nótese que no aparecen términos de orden cuártico que provengan de la energía cinética, este hecho se explica debido a la independencia de los elementos (8.2a) y (8.2b) en las coordenadas de tensión. Por otra parte, para las coordenadas de flexión tenemos

$$\hat{H}_b = \frac{1}{2} g_{qq}^o \sum_{i=4}^6 \hat{p}_i^2 + g_{qq'}^o \sum_{i>j=4}^6 \hat{p}_i \hat{p}_j$$

$$\begin{aligned}
 & + \frac{1}{2} f_{qq} \sum_{i=4}^6 q_i^2 + f_{qq'} \sum_{i>j=4}^6 q_i q_j \\
 & + \frac{1}{4} \left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_4}}{\partial q_4^2} \right)_0 [p_4 q_4^2 p_4 + p_5 q_5^2 p_5 + p_6 q_6^2 p_6] \\
 & + \frac{1}{4} \left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_5}}{\partial q_4^2} \right)_0 [(p_4 q_4^2 + p_6 q_6^2) p_5 + (p_5 q_5^2 + p_6 q_6^2) p_4 + (p_4 q_4^2 + p_5 q_5^2) p_6 + H.c.] \\
 & + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_5}}{\partial q_4 \partial q_5} \right)_0 [p_4 q_4 q_5 p_5 + p_6 q_6 q_5 p_5 + p_4 q_4 q_6 p_6 + H.c.] \\
 & + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_6}}{\partial q_4 \partial q_5} \right)_0 [p_4 q_4 q_5 p_6 + p_6 q_6 q_5 p_4 + p_5 q_5 q_4 p_6 + p_4 q_4 q_6 p_5 + p_5 q_5 q_6 p_4 + p_6 q_6 q_4 p_5 + H.c.] \\
 & + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_6}}{\partial q_5^2} \right)_0 [p_4 q_5^2 p_6 + p_5 q_4^2 p_6 + p_5 q_6^2 p_4 + H.c.] \\
 & + \frac{1}{4!} f_{qqqq} \sum_{i=4}^6 q_i^4, \\
 & + \frac{4}{4!} f_{qqqq'} [q_4^3 (q_5 + q_6) + q_5^3 (q_4 + q_6) + q_6^3 (q_4 + q_5)] \\
 & + \frac{3}{4!} f_{qqq'q'} [q_4^2 (q_5^2 + q_6^2) + q_5^2 (q_4^2 + q_6^2) + q_6^2 (q_4^2 + q_5^2)] \\
 & + \frac{12}{4!} f_{qqq'q''} [q_4^2 q_5 q_6 + q_5^2 q_4 q_6 + q_6^2 q_4 q_5]. \tag{5.6}
 \end{aligned}$$

En cuanto a las interacciones de tensión-flexión, tenemos contribuciones tanto de tercer como de cuarto orden que conservan la poliada. Expresaremos estas interacciones de acuerdo a su orden de la siguiente forma

$$\hat{H}_{sb} = \hat{V}_{sbb} + \hat{V}_{ssbb}, \tag{5.7}$$

donde \hat{V}_{sbb} involucra resonancias de Fermi, mientras que \hat{V}_{ssbb} contiene las interacciones de orden cuártico más relevantes. Explícitamente, para las contribuciones de tercer orden tenemos

$$\begin{aligned}
 \hat{V}_{sbb} & = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial g_{q_1 q_4}}{\partial q_4} \right)_0 [p_1 (q_4 p_4 + q_6 p_6) + p_2 (q_4 p_4 + q_5 p_5) + p_3 (q_5 p_5 + p_6 q_6) + H.c.] \\
 & + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial g_{q_4 q_4}}{\partial q_1} \right)_0 [q_1 (p_4^2 + p_6^2) + q_2 (p_4^2 + p_5^2) + q_3 (p_5^2 + p_6^2)] \\
 & + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial g_{q_1 q_5}}{\partial q_5} \right)_0 [p_1 q_5 p_5 + p_2 q_6 p_6 + p_3 q_4 p_4 + H.c.] \\
 & + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial g_{q_1 q_5}}{\partial q_4} \right)_0 2 [p_1 (q_4 p_5 + q_6 p_5) + p_2 (q_4 p_6 + q_6 p_4) + p_3 (q_5 p_4 + p_6 q_4)] \\
 & + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial g_{q_4 q_5}}{\partial q_1} \right)_0 2 [p_4 (q_1 p_5 + q_2 p_6) + p_5 (q_2 p_6 + q_3 p_4) + p_6 (q_1 p_5 + p_3 q_4)] \\
 & + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial g_{q_4 q_6}}{\partial q_1} \right)_0 [p_4 (q_1 p_6 + q_2 p_5) + p_5 (q_2 p_4 + q_3 p_6) + p_6 (q_1 p_4 + p_3 q_5)]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \frac{3}{3!} f_{rq'q'} [q_1(q_4^2 + q_6^2) + q_2(q_4^2 + q_5^2) + q_3(q_6^2 + q_5^2)] \\
 & + \frac{3}{3!} f_{rqq} [q_1 q_5^2 + q_2 q_6^2 + q_3 q_4^2] \\
 & + \frac{6}{3!} f_{rqq'} [q_1(q_4 q_5 + q_5 q_6) + q_2(q_4 q_6 + q_5 q_6) + q_3(q_4 q_5 + q_4 q_6)] \\
 & + \frac{6}{3!} f_{rq'q''} [q_1 q_4 q_6 + q_2 q_4 q_5 + q_3 q_5 q_6].
 \end{aligned} \tag{5.8}$$

Las interacciones de tensión-flexión involucran 8 constantes de fuerza, las cuales no se pueden determinar con los datos experimentales disponibles. Por ello se debe seleccionar el conjunto de interacciones más relevante. Siguiendo la propuesta de *Lukka et al* [91] proponemos para la segunda contribución de (5.7)

$$\begin{aligned}
 \hat{V}_{ssbb} & = \frac{1}{4} \left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_4}}{\partial q_1^2} \right)_0 [(q_1^2 + q_2^2) p_4^2 + (q_2^2 + q_3^2) p_5^2 + (q_1^2 + q_3^2) p_6^2] \\
 & + \frac{1}{4} f_{rrq'q'} [(q_1^2 + q_2^2) q_4^2 + (q_2^2 + q_3^2) q_5^2 + (q_1^2 + q_3^2) q_6^2],
 \end{aligned} \tag{5.9}$$

la cual resulta ser relevante en la descripción de las excitaciones vibracionales de la arsina y la estibina. Una vez establecido el Hamiltoniano en el espacio de configuraciones, aplicaremos el modelo algebraico $U(v+1)$. Como en este caso tenemos dos subespacios, el álgebra dinámica del sistema corresponde al producto directo

$$U_s(4) \times U_b(4), \tag{5.10}$$

donde cada grupo está caracterizado por las representaciones $[N_s]$ y $[N_b]$, donde los operadores \hat{N}_s y \hat{N}_b corresponden al número total de bosones en el espacio respectivo. Explícitamente los operadores asociados al número total de bosones están dados por(4.40)

$$\hat{N}_s = \hat{n}_1 + \hat{n}_2 + \hat{n}_3 + \hat{n}_s, \tag{5.11a}$$

$$\hat{N}_b = \hat{n}_4 + \hat{n}_5 + \hat{n}_6 + \hat{n}_t. \tag{5.11b}$$

Ahora proponemos la aproximación (4.45). Consideraremos $\hat{d}^\dagger(\hat{d}) \rightarrow \hat{a}^\dagger(\hat{a})$ para osciladores locales a orden cero así como para las correcciones armónicas involucradas en los operadores de número para los dos espacios, como se vio en el capítulo anterior. En nuestro modelo, un ingrediente importante que debe considerarse en (4.45) con la identificación $\hat{d}^\dagger(\hat{d}) \rightarrow \hat{b}^\dagger(\hat{b})$, es la simetrización

$$q_1^3(q_2 + q_3) \rightarrow \frac{1}{2} [q_1^3(q_2 + q_3) + (q_2 + q_3)q_1^3], \tag{5.12a}$$

$$q_1^2(q_2^2 + q_3^2) \rightarrow \frac{1}{2} [q_1^2(q_2^2 + q_3^2) + (q_2^2 + q_3^2)q_1^2], \tag{5.12b}$$

$$q_1^2 q_2 q_3 \rightarrow \frac{1}{6} [q_1^2(q_2 q_3 + q_3 q_2) + (q_2 q_3 + q_3 q_2)q_1^2 + q_3 q_1^2 q_2 + q_2 q_1^2 q_3]. \tag{5.12c}$$

A diferencia de los modos de tensión, los modos de flexión tienen un comportamiento más cercano al armónico. Consecuentemente parece razonable proponer la correspondencia $\hat{d}^\dagger(\hat{d}) \rightarrow \hat{a}^\dagger(\hat{a})$ para todas las interacciones. Finalmente, para las interacción de de Fermi se tiene $\hat{d}^\dagger(\hat{d}) \rightarrow \hat{b}^\dagger(\hat{b})$, mientras que para las contribuciones V_{ssbb} haremos la identificación $\hat{d}^\dagger(\hat{d}) \rightarrow \hat{a}^\dagger(\hat{a})$ ya que sólo involucra operadores de número. Esta aproximación nos permite establecer una correspondencia uno a uno con la representación algebraica del Hamiltoniano. Una vez tomado en cuenta las sustituciones apropiadas en (5.4), obtenemos el siguiente Hamiltoniano algebraico

$$\frac{\hat{H}_s}{hc} = \tilde{\omega}_e^s \hat{n} + \lambda_s \sum_{i \neq j=1}^3 \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j + \alpha_1^s \hat{I}_1^s + \sum_{i=2}^4 \alpha_i^s (\sum_p \hat{\mathcal{O}}_p I_i^s + H.c.), \quad (5.13a)$$

$$\begin{aligned} \frac{\hat{H}_b}{hc} &= \tilde{\omega}_e^b \hat{n} + \lambda_b \sum_{i \neq j=4}^6 \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j + \alpha_1^b \hat{I}_{n_4}^b + \alpha_2^b \hat{I}_{44/45}^b + \alpha_3^b (2\hat{I}_{44/55}^b + 8\hat{I}_{n_4 6/5}^b) \\ &+ \alpha_4^b (\hat{I}_{44/55}^b + 2\hat{I}_{n_4 6/5}^b) + \gamma_1^b \hat{I}_{44/55}^b + \gamma_2^b \hat{I}_{44/56}^b + \gamma_3^b (\hat{I}_{44/55}^b - 2\hat{I}_{44/55}^b), \end{aligned} \quad (5.13b)$$

$$\frac{\hat{H}_{sbb}}{hc} = \zeta_1 \hat{f}_{1/44} + \zeta_2 \hat{f}_{1/55} + \zeta_3 \hat{f}_{1/45} + \zeta_4 \hat{f}_{1/46}, \quad (5.13c)$$

$$\frac{\hat{H}_{ssbb}}{hc} = \eta \hat{I}_{n_1 n_4}. \quad (5.13d)$$

En este Hamiltoniano las interacciones locales \hat{I}_i^s están definidas por

$$\hat{I}_1^s = \sum_{i=1}^3 (\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i)^2 = \sum_{i=1}^3 \hat{n}_i^2, \quad (5.14a)$$

$$\hat{I}_2^s = \hat{b}_1^{\dagger 2} \hat{b}_1 (\hat{b}_2 + \hat{b}_3) + \hat{b}_1^2 \hat{b}_1^\dagger (\hat{b}_2^\dagger + \hat{b}_3^\dagger) + (\hat{b}_1^\dagger \hat{b}_1 + \hat{b}_1 \hat{b}_1^\dagger) [\hat{b}_1^\dagger (\hat{b}_2 + \hat{b}_3) + \hat{b}_1 (\hat{b}_2^\dagger + \hat{b}_3^\dagger)], \quad (5.14b)$$

$$\hat{I}_3^s = \hat{b}_1^{\dagger 2} (\hat{b}_2^2 + \hat{b}_3^2) + \hat{b}_1^2 (\hat{b}_2^{\dagger 2} + \hat{b}_3^{\dagger 2}) + (\hat{b}_1^\dagger \hat{b}_1 + \hat{b}_1 \hat{b}_1^\dagger) [\hat{b}_2^\dagger \hat{b}_2 + \hat{b}_2 \hat{b}_2^\dagger + \hat{b}_3^\dagger \hat{b}_3 + \hat{b}_3 \hat{b}_3^\dagger], \quad (5.14c)$$

$$\begin{aligned} \hat{I}_4^s &= 2(\hat{b}_1^{\dagger 2} \hat{b}_2 \hat{b}_3 + \hat{b}_1^2 \hat{b}_2^\dagger \hat{b}_3^\dagger) + (\hat{b}_1^\dagger \hat{b}_1 + \hat{b}_1 \hat{b}_1^\dagger) (\hat{b}_2^\dagger \hat{b}_2 + \hat{b}_2 \hat{b}_2^\dagger + \hat{b}_3^\dagger \hat{b}_3 + \hat{b}_3 \hat{b}_3^\dagger) \\ &+ \hat{b}_3^\dagger \hat{b}_1^2 \hat{b}_2^\dagger + \hat{b}_3 \hat{b}_1^{\dagger 2} \hat{b}_2 + \hat{b}_3^\dagger (\hat{b}_1^\dagger \hat{b}_1 + \hat{b}_1 \hat{b}_1^\dagger) \hat{b}_2 + \hat{b}_3 (\hat{b}_1^\dagger \hat{b}_1 + \hat{b}_1 \hat{b}_1^\dagger) \hat{b}_2^\dagger, \end{aligned} \quad (5.14d)$$

mientras que para las interacciones de flexión

$$\hat{I}_{n_4}^b = \sum_{i=4}^6 (\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i)^2 = \sum_{i=4}^6 \hat{n}_i^2, \quad (5.15a)$$

$$\hat{I}_{n_4 n_5}^b = \hat{n}_4^2 \hat{n}_5^2 + \hat{n}_4^2 \hat{n}_6^2 + \hat{n}_5^2 \hat{n}_6^2, \quad (5.15b)$$

$$\hat{I}_{44/55}^b = \hat{a}_4^{\dagger 2} \hat{a}_5^2 + \hat{a}_5^{\dagger 2} \hat{a}_6^2 + \hat{a}_6^{\dagger 2} \hat{a}_4^2, \quad (5.15c)$$

$$\hat{I}_{44/45}^b = \hat{a}_4^{\dagger 2} \hat{a}_4 (\hat{a}_5 + \hat{a}_6) + \hat{a}_5^{\dagger 2} \hat{a}_5 (\hat{a}_4 + \hat{a}_6) + \hat{a}_6^{\dagger 2} \hat{a}_6 (\hat{a}_4 + \hat{a}_5) + H.c., \quad (5.15d)$$

$$\hat{I}_{44/56}^b = \hat{a}_4^{\dagger 2} \hat{a}_5 \hat{a}_6 + \hat{a}_5^{\dagger 2} \hat{a}_4 \hat{a}_6 + \hat{a}_6^{\dagger 2} \hat{a}_4 \hat{a}_5 + H.c., \quad (5.15e)$$

$$\hat{I}_{n_4 6/5}^b = \hat{n}_4 \hat{a}_6^\dagger \hat{a}_5 + \hat{n}_5 \hat{a}_4^\dagger \hat{a}_6 + \hat{n}_6 \hat{a}_5^\dagger \hat{a}_4 + H.c.. \quad (5.15f)$$

Además, para las interacciones de tensión-flexión tenemos para las contribuciones de Fermi locales

$$\hat{f}_{1/44} = \hat{b}_1^\dagger \hat{b}_4 \hat{b}_4 + \hat{b}_1^\dagger \hat{b}_6 \hat{b}_6 + \hat{b}_3^\dagger \hat{b}_6 \hat{b}_6 + \hat{b}_3^\dagger \hat{b}_5 \hat{b}_5 + \hat{b}_2^\dagger \hat{b}_4 \hat{b}_4 + \hat{b}_2^\dagger \hat{b}_5 \hat{b}_5 + H.c., \quad (5.16a)$$

$$\hat{f}_{1/55} = \hat{b}_1^\dagger \hat{b}_5 \hat{b}_5 + \hat{b}_3^\dagger \hat{b}_4 \hat{b}_4 + \hat{b}_2^\dagger \hat{b}_6 \hat{b}_6 + H.c., \quad (5.16b)$$

$$\hat{f}_{1/45} = \hat{b}_1^\dagger \hat{b}_4 \hat{b}_5 + \hat{b}_1^\dagger \hat{b}_6 \hat{b}_5 + \hat{b}_3^\dagger \hat{b}_4 \hat{b}_6 + \hat{b}_3^\dagger \hat{b}_4 \hat{b}_5 + \hat{b}_2^\dagger \hat{b}_4 \hat{b}_6 + \hat{b}_2^\dagger \hat{b}_6 \hat{b}_5 + H.c., \quad (5.16c)$$

$$\hat{f}_{1/46} = \hat{b}_1^\dagger \hat{b}_4 \hat{b}_6 + \hat{b}_3^\dagger \hat{b}_5 \hat{b}_6 + \hat{b}_2^\dagger \hat{b}_4 \hat{b}_5 + H.c., \quad (5.16d)$$

mientras que para las interacciones de número de tensión-flexión

$$\hat{I}_{n_1 n_4} = \hat{n}_1(\hat{n}_4 + \hat{n}_6) + \hat{n}_2(\hat{n}_4 + \hat{n}_5) + \hat{n}_3(\hat{n}_5 + \hat{n}_6). \quad (5.17)$$

Como podemos notar, estas interacciones involucran productos de operadores de número. La expresión general para el Hamiltoniano de tensión-flexión de orden cuártico involucra 9 interacciones locales independientes adicionales.

Los parámetros espectroscópicos están dados en términos de las constantes de estructura y fuerza. Para los parámetros de tensión tenemos

$$\begin{aligned} hc \tilde{\omega}_e^s &= \hbar \omega_s + \frac{6}{4!} \frac{\hbar^2}{4\omega_s^2 \mu_s^2} f_{rrrr} \\ &+ \frac{\hbar^2}{4} \frac{1}{\omega_s \mu_s \omega_b \mu_b} \frac{1}{r_e^2} f_{rr\theta'\theta'} + \frac{\hbar^2}{4} \left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_4}}{\partial q_1^2} \right)_0 \left(\frac{\omega_b \mu_b}{\omega_s \mu_s} \right), \end{aligned} \quad (5.18a)$$

$$hc \lambda_s = \frac{\hbar \omega_s \mu_s}{2} g_{rr'}^o + \frac{\hbar}{2\omega_s \mu_s} f_{rr'}, \quad (5.18b)$$

$$hc \alpha_1^s = \frac{6}{4!} \frac{\hbar^2}{4\omega_s^2 \mu_s^2} f_{rrrr}, \quad (5.18c)$$

$$hc \alpha_2^s = \frac{4}{4!} \frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{4\omega_s^2 \mu_s^2} f_{rrrr'}, \quad (5.18d)$$

$$hc \alpha_3^s = \frac{3}{4!} \frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{4\omega_s^2 \mu_s^2} f_{rrr'r'}, \quad (5.18e)$$

$$hc \alpha_4^s = \frac{12}{4!} \frac{1}{6} \frac{\hbar^2}{4\omega_s^2 \mu_s^2} f_{rrr'r''}, \quad (5.18f)$$

mientras que para los de flexión

$$hc \tilde{\omega}_e^b = \hbar \omega_b + \frac{\hbar^2}{8} \left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_4}}{\partial q_4^2} \right)_0 + \frac{6}{4!} \frac{\hbar^2}{4\omega_b^2 \mu_b^2} \frac{1}{r_e^4} (f_{\theta\theta\theta\theta} + 4f_{\theta\theta\theta'\theta'}) \quad (5.19a)$$

$$+ \frac{\hbar^2}{4} \left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_4}}{\partial q_1^2} \right)_0 \left(\frac{\omega_b \mu_b}{\omega_s \mu_s} \right) + \frac{\hbar^2}{4} \frac{1}{\omega_s \mu_s \omega_b \mu_b} \frac{1}{r_e^2} f_{rr\theta'\theta'}, \quad (5.19b)$$

$$\begin{aligned} hc \lambda_b &= \frac{\hbar \omega_b \mu_b}{2} g_{q_4 q_4}^o + \frac{\hbar}{2\omega_b \mu_b} \frac{1}{r_e^2} f_{\theta\theta'} + \frac{\hbar^2}{8} \left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_5}}{\partial q_4^2} \right)_0 + \frac{\hbar^2}{8} \left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_6}}{\partial q_5^2} \right)_0 \\ &+ \frac{12}{4!} \frac{\hbar^2}{4\omega_b^2 \mu_b^2} \frac{1}{r_e^4} (2f_{\theta\theta\theta\theta'} + f_{\theta\theta\theta'\theta''}), \end{aligned} \quad (5.19c)$$

$$hc \alpha_1^b = \frac{\hbar^2}{8} \left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_4}}{\partial q_4^2} \right)_0 + \frac{6}{4!} \frac{\hbar^2}{4\omega_b^2 \mu_b^2 r_e^4} \frac{1}{r_e} f_{\theta\theta\theta\theta}, \quad (5.19d)$$

$$hc \alpha_2^b = \frac{\hbar^2}{8} \left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_5}}{\partial q_4^2} \right)_0 + \frac{12}{4!} \frac{\hbar^2}{4\omega_b^2 \mu_b^2 r_e^4} \frac{1}{r_e} f_{\theta\theta\theta\theta'}, \quad (5.19e)$$

$$hc \alpha_3^b = \frac{3}{4!} \frac{\hbar^2}{4\omega_b^2 \mu_b^2 r_e^4} \frac{1}{r_e} f_{\theta\theta\theta'\theta'}, \quad (5.19f)$$

$$hc \alpha_4^b = \frac{12}{4!} \frac{\hbar^2}{4\omega_b^2 \mu_b^2 r_e^4} \frac{1}{r_e} f_{\theta\theta\theta'\theta''}, \quad (5.19g)$$

$$hc \gamma_1^b = \frac{\hbar^2}{4} \left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_5}}{\partial q_4 \partial q_5} \right)_0, \quad (5.19h)$$

$$hc \gamma_2^b = \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_6}}{\partial q_4 \partial q_5} \right)_0, \quad (5.19i)$$

$$hc \gamma_3^b = -\frac{\hbar^2}{8} \left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_6}}{\partial q_5^2} \right)_0. \quad (5.19j)$$

Para los parámetros que involucran contribuciones de tensión-flexión tenemos

$$hc \zeta_1 = \frac{\hbar}{4} \left(\frac{\partial g_{q_1 q_4}}{\partial q_4} \right)_0 \sqrt{\hbar \omega_s \mu_s} - \frac{\hbar}{4} \left(\frac{\partial g_{q_4 q_4}}{\partial q_1} \right)_0 \omega_b \mu_b \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_s \mu_s}} + \frac{1}{2} \frac{\hbar}{2\omega_b \mu_b} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_s \mu_s}} \frac{1}{r_e^2} f_{r\theta'\theta'}, \quad (5.20a)$$

$$hc \zeta_2 = \frac{\hbar}{4} \left(\frac{\partial g_{q_1 q_5}}{\partial q_5} \right)_0 \sqrt{\hbar \omega_s \mu_s} + \frac{1}{2} \frac{\hbar}{2\omega_b \mu_b} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_s \mu_s}} \frac{1}{r_e^2} f_{r\theta\theta}, \quad (5.20b)$$

$$hc \zeta_3 = \frac{\hbar}{4} \left(\frac{\partial g_{q_1 q_5}}{\partial q_4} \right)_0 \sqrt{\hbar \omega_s \mu_s} - \frac{\hbar}{4} \left(\frac{\partial g_{q_4 q_5}}{\partial q_1} \right)_0 \omega_b \mu_b \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_s \mu_s}} + \frac{\hbar}{2\omega_b \mu_b} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_s \mu_s}} \frac{1}{r_e^2} f_{r\theta\theta'}, \quad (5.20c)$$

$$hc \zeta_4 = -\frac{\hbar}{4} \left(\frac{\partial g_{q_4 q_6}}{\partial q_1} \right)_0 2\hbar \omega_b \mu_b \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_s \mu_s}} + \frac{\hbar}{2\omega_b \mu_b} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_s \mu_s}} \frac{1}{r_e^2} f_{r\theta'\theta''}, \quad (5.20d)$$

$$hc \eta = \frac{\hbar^2}{4} \left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_4}}{\partial q_1^2} \right)_0 \left(\frac{\omega_b \mu_b}{\omega_s \mu_s} \right) + \frac{\hbar^2}{4} \frac{1}{\omega_s \mu_s \omega_b \mu_b} \frac{1}{r_e^2} f_{rr\theta'\theta'}. \quad (5.20e)$$

$$(5.20f)$$

La identificación de las constantes de fuerza con la notación usual dada por *Lukka et al* [91] es la siguiente

$$f_{qq'} = \frac{1}{r_e^2} f_{\theta\theta'}, \quad f_{rqq'} = \frac{1}{r_e^2} f_{r\theta\theta'}; \quad f_{qqq'q''} = \frac{1}{r_e^4} f_{\theta\theta\theta'\theta''}, \quad (5.21)$$

con expresiones similares para las diferentes combinaciones de subíndices. La matriz de Wilson y sus derivadas se muestran en la Tabla 5.1. Aquí la masa reducida está dada por

$$\mu_s = \frac{1}{g_{rr}^0}; \quad \mu_b = \frac{1}{g_{qq}^0} = \frac{1}{r_e^2 g_{\theta\theta}^0}. \quad (5.22)$$

En las siguientes secciones presentaremos el estudio del espectro de energías de la estibina y la arsina usando el Hamiltoniano algebraico (5.13).

5.2. Análisis vibracional de la estibina

A continuación aplicaremos el modelo al espectro de energías de la molécula de estibina (SbH_3). El objetivo de este trabajo es mostrar la viabilidad del modelo $U(\nu + 1)$ para describir excitaciones vibracionales, al igual que los modelos locales tradicionales en el espacio de configuración. De esta manera tomamos ventaja de los modelos algebraicos manteniendo la conexión con el espacio de coordenadas y momentos. En el modelo presentado en la sección anterior consideramos la conservación de poliada. El Hamiltoniano que obtuvimos (5.13) nos permitió tomar en cuenta interacciones de tipo Fermi, aunque no efecto túnel como el que se presenta en el armónico. La molécula de arsina en su configuración de equilibrio es piramidal, con parámetros de estructura $r_e = 1.70 \text{ \AA}$, y $\angle \text{HSbH} = 91.54^\circ$ [96]. El grupo de simetría de la molécula es \mathcal{C}_{3v} . La molécula tiene seis grados de libertad, tres de ellos asociados a los modos de tensión ($A_1 \oplus E$) y tres a los modos de flexión ($A_1 \oplus E$). Las excitaciones vibracionales de este sistema pueden ser descritas con el Hamiltoniano (5.13). Este Hamiltoniano no es el más general, ya que estamos despreciando el momento angular vibracional y la mayoría de las interacciones de tensión-flexión de orden cuártico, pero mostraremos que esta aproximación es suficiente para reproducir en forma razonable los resultados experimentales.

Diagonalizar el Hamiltoniano (5.13) implica fijar los parámetros N_s y N_b . Como el número de bosones de tensión está relacionado con el límite de disociación, hemos estimado $N_s = 28$ mediante (4.109). Como los modos de flexión no necesariamente han de disociarse, el número de bosones N_b lo consideramos un parámetro y será determinado usando el criterio de mínima desviación junto con la mejor descripción de las constantes de fuerza y componentes de los estados propios. De hecho sólo los parámetros $\{\tilde{\omega}_e^b, \lambda_b\}$ son necesarios para obtener una buena descripción de las energías de flexión. Una estimación de N_b aplicando (4.109) para flexión nos da $N_b \simeq 70$. Exploramos valores mayores para N_b . Considerando el *rms* y las constantes de fuerza no obtuvimos una mejora significativa, pero el carácter local del estado $|510000\rangle$ de 0.68 para $N_b = 70$ se incrementa a 0.96 para $N_b = 120$, por ello tomamos $N_b = 120$.

El Hamiltoniano (5.13) involucra 14 parámetros. Si tratamos de llevar a cabo el ajuste, el cálculo se vuelve inestable. En particular los datos experimentales no nos permiten obtener los parámetros espectrocópicos asociados a las interacciones de Fermi. En otras palabras, el número de energías experimentales de tensión-flexión no es suficientes para optimizar las constantes de fuerza involucradas en las resonancias de Fermi. Por ello seguimos la aproximación propuesta por *Lummila et al* [96], donde las cuatro constantes de fuerza se fijan tomándolas de cálculos a primeros principios. Este procedimiento debe ser autoconsistente pues es necesario conocer las

constantes de fuerza de segundo orden para obtener los coeficientes de Fermi. En este trabajo esta aproximación es posible debido a que tenemos la conexión de nuestro modelo con la superficie de energía potencial que hemos establecido. Aquí consideramos todas las energías reportadas en la referencia Ref.[96]. En el estudio presentado por *Lummila et al* no se tomaron en cuenta el total de energías, específicamente las que se encuentran entre 5050 y 5200 cm^{-1} , debido a que existe incertidumbre a la hora de determinar con precisión el origen de la banda. El modo local con energía 8029.2 cm^{-1} también se excluyó en el ajuste por razones similares. No obstante aquí decidimos explorar la fiabilidad del modelo para describir todo el espectro manteniendo la relación entre las constantes de fuerza. Incluso fijando los parámetros asociados a las interacciones de Fermi, no se tomaron en cuenta todas las interacciones que aparecen en el Hamiltoniano (5.13). El conjunto final de interacciones que se escogieron atienden a las siguientes consideraciones: (a) orden de la interacción (b) análisis estadístico: correlación y error en los parámetros, y finalmente (c) significado físico del ajuste de energías. Siguiendo estos criterios encontramos que los parámetros $\{\alpha_i^s, i = 2, 3, 4\}$ no quedan bien determinados por lo que las correspondientes interacciones serán excluidas.

Consideramos el siguiente Hamiltoniano simplificado

$$\begin{aligned} \frac{\hat{H}}{hc} &= \tilde{\omega}_e^s \hat{n} + \lambda_s \sum_{i \neq j}^3 \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j + \alpha_1^s \hat{I}_1^s \\ &+ \tilde{\omega}_e^b \hat{n} + \lambda_b \sum_{i \neq j}^3 \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j + \alpha_1^b \hat{I}_1^b n_4^2 \\ &+ \zeta_1 \hat{f}_{1/44} + \zeta_2 \hat{f}_{1/55} + \zeta_3 \hat{f}_{1/45} + \zeta_4 \hat{f}_{1/46} + \eta \hat{I}_{n_1 n_4}, \end{aligned} \quad (5.23)$$

el cual es equivalente al Hamiltoniano propuesto en [96] con excepción de la interacción anarmónica de flexión α_1^b . Resulta interesante ver la diferencia entre las dos aproximaciones. En la Ref. [96] se consideran osciladores de Morse para los grados de libertad de tensión y osciladores armónicos para los grados de libertad de flexión. Además, con excepción de los elementos diagonales del oscilador de Morse para las interacciones de tensión, todos los elementos de matriz fueron calculados usando formulas armónicas. Por otra parte, en nuestra aproximación la interacción de número \hat{I}_1^s juega el papel de la corrección anarmónica implícita en el oscilador de Morse. También hemos considerado contribuciones anarmónicas en los modos de flexión incluyendo las interacciones \hat{I}_1^b . No obstante, sólo las interacciones de Fermi involucran los operadores $\hat{b}^\dagger(\hat{b})$. El Hamiltoniano (5.23) contiene 7 parámetros libres, que determinan 7 constantes de fuerza $\{f_{rr}, f_{rr'}, f_{rrrr}, f_{\theta\theta}, f_{\theta\theta'}, f_{\theta\theta\theta\theta}, f_{rr\theta\theta'}\}$.

La diagonalización la llevamos a cabo en una base adaptada por simetría obtenida mediante la proyección de las funciones (4.5). El proceso de simetrización simplifica el cálculo debido a que los bloques de cada poliada se reducen a bloques de acuerdo con representaciones irreducibles [87]. En la Tabla 5.2 se muestra la distribución de las funciones adaptadas por simetría de acuerdo a las representaciones irreducibles. De esta tabla vemos que para poliada 14 la matriz a diagonalizar que originalmente es de dimensión 2178×2178 se reduce a tres diagonalizaciones de dimensión 398×398 , 328×328 y 726×726 , correspondientes a las representaciones irreducibles A_1 , A_2 , y E , respectivamente.

Los parámetros espectroscópicos se optimizaron usando el método de mínimos cuadrados.

La calidad del ajuste se expresa en términos de la desviación cuadrática media *rms*. Con el fin de determinar qué tan significativo es el ajuste, se llevó a cabo el análisis de error estadístico para los parámetros [97, 98]. Definimos y calculamos para el parámetro x_i : el error-delta (δx_i) y el error-epsilon (ϵx_i). Éstos se definen de tal manera que la desviación cuadrática de la energía Q^2 definida como

$$Q^2 = \sum_{i=1}^{N_{exp}} (E_{exp}^i - E_{cal}^i)^2, \quad (5.24)$$

no se incrementa más que una fracción Δ de el valor mínimo Q_{min}^2 . Específicamente el error-delta para el parámetro x_i está definido a través de la condición de que Q^2 se mantenga más pequeño que $(1 + \Delta)Q^2$ cuando x_i está en el intervalo $[x_i - \delta x_i, x_i + \delta x_i]$ alrededor de su valor óptimo. En este caso todos los parámetros se mantienen fijos en sus valores óptimos. Por otra parte, ϵx_i determina el intervalo en el cual x_i varía cuando todos los otros parámetros se optimizan de nuevo. El error epsilon es generalmente más grande que el error delta, como puede apreciarse en la Tabla 5.4, donde se escogió la fracción Δ de 0.05. De la Tabla 5.4 identificamos α_2 como el parámetro que muestra un error comparable con el parámetro mismo, pero esta situación aparece sólo para el error epsilon, el error delta es significativamente más pequeño. Además de los errores delta y epsilon, calculamos la matriz de correlación de parámetros. Desde este punto de vista el conjunto de parámetros esta bien determinado, ya que para todos los casos los elementos de la matriz de correlación no son mayores que 0.95, tomando en cuenta que cuando hay correlación el valor estimado para los elementos de la matriz de correlación comunmente es de 0.99 [99].

Llevamos a cavo el ajuste de todas las energías involucradas hasta poliada $P = 14$ con número de bosones $N_s = 28$ y $N_b = 120$. En la Tabla 5.3 presentamos 23 datos experimentales junto con los datos teóricos obtenidos en el ajuste. Además de las energías se incluye la asignación normal y local, así como el cuadrado de la componente mayoritaria. La asignación de los estados en ambos esquemas (aproximadamente) normal y local es muy útil, ya que en general, algunos estados presentan fuerte caracter local (estados de tensión) mientras que otros (estados de flexion) adquieren caracter normal. Esta característica nos permite comparar nuestra asignación con la descrita en la Ref.[96]. La asignación es casi la misma excepto para los estados con energías 4545 and 4513 cm^{-1} . En ambos casos el caracter de flexión corresponde a un cuanto en ν_4 , mientras que en la Ref.[96] este mismo estado tiene la asignación $\nu_2 = 1$. Los parámetros espectroscópicos, así como los correspondientes errores asociados a este ajuste están dados en la Tabla 5.4. Podemos notar que el error epsilon así como el error delta son más pequeños que los parámetros correspondientes. Asimismo no se obtuvieron valores mayores a 0.96 en la matriz de correlación, lo que significa que los parámetros están bien determinados.

De los parámetros espectroscópicos dados en la Tabla 5.4 y las relaciones (5.18), (5.19) y (5.20), podemos obtener las constantes de fuerza. Los resultados se presentan en la Tabla 5.5. En la misma Tabla 5.5 incluimos para su comparación los parámetros obtenidos por *Lummila et al* [96], así como los resultados a primeros principios [94]. Como podemos notar, en general se reproduce el comportamiento de las contantes de fuerza con excepción de f_{rrrr} , la cual tiene signo negativo. Para explicar esta discrepancia hacemos notar que en el esquema del modelo $U(\nu + 1)$ el Hamiltoniano a orden cero corresponde a un conjunto de osciladores armónicos no interactuantes, un hecho explicitamente establecido en la ecuación (4.100). En nuestro modelo hemos considerado

conservación de poliada e interacciones hasta orden cuatro. Por ello no se espera que las correcciones de cuarto orden en un oscilador armónico permita obtener el comportamiento asintótico correcto. El valor negativo de f_{rrrr} refleja este hecho, que es una característica de todo modelo basado en una base de oscilador armónico.

De la Tabla 5.3 podemos notar que la molécula presenta comportamiento local en los modos de tensión y un carácter normal en los modos de flexión, un hecho manifiesto en los parametros locales definidos por *Child and Halonen* [3], el cual en el esquema de este modelo están definidos como

$$\xi = \frac{2}{\pi} \arctan\left(\frac{\lambda N}{\tilde{\omega}}\right). \quad (5.25)$$

Este parámetro nos da una medida de la localidad, donde los extremos $\xi = \pm 1$ y $\xi = 0$ corresponden a un comportamiento puramente normal y un comportamiento local, respectivamente. De los parámetros mostrados en la Tabla 5.4, para los osciladores de tensión se obtuvo $\xi \simeq -0.02$, mientras que para los osciladores de flexión $\xi \simeq -0.74$. Este comportamiento es similar a la arsina, como veremos en la siguiente sección [100].

5.3. Análisis vibracional de la arsina

Ahora procederemos a aplicar nuestro modelo al espectro de energías de la molécula de arsina (AsH_3). En su configuración de equilibrio, la molécula de arsina es piramidal con los siguientes parámetros de estructura $r_e = 1.51106 \text{ \AA}$, y $\angle \text{HAsH} = 92.069^\circ$ [91]. El grupo de simetría es nuevamente \mathcal{C}_{3v} . Al igual que la estibina la molécula tiene seis grados de libertad, tres de tensión ($A_1 \oplus E$) y tres de flexión ($A_1 \oplus E$). Las excitaciones vibracionales de este sistema pueden ser descritas con el Hamiltoniano (5.13).

Antes de proceder a la diagonalización del Hamiltoniano hemos de fijar los parámetros N_s y N_b . Utilizando los mismos criterios que para la molécula de estibina, se obtuvo $N_s = 28$ [95], mientras que para N_b se exploró el intervalo $N_b = 35 - 140$. El *rms* permaneció sin cambio significativo, al igual que las constantes de fuerza. El caracter de los estados, en particular los estados $|300000\rangle$ y $|400000\rangle$, obtuvieron un coeficiente máximo cuando $N_b = 80$. Por ello los resultados obtenidos tienen asociado $N_b = 80$. Presentamos el ajuste de energías hasta poliada $P = 10$ y $P = 12$, que comprenden 33 y 35 datos experimentales respectivamente.

Hemos considerado todos los datos reportados en la Ref.[91], además los datos para los estados de tensión presentados en la Ref.[93]. A diferencia de *Lukka et al* incluimos todas las energías en el ajuste, pero incluyendo los resultados presentados en la Ref.[93].

Al igual que en la estibina, el número de datos eperimentales no es suficiente para considerar la expresión general del Hamiltoniano (5.13b), de modo que usaremos el siguiente Hamiltoniano simplificado

$$\begin{aligned} \frac{\hat{H}}{hc} &= \tilde{\omega}_e^s \hat{n} + \lambda_s \sum_{i \neq j}^3 \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j + \alpha_1^s \hat{I}_1^s + \sum_{i=2}^4 \alpha_i^s \left(\sum_p \hat{\mathcal{O}}_p I_i^s + H.c. \right) \\ &+ \tilde{\omega}_e^b \hat{n} + \lambda_b \sum_{i \neq j}^3 \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j + \alpha_1^b \hat{I}_{n_4}^b \\ &+ \zeta_1 \hat{f}_{1/44} + \zeta_2 \hat{f}_{1/55} + \zeta_3 \hat{f}_{1/45} + \zeta_4 \hat{f}_{1/46} + \eta \hat{I}_{n_1 n_4}, \end{aligned} \quad (5.26)$$

el cual implica un comportamiento cercano al armónico para los modos de flexión. En un principio se incluyó la interacción de tensión I_4^s , pero los ajustes demandaron un valor nulo para el parámetro α_4^s . Con excepción del término de orden cuártico en las interacciones de tensión y flexión, la expresión (5.26) es equivalente al Hamiltoniano usado en la Ref.[91]. El Hamiltoniano (5.23) contiene 9 parámetros, los cuales nos permiten determinar 9 constantes de fuerza $\{f_{rr}, f_{rr'}, f_{rrrr}, f_{rrrr'}, f_{rrr'r'}, f_{\theta\theta}, f_{\theta\theta'}, f_{\theta\theta\theta\theta}, f_{rr\theta'\theta'}\}$. La constante de fuerza $f_{rrr'r''}$ no la incluimos porque el parámetro α_4^s es nulo en los ajustes.

Primeramente llevamos a cabo el ajuste hasta poliada $P = 10$ con número de bosones $N_s = 28$ y $N_b = 80$. En la Tabla 5.7 presentamos el ajuste de 33 energías experimentales el cual llamaremos Ajuste 1. El *rms* obtenido fue de 2.68 cm^{-1} . Además de las energías experimentales y teóricas, en la Tabla 5.7 se muestran la asignación local y normal, así como el cuadrado de la máxima componente. Tanto los parámetros espectroscópicos como los errores asociados a este ajuste se muestran en la Tabla 5.9. Nótese que los errores epsilon y delta son pequeños comparados con los parámetros. La matriz de correlación obtenida presentó elementos no mayores a 0.96, lo que significa que los parámetros están bien determinados [99].

De los parámetros espectroscópicos dados en la Tabla 5.9 y las relaciones (5.18), (5.19) y (5.20) obtuvimos la tabla de constantes de fuerza. No obstante, dado que en el ajuste sólo se consideró la interacción de orden cuártico $\hat{I}_{n_4}^b$ en el Hamiltoniano de flexión, la relación entre los parámetros espectroscópicos y las constantes de fuerza son

$$hc \tilde{\omega}_e^b = \hbar\omega_b + \frac{\hbar^2}{8} \left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_4}}{\partial q_4^2} \right)_0 + \frac{6}{4!} \frac{\hbar^2}{4\omega_b^2 \mu_b^2 r_e^4} f_{\theta\theta\theta\theta} \quad (5.27a)$$

$$+ \frac{\hbar^2}{4} \frac{1}{\omega_s \mu_s \omega_b \mu_b r_e^2} f_{rr\theta'\theta'}, \quad (5.27b)$$

$$hc \lambda_b = \frac{\hbar\omega_b \mu_b}{2} g_{q_4 q_4}^o + \frac{\hbar}{2\omega_b \mu_b r_e} f_{\theta\theta'}, \quad (5.27c)$$

$$hc \alpha_1^b = \frac{\hbar^2}{8} \left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_4}}{\partial q_4^2} \right)_0 + \frac{6}{4!} \frac{\hbar^2}{4\omega_b^2 \mu_b^2 r_e^4} f_{\theta\theta\theta\theta}. \quad (5.27d)$$

Los resultados se muestran en la Tabla 5.10. Al igual que para la estibina, incluimos para su comparación los resultados obtenidos por *Lukka et al* [91], así como los resultados a primeros principios [94]. Excepto por la discrepancia en el signo de f_{rrrr} , se reproduce el comportamiento general de las constantes de fuerza dentro del esquema de este modelo. Puede mejorarse la calidad del ajuste si se incluyen interacciones de flexión de orden superior. No obstante, cuando ésto se hace, el cálculo se vuelve inestable. Ésto es una consecuencia de los pocos datos experimentales que se tienen para sobretonos de flexión.

De la Tabla 5.7, se ve nuevamente, al igual que en la estibina, que esta molécula presenta un comportamiento local en los modos de tensión y un carácter normal en los modos de flexión. De los parámetros mostrados en la Tabla 5.9, para los osciladores As-H obtuvimos $\xi \approx -0.02$, mientras que para los osciladores de flexión tenemos $\angle \text{H-As-H } \xi \approx -0.76$. Se tienen dos datos experimentales disponibles que pertenecen a la poliada 12. El Ajuste 1 predice estas energías con una diferencia de 17 cm^{-1} . Podemos hacer un ajuste usando las mismas interacciones, pero incluir estos

datos extra hace que los parámetros asociados a las interacciones de cuarto orden de tensión y flexión se vuelvan inestables. Por ello hemos hecho otro ajuste al que llamamos Ajuste 2, donde se consideran un mínimo de parámetros obteniendo una desviación de 3.58cm^{-1} . El Hamiltoniano considerado en este nuevo ajuste es el equivalente al usado en Ref. [91]. En la Tabla 5.8 se muestran las energías experimentales y las calculadas. La principal diferencia, además de la calidad del ajuste, se ve en el carácter del estado $|n00000\rangle$ con $n > 2$. Este estado es más local en el Ajuste 1. En la Tabla 5.9 presentamos los parámetros espectroscópicos con los cuales obtuvimos las constantes de fuerza que se muestran en la Tabla 5.10.

5.4. Comparación con la descripción en términos de osciladores de Morse

Es posible efectuar la descripción de las vibraciones de la arsina y la estibina en el marco de un modelo local de osciladores de Morse inactuantes [101]. En este esquema el Hamiltoniano se expresa en términos de coordenadas curvilíneas. La matriz \mathbf{G} así como el potencial se desarrollan en términos de la variable de Morse lo cual permite identificar seis osciladores de Morse como Hamiltoniano a orden cero. Posteriormente se obtiene una realización algebraica del Hamiltoniano mediante la aproximación lineal de coordenadas y momentos de los operadores de creación y aniquilación de las funciones propias de Morse. Esta realización algebraica provee en forma natural de una realización algebraica del Hamiltoniano en términos de interacciones locales. Las interacciones normales se construyen acoplando combinaciones lineales de los operadores de creación y aniquilación. Además de que se establecen las matrices de transformación entre ambos esquemas este análisis permite calcular parámetros espectroscópicos tanto en el esquema local como normal en forma explícita como función de las constantes de fuerza y parámetros de estructura.

En el modelo basado en la representación algebraica de osciladores de Morse el ingrediente básico consiste en introducir los operadores de creación y aniquilación [18]

$$\hat{b}^\dagger \Psi_v^j(z) = \sqrt{(v+1)(1-(v+1)/\kappa)} \Psi_{v+1}^j(z), \quad (5.28a)$$

$$\hat{b} \Psi_v^j(z) = \sqrt{v(1-v/\kappa)} \Psi_{v-1}^j(z), \quad (5.28b)$$

cuya acción sobre la base de producto directo de funciones de morse

$$\Psi_{\mathbf{v}}(\mathbf{y}) = \prod_{i=1}^6 \Psi_{v_i}^M(y_i), \quad (5.29)$$

toma la forma

$$\hat{b}_i^\dagger |\kappa_s, \kappa_b; v_1, \dots, v_i, \dots, v_6\rangle = \sqrt{(v_i+1) \left(1 - \frac{v_i+1}{\kappa}\right)} |\kappa_s, \kappa_b; v_1, \dots, v_i+1, \dots, v_6\rangle, \quad (5.30a)$$

$$\hat{b}_i |\kappa_s, \kappa_b; v_1, \dots, v_i, \dots, v_6\rangle = \sqrt{v_i \left(1 - \frac{v_i}{\kappa}\right)} |\kappa_s, \kappa_b; v_1, \dots, v_i-1, \dots, v_6\rangle, \quad (5.30b)$$

donde $\hat{b}_i^\dagger(\hat{b}_i)$ son los operadores de creación y aniquilación asociados al i -ésimo oscilador de Morse y κ corresponde al subespacio (κ_s or κ_b) al cual pertenece el i -ésimo oasilador .

En el modelo $U(v + 1)$ la base corresponde a un conjunto de seis osciladores con número de cuantos n_1, \dots, n_6 , y dos osciladores armónicos adicionales caracterizados por los bosones s^\dagger y t^\dagger , uno para cada subespacio con la restricción

$$N_s = n_s + s^\dagger s; \quad n_s = \sum_{i=1}^3 n_i, \quad (5.31a)$$

$$N_b = n_b + t^\dagger t; \quad n_b = \sum_{j=4}^6 n_j, \quad (5.31b)$$

donde N_s y N_b son parámetros fijos relacionados con la profundidad del potencial. En este caso la base tiene el siguiente etiquetado

$$|[N_s], [N_b]; n_s, n_b; n_1, n_2, \dots, n_6\rangle. \quad (5.32)$$

En el esquema de esta aproximación el álgebra dinámica es $u_s(4) \times u_b(4)$, cuyos generadores pueden expresarse en términos de operadores locales $\hat{b}_i^\dagger(\hat{b}_i)$, cuya acción sobre la base (5.32) toma la forma

$$\hat{b}_i^\dagger |[N_s], [N_b] ; n_s, n_b; n_1, \dots, n_i, \dots, n_6\rangle = \sqrt{(n_i + 1) \left(1 - \frac{n_s}{N_s}\right)} |[N_s], [N_b]; n_s + 1, n_b; n_1, \dots, n_i + 1, \dots, n_6\rangle, \quad (5.33a)$$

$$\hat{b}_i |[N_s], [N_b] ; n_s, n_b; n_1, \dots, n_i, \dots, n_6\rangle = \sqrt{n_i \left(1 - \frac{n_s - 1}{N_s}\right)} |[N_s], [N_b]; n_s - 1, n_b; n_1, \dots, n_i - 1, \dots, n_6\rangle, \quad (5.33b)$$

donde hemos considerado que el i -ésimo oscilador pertenece al espacio de tensión, con similar expresión para los osciladores de flexión.

Comparando los conjuntos de ecuaciones (5.30) y (5.33), vemos una clara diferencia. En la región de altas energías la correcciones al espectro armónico en la aproximación de $U(v + 1)$ es más significativa que en el esquema de osciladores de Morse interactuantes. La acción de los operadores $\hat{b}_i^\dagger(\hat{b}_i)$ dados en (5.30) involucra correcciones al resultado armónico de tipo $\sqrt{(1 - n_i/\kappa)}$, mientras que la acción de los operadores de creación y aniquilación dado en (5.33) involucra los términos $\sqrt{(1 - n/N)}$. Esta es una de las diferencias esenciales entre los dos métodos. En general $\kappa > N$ and $n > n_i$, lo que significa que esta diferencia se intensifica a un número alto de cuantos. La segunda diferencia estriba en la estimación de las constantes de fuerza, como se mencionó con anterioridad.

$g_{q_1 q_2}^0 = g_{rr}^0$ $\left(\frac{\partial g_{q_1 q_4}}{\partial q_4}\right)_0 = \left(\frac{\partial g_{r\theta'}}{\partial \theta'}\right)_0$ $\left(\frac{\partial g_{q_1 q_5}}{\partial q_5}\right)_0 = \left(\frac{\partial g_{r\theta}}{\partial \theta}\right)_0$ $\left(\frac{\partial g_{q_4 q_5}}{\partial q_1}\right)_0 = r_e^2 \left(\frac{\partial g_{\theta\theta'}}{\partial r}\right)_0$ $\left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_4}}{\partial q_4^2}\right)_0 = \left(\frac{\partial^2 g_{\theta\theta}}{\partial \theta^2}\right)_0$ $\left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_5}}{\partial q_4 \partial q_5}\right)_0 = \left(\frac{\partial^2 g_{\theta\theta'}}{\partial \theta \partial \theta'}\right)_0$ $\left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_6}}{\partial q_5^2}\right)_0 = \left(\frac{\partial^2 g_{\theta'\theta''}}{\partial \theta'^2}\right)_0$	$g_{q_4 q_4}^0 = r_e^2 g_{\theta\theta}^0$ $\left(\frac{\partial g_{q_4 q_4}}{\partial q_1}\right)_0 = r_e^2 \left(\frac{\partial g_{\theta\theta'}}{\partial r}\right)_0$ $\left(\frac{\partial g_{q_1 q_5}}{\partial q_4}\right)_0 = \left(\frac{\partial g_{r\theta}}{\partial \theta'}\right)_0$ $\left(\frac{\partial g_{q_4 q_6}}{\partial q_1}\right)_0 = r_e^2 \left(\frac{\partial g_{\theta\theta'}}{\partial r''}\right)_0$ $\left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_5}}{\partial q_4^2}\right)_0 = \left(\frac{\partial^2 g_{\theta\theta'}}{\partial \theta'^2}\right)_0$ $\left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_6}}{\partial q_4 \partial q_5}\right)_0 = \left(\frac{\partial^2 g_{\theta'\theta''}}{\partial \theta \partial \theta''}\right)_0$
---	--

Tabla 5.1: Relación entre los elementos de la matriz de Wilson en nuestro modelo y los usados por *Lummila et al* [96]

Poliada	A_1	A_2	E	Total
1	1	-	1	3
2	3	-	3	9
3	5	2	6	19
4	10	3	13	39
5	15	8	23	69
6	27	14	39	119
7	38	25	63	189
8	60	38	98	294
9	84	62	144	434
10	122	88	210	630
11	164	130	294	882
12	229	179	405	1218
13	298	248	546	1638
14	398	328	726	2178

Tabla 5.2: Distribución de los estados de acuerdo a poliada y simetría. En el cálculo el número total de estados en la base pertenecientes a simetría E se contaron dos veces debido a la degeneración

sección 5.4 comparación con la descripción en términos de osciladores de morse

Poliada	Estado (normal)	Contribución (normal)	Estado (local)	Contribución (local)	Energías		ΔE
					Exp. ^[96]	Teor.	
Simetría A_1							
1	2 ₁	1.00	000100	1.00	782.24	782.64	-0.4
2	2 ₂	0.99	000110	0.60	1559.0	1559.07	0.0
2	4 ₂	0.99	000200	0.60	1652.7	1651.88	0.8
2	1 ₁	0.99	100000	0.99	1890.5	1890.30	0.2
3	1 ₁ 2 ₁	0.97	100100	0.79	2661.0	2660.75	0.2
4	3 ₂	0.58	200000	0.99	3719.93	3720.73	-0.8
5	1 ₁ 3 ₁ 4 ₁	0.66	200010	0.81	4545.0	4543.84	1.2
6	1 ₁ 3 ₂	0.66	300000	0.99	5480.29	5480.72	-0.4
6	1 ₃	0.71	210000	0.98	5607.0	5608.81	-1.8
8	1 ₂ 3 ₂	0.43	400000	0.95	7173.79	7173.2	0.6
12	1 ₂ 3 ₄	0.35	600000	0.93	10358.0	10357.7	0.3
12	1 ₄ 3 ₂	0.37	510000	0.98	10691.5	10690.1	1.4
14	1 ₃ 3 ₄	0.23	700000	0.79	11843.5	11844.4	-0.9
Simetría E							
1	4 ₁	1.00	000010	1.00	827.85	830.46	-2.6
2	3 ₁	1.0	100000	1.00	1894.5	1894.5	-1.8
3	1 ₁ 4 ₁	0.68	001001	0.96	2705.0	2704.26	0.7
4	1 ₁ 3 ₁	0.70	200000	0.99	3719.86	3721.11	-1.3
5	3 ₂ 4 ₁	0.45	002010	0.99	4513.0	4513.57	-0.6
6	1 ₂ 3 ₁	0.36	300000	0.99	5480.0	5480.73	-0.7
8	1 ₁ 3 ₃	0.43	400000	0.99	7173.78	7173.21	0.6
12	1 ₂ 3 ₃	0.23	600000	0.93	10358.0	10357.7	0.3
12	1 ₄ 3 ₂	0.18	510000	0.96	10691.5	10690.0	1.5
14	1 ₃ 3 ₄	0.19	700000	0.79	11843.5	11844.4	-0.9

Tabla 5.3: Energías (en cm^{-1}) hasta poliada $P = 14$ obtenidas del ajuste de la estibina usando el Hamiltoniano (5.23). El rms obtenido es de 1.27 cm^{-1} . El número de bosones considerados son $N_s = 28$ y $N_b = 120$.

Parámetro	Ajuste	Errores	
		Epsilon	Delta
$\tilde{\omega}_e^s$	1927.49	0.088	0.022
λ_s	-2.334	0.096	0.075
α_1^s	-33.695	0.015	0.004
$\tilde{\omega}_e^b$	821.58	0.177	0.068
λ_b	-15.941	0.068	0.061
α_1^b	-7.059	0.080	0.028
ζ_1	5,203 ^a	-	-
ζ_2	1,022 ^a	-	-
ζ_3	3,808 ^a	-	-
ζ_4	3,093 ^a	-	-
η	-19.147	0.068	0.037

Tabla 5.4: Parámetros del Hamiltoniano (5.23) en cm^{-1} para la estibina. El análisis del error estadístico a través de los errores delta y epsilon.

Parámetro	este trabajo	<i>Lummila et al</i>	<i>Ab initio</i>
$f_{rr}(aJ\dot{A}^{-2})$	2.310	2.293	2.243
$f_{rr'}(aJ\dot{A}^{-2})$	-0.0049	-0.0042	-0.0037
$f_{rrrr}(aJ\dot{A}^{-4})$	-36.92	31.62	35.20
$f_{\theta\theta}(aJ)$	0.6170	0.5797	0.5703
$f_{\theta\theta'}(aJ)$	-0.0171	-0.0161	-0.0117
$f_{\theta\theta\theta}(aJ)$	-2.985	-	-
$f_{r\theta\theta}(aJ\dot{A}^{-1})$	0.0308 ^a	0.0308 ^a	0.0308
$f_{r\theta'\theta'}(aJ\dot{A}^{-1})$	-0.2001 ^a	-0.2001 ^a	-0.2001
$f_{r\theta\theta'}(aJ\dot{A}^{-1})$	0.0504 ^a	0.0504 ^a	0.0504
$f_{r\theta'\theta''}(aJ\dot{A}^{-1})$	0.0562 ^a	0.0562 ^a	0.0562
$f_{rr\theta'\theta'}(aJ\dot{A}^{-2})$	-3.899	-2.936	-

a) Valor fijo durante el ajuste

Tabla 5.5: Constantes de fuerza derivadas de los parámetros espectroscópicos dados en la Tabla 5.4. Los resultados de *Lummila* se tomaron de la Ref. [96], mientras que los resultados *ab initio* se tomaron de la Ref. [94].

$$\begin{array}{l}
 g_{r_1 r_2}^0 = g_{rr}^0 \\
 \left(\frac{\partial g_{q_1 q_4}}{\partial q_4} \right)_0 = \left(\frac{\partial g_{r\theta'}}{\partial \theta'} \right)_0 \\
 \left(\frac{\partial g_{q_1 q_4}}{\partial q_4} \right)_0 = \left(\frac{\partial g_{r\theta'}}{\partial \theta'} \right)_0 \\
 \left(\frac{\partial g_{q_1 q_5}}{\partial q_5} \right)_0 = \left(\frac{\partial g_{r\theta}}{\partial \theta} \right)_0 \\
 \left(\frac{\partial g_{q_1 q_5}}{\partial q_1} \right)_0 = r_e^2 \left(\frac{\partial g_{\theta\theta'}}{\partial r} \right)_0 \\
 \left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_4}}{\partial q_4^2} \right)_0 = \left(\frac{\partial^2 g_{\theta\theta}}{\partial \theta^2} \right)_0 \\
 \left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_5}}{\partial q_4 \partial q_5} \right)_0 = \left(\frac{\partial^2 g_{\theta\theta'}}{\partial \theta \partial \theta'} \right)_0 \\
 \left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_6}}{\partial q_5^2} \right)_0 = \left(\frac{\partial^2 g_{\theta'\theta''}}{\partial \theta'^2} \right)_0 \\
 \\
 g_{q_4 q_4}^0 = r_e^2 g_{\theta\theta}^0 \\
 \left(\frac{\partial g_{q_4 q_4}}{\partial q_1} \right)_0 = r_e^2 \left(\frac{\partial g_{r\theta'}}{\partial \theta'} \right)_0 \\
 \left(\frac{\partial g_{q_4 q_4}}{\partial q_1} \right)_0 = r_e^2 \left(\frac{\partial g_{r\theta'}}{\partial \theta'} \right)_0 \\
 \left(\frac{\partial g_{q_1 q_5}}{\partial q_4} \right)_0 = \left(\frac{\partial g_{r\theta}}{\partial \theta'} \right)_0 \\
 \left(\frac{\partial g_{q_4 q_6}}{\partial q_1} \right)_0 = \left(\frac{\partial g_{\theta\theta'}}{\partial r'} \right)_0 \\
 \left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_5}}{\partial q_4^2} \right)_0 = \left(\frac{\partial^2 g_{\theta\theta'}}{\partial \theta'^2} \right)_0 \\
 \left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_6}}{\partial q_4 \partial q_5} \right)_0 = \left(\frac{\partial^2 g_{\theta'\theta''}}{\partial \theta \partial \theta'} \right)_0
 \end{array}$$

Tabla 5.6: Relación entre los elementos de la matriz de Wilson de este trabajo y los usados por *Lukka et al* [91]

sección 5.4 comparación con la descripción en términos de osciladores de morse

Poliada	Estado (normal)	Contribución (normal)	Estado (local)	Contribución (local)	Energías		ΔE
					Exp. ^[91, 93]	Theor.	
Simetría A_1							
1	2 ₁	1.00	000100	1.00	906.752	904.404	2.3
2	2 ₂	0.99	000110	0.66	1806.15	1807.58	-1.4
2	4 ₂	0.99	000200	0.66	1991.0	1997.61	-6.6
2	1 ₁	0.99	100000	0.99	2115.16	2115.63	-0.5
3	1 ₁ 2 ₁	0.97	100100	0.70	3013	3013.99	-1.0
4	3 ₂	0.52	200000	0.95	4166.77	4165.43	1.3
4	1 ₂	0.52	110000	0.97	4237.7	4238.40	-0.7
5	2 ₁ 3 ₂	0.56	200100	0.74	5057.0	5053.68	3.3
5	1 ₂ 2 ₁	0.56	110100	0.39	5128.0	5127.33	0.7
5	1 ₁ 3 ₁ 4 ₁	0.69	200010	0.75	5158.0	5158.34	-0.3
6	1 ₁ 3 ₂	0.53	300000	0.80	6136.34	6138.81	-2.5
6	1 ₃	0.69	210000	0.95	6275.83	6275.81	0.0
6	3 ₃	0.55	111000	0.97	6365.95	6365.41	0.5
8	1 ₂ 3 ₂	0.25	400000	0.53	8028.98	8028.48	0.5
8	1 ₄	0.36	310000	0.79	8249.51	8251.60	-2.1
10	1 ₃ 3 ₄	0.18	500000	0.80	9841.4	9841.37	0.0
Simetría E							
1	4 ₁	1.00	000010	1.00	999.225	999.503	0.7
2	2 ₁ 4 ₁	1.0	000020	0.66	1904.12	1903.98	0.1
2	4 ₂	0.99	000101	0.66	2003.48	1997.35	6.1
2	3 ₁	0.99	100000	0.99	2126.42	2125.05	1.4
3	1 ₁ 4 ₁	0.84	001010	0.87	3102	3103.91	-1.9
4	1 ₁ 3 ₁	0.70	200000	0.97	4167.94	4167.44	0.5
4	3 ₂	0.72	011000	0.99	4247.52	4246.52	1.0
5	1 ₁ 2 ₁ 3 ₁	0.66	200100	0.74	5057.0	5054.92	2.1
5	2 ₁ 3 ₂	0.69	011010	0.39	5128.0	5132.80	-4.8
5	1 ₁ 3 ₁ 4 ₁	0.39	200010	0.75	5158.0	5157.21	0.8
6	1 ₂ 3 ₁	0.31	300000	0.80	6136.7	6138.64	-2.3
6	1 ₂ 3 ₁	0.53	012000	0.97	6282.35	6281.48	0.9
6	3 ₃	0.68	120000	0.98	6294.71	6294.94	-0.2
8	1 ₁ 3 ₃	0.23	400000	0.53	8028.97	8028.45	0.5
8	1 ₃ 3 ₁	0.47	310000	0.72	8257.27	8253.67	3.6
8	1 ₂ 3 ₂	0.43	130000	0.83	8258.37	8259.45	-1.1
10	1 ₂ 3 ₃	0.27	500000	0.79	9841.4	9841.65	0.0

Tabla 5.7: Energías (en cm^{-1}) hasta poliada $P = 10$ obtenidas en el Ajuste 1 de la arsina usando el Hamiltoniano (5.23). El *rms* obtenido es 2.68 cm^{-1} . Los números de bosones tomados son $N_s = 28$ y $N_b = 80$.

Poliada	Estado (normal)	Contribución (normal)	Estado (local)	Contribución (local)	Energías		
					Exp. ^[91, 93]	Theor.	ΔE
Simetría A_1							
1	2 ₁	1.00	000100	1.00	906.752	905.387	1.4
2	2 ₂	0.99	000110	0.66	1806.15	1808.94	-2.8
2	4 ₂	0.99	000200	0.66	1991.0	1996.23	-5.2
2	1 ₁	0.99	100000	0.99	2115.16	2113.89	1.3
3	1 ₁ 2 ₁	0.98	100100	0.69	3013	3015.04	-2.0
4	3 ₂	0.52	200000	0.96	4166.77	4164.53	2.2
4	1 ₂	0.53	110000	0.97	4237.7	4235.67	2.0
5	2 ₁ 3 ₂	0.56	200100	0.72	5057.0	5057.62	-0.6
5	1 ₂ 2 ₁	0.56	110100	0.38	5128.0	5129.28	-1.3
5	1 ₁ 3 ₁ 4 ₁	0.69	200010	0.74	5158.0	5157.54	0.5
6	1 ₁ 3 ₂	0.46	300000	0.68	6136.34	6139.55	-3.2
6	1 ₃	0.69	210000	0.95	6275.83	6274.86	1.0
6	3 ₃	0.55	111000	0.97	6365.95	6363.21	2.7
8	1 ₂ 3 ₂	0.18	400000	0.42	8028.98	8028.71	0.3
8	1 ₄	0.30	310000	0.65	8249.51	8253.32	-3.8
10	1 ₃ 3 ₄	0.26	500000	0.66	9841.4	9846.75	5.3
12	1 ₂ 3 ₄	0.22	600000	0.58	11576.3	11571.2	5.2
Simetría E							
1	4 ₁	1.00	000010	1.00	999.225	998.394	0.8
2	2 ₁ 4 ₁	1.0	000020	0.67	1904.12	1903.68	0.4
2	4 ₂	0.99	000101	0.66	2003.48	1996.55	6.9
2	3 ₁	0.99	100000	0.99	2126.42	2124.10	2.3
3	1 ₁ 4 ₁	0.89	001010	0.83	3102	3104.35	-2.3
4	1 ₁ 3 ₁	0.70	200000	0.97	4167.94	4165.53	2.4
4	3 ₂	0.72	011000	0.99	4247.52	4244.95	2.6
5	1 ₁ 2 ₁ 3 ₁	0.66	200100	0.73	5057.0	5057.95	-0.9
5	2 ₁ 3 ₂	0.38	011010	0.38	5128.0	5135.89	-7.9
5	1 ₁ 3 ₁ 4 ₁	0.38	200010	0.73	5158.0	5156.90	1.1
6	1 ₂ 3 ₁	0.26	300000	0.68	6136.7	6139.62	-2.9
6	1 ₂ 3 ₁	0.57	012000	0.97	6282.35	6280.53	1.8
6	3 ₃	0.65	120000	0.98	6294.71	6292.04	2.7
8	1 ₁ 3 ₃	0.17	400000	0.42	8028.97	8028.73	0.2
8	1 ₃ 3 ₁	0.41	310000	0.76	8257.27	8253.57	3.7
8	1 ₂ 3 ₂	0.34	130000	0.66	8258.37	8260.54	-2.2
10	1 ₂ 3 ₃	0.27	500000	0.69	9841.4	9846.74	-5.3
12	1 ₃ 3 ₃	0.13	600000	0.50	11576.3	11571.3	5.0

Tabla 5.8: Energías (en cm^{-1}) hasta poliada $P = 12$ obtenidas en el Ajuste 2 de la arsina usando el Hamiltoniano (5.23). El rms obtenido es 3.58 cm^{-1} . Los números de bosones tomados son $N_s = 28$ y $N_b = 80$.

sección 5.4 comparación con la descripción en términos de osciladores de morse

Parámetros	Ajuste 1	Error		Ajuste 2	Error	
		Epsilon	Delta		Epsilon	Delta
$\tilde{\omega}_e^s$	2198.6	0.704	0.079	2196.2	0.216	0.067
λ_s	-2.610	0.699	0.169	-4.083	0.166	0.157
α_1^s	-38.564	0.016	0.003	-38.166	0.011	0.002
α_2^s	-0.214	0.095	0.023	0	-	-
α_3^s	-0.0881	0.045	0.008	0	-	-
α_4^s	0	-	-	0	-	-
$\tilde{\omega}_e^b$	966.25	0.451	0.170	967.39	0.226	0.124
λ_b	-31.366	0.171	0.137	-31.00	0.107	0.099
α_1^b	5.311	0.227	0.072	0	-	-
ζ_1	6,525 ^a	-	-	6,488 ^a	-	-
ζ_2	1,402 ^a	-	-	1,407 ^a	-	-
ζ_3	5,468 ^a	-	-	5,481 ^a	-	-
ζ_4	3,678 ^a	-	-	3,693 ^a	-	-
η	-14.090	0.483	0.199	-11.43	0.295	0.010

Tabla 5.9: Parámetros del Hamiltoniano (5.13) en cm^{-1} . El Ajuste 1 corresponde a energías hasta poliada 10, mientras que el Ajuste 2 incluye energías hasta poliada 12. El análisis de error estadístico se toma en cuenta a través del error epsilon y el error delta

Constantes	Ajuste 1	Ajuste 2	<i>Lukka et al</i>	<i>Ab initio</i>
$f_{rr}(aJ\text{Å}^{-2})$	2.869	2.855	2.876	2.829
$f_{rr'}(aJ\text{Å}^{-2})$	-0.0054	-0.0092	-0.0099	-0.0097
$f_{rrrr}(aJ\text{Å}^{-4})$	-52.227	-51.443	46.323	54.40
$f_{rrrr'}(aJ\text{Å}^{-4})$	-0.8699	-	-	-
$f_{rrr'r'}(aJ\text{Å}^{-4})$	-0.4770	-	-	-
$f_{\theta\theta}(aJ)$	0.649	0.647	0.647	0.642
$f_{\theta\theta'}(aJ)$	-0.033	-0.033	-0.033	-0.027
$f_{\theta\theta\theta}(aJ)$	0.310	-	-	-
$f_{r\theta\theta}(aJ\text{Å}^{-1})$	0.0403 ^a	0.0403 ^a	0.0403 ^a	0.0403
$f_{r'\theta'\theta'}(aJ\text{Å}^{-1})$	-0.2341 ^a	-0.2341 ^a	-0.2341 ^a	-0.2341
$f_{r\theta\theta'}(aJ\text{Å}^{-1})$	0.0662 ^a	0.0662 ^a	0.0662 ^a	0.0662
$f_{r'\theta'\theta''}(aJ\text{Å}^{-1})$	0.0686 ^a	0.0686 ^a	0.0686 ^a	0.0686
$f_{rr\theta\theta'}(aJ\text{Å}^{-2})$	-3.277	-2.809	-3.634	-

a) Valor fijo en la última minimización

Tabla 5.10: Constantes de fuerza derivadas de los parámetros espectroscópicos dados en la Tabla 5.9. El ajuste 1 corresponde a energías hasta poliada 10, mientras que el Ajuste 2 incluye energías hasta poliada 12. Los resultado de *Lukka* se tomaron de la Ref. [91], mientras que los resultados *ab initio* se tomaron de la Ref. [94].

Parte II
Dinámica

Capítulo 6

Colisión colineal inelástica entre un átomo y un oscilador de Morse en la aproximación semiclásica

En este capítulo se presenta un modelo para describir la colisión colineal entre un átomo y una molécula diatómica en la aproximación semiclásica. Entre las diferentes aproximaciones semiclásicas [35, 36, 34] adoptaremos el caso en el cual el movimiento de traslación es tratado clásicamente, mientras que los grados de libertad vibracionales del sistema diatómico son descritos cuánticamente.

Primeramente estableceremos el Hamiltoniano de dispersión, considerando un potencial de Morse para el sistema diatómico y una función exponencial para la interacción átomo diátomo. Posteriormente obtendremos la trayectoria clásica de este sistema a través del operador de densidad, lo cual nos permitirá sustituir el Hamiltoniano cuántico por un Hamiltoniano dependiente del tiempo a través del potencial de interacción.

En esta aproximación semiclásica el sistema átomo-diátomo es sustituido por un oscilador forzado dependiente del tiempo cuyas soluciones pueden ser obtenidas en términos de un desarrollo de las funciones propias independientes del tiempo. Una aproximación alternativa consiste en usar técnicas algebraicas [37] usando el formalismo del operador de evolución [38]. Esta aproximación es viable cuando el potencial de interacción es expresado en términos de una combinación lineal de elementos de un álgebra [39]. Por lo antes mencionado, aproximaremos el potencial de interacción como una combinación lineal de los generadores de $SU(2)$, y propondremos un procedimiento de minimización para determinar las ecuaciones que deben satisfacer los coeficientes dependientes del tiempo. La aproximación del potencial como combinación lineal de los generadores nos permitirá expresar el operador de evolución como producto de elementos del grupo dinámico. Las probabilidades de transición estarán dadas, entonces, en términos de elementos de matriz de transformaciones de $SU(2)$. Los resultados generados serán comparados con los obtenidos al resolver este mismo sistema en el espacio de configuraciones en la aproximación semiclásica a fin de establecer la calidad del método algebraico. Asimismo, presentamos el procedimiento para obtener probabilidades de transición comparables con resultados cuánticos exactos.

Como veremos esto se logra efectuando un promedio en la velocidad del proyectil con el propósito de tomar en cuenta la absorción de energía del oscilador.

6.1. Hamiltoniano de dispersión

Empezaremos por establecer el Hamiltoniano de la colisión unidimensional entre un átomo de masa m_A y un diátomo con masas m_B y m_C con posiciones ξ_A, ξ_B y ξ_C , respectivamente. Para la energía cinética tenemos

$$2\hat{T} = -\hbar^2 \left(\frac{1}{m_A} \frac{\partial^2}{\partial \xi_A^2} + \frac{1}{m_B} \frac{\partial^2}{\partial \xi_B^2} + \frac{1}{m_C} \frac{\partial^2}{\partial \xi_C^2} \right). \quad (6.1)$$

Para la molécula diatómica consideraremos un potencial tipo Morse

$$V_{BC}^M(\tilde{y}) = \tilde{D} \left(1 - e^{-\tilde{\beta}(\tilde{y} - \tilde{y}_{eq})} \right)^2, \quad (6.2)$$

donde \tilde{D} y $\tilde{\beta}$ son los parámetros del potencial relacionados con la profundidad y el alcance del pozo dados por

$$\tilde{D} = \frac{\hbar\omega 2\mu}{4\hbar^2 \tilde{\beta}^2}, \quad \tilde{\beta} = \sqrt{\frac{\hbar\omega 2\mu}{\hbar^2 k}}, \quad (6.3)$$

μ es la masa reducida y la variable \tilde{y} corresponde a la distancia relativa entre los átomos BC que conforman la molécula diatómica

$$\tilde{y} = \xi_B - \xi_C, \quad (6.4)$$

y \tilde{y}_{eq} su correspondiente distancia de equilibrio. Con respecto al potencial de interacción entre el átomo y la molécula diatómica haremos la suposición de que sólo depende de las distancias relativas entre los átomos A y B, es decir

$$V_{int} = V_{AB}(\xi_A - \xi_B). \quad (6.5)$$

Así pues, el Hamiltoniano tiene la forma

$$\hat{\mathcal{H}} = -\hbar^2 \sum_{\alpha=A,B,C} \left(\frac{1}{m_\alpha} \frac{\partial^2}{\partial \xi_\alpha^2} \right) + V_{BC}^M(\tilde{y}) + V_{AB}^M(\xi_A - \xi_B). \quad (6.6)$$

A continuación introduciremos las coordenadas del centro de masas de sistema, definidas por

$$X = \frac{1}{M} (m_A \xi_A + m_B \xi_B + m_C \xi_C) \quad (6.7a)$$

$$\tilde{x} = \xi_A - \frac{m_B \xi_B + m_C \xi_C}{(m_B + m_C)} \quad (6.7b)$$

con

$$M = m_A + m_B + m_C, \quad (6.8a)$$

$$\tilde{\mu} = m_A(m_B + m_C)/M, \quad (6.8b)$$

$$\tilde{M} = m_B m_C / (m_B + m_C), \quad (6.8c)$$

de modo que el Hamiltoniano se transforma en

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial X^2} - \frac{\hbar^2}{2\tilde{\mu}} \frac{\partial^2}{\partial \tilde{x}^2} - \frac{\hbar^2}{2\tilde{M}} \frac{\partial^2}{\partial \tilde{y}^2} + V_{BC}^M(\tilde{y}) + V_{AB}\left(\tilde{x} - \frac{m_C}{m_B + m_C} \tilde{y}\right). \quad (6.9)$$

El primer término corresponde a la energía cinética del centro de masas del sistema, el cual se anula al considerar un sistema de referencia localizado en el mismo centro de masa, caso que consideraremos en nuestro análisis. El potencial de interacción puede ser reescrito como

$$V_{AB}\left(\tilde{x} - \frac{m_C}{m_B + m_C} \tilde{y}\right) = V_{AB}\left[\frac{m_C}{m_b + m_C} \left\{\left(\frac{m_B + m_C}{m_C} \tilde{x} - \tilde{y}_{eq}\right) - (\tilde{y} - \tilde{y}_{eq})\right\}\right] \quad (6.10)$$

lo cual sugiere la introducción de las siguientes coordenadas adimensionales

$$y = \sqrt{\frac{\tilde{M}\hbar\omega}{\hbar^2}} (\tilde{y} - \tilde{y}_{eq}), \quad (6.11a)$$

$$x = \left(\frac{m_B + m_C}{m_C} \tilde{x} - \tilde{y}_{eq}\right) \sqrt{\frac{\tilde{M}\hbar\omega}{\hbar^2}}, \quad (6.11b)$$

usadas por *Secrest y Johnson* [30]. Si en el Hamiltoniano consideramos esta transformación y tomamos unidades de $\hbar\omega$, obtenemos

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{H}_M - \frac{1}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V_{AB}(x - y), \quad (6.12)$$

donde m está dada por

$$m = \frac{m_A m_C}{M m_B}, \quad (6.13)$$

y \hat{H}_M es el Hamiltoniano de Morse para el sistema diatómico

$$H_M = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + D(1 - e^{-\beta y})^2, \quad (6.14)$$

con ecuación de valores propios

$$H_M |j\nu\rangle = E_M(\nu) |j\nu\rangle. \quad (6.15)$$

Los estados $|j\nu\rangle$ corresponden a los estados ligados del Morse con número de cuantos $\nu = 0, 1, \dots, j-1$, y consecuentemente el valor máximo de ν_{max} es $j-1$ [70]. Desde el punto de vista de la teoría de grupos, el parámetro j etiqueta las representaciones irreducibles del grupo $SU(2)$, pero desde el

punto de vista de estructura, j tiene que ver con la profundidad del pozo de potencial. En nuestras unidades adimensionales, los parámetros de Morse toman la forma

$$\beta = \sqrt{\frac{2}{\kappa}}, \quad D = \frac{\kappa}{4}, \quad \kappa = 2j + 1, \quad (6.16)$$

con energías

$$E_M(v) = (v + 1/2) - \frac{1}{\kappa}(v + 1/2)^2. \quad (6.17)$$

La contribución $V_{AB}(x - y)$ considerada por *Secrest y Johnson* [30] y *Clark y Dickinson* [31] es la siguiente

$$V_{AB}(x - y) = V_0 e^{-\alpha(x-y)}, \quad (6.18)$$

donde α determina el alcance de la interacción y V_0 es una constante .

En la aproximación semiclásica la trayectoria clásica asociada al Hamiltonino (6.12) toma la forma

$$\mathcal{H}_{cl} = \frac{P^2}{2m} + \frac{p^2}{2} + V_{BC}^M(y) + V_{AB}(x - y), \quad (6.19)$$

donde $V_{AB}(x - y)$ está dado por (6.18), mientras que P y p son los momentos conjugados asociados a las coordenadas x y y , respectivamente. Una posible aproximación para obtener la trayectoria clásica consiste en resolver las ecuaciones de movimiento

$$\dot{x} = P/m, \quad (6.20a)$$

$$\dot{y} = p, \quad (6.20b)$$

$$\dot{P} = -\frac{\partial V_{AB}(x - y)}{\partial x}, \quad (6.20c)$$

$$\dot{p} = -\frac{\partial V_{BC}^M(y)}{\partial y} - \frac{\partial V_{AB}(x - y)}{\partial y}. \quad (6.20d)$$

Este procedimiento depende de las condiciones a la frontera [42, 43]. Para simplificarlo podemos suponer que a altas energías de colisión la trayectoria de la partícula que colisiona no se ve fuertemente influenciada por el oscilador, de modo que podríamos considerar $y(t) = p(t) = 0$ por toda t . Las ecuaciones resultantes

$$\dot{x} = P/m, \quad (6.21a)$$

$$\dot{P} = -\frac{\partial V_{AB}(x - y)}{\partial x}; \quad y = 0, \quad (6.21b)$$

pueden resolverse en forma analítica [43]. Con este procedimiento, sin embargo, se pierde la dependencia en y del potencial de interacción, es decir, desaparece cualquier información del oscilador en la trayectoria clásica. Por ello proponemos una aproximación alternativa que también nos permitirá obtener una solución analítica para la trayectoria del átomo. Empezaremos por introducir el operador de densidad

$$\hat{\rho} = \sum_{v=0}^{v_{max}} p_v |jv\rangle \langle jv|, \quad (6.22)$$

con la condición

$$\sum_{v=0}^{v_{max}} p_v = 1. \quad (6.23)$$

Los parámetros p_v describen la probabilidad de excitación promedio de la molécula durante la colisión, y no necesariamente todos los estados están involucrados. De ahí que el límite de la suma sea $v_{max} \leq j - 1$. En caso de probabilidades de excitaciones pequeñas, $p_0 \approx 1$ y $p_v \ll 1$ para $v \geq 1$. Para $v_{max} > 0$ los pesos p_v deben considerarse como parámetros o determinarlos de acuerdo a una distribución específica, por ejemplo la distribución de Boltzman, en caso que se quiera considerar el efecto de la temperatura. En este esquema el promedio del potencial de interacción está dado por

$$\langle V_{AB} \rangle = Tr(\hat{\rho} V_{AB}) = V_0 \gamma e^{-\alpha x}, \quad (6.24)$$

donde hemos definido

$$\gamma = \sum_v p_v \langle jv | e^{\alpha y} | jv \rangle. \quad (6.25)$$

El promedio del Hamiltoniano de Morse es

$$\epsilon = \langle \hat{H}_M \rangle = Tr(\hat{\rho} \hat{H}_M) = \sum_v p_v E_M(v). \quad (6.26)$$

Entonces, el Hamiltoniano clásico asociado a Eq. (6.12) se obtiene a través de la traza de (6.12), dando lugar a la expresión

$$\mathcal{H}_{cl} = Tr(\hat{\rho} \hat{\mathcal{H}}) = \frac{P^2}{2m} + V_0 \gamma e^{-\alpha x} + \epsilon, \quad (6.27)$$

donde P es el momento asociado a la coordenada x . La trayectoria clásica se obtiene teniendo en cuenta que \mathcal{H}_{cl} corresponde a la energía total E_T dada como una contribución de la energía del proyectil E y la energía del oscilador ϵ ; $E_T = E + \epsilon$. Así, la ecuación que determina la trayectoria clásica es

$$E_T - \epsilon = E = \frac{P^2}{2m} + V_0 e^{-\alpha x} = \frac{1}{2} m \dot{x}^2 + V_0 \gamma e^{-\alpha x}. \quad (6.28)$$

Para resolver esta ecuación se empieza por introducir el cambio de variable

$$q = e^{\alpha x}, \quad \dot{q} = \alpha \dot{x} q, \quad (6.29)$$

de tal forma que (6.28) se transforma en

$$q^2 E = \frac{m}{2\alpha^2} \dot{q}^2 + V_0 q, \quad (6.30)$$

o en forma equivalente

$$\frac{m}{2\alpha^2 E \left(\frac{V_0}{2E}\right)^2} \dot{q}^2 = \frac{\left(q - \frac{V_0}{2E}\right)^2}{\left(\frac{V_0}{2E}\right)^2} - 1. \quad (6.31)$$

Esta expresión sugiere el nuevo cambio de variable

$$z = \frac{q - \left(\frac{V_0}{2E}\right)}{\left(\frac{V_0}{2E}\right)}; \quad \dot{z} = \frac{\dot{q}}{\left(\frac{V_0}{2E}\right)}, \quad (6.32)$$

para obtener

$$\frac{m}{2\alpha^2 E} \dot{z}^2 = z^2 - 1 . \quad (6.33)$$

La solución de esta ecuación es

$$z(t) = \cosh \left[\sqrt{\frac{2E}{m}} \alpha t + C \right] , \quad (6.34)$$

donde C es un constante por determinar. Si seleccionamos el punto de retorno clásico a $t = 0$, entonces

$$z(0) = \cosh[0] = 1 \quad \Rightarrow C = 0 . \quad (6.35)$$

Si ahora regresamos en (6.34) a la variable original x , tenemos

$$e^{-\alpha x} = \left(\frac{2E}{V_0} \right) \left\{ \frac{1}{1 + \cosh \left[\sqrt{\frac{2E}{m}} \alpha t \right]} \right\} \quad (6.36)$$

y mediante la identidad

$$2 \cosh^2 \frac{x}{2} = \cosh(x + 1) \quad (6.37)$$

obtenemos finalmente

$$e^{-\alpha x(t)} = \frac{E}{V_0 \gamma} \operatorname{sech}^2 \left[\sqrt{\frac{E}{2m}} \alpha t \right], \quad (6.38)$$

con el punto de retorno clásico definido como

$$t = 0, \quad x(0) = -\frac{1}{\alpha} \ln \left(\frac{E}{V_0 \gamma} \right), \quad \dot{x}(t)|_{t=0} = 0. \quad (6.39)$$

El Hamiltoniano mecánico cuántico correspondiente $\hat{\mathcal{H}}_I$ en la aproximación semiclásica consta de la diferencia entre el Hamiltoniano total (Eq. (6.12)) y el clásico (Eq. (6.27))

$$\hat{\mathcal{H}}_{\mathcal{G}} = \hat{\mathcal{H}} - \mathcal{H}_{cl} = (\hat{H}_M(p, y) - \epsilon) + \hat{V}(y, t), \quad (6.40)$$

donde $\hat{H}_M(p, y)$ es el Hamiltoniano de Morse (6.14) con la interacción dada por

$$\hat{V}(y, t) = F(t) [e^{\alpha y} - \gamma], \quad (6.41)$$

donde

$$F(t) = \frac{E}{\gamma} \operatorname{sech}^2 \left[\sqrt{\frac{E}{2m}} \alpha t \right]. \quad (6.42)$$

El tiempo t es adimensional y está dado en términos de el tiempo característico de la molécula $1/\omega$. En esta aproximación hemos sustituido el Hamiltoniano original del sistema diatómico (6.12) por un oscilador de Morse forzado (6.40).

6.2. Solución en coordenadas y momentos

En esta sección estableceremos la solución del Hamiltoniano dependiente del tiempo (6.40) en el espacio de configuración. Los resultados obtenidos serán considerados como punto de referencia para evaluar la aproximación algebraica que se presentará en la siguiente sección.

La ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo asociada al Hamiltoniano (6.40) está dada por

$$i\frac{\partial}{\partial t}\Psi(y, t) = [(\hat{H}_M - \epsilon) + \hat{V}(y, t)]\Psi(y, t). \quad (6.43)$$

Si desarrollamos la solución en términos de las funciones propias $\Psi_v^j(y)$ del oscilador de Morse independiente del tiempo, entonces tenemos

$$\Psi(y, t) = \sum_{v=0}^{j-1} C_v(t) e^{-it(E_M(v)-\epsilon)} \Psi_v^j(y), \quad (6.44)$$

cuya sustitución en (6.43) nos da el conjunto de ecuaciones diferenciales

$$i\frac{d}{dt}C_{v_i}(t) = \sum_{v=0}^{j-1} \frac{\Phi}{4\xi} \operatorname{sech}^2\left[\frac{t}{2\xi}\right] \frac{\langle v_i | e^{\alpha y} - \gamma | v \rangle}{\gamma\alpha} C_v(t) e^{-it(E_M(v)-E_M(v_i))}, \quad (6.45)$$

donde hemos introducido las definiciones

$$\Phi = 2\sqrt{2mE}, \quad (6.46a)$$

$$\xi = \frac{1}{\alpha} \sqrt{\frac{m}{2E}}. \quad (6.46b)$$

Aquí ξ es el parámetro de adiabaticidad dado por la razón entre el tiempo característico de la colisión y el tiempo característico del movimiento interno [24, 102]. Valores pequeños de ξ relativo a la unidad corresponden al límite súbito, mientras que valores grandes comparados con la unidad corresponden al límite adiabático. Por otra parte, Φ está relacionado con la integral del potencial [102]. Valores pequeños de Φ en relación a la unidad implican que la colisión elástica es la dominante, mientras que valores de Φ mayores que uno indican que el acoplamiento vibracional es importante, dando origen a la excitación vibracional si el parámetro de adiabaticidad ξ no es grande.

Consideremos que a tiempo $t = -\infty$ el sistema está en el estado propio $\Psi_{v_i}^j(y)$, lo que significa que

$$C_v(-\infty) = \begin{cases} 0 & v \neq v_i, \\ 1 & v = v_i. \end{cases} \quad (6.47)$$

La probabilidad de transición al estado $\Psi_{v_f}^j(y)$ toma entonces la forma

$$P(v_i \rightarrow v_f) = |C_{v_f}(+\infty)|^2. \quad (6.48)$$

Nótese que el conjunto de ecuaciones diferenciales debe ser resuelto para cada condición inicial. Este hecho, como veremos más adelante, contrasta con la aproximación algebraica, donde las probabilidades de transición están dadas en forma cerrada, como se verá en la siguiente sección.

6.3. Descripción algebraica formal

En esta sección presentaremos el procedimiento general para obtener la solución del Hamiltoniano dependiente del tiempo (6.40) mediante el formalismo del operador de evolución [38], así como el método algebraico que seguiremos para obtener las probabilidades de transición.

Sea $|\psi_M(t_0)\rangle$ la solución para el Hamiltoniano de Morse \hat{H}_0 independiente del tiempo

$$\hat{H}_0|\psi_M(t_0)\rangle = E_0|\psi_M(t_0)\rangle. \quad (6.49)$$

Si en el instante $t = t_0$ el sistema molecular está en el estado $|\psi_M(t_0)\rangle$, su evolución a un tiempo t adquiere la forma

$$|\psi(t)\rangle = U(t, t_0)|\psi_M(t_0)\rangle, \quad (6.50)$$

donde $U(t, t_0)$ es el operador de evolución que satisface la ecuación

$$i\frac{d}{dt}U(t) = \hat{\mathcal{H}}(t)U(t), \quad (6.51)$$

si el Hamiltoniano completo está dado por

$$\hat{\mathcal{H}}(t) = \hat{H}_0 + \hat{V}(t). \quad (6.52)$$

En el esquema de interacción el operador de evolución se expresa en la forma

$$U(t) = U_0(t)U_I(t), \quad (6.53)$$

donde $U_0(t)$ es el operador de evolución asociado al Hamiltoniano de orden cero \hat{H}_0 que satisface

$$i\frac{d}{dt}U_0(t) = \hat{H}_0U_0(t), \quad (6.54)$$

con solución

$$U_0(t) = e^{-i\hat{H}_0(t-t_0)}. \quad (6.55)$$

Para la contribución $U_I(t)$ tenemos

$$i\frac{d}{dt}U_I(t) = \hat{V}_I(t)U_I(t), \quad (6.56)$$

donde

$$\hat{V}_I(t) = U_0^\dagger(t)\hat{V}(t)U_0(t). \quad (6.57)$$

Obtener la solución exacta de (6.51) resulta una tarea difícil, incluso para el Hamiltoniano aproximado (6.40). No obstante, si podemos expresar el potencial de interacción como una combinación lineal de operadores que forman un álgebra, se puede obtener una solución aproximada. Si designamos a estos operadores como \hat{X}_i , entonces estamos interesados en aproximar el potencial de interacción en términos del desarrollo

$$\hat{V}_I(t) \simeq \sum_i \alpha_i(t) \hat{X}_i. \quad (6.58)$$

Cuando éste es el caso, el operador de evolución $U_I(t)$ toma la forma [39]

$$U_I(t) = \prod_i \exp[-i g_i(t) \hat{X}_i], \quad (6.59)$$

donde las funciones $g_i(t)$ satisfacen un conjunto de ecuaciones diferenciales acopladas con condiciones a la frontera $g_i(-\infty) = 0$. El operador (6.59) es unitario, aunque no es único, pues está involucrado el orden de los exponenciales, así como la base usada para los generadores del grupo. No obstante, cualquiera que sea nuestra elección obtendremos el mismo resultado porque la dependencia temporal de $g_i(t)$ se modifica a través de las ecuaciones diferenciales que han de resolverse [38, 39]. El criterio para escoger un orden específico se basa en la simplificación de la expresión para las probabilidades de transición.

A tiempo $t = -\infty$ el átomo está muy alejado del diátomo, y a tiempo $t = +\infty$ la colisión se ha llevado a cabo. Si antes de la colisión el sistema molecular está en un estado propio del Hamiltoniano de Morse dado por $|j, v_i\rangle$ la probabilidad de que después de la colisión el sistema molecular esté en un estado $|j, v_f\rangle$ es

$$P(v_i \rightarrow v_f) = |\langle j, v_f | U_I(+\infty, -\infty) | j, v_i \rangle|^2, \quad (6.60)$$

mientras que para la función dependiente del tiempo del sistema

$$|\psi(t)\rangle = U_0(t, t_0) U_I(t, t_0) |\psi_M(t_0)\rangle. \quad (6.61)$$

En la siguiente sección presentamos la forma explícita de la expresión de la probabilidad de transición derivada de nuestro modelo.

6.4. Solución algebraica

La solución dependiente del tiempo asociada con el Hamiltoniano (6.40) nos permite obtener las probabilidades de transición para el sistema diatómico. Debido a que el grupo $SU(2)$ es el grupo dinámico asociado con las funciones para los estados ligados de Morse, es razonable proponer el álgebra $su(2)$ para efectuar una aproximación lineal en el potencial de interacción. Existen dos posibilidades para establecer (6.58). Una de ellas consiste en considerar la base cartesiana, la cual tiene la ventaja de que el resultado final se obtiene en términos de las funciones $d_{\mu'\mu}^j(\beta)$ de Wigner. Esta base nos permite comparar nuestra descripción con resultados previos basados en el uso del álgebra $su(2)$. Por otra parte, podemos usar la base esférica, que tiene la ventaja de estar relacionada en forma directa con los operadores de creación y aniquilación de las funciones de Morse, además de permitir obtener el límite armónico en forma simple. En esta sección presentamos el modelo en las dos bases a fin de mostrar su equivalencia y establecer la conexión con trabajos anteriores.

La acción de los operadores de creación \hat{b}^\dagger y aniquilación \hat{b} de Morse sobre los estados ligados de Morse unidimensional $|j, v\rangle$ está dada por [58]

$$\hat{b}^\dagger |j, v\rangle = \sqrt{(v+1) \left(1 - \frac{v+1}{\kappa}\right)} |j, v+1\rangle, \quad (6.62a)$$

$$\hat{b} |j, v\rangle = \sqrt{v \left(1 - \frac{v}{\kappa}\right)} |j, v-1\rangle. \quad (6.62b)$$

Los operadores $\{b^\dagger, b\}$ dependen, además de la coordenada y el momento, del número de cuantos, de aquí que sea necesario definir el operador diagonal

$$\hat{v}|j, v\rangle = v |j, v\rangle. \quad (6.63)$$

Los operadores de creación y aniquilación, junto con el operador de número \hat{v}

$$\hat{b}_0 = 1 - \frac{2\hat{v} + 1}{\kappa}, \quad (6.64)$$

satisfacen las relaciones de conmutación

$$[\hat{b}, \hat{b}^\dagger] = b_0, \quad [\hat{b}_0, \hat{b}^\dagger] = -\frac{2}{\kappa} \hat{b}^\dagger, \quad [\hat{b}_0, \hat{b}] = \frac{2}{\kappa} \hat{b}. \quad (6.65)$$

La conveniencia de definir el operador \hat{b}_0 se explica por su límite armónico

$$\lim_{\kappa \rightarrow \infty} \hat{b}_0 = 1. \quad (6.66)$$

Las relaciones de conmutación (6.65) pueden identificarse con las relaciones de conmutación usuales de $su(2)$ introduciendo la transformación $\{b^\dagger = \hat{J}_- / \sqrt{\kappa}, \quad b = \hat{J}_+ / \sqrt{\kappa}, \quad \hat{v} = j - \hat{J}_0\}$, donde J_μ satisfacen las relaciones de conmutación de “momento angular” [66]

$$[\hat{J}_+, \hat{J}_-] = 2J_0, \quad [\hat{J}_0, \hat{J}_+] = \hat{J}_+, \quad [\hat{J}_0, \hat{J}_-] = -\hat{J}_-. \quad (6.67)$$

De esas relaciones se deduce la relación entre el número de cuantos v y la proyección del momento angular m

$$v = j - m, \quad (6.68)$$

con valores

$$v = 0, 1, 2, \dots, j - 1, \quad (6.69)$$

$$m = j, j - 1, \dots, 1. \quad (6.70)$$

El grupo $SU(2)$ es el grupo dinámico para los estados ligados del potencial de Morse y cualquier variable dinámica puede desarrollarse en términos de los generadores del grupo

$$G_{su(2)} = \{\hat{b}^\dagger, \hat{b}, \hat{b}_0\} = \{\hat{J}_-, \hat{J}_+, \hat{J}_0\} = \{\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z\}. \quad (6.71)$$

En particular estamos interesados en describir las probabilidades de transición en términos de los elementos de matriz del grupo $SU(2)$. Para ello consideraremos el potencial de interacción (6.57), cuya forma explícita es

$$\hat{V}_I(t) = e^{i(\hat{H}^M - \epsilon)t} \hat{V}(y, t) e^{-i(\hat{H}^M - \epsilon)t}. \quad (6.72)$$

como una combinación lineal de los generadores del álgebra $su(2)$. Considerando la base cartesiana tenemos

$$\hat{V}_I(t) \approx \alpha_0(t) \hat{I} + \alpha_1(t) \hat{J}_x + \alpha_2(t) \hat{J}_y + \alpha_3(t) \hat{J}_z, \quad (6.73)$$

donde por conveniencia hemos adicionado el operador \hat{I} . A fin de determinar los coeficientes $\alpha_i(t)$, definimos el operador [44]

$$\hat{\Delta} = \hat{V}_I(t) - [\alpha_0(t) \hat{I} + \alpha_1(t) \hat{J}_x + \alpha_2(t) \hat{J}_y + \alpha_3(t) \hat{J}_z], \quad (6.74)$$

Dado que $\hat{\Delta}$ representa la diferencia entre el potencial de interacción exacto $\hat{V}_I(t)$ y su aproximación lineal, el error se puede estimar calculando el promedio del cuadrado del operador $\hat{\Delta}$, es decir

$$\langle \hat{\Delta}^2 \rangle = Tr(\hat{\rho} \hat{\Delta}^2) = \sum_{\nu} p_{\nu} \langle j\nu | \hat{\Delta}^2 | j\nu \rangle, \quad (6.75)$$

y explícitamente

$$\langle \hat{\Delta}^2 \rangle = \sum_{\nu} p_{\nu} \langle j\nu | \hat{V}_I(t)^2 + \sum_{i=0}^3 \sum_{k=0}^3 \alpha_i(t) \alpha_k(t) \hat{J}_i \hat{J}_k - \sum_{i=0}^3 \alpha_i(t) (\hat{V}_I(t) \hat{J}_i + \hat{J}_i \hat{V}_I(t)) | j\nu \rangle \quad (6.76)$$

con

$$\hat{J}_0 = \hat{I}, \quad \hat{J}_1 = \hat{J}_x, \quad \hat{J}_2 = \hat{J}_y, \quad \hat{J}_3 = \hat{J}_z. \quad (6.77)$$

Si ahora demandamos que la aproximación tenga el mínimo error

$$\frac{\partial \langle \hat{\Delta}^2 \rangle}{\partial \alpha_k(t)} = 0, \quad (6.78)$$

obtenemos el siguiente conjunto de ecuaciones lineales

$$\sum_{i=0}^3 \left\{ \sum_{\nu} p_{\nu} \langle j\nu | \hat{J}_k \hat{J}_i + \hat{J}_i \hat{J}_k | j\nu \rangle \right\} \alpha_i(t) = \sum_{\nu} p_{\nu} \langle j\nu | \hat{V}_I(t) \hat{J}_k + \hat{J}_k \hat{V}_I(t) | j\nu \rangle, \quad (6.79)$$

cuyas soluciones están dadas por

$$\alpha_0(t) = -\alpha_3(t) \sum_{\nu} p_{\nu} (j - \nu), \quad (6.80a)$$

$$\alpha_1(t) = \frac{F(t)}{\eta(j)} \left\{ \sum_{\nu=1}^{v_m+1} (p_{\nu} + p_{\nu-1}) \cos[\Delta E_{\nu} t] \sqrt{\nu(2j - \nu + 1)} \langle j\nu | e^{\alpha y} | j\nu - 1 \rangle \right\}, \quad (6.80b)$$

$$\alpha_2(t) = \frac{F(t)}{\eta(j)} \left\{ \sum_{\nu=1}^{v_m+1} (p_{\nu} + p_{\nu-1}) \sin[\Delta E_{\nu} t] \sqrt{\nu(2j - \nu + 1)} \langle j\nu | e^{\alpha y} | j\nu - 1 \rangle \right\}, \quad (6.80c)$$

$$\alpha_3(t) = -F(t) \frac{\sum_{\nu} p_{\nu} (j - \nu) [\langle j\nu | e^{\alpha y} | j\nu \rangle - \gamma]}{[\sum_{\nu} p_{\nu} (j - \nu)]^2 - \sum_{\nu} p_{\nu} (j - \nu)^2}, \quad (6.80d)$$

donde hemos definido

$$\eta(j) = \sum_{\nu} p_{\nu} [j(2\nu + 1) - \nu^2], \quad (6.81a)$$

$$\Delta E_{\nu} = E_M(\nu) - E_M(\nu - 1). \quad (6.81b)$$

La situación más simple consiste en considerar que el estado base domina durante la colisión, es decir ($p_0 = 1$). En este caso podemos obtener $\alpha_1(t)$ y $\alpha_2(t)$, pero $\alpha_0(t)$ y $\alpha_3(t)$ no se pueden

determinar en forma directa. Para hacerlo consideraremos el caso $p_0 = 1 - \varepsilon$ y $p_1 = \varepsilon$ y el límite $\varepsilon \rightarrow 0$, con la condición (6.23). El resultado es el siguiente

$$\alpha_0(t) = j F(t) [\langle j, 1 | e^{\alpha y} | j, 1 \rangle - \langle j, 0 | e^{\alpha y} | j, 0 \rangle], \quad (6.82a)$$

$$\alpha_1(t) = \frac{\sqrt{2j}}{j} F(t) \cos[\Delta E_1 t] \langle j, 1 | e^{\alpha y} | j, 0 \rangle, \quad (6.82b)$$

$$\alpha_2(t) = \frac{\sqrt{2j}}{j} F(t) \sin[\Delta E_1 t] \langle j, 1 | e^{\alpha y} | j, 0 \rangle, \quad (6.82c)$$

$$\alpha_3(t) = -F(t) [\langle j, 1 | e^{\alpha y} | j, 1 \rangle - \langle j, 0 | e^{\alpha y} | j, 0 \rangle]. \quad (6.82d)$$

Además $\varepsilon = \langle \hat{H}_M \rangle = E_M(0)$ y de acuerdo con el esquema de potencial de interacción, el operador de evolución toma la forma general [39]

$$U_I(t) = e^{-ia_0(t)\hat{I}} e^{-ia_x(t)\hat{J}_x} e^{-ia_y(t)\hat{J}_y} e^{-ia_z(t)\hat{J}_z}. \quad (6.83)$$

Sustituyendo esta expresión en (6.56) obtenemos el conjunto de ecuaciones diferenciales

$$\begin{pmatrix} \dot{\alpha}_0(t) \\ \dot{\alpha}_x(t) \\ \dot{\alpha}_y(t) \\ \dot{\alpha}_z(t) \end{pmatrix} = \mathbf{M}(t) \begin{pmatrix} \alpha_0(t) \\ \alpha_1(t) \\ \alpha_2(t) \\ \alpha_3(t) \end{pmatrix}, \quad (6.84)$$

donde

$$\mathbf{M}(t) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \sin[a_x(t)] \tan[a_y(t)] & -\cos[a_x(t)] \tan[a_y(t)] \\ 0 & 0 & \cos[a_x(t)] & \sin[a_x(t)] \\ 0 & 0 & -\sin[a_x(t)] / \cos[a_y(t)] & \cos[a_x(t)] / \cos[a_y(t)] \end{pmatrix}. \quad (6.85)$$

Si ahora definimos

$$\zeta_i = a_i(\infty), \quad i = 0, x, y, z, \quad (6.86)$$

la matriz de dispersión toma la forma

$$\hat{S} = U_I(\infty), \quad (6.87)$$

donde

$$U_I(\infty) = e^{-i\zeta_0} e^{-i\zeta_x \hat{J}_x} e^{-i\zeta_y \hat{J}_y} e^{-i\zeta_z \hat{J}_z}. \quad (6.88)$$

La probabilidad de transición de un estado inicial $|j, \nu_i\rangle$ al estado final $|j, \nu_f\rangle$ está dada por

$$P(\nu_i \rightarrow \nu_f) = |\langle j, \nu_f | \hat{S} | j, \nu_i \rangle|^2, \quad (6.89)$$

o bien

$$P(\nu_i \rightarrow \nu_f) = |\langle j, \nu_f | e^{-i\zeta_0} e^{-i\zeta_x \hat{J}_x} e^{-i\zeta_y \hat{J}_y} e^{-i\zeta_z \hat{J}_z} | j, \nu_i \rangle|^2. \quad (6.90)$$

Los elementos de matriz involucrados en esta expresión pueden expresarse en términos de la representaciones de Wigner para el grupo de rotaciones mediante la transformación [66]

$$e^{-i\zeta_x \hat{J}_x} = e^{i\frac{\pi}{2} \hat{J}_z} e^{-i\zeta_x \hat{J}_y} e^{-i\frac{\pi}{2} \hat{J}_z}, \quad (6.91)$$

lo que nos permite expresar las probabilidades de transición en términos de una suma de productos de funciones $d_{m'm}^j(\beta)$ de Wigner

$$P_{v_i \rightarrow v_f} = \left| \sum_{\mu=-j}^j e^{-i\frac{\pi}{2}\mu} d_{m_f, \mu}^j(\zeta_x) d_{\mu, m_i}^j(\zeta_y) \right|^2, \quad (6.92)$$

donde [66, 103]

$$d_{m', m}^j(\alpha) = \langle j, m' | e^{-i\alpha \hat{J}_y} | j, m \rangle, \quad (6.93)$$

y

$$m_i = j - v_i, \quad m_f = j - v_f. \quad (6.94)$$

El producto de funciones de Wigner involucradas en (6.92) se obtienen introduciendo un conjunto completo

$$\sum_{\mu=-j}^j |j\mu\rangle \langle j\mu| = 1, \quad (6.95)$$

aún cuando las funciones de Morse están asociadas a una sola de las ramas de las representaciones $SU(2)$. Esto se hace para conservar la unitariedad. Nótese que en (6.92) se ha tomado en cuenta que ζ_0 es real.

Aunque la expresión (6.92) es compacta en el sentido de que está dada en términos de funciones conocidas, es posible obtener las probabilidades de transición en términos de una sola función de Wigner. En nuestro análisis podemos obtener este resultado tomando en cuenta que el operador (6.88) puede interpretarse como una rotación y consecuentemente puede ser expresado en términos de una rotación general en términos de los ángulos de Euler

$$e^{-i\zeta_x \hat{J}_x} e^{-i\zeta_y \hat{J}_y} = e^{-i\gamma \hat{J}_z} e^{-i\beta \hat{J}_y} e^{-i\alpha \hat{J}_z}, \quad (6.96)$$

donde α, β y γ están dados en función de los parámetros ζ_x y ζ_y . Considerando una representación tridimensional para los operadores de momento angular en la base esférica, obtenemos la relación

$$\cos \beta = \cos(\zeta_x) \cos(\zeta_y), \quad (6.97)$$

lo cual nos permite expresar las probabilidades de transición en forma simple

$$P_{v_i \rightarrow v_f} = |d_{j-v_f, j-v_i}^j(\beta)|^2. \quad (6.98)$$

Esta expresión fue considerada anteriormente en forma puramente fenomenológica [24]. En este trabajo hemos establecido la dependencia de la variable β en términos de los parámetros dinámicos, obteniendo una descripción completa del proceso de colisión y manteniendo la conexión con el espacio de configuración. En la siguiente sección analizaremos el límite armónico de nuestra aproximación, lo cual nos permitirá establecer la conexión de nuestro modelo con los métodos tradicionalmente usados, en donde se considera un oscilador armónico para el sistema diatómico.

6.4.1. Límite armónico

Cuando la profundidad del potencial es infinita ($\kappa, j \rightarrow \infty$) recuperamos el límite armónico. Para los estados propios del Morse tenemos

$$\lim_{j \rightarrow \infty} |j\nu\rangle = |n\rangle, \quad (6.99)$$

donde $|n\rangle$ son los estados de oscilador armónico dados por [38]

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{a}^\dagger)^n |0\rangle. \quad (6.100)$$

A fin de obtener el límite armónico en nuestro análisis tomaremos en cuenta que

$$\lim_{j \rightarrow \infty} \frac{\hat{J}_x}{\sqrt{\kappa}} = \frac{1}{2} (\hat{a}^\dagger + \hat{a}), \quad (6.101)$$

$$\lim_{j \rightarrow \infty} \frac{\hat{J}_y}{\sqrt{\kappa}} = -\frac{1}{2i} (\hat{a}^\dagger - \hat{a}). \quad (6.102)$$

De aquí vemos que el límite para los elementos del conjunto (6.80) se reduce a

$$\lim_{j \rightarrow \infty} \alpha_1(t) = \beta_1(t) = \frac{2}{\sqrt{\kappa}} \frac{F(t)}{\chi} \left\{ \sum_{n=1}^{n_m+1} (p_n + p_{n-1}) \cos(t) \sqrt{n} \langle n | e^{\alpha y} | n-1 \rangle \right\}, \quad (6.103a)$$

$$\lim_{j \rightarrow \infty} \alpha_2(t) = \beta_2(t) = \frac{2}{\sqrt{\kappa}} \frac{F(t)}{\chi} \left\{ \sum_{n=1}^{n_m+1} (p_n + p_{n-1}) \sin(t) \sqrt{n} \langle n | e^{\alpha y} | n-1 \rangle \right\}, \quad (6.103b)$$

$$\lim_{j \rightarrow \infty} \alpha_0(t) = \lim_{j \rightarrow \infty} \alpha_3(t) = 0, \quad (6.103c)$$

donde hemos introducido la definición

$$\chi = \sum_{n=0}^{n_m} p_n (2n+1). \quad (6.104)$$

Teniendo en cuenta estos resultados, el potencial de interacción se simplifica a la siguiente expresión

$$\lim_{j \rightarrow \infty} \hat{V}_I(t) \cong \frac{\sqrt{\kappa}}{2} \beta_1(t) (\hat{a}^\dagger + \hat{a}) + \frac{\sqrt{\kappa}}{2i} \beta_2(t) (\hat{a} - \hat{a}^\dagger), \quad (6.105)$$

o en forma equivalente

$$\lim_{j \rightarrow \infty} \hat{V}_I(t) \cong \omega_1(t) \hat{a}^\dagger + \omega_2(t) \hat{a}, \quad (6.106)$$

donde

$$\omega_1(t) = \frac{F(t) e^{it}}{\chi} \left\{ \sum_{n=1}^{n_m+1} (p_n + p_{n-1}) \sqrt{n} \langle n | e^{\alpha y} | n-1 \rangle \right\}, \quad (6.107a)$$

$$\omega_2(t) = \omega_1(t)^* = \frac{F(t) e^{-it}}{\chi} \left\{ \sum_{n=1}^{n_m+1} (p_n + p_{n-1}) \sqrt{n} \langle n | e^{\alpha y} | n-1 \rangle \right\}. \quad (6.107b)$$

Los elementos de matriz involucrados en (6.107) se conocen en forma cerrada. Como en el límite armónico la interacción se reduce a

$$\lim_{j \rightarrow \infty} e^{\alpha y} = e^{\frac{\alpha}{\sqrt{2}}(\hat{a}^\dagger + \hat{a})}, \quad (6.108)$$

los elementos de matriz se pueden calcular sin dificultad para obtener

$$\langle m | e^{\beta(\hat{a}^\dagger + \hat{a})} | n \rangle = e^{\frac{\beta^2}{2}} \beta^{n-m} \sqrt{m!n!} \sum_{\zeta=0}^m \frac{|\beta|^{2\zeta}}{\zeta!(m-\zeta)!(n-m+\zeta)!}; \quad m < n. \quad (6.109)$$

En el caso armónico el operador $\hat{U}_I(t)$ tiene la forma

$$\hat{U}_I(t) = e^{-i\beta_1(t)\hat{a}^\dagger} e^{-i\beta_2(t)\hat{a}} e^{-i\beta_3(t)}. \quad (6.110)$$

Sustituyendo esta expresión en (6.56), obtenemos el conjunto de ecuaciones diferenciales

$$\begin{pmatrix} \dot{\beta}_1(t) \\ \dot{\beta}_2(t) \\ \dot{\beta}_3(t) \end{pmatrix} = \mathbf{N}(t) \begin{pmatrix} \omega_1(t) \\ \omega_2(t) \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (6.111)$$

donde

$$\mathbf{N}(t) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & -i\beta_1(t) & 1 \end{pmatrix}, \quad (6.112)$$

y explícitamente

$$\dot{\beta}_1(t) = \omega_1(t), \quad (6.113a)$$

$$\dot{\beta}_2(t) = \omega_2(t), \quad (6.113b)$$

$$\dot{\beta}_3(t) = -i\beta_1(t)\omega_2(t). \quad (6.113c)$$

Ahora definimos

$$z_i = \beta_i(\infty); \quad i = 1, 2, 3, \quad (6.114)$$

de tal forma que le matriz de dispersión (6.87) es

$$\hat{S} = U_I(\infty) = e^{-iz_1\hat{a}^\dagger} e^{-iz_2\hat{a}} e^{-iz_3}. \quad (6.115)$$

Las probabilidades de transición están dadas por

$$P(n_i \rightarrow n_f) = |\langle n_f | \hat{S} | n_i \rangle|^2, \quad (6.116)$$

y explícitamente

$$P(n_i \rightarrow n_f) = e^{2\text{Im}(z_3)} n_i! n_f! (|z_1|^2)^{(n_f - n_i)} \left| \sum_{q=0}^{n_i} \frac{(-z_1 z_2)^q}{q!(n_i - q)!(n_f - n_i + q)!} \right|^2. \quad (6.117)$$

Nótese que para cualquier número de parámetros p_n , la expresión (6.107) puede simplificarse a la forma siguiente

$$\omega_1(t) = \gamma \eta F(t) e^{it}, \quad (6.118a)$$

$$\omega_2(t) = \gamma \eta F(t) e^{-it}, \quad (6.118b)$$

con η dada por

$$\eta = \frac{1}{\chi\gamma} \left\{ \sum_{n=1}^{n_m+1} (p_n + p_{n-1}) \sqrt{n} \langle n | e^{\alpha y} | n-1 \rangle \right\}. \quad (6.119)$$

Esto quiere decir que se puede considerar η como un parámetro que puede fijarse de acuerdo con los resultados experimentales. De hecho, de (6.118) podemos interpretar η como una renormalización que rectifica la fuerza de interacción para tomar en cuenta el efecto de los estados excitados que involucra el operador de densidad, así como la aproximación lineal en los generadores. Podemos obtener expresiones analíticas para las z' s involucradas en (6.117). Integrando (6.113a) obtenemos

$$z_1 = \int_{-\infty}^{\infty} \omega_1(t) dt = \eta \frac{2m\pi}{\alpha^2} \operatorname{csch} \left[\frac{\pi}{2\alpha} \sqrt{\frac{2m}{E}} \right], \quad (6.120)$$

el cual es real y consecuentemente

$$z_1 = z_2. \quad (6.121)$$

De las ecuaciones (6.113) obtenemos la parte imaginaria de z_3 :

$$\operatorname{Im}(z_3) = -\frac{z_1^2}{2}. \quad (6.122)$$

Este resultado nos permite calcular de forma simple las intensidades de transición cuando el sistema diatómico se identifica con un oscilador armónico. En ese caso la expresión (6.117) se transforma en una función que sólo depende del parámetro z_1 y toma la forma

$$P(n_i \rightarrow n_f) = e^{-z_1^2} n_i! n_f! (z_1^2)^{(n_f-n_i)} \left| \sum_{q=0}^{n_i} \frac{(-z_1^2)^q}{q!(n_i-q)!(n_f-n_i+q)!} \right|^2. \quad (6.123)$$

Es importante resaltar que para probabilidades de transición bajas ($p_0 = 1$), nuestra descripción coincide con los resultados presentados en la Ref.[43] para el caso de oscilador lineal forzado, lo cual puede verse tomando en cuenta que para $p_0 = 1$ el parámetro η adquiere la forma simple

$$\eta = \frac{\langle 1 | e^{\alpha y} | 0 \rangle}{\langle 0 | e^{\alpha y} | 0 \rangle} = \frac{\alpha}{\sqrt{2}}. \quad (6.124)$$

Así pues, vemos que la descripción tradicional en la cual el potencial de interacción se desarrolla en serie de Taylor hasta términos lineales [43] está contenida en nuestra aproximación.

6.4.2. Base esférica

La aproximación presentada en esta sección se llevó a cabo en la base cartesiana del momento angular. Esa formulación tiene la ventaja de que las intensidades de transición pueden expresarse en términos de las funciones $d_{m'm}^j(\beta)$ de Wigner. Sin embargo, es posible obtener las probabilidades de transición en la base esférica $\{\hat{b}^\dagger, \hat{b}, \hat{b}_0\}$. Esta base representa una alternativa para los generadores del álgebra $su(2)$. Desde este punto de vista el potencial de interacción (6.72) puede aproximarse como

$$V_I(t) \approx \alpha'_0(t)\hat{I} + \alpha'_1(t)\hat{b}^\dagger + \alpha'_2(t)\hat{b} + \alpha'_3(t)\hat{b}_0. \quad (6.125)$$

En este esquema, el operador (6.74) toma la forma

$$\hat{\Delta} = \hat{V}_I(t) - (\alpha'_0(t)\hat{I} + \alpha'_1(t)\hat{b}^\dagger + \alpha'_2(t)\hat{b} + \alpha'_3(t)\hat{b}_0), \quad (6.126)$$

donde la minimización del error asociado nos da las soluciones

$$\alpha'_0(t) = -\alpha'_3(t) \frac{2}{\kappa} \sum_v p_v(j-v), \quad (6.127a)$$

$$\alpha'_1(t) = \frac{F(t)}{\eta'(j)} \sum_{v=1}^{v_m+1} (p_v + p_{v-1}) \exp[i\Delta E_v t] \sqrt{v(1-\frac{v}{\kappa})} \langle jv | e^{\alpha y} | jv-1 \rangle, \quad (6.127b)$$

$$\alpha'_2(t) = \alpha'_1(t)^*, \quad (6.127c)$$

$$\alpha'_3(t) = -\frac{\kappa}{2} F(t) \frac{\sum_v p_v(j-v) [\langle jv | e^{\alpha y} | jv \rangle - \gamma]}{[\sum_v p_v(j-v)]^2 - \sum_v p_v(j-v)^2}, \quad (6.127d)$$

con

$$\eta'(j) = \sum_v p_v (2E_M(v) - \frac{1}{2\kappa}). \quad (6.128)$$

Para el caso particular $p_0 = 1$, tenemos

$$\alpha'_0(t) = j F(t) (\langle j, 1 | e^{\alpha y} | j, 1 \rangle - \langle j, 0 | e^{\alpha y} | j, 0 \rangle), \quad (6.129a)$$

$$\alpha'_1(t) = \sqrt{\frac{\kappa}{\kappa-1}} F(t) \exp[i\Delta E_1 t] \langle j, 1 | e^{\alpha y} | j, 0 \rangle, \quad (6.129b)$$

$$\alpha'_2(t) = \alpha_1(t)^*, \quad (6.129c)$$

$$\alpha'_3(t) = -\frac{\kappa}{2} F(t) (\langle j, 1 | e^{\alpha y} | j, 1 \rangle - \langle j, 0 | e^{\alpha y} | j, 0 \rangle). \quad (6.129d)$$

El operador de evolución ahora toma la forma

$$U(t) = e^{-i\beta_0(t)\hat{I}} e^{-i\beta_1(t)\hat{b}^\dagger} e^{-i\beta_2(t)\hat{b}} e^{-i\beta_3(t)\hat{b}_0}. \quad (6.130)$$

Sustituyendo esta expresión en (6.56) obtenemos el conjunto de ecuaciones diferenciales

$$\begin{pmatrix} \dot{\beta}_0(t) \\ \dot{\beta}_1(t) \\ \dot{\beta}_2(t) \\ \dot{\beta}_3(t) \end{pmatrix} = \mathbf{N}(t) \begin{pmatrix} \alpha'_0(t) \\ \alpha'_1(t) \\ \alpha'_2(t) \\ \alpha'_3(t) \end{pmatrix}, \quad (6.131)$$

donde

$$\mathbf{N}(t) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \frac{\beta_1^2}{\kappa} & \frac{2i\beta_1}{\kappa} \\ 0 & 0 & 1 - \frac{2\beta_1\beta_2}{\kappa} & -\frac{2i\beta_2}{\kappa} \\ 0 & 0 & -i\beta_1 & 1 \end{pmatrix}. \quad (6.132)$$

La probabilidad de transición de un estado inicial $|j, v_i\rangle$ al estado final $|j, v_f\rangle$ está dada por

$$P(v_i \rightarrow v_f) = |\langle j, v_f | \hat{S} | j, v_i \rangle|^2. \quad (6.133)$$

Definiendo

$$\zeta_i = \beta_i(\infty); \quad i = 1, 2, 3, \quad (6.134)$$

tenemos para las probabilidades de transición

$$P(v_i \rightarrow v_f) = |\langle j, v_f | e^{-i\zeta_0 \hat{I}} e^{-i\zeta_1 \hat{b}^\dagger} e^{-i\zeta_2 \hat{b}} e^{-i\zeta_3 \hat{b}_0} | j, v_i \rangle|^2, \quad (6.135)$$

y explícitamente

$$P_{v_i \rightarrow v_f} = e^{\frac{4(j-v)}{\kappa} \text{Im}\zeta_3} v_i! v_f! |\zeta_1|^{2(v_f - v_i)} \times \left| \sum_{\alpha=0}^{v_i} \frac{(-\zeta_1 \zeta_2)^\alpha}{\alpha! (v_i - \alpha)! (v_f - v_i + \alpha)!} f(v_i, v_f, \alpha; \kappa) \right|^2, \quad (6.136)$$

con

$$f(v_i, v_f, \alpha; \kappa) = \frac{(\kappa - v_i + \alpha - 1)}{\sqrt{\kappa^{v_f - v_i + 2\alpha} (\kappa - v_i - 1)! (\kappa - v_f - 1)!}}. \quad (6.137)$$

que en el límite armónico se reduce a

$$\lim_{\kappa \rightarrow \infty} f(v_i, v_f, \alpha; \kappa) = 1, \quad (6.138)$$

recuperando (6.123). Ambas aproximaciones, la base cartesiana y la base esférica generan los mismos resultados, aunque es preciso hacer notar que desde el punto de vista de los cálculos numéricos la expresión (6.98) supera a la base esférica.

6.5. Resultados

En esta sección presentamos los resultados que arroja nuestro modelo y los compararemos con las soluciones exactas de la aproximación semiclásica que provee la solución del Hamiltoniano dependiente del tiempo (6.40-6.42). Presentamos el análisis de tres sistemas con diferentes grados de anarmonicidad, comportamiento y condiciones dinámicas. Estos tres sistemas han sido estudiados en Ref. [31] y los parámetros que caracterizan la colisión son tomados sin ninguna modificación.

Empezaremos por considerar la colisión $\text{Br}_2+(\text{H}_2)$, la cual involucra un sistema diatómico muy armónico. En este caso los parámetros que caracterizan el sistema son $m = 0.006268$, $\alpha = 0.1278$ y $D = 75.525$ ($\kappa = 302$) [31]. Nótese que, para valores altos de energía, $E = 8$, tenemos $\Phi = 0.633$, y $\xi = 0.155$. En este caso el acoplamiento es moderadamente fuerte, y la colisión es cercana al límite súbito. Para bajas energías de colisión, Φ es pequeña, mientras que ξ es grande pero menor a uno. En la Tabla 6.1 se muestran las probabilidades de transición predichas por nuestro modelo algebraico. También se incluyeron las probabilidades de transición semiclásica exactas. Además, para una comparación apropiada, se incluyó la razón entre nuestros resultados y la solución exacta. La semejanza de los resultados obtenidos con nuestro modelo y con la solución exacta es notable.

El segundo sistema es $\text{N}_2+(\text{N}_2)$. En este caso los parámetros dinámicos y de estructura son $m = 0.5$, $\alpha = 0.114$ y $D = 40.81$ ($\kappa = 163$) [31]. Los parámetros correspondientes (6.46b) para $E = 8$ son $\Phi = 5.66$ y $\xi = 1.55$. En este caso, el acoplamiento es fuerte, y el tiempo de colisión es grande comparado con el tiempo de excitación $1/\omega$, por ello el sistema es más “adiabático” que “súbito”. Esto explica que las probabilidades de excitación sean menores que en el caso anterior. Aquí, como κ , y por añadidura j , son más pequeñas que en el caso anterior, los efectos anarmónicos son importantes. En la Tabla 6.2 se presentan los resultados en el mismo formato que en la Tabla 6.1. Los resultados algebraicos también están de acuerdo con los resultados exactos para este sistema menos armónico.

Finalmente, presentamos el sistema más anarmónico analizado por *Clark y Dickinson* [31], el sistema $\text{H}_2\text{-He}$. En este caso los parámetros que caracterizan el sistema son $m = 0.667$, $\alpha = 0.314$ y $D = 9.3$ ($\kappa = 37$) [31]. Los parámetros correspondientes para $E = 8$, $\Phi = 20.8$ y $\xi = 0.65$. Aquí el acoplamiento es muy fuerte, y el tiempo de colisión es más pequeño que el tiempo de excitación, y por tanto el sistema es más “súbito” que “adiabático”. En la Tabla 6.3 se presentan los resultados en el mismo formato que las tablas anteriores. De nuevo tenemos resultados comparables a los exactos aún cuando el sistema es muy anarmónico. Los resultados son particularmente buenos para excitaciones de un cuanto, aunque para excitaciones de dos y tres cuantos son buenos. Esto es debido a que el parámetro α es grande, lo cual significa que el desarrollo en serie de Taylor de la interacción $e^{(\alpha y)}$ contendrá potencias grandes de y . Esto permite que términos en la interacción puedan cambiar el número de cuantos en más de una unidad. No obstante, la interacción algebraica solo contiene términos que intercambian a lo más una unidad. Por ello nuestro modelo toma en cuenta el efecto de la anarmonicidad asociada al potencial de Morse, pero no toma en cuenta efectos no lineales, lo que se manifiesta cuando la interacción involucra excitaciones de más de un cuanto.

Debido a la aproximación lineal en (6.73), a medida que la fuerza de interacción decrece, se espera que las intensidades predichas por nuestro modelo reproduzcan las probabilidades de transición de la solución semiclásica exacta. A fin de evaluar el modelo hemos introducido un parámetro, \mathcal{R} , que nos permite modificar la fuerza de interacción tanto en el modelo algebraico como en la descripción semiclásica exacta

$$F(t) = \mathcal{R} \frac{E}{\gamma} \text{sech}^2 \left[\sqrt{\frac{E}{2m}} \alpha t \right]. \quad (6.139)$$

Con este parámetro podemos reducir el potencial de interacción de manera controlada. De la Figura 1 a la Figura 3 presentamos las probabilidades de transición en función de este parámetro

\mathcal{R} para diferentes valores de la energía de colisión E y para diferentes transiciones para el sistema $\text{H}_2\text{-He}$. Las probabilidades generadas por el modelo algebraico y las semiclásicas concuerdan para valores pequeños de \mathcal{R} . A medida que \mathcal{R} aumenta, la diferencia entre los resultados algebraicos y semiclásicos aumenta, aunque la tendencia es cualitativamente similar.

Hicimos un cálculo algebraico fijando $\alpha_3 = 0$. Este cálculo excluye el efecto del operador \hat{b}_0 , el cual es un término del álgebra $SU(2)$ genuinamente anarmónico. Debemos hacer notar que, mientras \hat{b}^\dagger y \hat{b} tienen su contraparte en el oscilador armónico, \hat{b}_0 no la tiene. Podemos ver que la exclusión de este término, produce una diferencia considerable entre los resultados algebraicos y armónicos. Esto indica la importancia de usar el álgebra $su(2)$ para describir colisiones en moléculas anarmónicas

Energía	$P(v_i \rightarrow v_f)$	0→1	0→2	0→3	1→2	1→3	2→3
2	Exacto	2.45(-2)					
	Algebraico	2.47(-2)					
	Razón	0.989					
3	Exacto	4.64(-2)	1.19(-3)		9.17(-2)		
	Algebraico	4.70(-2)	1.16(-3)		8.92(-2)		
	Razón	0.987	1.03		1.03		
4	Exacto	6.79(-2)	2.59(-3)	7.34(-5)	1.30(-1)	7.96(-3)	1.86(-1)
	Algebraico	6.88(-2)	2.54(-3)	6.23(-5)	1.27(-1)	7.20(-3)	1.76(-1)
	Razón	0.986	1.02	1.18	1.02	1.10	1.06
5	Exacto	8.83(-2)	4.50(-3)	1.67(-4)	1.65(-1)	1.35(-2)	2.28(-1)
	Algebraico	8.96(-2)	4.42(-3)	1.45(-4)	1.62(-1)	1.23(-2)	2.18(-1)
	Razón	0.986	1.02	1.16	1.02	1.10	1.05
6	Exacto	1.08(-1)	6.86(-3)	3.16(-4)	1.96(-1)	2.02(-2)	2.62(-1)
	Algebraico	1.10(-1)	6.76(-3)	2.78(-4)	1.92(-1)	1.85(-2)	2.53(-1)
	Razón	0.985	1.01	1.14	1.02	1.09	1.04
7	Exacto	1.26(-1)	9.64(-3)	5.30(-4)	2.23(-1)	2.79(-2)	2.89(-1)
	Algebraico	1.28(-1)	9.53(-3)	4.70(-4)	2.19(-1)	2.57(-2)	2.80(-1)
	Razón	0.984	1.01	1.13	1.02	1.08	1.03
8	Exacto	1.44(-1)	1.28(-2)	8.17(-4)	2.46(-1)	3.63(-2)	3.09(-1)
	Algebraico	1.46(-1)	1.27(-2)	7.32(-4)	2.43(-1)	3.36(-2)	3.02(-1)
	Razón	0.984	1.01	1.12	1.01	1.08	1.02

Tabla 6.1: Probabilidades de transición, $P(v_i \rightarrow v_f)$, a varias energías (en unidades de $\hbar\omega$) para el sistema $Br_2 + (H_2)$ con parámetros adimensionales característicos: $m = 0.006268$, $\alpha = 0.1278$, y $D = 75.525$. Los números entre paréntesis son potencias de 10. Exacto se refiere a los resultados de resolver la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo (6.43). Algebraico se refiere a los resultados que arroja la aproximación algebraica (6.136).

Energía	$P(v_i \rightarrow v_f)$	0→1	0→2	0→3	1→2	1→3	2→3
2	Exacto	3.50(-8)					
	Algebraico	6.09(-8)					
	Razón	0.575					
3	Exacto	5.35(-6)	1.71(-11)		1.28(-5)		
	Algebraico	8.91(-6)	3.94(-11)		1.77(-5)		
	Razón	0.601	0.433		0.721		
4	Exacto	0.79(-4)	3.58(-9)	1.24(-13)	1.82(-4)	1.43(-8)	3.14(-4)
	Algebraico	1.25(-4)	7.81(-9)	3.23(-13)	2.49(-4)	2.32(-8)	3.71(-4)
	Razón	0.628	0.458	0.383	0.729	0.618	0.847
5	Exacto	4.49(-4)	1.14(-7)	2.16(-11)	1.01(-3)	4.38(-7)	1.72(-3)
	Algebraico	6.85(-4)	2.33(-7)	5.26(-11)	1.36(-3)	6.90(-7)	2.03(-3)
	Razón	0.656	0.489	0.411	0.746	0.635	0.851
6	Exacto	1.56(-3)	1.36(-6)	0.87(-9)	3.47(-3)	5.08(-6)	5.81(-3)
	Algebraico	2.28(-3)	2.59(-6)	1.95(-9)	4.53(-3)	7.67(-6)	6.73(-3)
	Razón	0.684	0.525	0.448	0.768	0.662	0.864
7	Exacto	4.03(-3)	0.90(-5)	1.47(-8)	0.89(-2)	3.29(-5)	1.46(-2)
	Algebraico	5.65(-3)	1.60(-5)	2.99(-8)	1.12(-2)	4.71(-5)	1.66(-2)
	Razón	0.713	0.564	0.491	0.792	0.697	0.883
8	Exacto	0.86(-2)	4.04(-5)	1.39(-7)	1.85(-2)	1.45(-4)	3.02(-2)
	Algebraico	1.15(-2)	6.67(-5)	2.56(-7)	2.26(-2)	1.96(-4)	3.34(-2)
	Razón	0.743	0.606	0.541	0.819	0.738	0.905

Tabla 6.2: Probabilidades de transición, $P(v_i \rightarrow v_f)$, a varias energías (en unidades de $\hbar\omega$) para el sistema $N_2 + (N_2)$ con parámetros adimensionales característicos: $m = 0.5$, $\alpha = 0.114$, y $D = 40.81$. Los números entre paréntesis son potencias de 10. Exacto se refiere a los resultados de resolver la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo (6.43). Algebraico se refiere a los resultados que arroja la aproximación algebraica (6.136) .

Energía	$P(v_i \rightarrow v_f)$	0→1	0→2	0→3	1→2	1→3	2→3
2	Exacto	3.98(-3)					
	Algebraico	9.10(-3)					
	Razón	0.492					
3	Exacto	3.27(-2)	0.70(-3)		7.77(-2)		
	Algebraico	5.12(-2)	1.34(-3)		9.45(-2)		
	Razón	0.639	0.518		0.822		
4	Exacto	0.97(-1)	6.41(-3)	3.42(-4)	2.01(-1)	2.47(-2)	2.95(-1)
	Algebraico	1.22(-1)	8.31(-3)	3.67(-4)	2.07(-1)	2.16(-2)	2.64(-1)
	Razón	0.793	0.771	0.931	0.974	1.14	1.12
5	Exacto	1.81(-1)	2.51(-2)	2.73(-3)	3.09(-1)	8.25(-1)	3.87(-1)
	Algebraico	1.94(-1)	2.35(-2)	1.85(-3)	2.94(-1)	5.69(-1)	3.35(-1)
	Razón	0.931	1.07	1.48	1.05	1.45	1.16
6	Exacto	2.60(-1)	6.16(-2)	1.09(-2)	3.44(-1)	1.64(-1)	3.78(-1)
	Algebraico	2.53(-1)	4.45(-2)	0.51(-2)	3.38(-1)	1.00(-1)	3.37(-1)
	Razón	1.03	1.38	2.14	1.02	1.64	1.12
7	Exacto	3.14(-1)	1.13(-1)	2.79(-2)	3.16(-1)	2.26(-1)	3.00(-1)
	Algebraico	2.93(-1)	0.67(-1)	0.98(-2)	3.47(-1)	1.39(-1)	3.01(-1)
	Razón	1.07	1.70	2.85	0.91	1.63	1.00
8	Exacto	3.34(-1)	1.73(-1)	4.34(-2)	2.68(-1)	2.34(-1)	2.05(-1)
	Algebraico	3.20(-1)	0.86(-1)	1.50(-2)	3.39(-1)	1.68(-1)	2.58(-1)
	Razón	1.05	2.01	3.57	0.792	1.39	0.795

Tabla 6.3: Probabilidades de transición, $P(v_i \rightarrow v_f)$, a varias energías (en unidades de $\hbar\omega$) para el sistema $H_2 + He$ con parametros adimensionales característicos: $m = 0.667$, $\alpha = 0.314$, y $D = 9.3$. Los números entre paréntesis son potencias de 10. Exacto se refiere a los resultados de resolver la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo (6.43). Algebraico se refiere a los resultados que arroja la aproximación algebraica (6.136) .

$E=4$

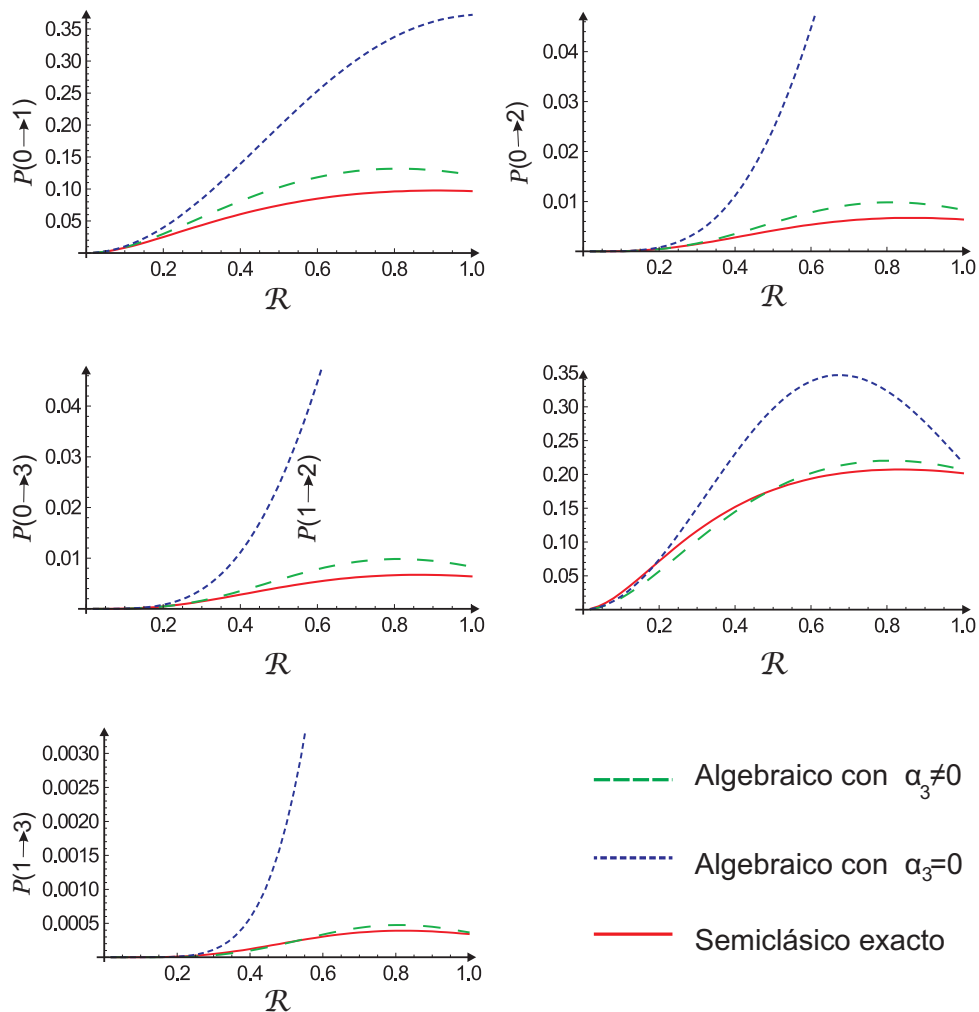


Figura 6.1: Probabilidades de transición para el sistema $H_2 + He$ como función del parámetro \mathcal{R} tomando $E = 4\hbar\omega$. La línea punteada corresponde a los resultados algebraicos con $\alpha_3 \neq 0$. La línea continua representa a los resultados semiclásicos exactos. La línea punto- raya se refiere a los resultados algebraicos con $\alpha_3 = 0$.

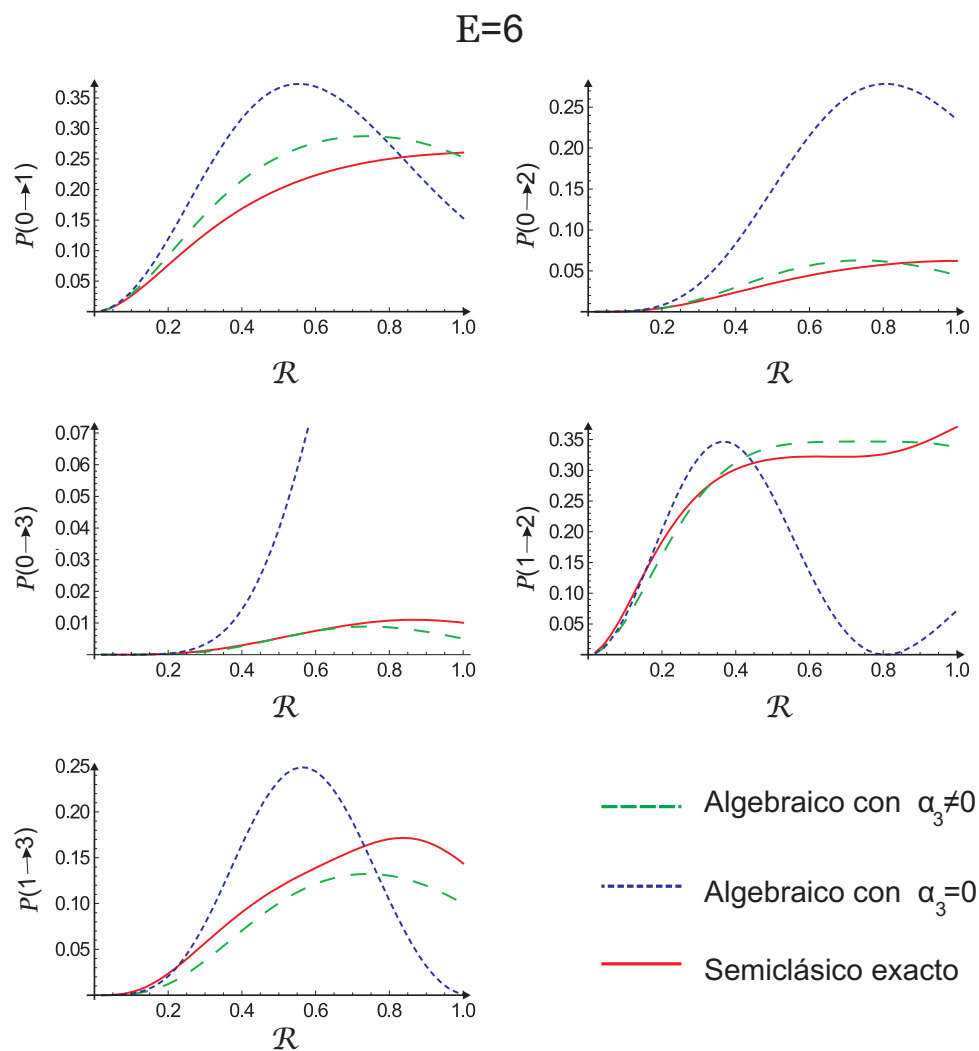


Figura 6.2: Probabilidades de transición para el sistema $H_2 + He$ como función del parámetro \mathcal{R} tomando $E = 6\hbar\omega$. La línea punteada corresponde los resultados algebraicos con $\alpha_3 \neq 0$. La línea continua representa a los resultados semiclásicos exactos. La línea punto-rayo se refiere a los resultados algebraicos $\alpha_3 = 0$.

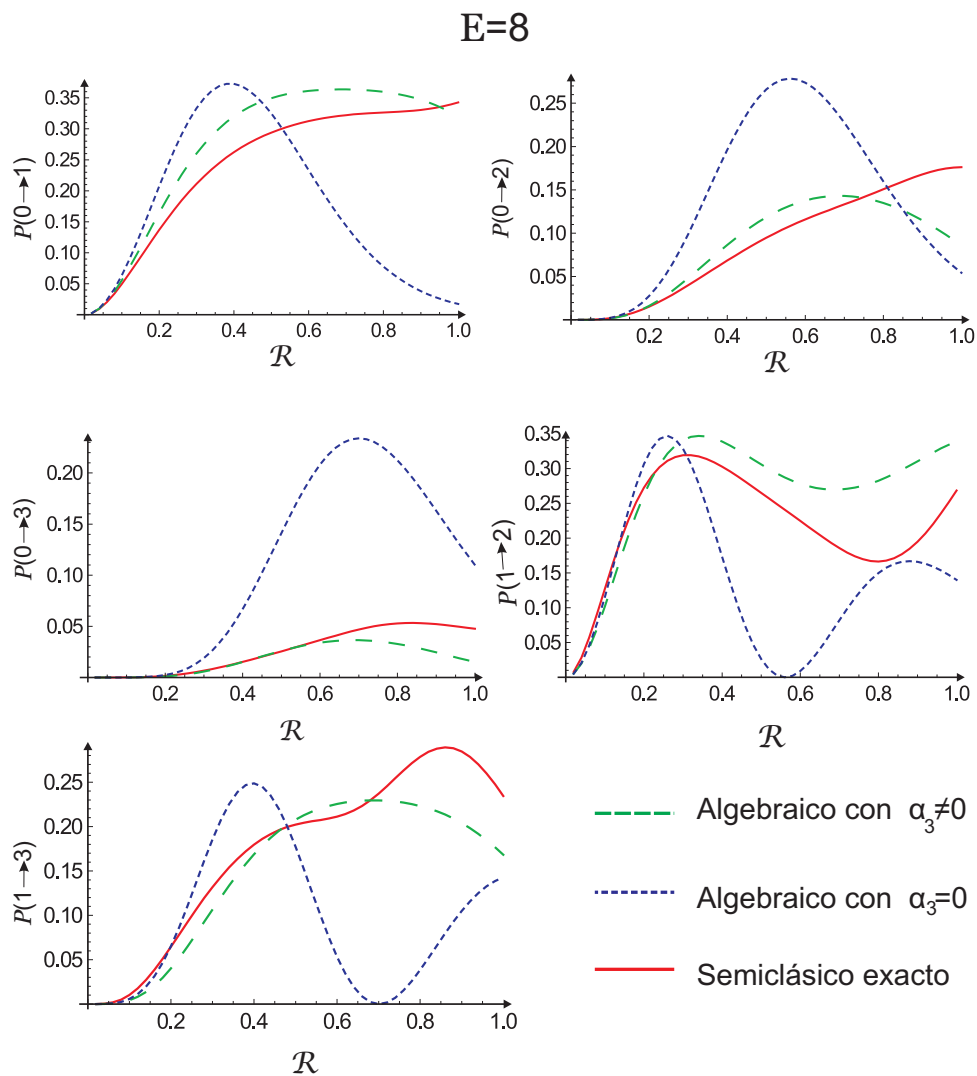


Figura 6.3: Intesidades para el sistema $H_2 + He$ como función del parámetro \mathcal{R} tomando $E = 8\hbar\omega$. La línea punteada corresponde a los resultados algebraicos con $\alpha_3 \neq 0$. La línea continua representa a los resultados semiclásicos exactos. La línea punto-rayo se refiere a los resultados algebraicos $\alpha_3 = 0$.

6.6. Comparando con las probabilidades de transición cuánticas

Hemos comparado los resultados obtenidos mediante nuestro modelo con los resultados que provee la aproximación semiclásica exacta. En esta sección presentaremos las modificaciones necesarias para que el modelo algebraico genere probabilidades de transición comparables con las obtenidas mediante el cálculo mecánico cuántico presentado por *Clark y Dickinson* [31].

De nuestro análisis tenemos que la energía total E_T correspondiente a la energía de colisión está dada por la energía del proyectil E más la energía promedio del oscilador ϵ :

$$E = E_T - \epsilon. \quad (6.140)$$

como estamos considerando el caso $p_0 = 1$, el promedio de energía del oscilador es una constante que corresponde a la energía del estado base

$$\epsilon = E_M(0). \quad (6.141)$$

La ecuación(6.140) considera la colisión inelástica para la trayectoria clásica como si el oscilador absorbiera la misma energía para cualquier transición. Pero el hecho es que para cada transición la absorción de energía debe ser diferente y consecuentemente se espera que la energía del proyectil se modifique. Con el fin de tomar en cuenta la absorción de energía en la trayectoria clásica del proyectil seguiremos el procedimiento presentado en los trabajos *Gentry y Giese* [42] y *Benjamin* [43], los cuales consideran el siguiente promedio para la velocidad del proyectil

$$v = \frac{1}{2}(v_i + v_f), \quad (6.142)$$

donde v_i corresponde a la velocidad antes de la colisión y v_f corresponde a la velocidad del proyectil después de la colisión. Generalizando la conservación de la energía (6.140) a la forma

$$E_T = E + E_M(v), \quad (6.143)$$

y considerando

$$E = \frac{1}{2}mv^2, \quad (6.144)$$

el promedio (6.142) se transforma en

$$E = \frac{1}{4}[(E_T - E_M(v_i))^{1/2} + (E_T - E_M(v_f))^{1/2}]^2. \quad (6.145)$$

Para cada colisión debemos considerar en la ecuación (6.42) la energía (6.145) en lugar de (6.140). Desde este punto de vista el parámetro β en (6.98) es un función de la energía de colisión, así como del estado inicial y final del oscilador

$$\beta = \beta(E_T, v_i, v_f). \quad (6.146)$$

Presentaremos el análisis de los mismos sistemas $\text{Br}_2+(\text{H}_2)$, $\text{N}_2+(\text{N}_2)$ y H_2+He , que se estudiaron con anterioridad. Compararemos las probabilidades de transición obtenidas con nuestro modelo y los resultados mecánico cuánticos exactos obtenidos en [31].

Antes de iniciar el análisis de un sistema particular recordemos que en las aproximaciones (6.73) y (6.125) para el potencial de interacción se incluyó el operador identidad. Esto nos permitió determinar los coeficientes $\alpha_3(t)$ y $\alpha'_3(t)$, dados en las ecuaciones (6.82d) y (6.129d), para el caso particular $p_0 = 1$ (si sólo se hubiera toma en cuenta el álgebra $su(2)$ en la aproximación del potencial de interacción , entonces se hubiera obtenido un valor nulo para α_3). En la comparación con los resultados semiclásicos exactos esta consideración es de suma importancia al describir sistemas muy anarmónicos. Esto no quiere decir que en la descripción mecánico cuántica la contribución α_3 juegue el mismo papel. De hecho, un intento por describir con calidad similar las transiciones cuánticas exactas para el sistema H_2+He no tiene el mismo éxito. Esto nos sugiere explorar el comportamiento de las probabilidades de transición para ambos casos: $\alpha_3 = 0$ y $\alpha_3 \neq 0$. Además consideraremos la renormalización tanto de la intensidad de la fuerza de interacción como del alcance del potencial de interacción. Para ese fin introducimos el parámetro \mathcal{R} y consideraremos una interacción efectiva α_{eff} . Proponemos la fuerza dependiente del tiempo

$$F(t) = \mathcal{R} \frac{E}{\gamma} \operatorname{sech}^2 \left[\sqrt{\frac{E}{2m}} \alpha_{\text{eff}} t \right], \quad (6.147)$$

de modo que podemos modificar la fuerza y el potencial efectivo. La calidad de la descripción puede ser medida de dos maneras. En una de ellas se toma el mismo peso para todas las transiciones, por lo que se define la desviación *rms* en términos del logaritmo de las intensidades

$$rms = \sqrt{\frac{\sum_i (\operatorname{Log} I_{\text{exp}}^i - \operatorname{Log} I_{\text{th}}^i)^2}{N}}, \quad (6.148)$$

donde I_{exp}^i corresponde a las probabilidades de transición que arrojan los cálculos mecánico cuánticos exactos, I_{th}^i se refiere a los resultados obtenidos por este modelo y N es el número de datos disponibles. Por otra parte, cuando se consideran más importantes las transiciones con mayor intensidad entonces tomamos χ^2 definida por

$$\chi^2 = \sqrt{\sum_i \frac{(I_{\text{exp}}^i - I_{\text{th}}^i)^2}{I_{\text{exp}}^i}}. \quad (6.149)$$

Empezaremos considerando la colisión $Br_2+(H_2)$. En este caso los parámetros que caracterizan el sistema son $m = 0.006268$, $\alpha = 0.1278$ and $D = 75.525$ ($j = 150$ estados ligados) [31]. En la Tabla 6.4 se comparan los resultados de nuestro modelo, etiquetados como modelo algebraico, comparado con el Morse [31]. Incluimos los resultados armónicos [30] para apreciar el efecto de la anarmonicidad considerados en la predicción. El parecido de los intensidades obtenidas mediante nuestra predicción y los resultados exactos son satisfactorios. En este caso $\alpha_3 \neq 0$, $R = 1$ y $\alpha_{\text{eff}} = \alpha$, de tal forma que las intensidades son predichas sin ningún parámetro adicional. Variaciones en los parámetros no implican mejora alguna apreciable.

Ahora consideraremos la colisión $N_2-(N_2)$ con parámetros $m = 0.5$, $\alpha = 0.114$ y $D = 40.81$ ($j = 81$ estados ligados) [31]. En este caso las predicciones no son satisfactorias. Como esta molécula es más anarmónica la aproximación lineal no es suficiente, por lo cual es necesario efectuar una

renormalización a fin de tomar en cuenta de forma efectiva términos adicionales en el desarrollo. Procediendo de este modo la mejor descripción (con $\alpha_3 \neq 0$) la obtenemos con $\mathcal{R} = 0.93$, $\alpha_{\text{eff}} = 0.1158$ usando χ^2 como criterio de minimización. En la Tabla 6.5 los resultados se presentan en el mismo formato que la Tabla 6.4. Los resultados son notables pues estamos explorando varios órdenes de magnitud.

Finalmente analizamos el sistema $\text{H}_2\text{-He}$. En este caso los parámetros que caracterizan el sistema y la colisión son $m = 0.667$, $\alpha = 0.314$ y $D = 9.3$ ($j = 18$ estados ligados) [31]. Debido a su gran anarmonicidad, este sistema merece especial atención. La predicción de las probabilidades de transición sin la introducción de parámetros no dan buenos resultados. Exploraremos por lo tanto su efecto. Empezamos introduciendo la renormalización de la fuerza de interacción. Primero haremos nuestro ajuste considerando el *rms* a fin de obtener la mejor descripción para todo el espacio de intensidades. En la Tabla 6.6 se muestran los resultados, los cuales se obtuvieron con $\alpha_3 = 0$. Como puede apreciarse son comparables con los resultados mecánico cuánticos para todo el intervalo de energías, a pesar de la gran anarmonicidad del sistema. En este caso el parámetro de renormalización es $\mathcal{R} = 0.29$, dejando fijo α . Cuando $\alpha_3 \neq 0$ la descripción no es tan buena. Ahora procederemos a explorar la mejor descripción variando \mathcal{R} y α_{eff} , considerando $\alpha_3 \neq 0$ y tomando como criterio para el ajuste χ^2 . Los resultados se muestran en la Tabla 6.7. Como era de esperarse la mejor descripción corresponde a las probabilidades de transición que involucran pequeños cambios en el número de cuantos. Como puede apreciarse los resultados son de una calidad similar a los obtenidos en la Tabla 6.6, aunque debemos mencionar que en el último caso todos las probabilidades de transición son cercanas al caso del potencial de Morse.

Una de las ventajas de tener una expresión analítica cerrada para las probabilidades de transición es que el modelo puede ser usando en forma predictiva. Debido a la aproximación lineal usada en el potencial de interacción sabemos que nuestro modelo describe mejor las probabilidades de transición que involucran diferencias de un cuanto. Para ver esto haremos el ajuste considerando las probabilidades de transición $P_{0 \rightarrow 1}$. Usaremos el criterio χ^2 y $\alpha_3 \neq 0$. En este caso los parámetros obtenidos son $\mathcal{R} = 0.386$ y $\alpha_{\text{eff}} = 0.3227$. En la Tabla 6.8 se muestran las probabilidades de transición predichas, donde hemos incluido la razón entre nuestros resultados y los exactos. Como se esperaba, la mejor predicción corresponde a las probabilidades de transición que involucran pequeñas diferencias en el número de cuantos ($\Delta v = 1, 2$). A medida que Δv aumenta, las predicción empeora, aunque en general en buena. El peor de los casos corresponde a un valor grande de Δv a baja energía.

Una característica de nuestro modelo que debe enfatizarse es que el comportamiento general de las probabilidades de transición se reproduce correctamente. Esta es la primera vez que el algebra $su(2)$ se usa para reproducir cuantitativamente todo el conjunto de probabilidades de transición en la colisión átomo-diátomo, con su correspondencia con el espacio de configuración.

sección 6.6 comparando con las probabilidades de transición cuánticas

E	$P_{i \rightarrow f}$	0 → 1	1 → 2	0 → 2	0 → 3	1 → 3	2 → 3	0 → 4	1 → 4
2	Morse	1.23(-2) [†]							
	Algebraico	1.27(-2)							
	Armónico	1.22(-2)							
3	Morse	3.54(-2)	2.49(-2)	2.45(-4)					
	Algebraico	3.57(-2)	2.54(-2)	2.27(-4)					
	Armónico	3.53(-2)	2.41(-2)	2.20(-4)					
4	Morse	5.79(-2)	6.91(-2)	1.13(-3)	6.42(-6)	7.57(-4)	3.80(-2)		
	Algebraico	5.83(-2)	6.90(-2)	1.08(-3)	4.49(-6)	6.93(-4)	3.86(-2)		
	Armónico	5.77(-2)	6.81(-2)	1.06(-3)	4.39(-6)	6.46(-4)	3.54(-2)		
5	Morse	7.94(-2)	1.10(-1)	2.56(-3)	3.82(-5)	3.37(-3)	1.01(-1)	2.10(-7)	2.70(-5)
	Algebraico	8.00(-2)	1.10(-1)	2.50(-3)	3.06(-5)	3.18(-3)	1.00(-1)	9.38(-8)	1.86(-5)
	Armónico	7.92(-2)	1.09(-1)	2.44(-3)	2.99(-5)	3.08(-3)	9.86(-2)	9.27(-8)	1.72(-5)
6	Morse	9.99(-2)	1.47(-1)	4.49(-3)	1.07(-4)	7.45(-3)	1.56(-1)	1.44(-6)	1.54(-4)
	Algebraico	1.01(-1)	1.46(-1)	4.43(-3)	9.15(-5)	7.15(-3)	1.55(-1)	8.31(-7)	1.21(-4)
	Armónico	9.97(-2)	1.46(-1)	4.31(-3)	8.88(-5)	6.98(-3)	1.54(-1)	8.17(-7)	1.16(-4)
8	Morse	1.38(-1)	2.09(-1)	9.68(-3)	4.01(-4)	1.93(-2)	2.41(-1)	1.11(-5)	8.71(-4)
	Algebraico	1.39(-1)	2.08(-1)	9.67(-3)	3.65(-4)	1.88(-2)	2.39(-1)	7.94(-6)	7.56(-4)
	Armónico	1.38(-1)	2.08(-1)	9.39(-3)	3.52(-4)	1.84(-2)	2.39(-1)	7.72(-6)	7.30(-4)
10	Morse	1.72(-1)	2.57(-1)	1.64(-2)	9.63(-4)	3.47(-2)	2.97(-1)	3.98(-5)	2.42(-3)
	Algebraico	1.73(-1)	2.56(-1)	1.65(-2)	9.05(-4)	3.42(-2)	2.94(-1)	3.13(-5)	2.20(-3)
	Armónico	1.72(-1)	2.56(-1)	1.60(-2)	8.70(-4)	3.35(-2)	2.95(-1)	3.03(-5)	2.12(-3)

E	$P_{i \rightarrow f}$	2 → 4	3 → 4	0 → 5	1 → 5	2 → 5	3 → 5	4 → 5	5 → 6
5	Morse	1.58(-3)	5.21(-2)						
	Algebraico	1.43(-3)	5.16(-2)						
	Armónico	1.27(-3)	4.64(-2)						
6	Morse	6.72(-3)	1.32(-1)	8.33(-9)	1.12(-6)	7.19(-5)	2.78(-3)	6.75(-2)	
	Algebraico	6.24(-3)	1.28(-1)	2.03(-9)	4.94(-7)	4.89(-5)	2.39(-3)	6.77(-2)	
	Armónico	5.98(-3)	1.27(-1)	2.00(-9)	4.51(-7)	4.22(-5)	2.07(-3)	5.70(-2)	
8	Morse	2.44(-2)	2.48(-1)	2.18(-7)	2.32(-5)	1.05(-3)	2.35(-2)	2.33(-1)	1.91(-1)
	Algebraico	2.33(-2)	2.41(-1)	9.72(-8)	1.49(-5)	8.56(-4)	2.12(-2)	2.28(-1)	1.85(-1)
	Armónico	2.28(-2)	2.44(-1)	9.56(-8)	1.43(-5)	8.17(-4)	2.11(-2)	2.26(-1)	1.77(-1)
10	Morse	4.86(-2)	3.13(-1)	1.26(-6)	1.08(-4)	3.65(-3)	5.57(-3)	3.17(-1)	3.10(-1)
	Algebraico	4.71(-2)	3.07(-1)	7.03(-7)	7.94(-5)	3.19(-3)	5.13(-2)	3.12(-1)	3.05(-1)
	Armónico	4.63(-2)	3.11(-1)	6.91(-7)	7.66(-5)	3.08(-3)	5.20(-2)	3.14(-1)	3.05(-1)

† El número entre paréntesis indica la potencia de diez por la que debe multiplicarse el entero.

Tabla 6.4: Intensidades de transición involucradas en la colisión colineal del sistema $\text{Br}_2 + (\text{H}_2)$ para diferentes valores de energía de colisión (en unidades de $\hbar\omega$). Los parámetros de estructura dinámica son: $m = 0.006268$, $\alpha = 0.1278$, $D = 75.525$. En este caso $\alpha_3 = 0$, $\mathcal{R} = 1$ y $\alpha_{\text{eff}} = \alpha$. Morse y Armónico se refiere a los resultados exactos para esos potenciales.

Capítulo 6. Colisión colineal inelástica entre un átomo y un oscilador de Morse en la aproximación semiclásica

E	$P_{1 \rightarrow F}$	0 → 1	1 → 2	0 → 2	0 → 3	1 → 3	2 → 3	3 → 4
2	Morse	7.66(-11) [†]						
	Algebraico	1.36(-10)						
	Armónico	2.67(-10)						
3	Morse	4.52(-7)	2.86(-10)					
	Algebraico	6.67(-7)	3.67(-10)					
	Armónico	1.93(-6)	5.34(-10)					
4	Morse	1.69(-5)	1.22(-6)	5.15(-12)			9.35(-10)	
	Algebraico	2.26(-5)	1.45(-6)	8.44(-12)			8.73(-10)	
	Armónico	7.61(-5)	3.86(-6)	7.35(-11)			8.01(-10)	
5	Morse	1.43(-4)	4.17(-5)	1.49(-9)		2.72(-11)	2.61(-6)	3.04(-9)
	Algebraico	1.78(-4)	4.72(-5)	2.13(-9)		3.04(-11)	5.52(-6)	2.13(-9)
	Armónico	6.60(-4)	1.52(-4)	2.51(-8)		2.20(-10)	5.79(-6)	1.07(-9)
6	Morse	6.10(-4)	3.38(-4)	5.16(-8)	4.59(-13)	6.74(-9)	7.97(-5)	5.20(-6)
	Algebraico	7.12(-4)	3.64(-4)	6.56(-8)	5.78(-13)	7.03(-9)	7.61(-5)	4.07(-6)
	Armónico	2.85(-3)	1.32(-3)	9.42(-7)	2.39(-11)	7.53(-8)	2.28(-4)	7.72(-6)
8	Morse	4.10(-3)	4.03(-3)	4.15(-6)	1.14(-9)	2.49(-6)	2.46(-3)	1.00(-3)
	Algebraico	4.28(-3)	3.96(-3)	4.29(-6)	1.09(-9)	2.24(-6)	2.23(-3)	0.81(-3)
	Armónico	1.92(-2)	1.66(-2)	.11(-5)	7.74(-8)	3.57(-5)	8.48(-3)	2.63(-3)
10	Morse	1.40(-2)	1.76(-2)	6.26(-5)	1.08(-7)	6.87(-5)	1.53(-2)	1.06(-2)
	Algebraico	1.32(-2)	1.58(-2)	5.34(-5)	0.79(-7)	5.28(-5)	1.30(-2)	8.31(-3)
	Armónico	6.39(-2)	7.14(-2)	1.24(-3)	8.08(-6)	1.07(-3)	5.50(-2)	3.24(-2)

E	$P_{1 \rightarrow F}$	1 → 4	2 → 4	2 → 5	3 → 5	4 → 5	5 → 6
6	Morse		1.04(-10)			1.01(-8)	
	Algebraico		7.94(-11)			5.39(-9)	
	Armónico		4.41(-10)			1.34(-9)	
8	Morse	2.78(-10)	6.18(-7)	1.62(-11)	5.83(-8)	2.33(-4)	1.95(-5)
	Algebraico	2.08(-10)	4.58(-7)	0.84(-11)	3.28(-8)	1.60(-4)	1.03(-5)
	Armónico	1.05(-8)	5.62(-6)	2.38(-10)	2.51(-7)	3.80(-4)	1.16(-5)
10	Morse	8.20(-8)	4.12(-5)	2.68(-8)	1.55(-5)	5.80(-3)	2.37(-3)
	Algebraico	5.02(-8)	2.76(-5)	1.30(-8)	8.66(-6)	4.10(-3)	1.45(-3)
	Armónico	4.04(-6)	4.74(-4)	7.59(-7)	1.17(-4)	1.40(-2)	3.93(-3)

† El número entre paréntesis indica la potencia de diez por la que debe multiplicarse el entero.

Tabla 6.5: Intensidades de transición involucradas en la colisión colineal del sistema $N_2 + (N_2)$ para diferentes valores de energía de colisión en unidades de $\hbar\omega$. Los parámetros de estructura dinámica son: $m = 0.5$, $\alpha_{\text{eff}} = 0.11584$, $D = 40.81$, $\mathcal{E} = 0.93$. El criterio χ^2 fue usado para obtener \mathcal{E} y α_{eff} .

sección 6.6 comparando con las probabilidades de transición cuánticas

E	$P_{i \rightarrow f}$	0 → 1	1 → 2	0 → 2	0 → 3	1 → 3	2 → 3	0 → 4	1 → 4
2	Morse	2.46(-4) [†]							
	Algebraico	4.66(-4)							
	Armónico	7.20(-4)							
3	Morse	7.31(-3)	1.25(-3)	2.30(-6)					
	Algebraico	1.30(-2)	1.47(-3)	5.27(-6)					
	Armónico	2.95(-2)	1.42(-3)	1.07(-5)					
4	Morse	3.15(-2)	2.28(-2)	1.85(-4)	1.18(-7)	.07(-5)	5.29(-3)		1.37(-11)
	Algebraico	5.19(-2)	2.92(-2)	4.15(-4)	2.32(-7)	3.31(-5)	4.11(-3)		3.14(-12)
	Armónico	1.33(-1)	5.50(-2)	2.04(-3)	4.96(-7)	3.07(-5)	2.10(-3)		
5	Morse	7.39(-2)	8.15(-2)	1.66(-3)	1.17(-5)	1.22(-3)	5.47(-2)	1.95(-8)	3.12(-6)
	Algebraico	1.13(-1)	1.03(-1)	3.48(-3)	2.43(-5)	1.58(-3)	5.27(-2)	2.24(-8)	2.34(-6)
	Armónico	2.92(-1)	2.17(-1)	2.25(-2)	2.31(-4)	5.39(-3)	7.70(-2)	4.26(-8)	1.80(-6)
6	Morse	1.29(-1)	1.67(-1)	6.65(-3)	1.49(-4)	8.41(-3)	1.58(-1)	1.48(-6)	1.38(-4)
	Algebraico	1.82(-1)	2.01(-1)	1.28(-2)	3.04(-4)	1.11(-2)	1.59(-1)	2.22(-6)	1.38(-4)
	Armónico	4.28(-1)	3.69(-1)	9.13(-2)	4.71(-3)	5.24(-2)	2.68(-1)	3.65(-5)	7.69(-4)
8	Morse	2.45(-1)	3.18(-1)	3.38(-2)	2.72(-3)	5.72(-2)	3.34(-1)	1.61(-4)	5.16(-3)
	Algebraico	3.03(-1)	3.38(-1)	5.79(-2)	5.09(-3)	7.81(-2)	3.36(-1)	2.20(-4)	6.27(-3)
	Armónico	4.07(-1)	1.56(-1)	3.30(-1)	9.88(-2)	2.85(-1)	1.89(-1)	1.06(-2)	7.32(-2)

E	$P_{1 \rightarrow F}$	2 → 4	3 → 4	0 → 5	1 → 5	2 → 5	3 → 5	4 → 5	5 → 6
4	Morse	4.68(-9)	3.51(-6)						
	Algebraico	6.02(-10)	4.25(-7)						
	Armónico								
5	Morse	2.77(-4)	1.92(-2)		2.95(-10)	3.65(-8)	4.47(-6)	9.12(-4)	
	Algebraico	1.60(-4)	1.09(-2)	3.82(-11)	3.64(-9)	4.44(-7)	1.37(-4)		
	Armónico	5.85(-5)	2.76(-3)						
6	Morse	5.64(-3)	1.17(-1)	4.95(-9)	7.01(-7)	4.56(-5)	1.98(-3)	5.97(-2)	1.30(-2)
	Algebraico	4.40(-3)	8.8(-2)	3.55(-9)	3.12(-7)	1.61(-5)	6.76(-4)	2.67(-2)	2.06(-3)
	Armónico	9.55(-3)	9.59(-2)	5.45(-9)	1.84(-7)	4.11(-6)	9.28(-5)	3.40(-3)	
8	Morse	6.39(-2)	3.32(-1)	7.44(-6)	3.24(-4)	5.77(-3)	5.76(-2)	3.17(-1)	2.84(-1)
	Algebraico	7.01(-2)	3.21(-1)	4.70(-6)	2.07(-4)	4.20(-3)	4.78(-2)	2.79(-1)	2.05(-1)
	Armónico	2.21(-1)	3.04(-1)	3.31(-4)	4.04(-3)	2.58(-2)	1.09(-1)	3.12(-1)	1.27(-1)

† El número entre paréntesis indica la potencia de diez por la que debe multiplicarse el entero.

Tabla 6.6: Intensidades de transición involucradas en la colisión colineal del sistema $H_2 + He$ para diferentes valores de energía de colisión en unidades de $\hbar\omega$. Los parámetros de estructura dinámica son: $m = 0.667$, $\alpha = 0.314$, $D = 9.3$, $\mathcal{R} = 0.29$. El criterio *rms* fue usado para obtener \mathcal{R} y se tomo $\alpha_3 = 0$

Capítulo 6. Colisión colineal inelástica entre un átomo y un oscilador de Morse en la aproximación semiclásica

E	$P_{i \rightarrow f}$	0 → 1	1 → 2	0 → 2	0 → 3	1 → 3	2 → 3	0 → 4	1 → 4
2	Morse	2.46(-4) [†]							
	Algebraico	7.36(-4)							
	Armónico	7.20(-4)							
3	Morse	7.31(-3)	1.25(-3)	2.30(-6)					
	Algebraico	1.50(-2)	2.23(-3)	9.20(-6)					
	Armónico	2.95(-2)	1.42(-3)	1.07(-5)					
4	Morse	3.15(-2)	2.28(-2)	1.85(-4)	1.18(-7)	3.07(-5)	5.29(-3)		1.37(-11)
	Algebraico	5.13(-2)	3.30(-2)	4.65(-4)	3.71(-7)	5.35(-5)	5.85(-3)		1.60(-11)
	Armónico	1.33(-1)	5.50(-2)	2.04(-3)	4.96(-7)	3.07(-5)	2.10(-3)		
5	Morse	7.39(-2)	8.15(-2)	1.66(-3)	1.17(-5)	1.22(-3)	5.47(-2)	1.95(-8)	3.12(-6)
	Algebraico	1.01(-1)	1.01(-1)	3.03(-3)	2.33(-5)	1.71(-3)	5.80(-2)	2.87(-8)	3.36(-6)
	Armónico	2.92(-1)	2.17(-1)	2.25(-2)	2.31(-4)	5.39(-3)	7.70(-2)	4.26(-8)	1.80(-6)
6	Morse	1.29(-1)	1.67(-1)	6.65(-3)	1.49(-4)	8.41(-3)	1.58(-1)	1.48(-6)	1.38(-4)
	Algebraico	1.54(-1)	1.83(-1)	9.38(-3)	2.12(-4)	9.49(-3)	1.54(-1)	1.65(-6)	1.26(-4)
	Armónico	4.28(-1)	3.69(-1)	9.13(-2)	4.71(-3)	5.24(-2)	2.68(-1)	3.65(-5)	7.69(-4)
8	Morse	2.45(-1)	3.18(-1)	3.38(-2)	2.72(-3)	5.72(-2)	3.34(-1)	1.61(-4)	5.16(-3)
	Algebraico	2.46(-1)	3.06(-1)	3.41(-2)	2.33(-3)	5.22(-2)	3.15(-1)	0.84(-4)	3.43(-3)
	Armónico	4.07(-1)	1.56(-1)	3.30(-1)	9.88(-2)	2.85(-1)	1.89(-1)	1.06(-2)	7.32(-2)

E	$P_{1 \rightarrow F}$	2 → 4	3 → 4	0 → 5	1 → 5	2 → 5	3 → 5	4 → 5	5 → 6
4	Morse	4.68(-9)	3.51(-6)						
	Algebraico	2.72(-9)	1.36(-6)						
	Armónico								
5	Morse	2.77(-4)	1.92(-2)		2.95(-10)	3.65(-8)	4.47(-6)	9.12(-4)	
	Algebraico	2.36(-4)	1.45(-2)	3.02(-13)	1.09(-10)	1.06(-8)	1.18(-6)	2.75(-4)	
	Armónico	5.85(-5)	2.76(-3)						
6	Morse	5.64(-3)	1.17(-1)	4.95(-9)	7.01(-7)	4.56(-5)	1.98(-3)	5.97(-2)	1.30(-2)
	Algebraico	4.53(-3)	9.37(-2)	3.25(-9)	3.50(-7)	2.06(-5)	8.97(-4)	3.30(-2)	3.29(-3)
	Armónico	9.55(-3)	9.59(-2)	5.45(-9)	1.84(-7)	4.11(-6)	9.28(-5)	3.40(-3)	
8	Morse	6.39(-2)	3.32(-1)	7.44(-6)	3.24(-4)	5.77(-3)	5.76(-2)	3.17(-1)	2.84(-1)
	Algebraico	5.17(-2)	3.02(-1)	1.61(-6)	1.01(-4)	2.74(-3)	3.89(-2)	2.66(-1)	2.04(-1)
	Armónico	2.21(-1)	3.04(-1)	3.31(-4)	4.04(-3)	2.58(-2)	1.09(-1)	3.12(-1)	1.27(-1)

† El número entre paréntesis indica la potencia de diez por la que debe multiplicarse el entero.

Tabla 6.7: Intensidades de transición involucradas en la colisión colineal del sistema $H_2 + He$ para diferentes valores de energía de colisión en unidades de $\hbar\omega$. Los parámetros de estructura dinámica son: $m = 0.667$, $\alpha_{\text{eff}} = 0.3418$, $D = 9.3$, $\mathcal{R} = 0.435$. El criterio χ^2 fue usado para obtener \mathcal{R} y se consideró $\alpha_3 \neq 0$

sección 6.6 comparando con las probabilidades de transición cuánticas

E	$P_{i \rightarrow f}$	0 → 1	1 → 2	0 → 2	0 → 3	1 → 3	2 → 3	0 → 4	1 → 4
2	Morse	2.46(-4) [†]							
	Algebraico	3.94(-4)							
	Ratio	0.62							
3	Morse	7.31(-3)	1.25(-3)	2.30(-6)					
	Algebraico	9.78(-3)	1.22(-3)	3.30(-6)					
	Ratio	0.74	1.02	0.69					
4	Morse	3.15(-2)	2.28(-2)	1.85(-4)	1.18(-7)	3.07(-5)	5.29(-3)		1.37(-11)
	Algebraico	3.69(-2)	2.19(-2)	2.18(-4)	9.95(-8)	2.01(-5)	3.35(-3)		2.28(-12)
	Ratio	0.85	1.04	0.84	1.19	1.52	1.58		6.58
5	Morse	7.39(-2)	8.15(-2)	1.66(-3)	1.17(-5)	1.22(-3)	5.47(-2)	1.95(-8)	3.12(-6)
	Algebraico	7.79(-2)	7.45(-2)	1.65(-3)	8.42(-6)	8.24(-4)	3.93(-2)	6.19(-9)	9.61(-7)
	Ratio	0.95	1.09	1.01	1.39	1.48	1.39	3.15	3.25
6	Morse	1.29(-1)	1.67(-1)	6.65(-3)	1.49(-4)	8.41(-3)	1.58(-1)	1.48(-6)	1.38(-4)
	Algebraico	1.25(-1)	1.46(-1)	5.69(-3)	9.21(-5)	5.33(-3)	1.17(-1)	4.84(-7)	4.73(-5)
	Ratio	1.03	1.15	1.17	1.62	1.58	1.35	3.06	2.92
8	Morse	2.45(-1)	3.18(-1)	3.38(-2)	2.72(-3)	5.72(-2)	3.34(-1)	1.61(-4)	5.16(-3)
	Algebraico	2.16(-1)	2.76(-1)	2.42(-2)	1.29(-3)	3.59(-2)	2.83(-1)	3.55(-5)	1.77(-3)
	Ratio	1.13	1.15	1.40	2.10	1.59	1.18	4.54	2.91

E	$P_{1 \rightarrow F}$	2 → 4	3 → 4	0 → 5	1 → 5	2 → 5	3 → 5	4 → 5	5 → 6
4	Morse	4.68(-9)	3.51(-6)						
	Algebraico	5.31(-10)	4.59(-7)						
	Ratio	8.81	7.64						
5	Morse	2.77(-4)	1.92(-2)		2.95(-10)	3.65(-8)	4.47(-6)	9.12(-4)	
	Algebraico	9.41(-5)	8.65(-3)		1.45(-11)	1.97(-9)	3.25(-7)	1.26(-4)	
	Ratio	2.94	2.22		20.30	18.52	13.75	7.23	
6	Morse	5.64(-3)	1.17(-1)	4.95(-9)	7.01(-7)	4.56(-5)	1.98(-3)	5.97(-2)	1.30(-2)
	Algebraico	2.27(-3)	6.56(-2)	5.95(-10)	8.17(-8)	6.34(-6)	3.83(-4)	2.07(-2)	1.75(-3)
	Ratio	2.48	1.78	8.31	8.66	7.2	5.15	2.88	7.43
8	Morse	6.39(-2)	3.32(-1)	7.44(-6)	3.24(-4)	5.77(-3)	5.76(-2)	3.17(-1)	2.84(-1)
	Algebraico	3.38(-2)	2.63(-1)	5.02(-7)	3.81(-5)	1.29(-3)	2.37(-2)	2.19(-1)	1.56(-1)
	Ratio	1.89	1.26	14.8	8.5	4.48	2.43	1.44	1.82

† El número entre paréntesis indica la potencia de diez por la que debe multiplicarse el entero.

Tabla 6.8: Intensidades de transición involucradas en la colisión colineal del sistema H₂ + He después de ajustar las intensidades $P_{0 \rightarrow 1}$. Los parámetros son $m = 0.667$, $\alpha_{\text{eff}} = 0.3227$, $D = 9.3$, $\mathcal{R} = 0.386$. Se tomó el criterio χ^2 para obtener \mathcal{R} y se consideró $\alpha_{\text{eff}} = 0.3227$ con $\alpha_3 \neq 0$

Capítulo 7

Conclusiones y perspectivas

Se estableció una reformulación del modelo $U(\nu + 1)$ para describir vibraciones moleculares, lo cual permitió establecer su correspondencia con las descripciones usuales en términos de coordenadas y momentos. Para ello fueron introducidos los generadores del grupo $su(2)$ designados por $\hat{b}_i^\dagger(\hat{b}_i)$, los cuales tienen la propiedad de preservar la representación totalmente simétrica del grupo dinámico $U(\nu + 1)$, además de reducirse a los operadores bosónicos $\hat{a}_i^\dagger(\hat{a}_i)$ en el límite armónico. Esta aproximación permite construir cualquier interacción sin usar técnicas de grupos continuos. El mismo procedimiento para construir el Hamiltoniano en la base armónica se usa en el esquema del modelo $u(\nu + 1)$, con la ventaja de que todas las interacciones pueden identificarse. Esto permitió establecer un procedimiento para el cálculo de superficies de energía potencial. En particular se aplicó la nueva reformulación al caso de moléculas piramidales. La conexión antes mencionada, aunque aproximada, establece los fundamentos para el estudio de modelos algebraicos similares que tienen la interpretación de incorporar los grados de libertad ya sea rotovibracionales de moléculas diatómicas o bien los modos de flexión de moléculas lineales. Actualmente esto se está explorando.

Basado en la nueva reformulación del modelo $U(\nu + 1)$, establecimos una aproximación para obtener constantes de fuerza asociadas a superficies de potencial de Born-Oppenheimer. La idea básica consiste en identificar las expresiones (4.45) como primera aproximación de la representación algebraica de las coordenadas locales y los momentos asociados. Con esta identificación podría ser necesario simetrizar para obtener el Hamiltoniano correcto. Esta aproximación nos permite construir interacciones relevantes partiendo del Hamiltoniano en el espacio de configuración. Nótese que con esto se extiende la versión anterior del modelo [20, 76, 78, 79] a cualquier interacción con operadores anarmónicos. Como ejemplo presentamos los modos de tensión de la arsina y la estibina. Obtuvimos todas las constantes de fuerza involucradas hasta cuarto orden con la restricción de conservación de poliada.

La conexión del modelo algebraico $u(\nu + 1)$ con el espacio fase también permitió establecer una representación algebraica del operador de momento dipolar partiendo de las funciones de Mecke dadas en términos de las coordenadas locales. Fue posible obtener una expresión general para las componentes del momento dipolar. Nuestro método difiere del propuesto en la Ref. [78], donde un operador tensorial específico tiene que definirse para cada tipo de estado local, además

de la desventaja de ser inconsistente con el hecho de que el operador de transición debe de depender sólo de las coordenadas.

Describimos el espectro de energía de la estibina en el esquema de la reformulación del modelo $U(v + 1)$. Partiendo del Hamiltoniano en términos de las coordenadas locales obtuvimos una representación algebraica del Hamiltoniano en términos de las relaciones (4.45). El Hamiltoniano resultante lo diagonalizamos en una base adaptada por simetría (4.5). A partir de los parámetros espectroscópicos obtuvimos las constantes de fuerza. Esta aproximación tiene la ventaja de que estamos tomando efectos anarmónicos desde el principio a través de los operadores (3.146), además de que se mantiene la conexión con la descripción tradicional en el espacio de configuraciones. Los datos experimentales disponibles son muy escasos para poder investigar la invariabilidad isotópica de la superficie obtenida. La desviación *rms* que obtuvimos fue de 1.27 cm^{-1} en donde se tomaron en cuenta 23 energías experimentales hasta poliada 14. En el ajuste se despreciaron casi todas las interacciones de orden cuártico. Solo se mantuvieron los operadores de número que toman en cuenta efectos anarmónicos. Las constantes de fuerza calculadas están de acuerdo con estudios previos.

Una de las ventajas de nuestro método es que nos provee de asignaciones tanto locales como normales. En general las etiquetas locales obtenidas están de acuerdo con las citadas en la referencias *Lummila et al* [96]. Otra característica importante de nuestra aproximación es que nos permite tomar ventaja de las constantes de fuerza obtenidas a primeros principios para considerar las interacciones tipo Fermi, del mismo modo que en la descripción de *Lummila et al*. Este hecho nos permitió hacer el ajuste en forma confiable. La comparación de nuestra descripción con trabajos previos en la molécula de estibina usando la aproximación de grupos unitarios, nos permite resaltar la importancia de tener la conexión con el espacio de configuraciones.

Basándonos en nuestra reformulación del modelo $U(v + 1)$ también presentamos la descripción del espectro de energía de la arsina. Presentamos dos ajustes, el primero incluye energías hasta poliada 10 con una desviación *rms* de 2.68 cm^{-1} . En este ajuste se despreciaron todos los términos cuadráticos de flexión. Esta simplificación se nota en el hecho de que las diferencias relativas de energía en los sobretonos de flexión son altas. Realizamos un segundo ajuste hasta poliada 12 y obtuvimos un *rms* de 3.58 cm^{-1} . En este caso el Hamiltoniano propuesto es el mismo que en la Ref [91]. Si se consideran más términos entonces el ajuste se vuelve inestable. En los dos ajustes calculamos constantes de fuerza y se obtuvieron resultados comparables a reportados en estudios previos.

Estamos convencidos de que la aplicación del modelo $U(v + 1)$ que hemos presentado deja en claro la ventaja de nuestro método para describir vibraciones sobre el de proponer Hamiltonianos efectivos en el marco de formulaciones previas de este modelo [79, 104]. Dentro de nuestro esquema no es necesario contar con conocimientos previos de teoría de grupos continuos, lo cual lo hace accesible a la comunidad de espectroscopistas, dada su comparación biunívoca con los Hamiltonianos tradicionales en técnicas de osciladores armónicos interactuantes.

Como segunda parte de la tesis, presentamos un modelo algebraico para describir la colisión átomo-diátomo dentro del esquema la aproximación semiclásica. La idea básica consiste en transformar el problema original de tres cuerpos a una descripción dependiente del tiempo en el diátomo, introduciendo la trayectoria clásica del proyectil. Las probabilidades de excitación las obtuvimos integrando el conjunto de ecuaciones diferenciales dependientes del tiempo. Comparamos los resultados que se obtienen de la aproximación semiclásica exacta con los que se generan a través de la aproximación algebraica, en la cual la interacción dependiente del tiempo se expresa como una combinación lineal de los generadores del álgebra $su(2)$. La parte crucial del modelo consiste en el método de minimización para obtener los coeficientes dependientes del tiempo del potencial de interacción. Como el potencial de interacción se expresa como combinación lineal de los generadores, el operador de evolución es una representación unitaria de elementos del grupo $SU(2)$, es decir, están dados en términos de las exponenciales de los generadores del grupo, en particular de una sola matriz $d_{mm'}^j(\beta)$ de Wigner. Esto es muy importante debido a que por primera vez se expresa la dependencia del argumento de las funciones de Wigner $d_{mm'}^j(\beta)$ con los parámetros dinámicos. Previamente sólo se habían hecho estudios cualitativos o predicciones de algunas intensidades.

Comparamos nuestra aproximación con la descripción semiclásica exacta. Analizamos tres sistemas que presentan diferentes grados de anarmonicidad. El sistema más armónico $Br_2+(H_2)$, cercano al límite súbito del modelo reproduce bien todas las intensidades de transición. Para el sistema más anarmónico, alejado del límite súbito, como el $N_2+(N_2)$, la descripción algebraica aún es razonable. Para el sistema menos armónico como H_2+He las excitaciones de un cuanto se describen bien, aunque excitaciones involucrando un alto número de cuantos están sobreestimadas en el modelo algebraico. Esto es debido a la presencia de términos en la interacción que excitan diferentes cuantos.

La introducción de nuestro formalismo del operador de densidad nos provee de un esquema general donde se pueden tomar en cuenta diferentes pesos para los estados cuánticos del diátomo. Esto amplía la posibilidad de considerar estados excitados por efecto de la temperatura. Además, este formalismo puede aplicarse a la colisión colineal entre diferentes sistemas moleculares, por ejemplo la colisión entre dos moléculas diatómicas y la de una molécula triatómica con un átomo. Es preciso enfatizar, sin embargo, que en estos sistemas es necesario introducir un álgebra aproximada. Esto está bajo investigación.

Un resultado interesante de nuestra aproximación es que por primera vez se presenta un esquema completo del modelo algebraico $su(2)$ para describir la colisión colineal entre un átomo con un potencial de Morse. Nuestro modelo también fue usado para reproducir las probabilidades de transición obtenidas mediante cálculos mecánico cuánticos exactos obtenidos por *Clark y Dickinson* [31, 105]. Los resultados son satisfactorios ya que no sólo se logra describir las intensidades, sino que la descripción que se logra es mucho mejor a las anteriormente reportadas.

En principio se puede plantear el formalismo de la colisión átomo-diátomo dentro del marco del grupo dinámico $SU(1, 1)$. Debido a que este grupo contiene los estados del continuo del po-

tencial de Morse, es posible obtener una fórmula cerrada para las probabilidades de disociación. Este estudio se llevó a cabo, pero sin éxito, debido a que no fue posible reproducir las probabilidades de transición en el sistema anarmónico H_2 -He. Esto es debido a la aproximación lineal en el potencial de interacción. El tomar dicha aproximación implica que en el espacio de configuración las oscilaciones son pequeñas. Pero esto está en contradicción con el propósito de tomar en cuenta estados altamente excitados cercanos a la disociación, lo que explica la incapacidad del álgebra $su(1, 1)$ para usarse dentro de este esquema.

Capítulo 8

APÉNDICE

8.1. Elementos de matriz de $\mathbf{G}(\mathbf{q})$ para moléculas piramidales de tipo XH_3

En este apéndice se presenta los elementos de matriz de $\mathbf{G}(\mathbf{q})$ para moléculas piramidales de tipo XH_3 tomando coordenadas internas de desplazamiento (5.2). De la definición

$$g_{q_\alpha q_\beta}(\mathbf{q}) = \sum_{\zeta} \sum_i \frac{1}{m_i} \frac{\partial q_\alpha}{\partial x_{i\zeta}} \frac{\partial q_\beta}{\partial x_{i\zeta}}; \quad \zeta = x, y, z; \quad i = 1, \dots, 4; \quad (8.1)$$

obtenemos los siguientes elementos

$$g_{q_1 q_1} = \frac{1}{m_X} + \frac{1}{m_H}, \quad (8.2a)$$

$$g_{q_1 q_2} = \frac{1}{m_X} \cos \theta_4, \quad (8.2b)$$

$$g_{q_1 q_4} = -\frac{1}{m_X} \frac{r_e}{r_2} \sin \theta_4, \quad (8.2c)$$

$$g_{q_1 q_5} = -\frac{1}{m_X} \frac{r_e}{\sin \theta_5} \left[\frac{\cos \theta_4}{r_3} + \frac{\cos \theta_6}{r_2} - \cos \theta_5 \left(\frac{\cos \theta_4}{r_2} + \frac{\cos \theta_6}{r_6} \right) \right], \quad (8.2d)$$

$$g_{q_4 q_4} = r_e^2 \left[\frac{1}{m_X} \left(\frac{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \theta_4}{r_1^2 r_2^2} \right) + \frac{1}{m_H} \left(\frac{1}{r_1^2} + \frac{1}{r_2^2} \right) \right], \quad (8.2e)$$

$$\begin{aligned} g_{q_4 q_5} &= \frac{1}{m_X} \frac{r_e^2}{r_1^2 \sin \theta_4 \sin \theta_5} \left[\cos \theta_6 \left(1 - \frac{r_2 \cos \theta_5}{r_3} - \frac{r_2 \cos \theta_4}{r_1} - \frac{r_2^2 \cos \theta_4 \cos \theta_5}{r_1 r_3} \right) \right. \\ &+ \frac{r_2^2}{r_1 r_2} \\ &+ \left. r_2 \cos \theta_4 \cos \theta_5 \left(-\frac{1}{r_2} + \frac{\cos \theta_4}{r_1} + \frac{\cos \theta_5}{r_3} - \frac{r_2^2}{r_1 r_3} (\cos^2 \theta_4 + \cos^2 \theta_5) \right) \right] \\ &+ \frac{r_e^2}{m_H r_2^2 \sin \theta_4 \sin \theta_5} (\cos \theta_6 - \cos \theta_4 \cos \theta_5). \end{aligned} \quad (8.2f)$$

sección 8.1 elementos de matriz de $\mathbf{g}(\mathbf{q})$ para moléculas piramidales de tipo xh_3

aquí θ corresponde a los diferentes ángulos $\angle HXH$, mientras que m_X y m_H son las masas de los átomos X (en nuestro caso ^{75}As o Sb) y la masa de ^1H , respectivamente.

Bibliografía

- [1] G. H. Herzberg, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*. Krieger Publishing Company, Florida, 1991.
- [2] J. M. Hollas, *High Resolution Spectroscopy*, Second Edition. John Wiley & Sons, 1992.
- [3] M. S. Child y L. Halonen, *Adv. Chem. Phys.* **1** (1984) 1-57 .
- [4] I. M. Mills y A. G. Robiette, *Mol Phys.* **56** (1985) 743-765.
- [5] M. S. Child y R. T. Lawton, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **71** (1981) 273-285.
- [6] L. Halonen, *J. Chem Phys.* **106** (1997) 831-845.
- [7] L. Halonen, *Adv. Chem. Phys.* **104** (1998) 41-179.
- [8] P. Jensen, *Mol Phys.* **98** (2000) 1253.
- [9] S. Califano, *Vibrational States*. Wiley, New York, (1976)
- [10] D. Papousek y M. K. Aliev, *Vibrational-Rotational Spectra*. Elsevier, Amsterdam. 1982.
- [11] F. Iachello y R. D. Levine, *J. Chem Phys.* **82** (1997) 3046-3055.
- [12] F. Iachello y A. Arima, *The Interacting Boson Model*. Cambridge University Press, 1987.
- [13] D. Janssen, R. V. Jolos y F. Donau, *Nuc. Phys. A* **224** (1974) 93-115.
- [14] F. Iachello, S. Oss y R. Lemus, *J. Mol. Spectrosc.* **149** (1991) 132-251.
- [15] F. Iachello, S. Oss, *Phys. Rev. Lett* **66** (1991) 2976-2979.
- [16] F. Iachello, S. Oss, *Chem. Phys. Lett* **205** (1993) 285-289.
- [17] O. S. Van Roosmalen, I. Benjamin, R. D. Levine, *J. Chem. Phys.* **81** (1993) 5986.
- [18] Shi-Hai Dong, R. Lemus y A. Frank, *Int. J. Quant. Chem.* **433** (2001).
- [19] R. Bernal y R. Lemus, *J. Mol. Spectrosc.* **235** (2006) 218-234.
- [20] F. Michelot y J. Moret-Bailly, *J. Phys.* **48** (1987) 51-72.

BIBLIOGRAFÍA

- [21] Elachello y S.Oss, *J. Chem. Phys.* **104** (1996) 6956-6963.
- [22] H. K. Shin, *Dynamic of Molecular Collisions*, ed. W.H. Miller, Plenum Press, New York (1978).
- [23] M. S. Child, *Molecular Collision Theory*, Academic Press (1974).
- [24] R. D. Levine y R. B. Bernstein, *Molecular Reaction Dynamics and Chemical Reactivity*, Oxford University Press (1987).
- [25] R. B. Bernstein, *Atom-molecule collision theory. A guide for the experimentalist*. Editor Plenum Press. New York. 1979.
- [26] T. Ree y H. K. Shin, *J. Chem. Phys.* **84** (1986) 5545-5552.
- [27] V. Skrebkov y A. L. Smirnov, *Chem. Phys.* **198** (1995) 297-310.
- [28] Y. S. Sayasov, *Chem. Phys. Lett.* **52** (1977) 489-492.
- [29] T. W. J. Whiteley, A. J. McCaffery y K. Truhins, *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **31** (1998) 2043-2053.
- [30] D. Secrest y B. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* **45** (1966) 4556-70.
- [31] A. P. Clark y A. S. Dickinson, *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **6** (1973) 164-180.
- [32] R. Schinke y J. P. Toennies, *J. Chem. Phys.* **62** (1975) 4871-4879.
- [33] R. L. McKenzie, *Chem. Phys.* **63** (1975) 1655-1662.
- [34] W. R. Gentry, *Vibrational excitations II in Atom-molecule collision theory. A guide for the experimentalist*. R. B. Bernstein Editor. Plenum Press. New York. 1979.
- [35] W. H. Miller, *Adv. Chem. Phys.* **25** (1974) 69-177.
- [36] W. H. Miller, *Adv. Chem. Phys.* **30** (1975) 77-136.
- [37] G. Gilmore y Jian-Min Yuan, *J. Chem. Phys.* **86** (1987) 130-139.
- [38] A. Messiah, *Quantum Mechanics*, Wiley, New York (1962).
- [39] J. Wei y E. Norman, *Proc. Am. Math. Soc.* **15** (1964) 327-334.
- [40] J. Récamier A, *Chem. Phys. Lett.* **133** (1987) 259-266.
- [41] B. Yang, K. Han y S. Ding, *J. Math. Chem.* **28** (2000) 247-266.
- [42] W. Ronald Gentry y Clayton F. Giese, *J. Chem. Phys.* **63** (1975) 3114-3155.
- [43] I. Benjamin, *J. Chem. Phys.* **85** (1986) 5611-5624.
- [44] O. Álvarez-Bajo, R. D. Santiago, R. Lemus, J. M. Arias, J. Gómez-Camacho y M. Rodríguez-Gallardo, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **40** (2007) 1-15.

-
- [45] J. Récamier A. y R. Jáuregui, *Chem. Phys. Lett.* **230** (1994) 25-34.
- [46] B. Yang, K. Han y S. Ding, *Int. J. Quant. Chem.* **78** (2000) 295-302.
- [47] J. Récamier, *Int. J. Quant. Chem.* **24** (1990) 655-664.
- [48] R. D. Levine y C. E. Wulfman, *Chem. Phys. Lett.* **60** (1979) 372.
- [49] R. D. Levine, *Chem. Phys. Lett.* **95** (1983) 87.
- [50] R. D. Santiago, A. Frank y R. Lemus, *Chem. Phys. Lett.* **229** (1994) 147-152.
- [51] R. D. Santiago, A. Frank y R. Lemus, *Rev. Mex. Fis.* **42** (1996) 924-961.
- [52] T. Ree, Y. H. Kim y H. K. Shin, *Chem. Phys. Lett.* **103** (1983) 149-155.
- [53] J. Récamier y M. Berrondo, *Mol. Phys.* **73** (1991) 831-844.
- [54] A. Frank y P. Van Isacker, *Algebraic Methods in Molecular and Nuclear Structure Physics*, Wiley, New York, 1994.
- [55] A. Frank, R. Lemus, M. Carvajal, C. Jung y E. Ziemniak, *Chem. Phys. Lett.* **308** (1999) 91-98.
- [56] M. Carvajal, R. Lemus, A. Frank, C. Jung y E. Ziemniak, *Chem. Phys.* **260** (2000) 105-123.
- [57] R. Lemus y R. Bernal, *Chem. Phys.* **283** (2002) 401-417.
- [58] R. Lemus, *J. Mol. Spectrosc.* **225** (2004) 73-92.
- [59] E. M. Fernández y E. A. Castro, *Algebraic Methods in Quantum Chemistry and Physics*. CRC Press, New York, 1996.
- [60] Roberto Bernal Jaques, *Excitaciones Vibracionales en Moléculas con Modos Locales Simétricos*, Tesis doctoral. Universidad Nacional Autónoma de México, (2006).
- [61] M. Born y K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices* Oxford University Press, New York 1954.
- [62] J. D. Louck, *J. Mol. Spectrosc* **61** (1976) 107-137
- [63] E. B. Wilson, J. C. Decius y P.C. Cross, *Molecular Vibrations* Second Edition. Dover 1992.
- [64] P. Jensen y P. R. Bunker. *Computational Molecular Spectroscopy*. John Wiley and Sons, New York. 2000.
- [65] H. Goldstein, *Mecánica Clásica*, Editorial Reverté, Barcelona (1987).
- [66] M. E. Rose, *Elementary Theory of Angular Momentum*. Dover Publications. New York. 1957
- [67] F. Iachello and R. D. Levine, *Algebraic Theory of Molecules*, Oxford University Press, 1995.

BIBLIOGRAFÍA

- [68] Cohen-Tanoudji, Claude, Din Bernard y Lalöe Franck, *Quantum Mechanics* John Wiley and Sons, 1977.
- [69] B. G. Wybourne, *Classical Groups for Physicists*, John Wiley and Sons, 1974.
- [70] P. M. Morse, *Phys. Rev.* **34** (1929) 57-64.
- [71] R. Lemus, J. M. Arias y J. Gómez-Camacho, *J. Phys. A*, **37** (2004) 1805.
- [72] F. Pérez-Bernal, I. Martel, J. M Arias y J. Gómez-Camacho *Phys. Rev.A* **67** (2001) 052108
- [73] F. Pérez-Bernal, I. Martel, J. M Arias y J. Gómez-Camacho, *Phys. Rev.A* **63** (2001) 052111
- [74] F. Antonsen, *Phys. Rev. A* **60** (1999) 812
- [75] M. Moshinsky, *Group Theory y the Many Body Problem*, Gordon and Breach, NewYork, 1967.
- [76] C. Leroy y M. Michelot, *J.Mol. Spectrosc.* **151** (1992) 71-96.
- [77] C. Leroy , F. Collin y M. Loëte, *J.Mol. Spectrosc.* **175** (1996) 289-295.
- [78] L. Pluchart, C. Leroy y A. Mourat, *J.Mol. Spectrosc.* **218** (2003) 1-11.
- [79] L. Pluchart, C. Leroy, N. Sanzharov, F. Michellot, E. Bekhtereva y O. Ulenikov, *J.Mol. Spectrosc.*
- [80] M. Hamermesh, *Group Theory y its Aplications to Physical Problems*. Dover Publications, Inc., New York, 1962.
- [81] J. Q. Chen, *Group Representation Theory for Physicists*, World Scientific, Singapore, 1989.
- [82] R. Lemus, *Mol.Phys.* **101** (2003) 2511-2528.
- [83] A. Frank, R. Lemus, F. Pérez-Bernal y R. Bijker, *J. Mol. Spectrosc.* **196** (1999) 329-334.
- [84] L. Halonen y T. Carrington Jr, *J.Chem.Phys.* **88** (1988) 4171-4185.
- [85] H. M. Pickett, *J. Chem. Phys.* **56** (1972) 1715-1723.
- [86] R. Meyer y H. Günthard, *J.Chem. Phys.* **49** (1968) 1510-1521.
- [87] O. Álvarez-Bajo, M. Sánchez-Castellanos y R. Lemus, *J. Mol. Spectrosc.* **236** (2006) 134-146.
- [88] P.W.Atkins, *Molecular Quantum Mechanics*, 2nd ed., Oxford Univ. Press, Oxford, 1983.
- [89] R. Mecke, *Z.Electrochem.* **54** (1950) 38-51.
- [90] I. Schek, J. Jortner, y M. L. Sage, *Chem.Phys.Lett.* **64** (1979) 209-213.
- [91] T. Lukka, E. Kauppi y L. Halonen, *J.Chem.Phys.* **102** (1995) 5200-5206.
- [92] M. Halonen, L. Halonen, H. Bürger y P.Moritz, *J.Phys.Chem.* **96** (1992) 4225-4231.

-
- [93] H. Lin, O. N. Ulenikov, S. Yurchinko, X-G. Wang y Q-S Zhu, *J.Mol.Spectrosc.* **187** (1998) 89-96.
- [94] J. Breidung y W. Thiel, *J.Mol.Spectrosc.* **169** (1995) 166-180.
- [95] O. Álvarez-Bajo, M. Sánchez-Castellanos, C. A. Amezcua-Eccius y R. Lemus, *J. Mol. Spectrosc.* **238** (2006) 247-258.
- [96] J. Lummila, T. Lukka, L. Halonen, H. Bürger y O. Polanz, *J.Chem.Phys.* **104** (1996) 488-498.
- [97] L. Walters, *The p-shell nuclei in a $(0 + 2)\hbar\omega$ model space*, Ph.D. Thesis. University of Rijks, Groningen (1989).
- [98] P. J. Brussaard y P.W.M. Glandemans, *Shell-model applications in Nuclear Spectroscopy*. North-Holland (1977).
- [99] F. James, CERN Program Library Long Writeup D506. MINUIT. Function Minimization and Error Analysis. Reference Manual. Version 94.1. Computing and Networks Division. CERN Geneva, Switzerland. 1994.
- [100] M. Sánchez-Castellanos, O. Álvarez-Bajo, C. A. Amezcua-Eccius y R. Lemus, *J. Mol. Spectrosc.* **240** (2006) 81-92.
- [101] M. Sánchez-Castellanos, O. Álvarez-Bajo, C. A. Amezcua-Eccius y R. Lemus, *J. Mol. Spectrosc.* **247** (2008) 140-159.
- [102] I. Martel, F Pérez-Bernal, M. Rodríguez-Gallardo, J.M.Arias, y J.Gómez-Camacho, *Phys. Rev. A* **65** (2002) 052708.
- [103] E. P. Wigner, *Group theory and its application to the quantum mechanics of atomic spectra*, Academic Press, New York, 1959.
- [104] H. Xi-Wen, *Chin.Phys.Lett.* **21** (2004) 1508-1511.
- [105] R. D. Santiago, O. Álvarez-Bajo, R. Lemus, J. M. Arias, J. Gómez-Camacho y M. Rodríguez-Gallardo. *Semiclassical algebraic description of the inelastic collision between an atom and Morse oscillator in one dimension*. Trabajo en proceso.

Some considerations on the description of vibrational excitations in terms of $U(v + 1)$ unitary groups

O. Álvarez-Bajo, M. Sánchez-Castellanos, R. Lemus *

Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM, A.P. 70-543, Circuito Exterior, C.U., 04510 Mexico, D.F., Mexico

Received 7 September 2005; in revised form 8 December 2005

Available online 20 February 2006

Abstract

An alternative formulation of the unitary group approach based on the dynamical algebra $u(v + 1)$ to describe vibrational excitations of v equivalent oscillators is proposed. Instead of providing the expansion of the Hamiltonian in terms of invariant Casimir operators associated with chains of groups, we introduce in addition to the bosonic operators $\hat{a}_i^\dagger(\hat{a}_i)$ a set of v operators $\hat{b}_i^\dagger(\hat{b}_i)$, in terms of which any dynamical variable can be expanded. The introduction of these operators has the advantage that in the harmonic limit the familiar creation and annihilation operators $\hat{a}_i^\dagger(\hat{a}_i)$ for the harmonic oscillator are recovered. This approach allows to establish a one to one correspondence with the interactions in configuration space in the harmonic limit. In the framework of this formalism, a representation of the Hamiltonian in terms of both normal and local operators can be established from the outset. With the purpose of showing the advantages of our formulation the case of pyramidal molecules is illustrated in detail. We compare our analytical description to previous spectroscopic studies for the specific case of stibine.

© 2006 Elsevier Inc. All rights reserved.

Keywords: Unitary group approach; Local model; Vibrational excitations

1. Introduction

Since unitary transformations represent a fundamental concept in quantum mechanics, unitary groups are expected to be relevant in the description of many body systems. In fact bilinear products of fermionic or bosonic operators form sets of generators of unitary groups, which constitute the dynamical group of a great variety of the systems. In particular great attention has been paid to the description of electronic degrees of freedom in atoms and molecules [1–3,5], nuclear physics [6], subnuclear physics [7], and also to the vibrational degrees of freedom [5,11]. When the vibrational excitations are described in terms of a basis of harmonic oscillators, unitary groups appear in natural form [4,5]. Bilinear products of creation and annihilation operators of a set of v oscillators in n dimensions constitute

the generators of the symmetry group of the system $U(vn)$, while $sp(2vn, R)$ is the corresponding dynamical group [4,8]. A set of harmonic oscillators presents an infinite number of states, which explains the appearance of a non-compact group as a dynamical group. It is possible to work out with compact dynamical groups if the space of harmonic oscillators is cut off. To achieve this goal an extra boson is added in such a way that the totally symmetric representation (total number of bosons) of the unitary group is fixed. This approach was for the first time proposed in the context of the description of collective states of nuclei [9,10]. Latter on the same idea was applied by Iachello et al. [11] in the field of molecular physics to describe the rotation–vibration excitations of molecular systems. A model using this approach to describe only vibrational excitations was developed by Michelot and Moret-Bailly [15]. In the framework of this approach for a set of v equivalent oscillators, the dynamical group becomes $U(v + 1)$. In the context of the vibrational degrees of freedom the relevance of this approach is not the restriction of the space

* Corresponding author. Fax: +52 55 56162233.

E-mail address: renato@nucleares.unam.mx (R. Lemus).

by itself but the fact that this treatment allows to introduce anharmonicities from the outset. The one-dimensional version of this approach consists in treating each oscillators in terms of an $su(2)$ algebra, a description which turns out equivalent to the algebraic treatment of a Morse oscillator [12]. The two-dimensional version in terms of the dynamical algebra $u(2+1)$ is particularly relevant in the description of the local degenerate bending modes of linear molecules, where degenerate local oscillators are involved [13].

The $u(v+1)$ algebras have been applied to describe the rotation–vibration of molecules [11,14], but we shall concentrate on their application to vibrational excitations only. The description of vibrational excitations of a set of equivalent oscillators in terms of $u(v+1)$ algebras was first developed by Michelot and Moret-Bailly [15], and later on was further analyzed to include the local subgroup $K(v)$ in order to introduce the most important local interactions as a part of an expansion of the Hamiltonian in terms of Casimir operators [16]. This approach has been applied to several molecular systems, for instance tetrahedral [17] and pyramidal molecules [18,19], and is based on the methodology of algebraic techniques where a chain of groups provides the basis as well as the interactions of the Hamiltonian through the Casimir operator associated with different chains [5].

An algebraic approach has the advantage that it provides particular analytical solutions through the concept of dynamical symmetry [5]. Dynamical symmetries may represent zeroth order approximations to the complete problem. For example, for the case of two interacting oscillators the two possible dynamical symmetries are associated with the normal and local schemes [12]. However, as the number of oscillators increases the number of interactions become so large that the Casimir operators are not enough to provide a complete set of interactions. On the other hand, in contrast to nuclear and subnuclear physics, in molecular structure theory the relevant interactions are well known and consequently an approach where such interactions are constructed in a straightforward way is more convenient. When this is the case the relation between the parameters associated with the local and normal schemes can be established. A model with this feature is the algebraic representation of a set of interacting Morse and/or Pöschl-Teller oscillators [20–23].

In this work, a different point of view of the $u(v+1)$ approach is proposed in which, instead of expressing the interactions in terms of Casimir operators, the Hamiltonian is expanded in terms of operators either in a local or a normal representation, in such a way that in the harmonic limit a connection with the Hamiltonian in configuration space may be established. To achieve this goal we identify the generators of $v-su(2)$ subgroups of $u(v+1)$, which in the harmonic limit reduce to Wyle algebras. This approach has the remarkable feature that every Hamiltonian written in terms of creation and annihilation operators of harmonic oscillators can be translated into the $u(v+1)$ approach, in such a way that in the harmonic limit both treatments

coincide. In addition, from our point of view it is not necessary to master group theoretical techniques developed for continuous groups.

This paper is organized as follows. The traditional $u(v+1)$ model is briefly presented in Section 2. The reformulation of the $u(v+1)$ approach in terms of $v-su(2)$ subgroups associated with the v -oscillators is established in Section 3. Section 4 is devoted to establish a symmetrization procedure of the local basis as well as to present a normal basis. In Section 5, an example concerning pyramidal molecules is analyzed. Finally, our summary and conclusions are given in Section 6.

2. $u(v+1)$ dynamical algebra

Let us start considering a system of v equivalent non-interacting harmonic oscillators. Associated with the i th oscillator we have creation \hat{a}_i^\dagger and annihilation \hat{a}_i operators, which allows to express the Hamiltonian in the form:

$$\hat{H} = \frac{h\omega}{2} \sum_{i=1}^v (\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i + \hat{a}_i \hat{a}_i^\dagger), \quad (1)$$

with eigenkets

$$|n_1, n_2, \dots, n_v\rangle = \frac{1}{\sqrt{\prod_j n_j!}} \prod_i \hat{a}_i^{\dagger n_i} |0\rangle. \quad (2)$$

The symmetry group of this system is $U(v)$ whose generators are given by

$$\hat{C}_i^j = \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j, \quad (3)$$

with commutation relations

$$[\hat{C}_i^j, \hat{C}_p^q] = \hat{C}_i^q \delta_{p,j} - \hat{C}_p^j \delta_{q,i}. \quad (4)$$

The kets (2) are associated with the canonical chain [3]

$$U(v) \supset U(v-1) \supset U(v-2) \supset \dots U(1) \quad (5)$$

In the framework of the $U(v+1)$ approach an additional \hat{s} boson is added. In this case, we have the canonical chain

$$U(v+1) \supset U(v) \supset U(v-1) \supset \dots U(1). \quad (6)$$

Associated with this chain we have the kets

$$|[N]; n_1, n_2, \dots, n_v, n_s\rangle = \frac{1}{\sqrt{n_s! \prod_j n_j!}} (\hat{s}^\dagger)^{n_s} \prod_i \hat{a}_i^{\dagger n_i} |0\rangle, \quad (7)$$

which are characterized by the total number of quanta N , whose corresponding operator is given by

$$\hat{N} = \hat{n} + \hat{n}_s \quad (8)$$

with

$$\hat{n} = \sum_{i=1}^v \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i, \quad (9a)$$

$$\hat{n}_s = \hat{s}^\dagger \hat{s}. \quad (9b)$$

The total number of bosons fixes the totally symmetric representation $[N]$ of the group $U(v+1)$, and because of the relation (8) we can rewrite the kets (7) in the form

$$|[N], n; n_1, n_2, \dots, n_v\rangle \equiv |[N]; n_1, n_2, \dots, n_v, n_s\rangle. \quad (10)$$

The generators of the group $U(v+1)$ are given by

$$\hat{C}_i^j = \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j; \quad \hat{c}_i = \hat{a}_i, \quad i = 1, \dots, v; \quad \hat{c}_{v+1} = \hat{s}, \quad (11)$$

with commutation relations (4) including the extra boson $\hat{s}^\dagger(\hat{s})$. The addition of the boson \hat{s} together with the fact that the representation $[N]$ is fixed, makes the unitary group $U(v+1)$ a dynamical group for the set of v oscillators.

The traditional approach to describe the v interacting oscillators consists in expanding the Hamiltonian in terms of Casimir operators associated with the different possible chains of the dynamical group $U(v+1)$. In particular the chain used for non linear molecules is [16]

$$U(v+1) \supset U(v) \supset K(v) \supset S_v \supset G_p, \quad (12)$$

where S_v is the symmetric group and G_p is the molecular point group of order p . Besides \hat{N} , the Casimir operators in chain (12) contain only the operators $\hat{a}_i^\dagger(\hat{a}_i)$, which means that a harmonic representation for the interactions is implicit. Anharmonic effects involving the \hat{s} boson are considered either by taking into account Casimir operators of orthogonal subgroups or by constructing the interactions explicitly. Hence in this description the Hamiltonian contains operators $\hat{a}^\dagger(\hat{a})$ whose action over the basis (10) corresponds to the harmonic oscillator matrix elements, but also other interactions may be possible which take into account anharmonic effects through the bosons $\hat{s}^\dagger(\hat{s})$. A fundamental aspect of proposing a chain of groups is that it provides a basis obtained from the simultaneous diagonalization of Casimir operators. This advantage is not provided by (12), since the molecular point group labels are introduced by projection of the functions (7) and not by the diagonalization of a complete set of commuting operators.

In the next section, we start by introducing operators for each oscillator associated with an $su(2)$ algebra which allows to expressed the Hamiltonian in a unified form. Latter on an approach for constructing a symmetry adapted basis is proposed.

3. Additional aspects of the $U(v+1)$ approach

The $su(v+1)$ spectrum generating algebra allows to express any dynamical variable in terms of the generators (11). In particular, we can expand the Hamiltonian of the system in the following form:

$$\hat{H} = \sum_{i,j} \alpha_{ij} \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j + \sum_{i,j,k,l} \beta_{ijkl} \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j^\dagger \hat{c}_k \hat{c}_l + \dots, \quad (13)$$

where α_{ij} , β_{ijkl} and so on, are parameters to be determined. A Hamiltonian with the general form (13) may not be appropriate and/or consistent with a given system.

Concerning the description of vibrational excitations, the Hamiltonian expansion must satisfy the following features:

- (1) It must be Hermitian: $\hat{H}^\dagger = \hat{H}$.
- (2) The interactions involved in the Hamiltonian must preserve the totally symmetric representation $[N]$ of the $U(v+1)$ dynamical group.
- (3) The Hamiltonian must be invariant under transformations of the symmetry group.
- (4) In case a polyad P is considered as a pseudo quantum number, the Hamiltonian must preserve P .

The reason why the Hamiltonian is expanded in terms of Casimir operators associated with chain (12) is that the first three conditions given above are satisfied from the outset, but also because of the possibility to take advantage of the dynamical symmetry concept. However, the number of subgroups is limited and consequently it is impossible to express all the vibrational interactions in terms of Casimir operators associated with the allowed different chains of groups. It is thus convenient to account for an approach that permits to construct any interaction with a one to one correspondence to the interactions expressed in an algebraic harmonic basis. In this case, we would have the advantage of being able to set up in the $su(v+1)$ model the interactions equivalent (equal in the harmonic limit) to relevant interactions in configuration space and vice versa; given an important interaction in the $su(v+1)$ space we could establish the translation into configuration space in the harmonic limit. We thus proceed to establish the approach to achieve this goal.

From the generators (11) of the unitary group $U(v+1)$, we identify v - $su(2)$ subalgebras with generators

$$\hat{J}_{i,+} = \hat{s} \hat{a}_i^\dagger \quad (14a)$$

$$\hat{J}_{i,-} = \hat{s}^\dagger \hat{a}_i, \quad (14b)$$

$$\hat{J}_{i,0} = -\frac{1}{2}(\hat{s}^\dagger \hat{s} - \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i), \quad (14c)$$

with the usual angular momentum commutations relations

$$[\hat{J}_{i,+}, \hat{J}_{i,-}] = 2\hat{J}_{i,0}; \quad [\hat{J}_{i,0}, \hat{J}_{i,\pm}] = \pm \hat{J}_{i,\pm}. \quad (14d)$$

For the sake of physical considerations, it is convenient to introduce the normalized operators

$$\hat{b}_i^\dagger \equiv \frac{\hat{J}_{i,+}}{\sqrt{N}}; \quad \hat{b}_i \equiv \frac{\hat{J}_{i,-}}{\sqrt{N}}, \quad (15)$$

which satisfy the commutation relations

$$[\hat{b}_i, \hat{b}_j^\dagger] = \delta_{ij} - \frac{1}{N}[\hat{n} \delta_{ij} + \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_i]. \quad (16)$$

In particular

$$[\hat{b}_i, \hat{b}_i^\dagger] = 1 - \frac{1}{N}[\hat{n} + \hat{n}_i] = -\frac{2}{N}\hat{J}_{i,0}, \quad (17)$$

from which we have that the projection of the angular momentum takes the values

$$m = \frac{N}{2}, \frac{N}{2} - \frac{1}{2}, \frac{N}{2} - 1, \dots, -\frac{N}{2}, \quad (18)$$

although with multiple degeneracies. The action of these operators over the kets (10) is the following:

$$\hat{b}_i^\dagger |[N], n; n_1, n_2, \dots, n_\nu\rangle = \sqrt{(n_i + 1)(1 - \frac{n}{N})} |[N], n + 1; n_1, \dots, n_i + 1, \dots, n_\nu\rangle, \quad (19a)$$

$$\hat{b}_i |[N], n; n_1, n_2, \dots, n_\nu\rangle = \sqrt{n_i(1 - \frac{n-1}{N})} |[N], n - 1; n_1, \dots, n_i - 1, \dots, n_\nu\rangle, \quad (19b)$$

while for the operators $\hat{a}_i^\dagger(\hat{a}_i)$

$$\hat{a}_i^\dagger |[N], n; n_1, n_2, \dots, n_\nu\rangle = \sqrt{(n_i + 1)} |[N], n + 1; n_1, \dots, n_i + 1, \dots, n_\nu\rangle, \quad (20a)$$

$$\hat{a}_i |[N], n; n_1, n_2, \dots, n_\nu\rangle = \sqrt{n_i} |[N], n - 1; n_1, \dots, n_i - 1, \dots, n_\nu\rangle. \quad (20b)$$

From these results it is clear that the harmonic limit corresponds to $N \rightarrow \infty$, as expected. In fact, from (19b) we obtain

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \hat{b}_i^\dagger = \hat{a}_i^\dagger; \quad \lim_{N \rightarrow \infty} \hat{b}_i = \hat{a}_i, \quad (21)$$

and consequently

$$\lim_{N \rightarrow \infty} [\hat{b}_i, \hat{b}_j^\dagger] = \delta_{ij}. \quad (22)$$

When α sets of equivalent oscillators are present in the vibrational description, a $u(\nu + 1)$ algebra is introduced for each equivalent set, so that the dynamical algebra is given by the direct product

$$u_1(\nu_1 + 1) \times u_2(\nu_2 + 1) \times \dots \times u_x(\nu_x + 1). \quad (23)$$

In this case a total number of bosons N_i is associated with each space, which in turn is related to the dissociation limit of the corresponding internal coordinates.

Let us now consider the construction of the Hamiltonian according to the rules given at the beginning of this section: (a) Since the operators $\{\hat{b}_i^\dagger, \hat{b}_i\}$ as well as $\{\hat{a}_i^\dagger, \hat{a}_i\}$ are Hermitian conjugate, the Hermiticity property is satisfied in a straightforward way: we just establish the interaction and add the Hermitian conjugate when necessary. (b) Concerning the conservation of the total number of bosons N_i , we can consider individual operators $\hat{b}_i^\dagger(\hat{b}_i)$ since they conserve by themselves the representation $[N_i]$ of the corresponding group, but in contrast the operators $\hat{a}_i^\dagger(\hat{a}_i)$ must be included in pairs of creation and annihilation operators. (c) The invariance of the Hamiltonian is attained either by symmetrizing local operators or by successive coupling of tensors, a procedure that we explain thereafter. d) The interactions conserving the polyad are constructed following the same rules that in the set of ν harmonic oscillators.

3.1. Normal mode Hamiltonian

A Hamiltonian may be represented either in a local or a normal scheme. We shall start analyzing the normal mode scheme. We first introduce the tensors

$$\hat{T}_x^{\dagger q \Gamma, \gamma} = \sum_i^{\nu} \alpha_i^{x, q \Gamma, \gamma} \hat{a}_i^\dagger, \quad (24)$$

where Γ and γ label the irreducible representation (irrep) and component, respectively. q is a multiplicity index that accounts for the existence of several tensors carrying the same irrep in the same space x . In pyramidal molecules, for instance, x distinguishes the space of stretching coordinates from the space of bending coordinates, while $\Gamma = A_1, E$ and $q = 1$ (no multiplicity of irreps) for both spaces. Note that there are as many tensors (24) as normal modes. Tensors of the type (24) correspond to the normal operators $\hat{a}^{\dagger x, \Gamma, \gamma}$ defined in [15].

In addition, we introduce the tensors

$$\hat{V}_x^{\dagger q \Gamma, \gamma} = \sum_i^{\nu} \alpha_i^{x, q \Gamma, \gamma} \hat{b}_i^\dagger, \quad (25)$$

whose coefficients are the same as those appearing in (24), and they are trivially obtained from the projection for the one quantum states. In the harmonic limit, according to (21), we have

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \hat{V}_x^{\dagger q \Gamma, \gamma} = \hat{T}_x^{\dagger q \Gamma, \gamma}, \quad (26)$$

which implies that two interactions, one constructed in terms of \hat{T} -tensors and another using \hat{V} -tensors involving the same couplings, cannot be included as part of the Hamiltonian. The Hamiltonian is thus expanded in terms of successive couplings of tensors (24) on one hand, and tensors (25) on the other. We should remark that as long as the tensors (25) are not used, the description is equivalent to using the basis (2). Hence we should say that the model $u(\nu + 1)$ is really applied only when the tensors (25) are involved in the description.

3.2. Local mode Hamiltonian

Concerning the local representation of the Hamiltonian, we may follow the same procedure as in the case of a harmonic basis. We propose local interactions in terms of bosonic creation and annihilation operators (number operators, Darling-Dennison, Fermi-like operators) and thereafter symmetrize by applying the projection operator

$$\hat{\mathcal{P}}^{A_1} = \sum_{R \in G} \hat{\mathcal{O}}_R \quad (27)$$

and add the Hermitian conjugate. In (27), the label A_1 stands for the totally symmetric irrep of the molecular point group G , while $\hat{\mathcal{O}}_R$ is one of the operators isomorphic to the elements of G . The resulting interactions are translated into the $U(\nu + 1)$ model by identifying the operators either with $\hat{a}^\dagger(\hat{a})$ or $\hat{b}^\dagger(\hat{b})$, taking care that the total number of bosons are conserved. In Section 5, we shall present an example. But before proceeding to analyze a particular system, we briefly explain how to obtain a symmetry adapted basis.

4. Basis functions

One of the reasons a basis associated with chain (12) is proposed to diagonalize the Hamiltonian is that the symmetry group is contained in it and consequently the set of functions defines invariant subspaces characterized by their irreps. Unfortunately the procedure used to obtain this basis consists basically in projecting a direct product of functions (10) associated with the canonical chain (6), which makes unnecessary to consider the chain (12) to set up a symmetry adapted basis. This fact is important because we do not have to be familiar with continuous groups in order to apply the $U(v+1)$ model.

The usual projection technique appearing in textbooks of group theory and used in [15–19] is based on the application of the projection operator [24]

$$\hat{\mathcal{P}}_{\alpha}^{\Gamma} = \sum_{R \in G} D_{\alpha\alpha}^{\Gamma}(R)^* \hat{\mathcal{O}}_R, \quad (28)$$

where Γ stands for the irrep of G and $\mathbf{D}^{\Gamma}(R)$ is an explicit matrix representation of $R \in G$. This approach, however, is not by far the best projection method. Actually it is quite inefficient since a sum over all the elements of the group is involved and multiple projections are in general necessary due to the fact that some projections may vanish. The most powerful and elegant method to obtain the symmetry adapted functions is the eigenfunction method [25], which consists in diagonalizing simultaneously a complete set of commuting operators associated with a chain of groups. We shall not present the method here since it can be found in [25] or in a simplified version focused on applications to vibrational excitations in [26]. We just point out that after the projection of the direct product of functions

$$| \{ [N] \} \{ n \}; \{ n_i \} \rangle \equiv | [N_1] n_1; \{ n_{1i} \} \rangle \times \dots \times | [N_{\alpha}] n_{\alpha}; \{ n_{\alpha i} \} \rangle \quad (29)$$

associated with canonical chains (6) for the different subspaces, we obtain

$$| \{ [N] \} \{ n \}; q\Gamma, \gamma \rangle = \sum_{\{ n_i \}} A_{\{ n_i \}}^{\{ [N] \}, \{ n \}, q\Gamma, \gamma} | \{ [N] \} \{ n \}; \{ n_i \} \rangle, \quad (30)$$

where $\{ [N] \}$ stands for the set of boson numbers N_i associated with the different equivalent oscillators (i.e., stretching and bending degrees of freedom in pyramidal molecules), $\{ n \}$ refers to the set of different total number of quanta (9b), while q is a multiplicity label which takes into account that the Γ th irrep may appear several times. We should note that the symmetry transformations leave invariant the set $\{ n \}$ and consequently the projection is worked out in similar fashion to the set of harmonic oscillators. The diagonalization of the matrix representation of the Hamiltonian in the basis (30) gives rise to eigenvectors of the form

$$| \{ [N] \}; \Gamma, \gamma \rangle_i = \sum_{\{ n \}, q} B_{q, \{ n \}}^{\Gamma, \gamma, i} | \{ [N] \} \{ n \}; q\Gamma, \gamma \rangle. \quad (31)$$

Substitution of (30) into (31) provides the eigenvectors in terms of the local basis (10)

$$| \{ [N] \}; \Gamma, \gamma \rangle_i = \sum_{\{ n \}, \{ n_i \}} C_{\{ n \}, \{ n_i \}}^{\Gamma, \gamma, i} | \{ [N] \} \{ n \}; \{ n_i \} \rangle, \quad (32)$$

where

$$C_{\{ n \}, \{ n_i \}}^{\Gamma, \gamma, i} = \sum_q A_{\{ n_i \}}^{\{ [N] \}, \{ n \}, q\Gamma, \gamma} B_{q, \{ n \}}^{\Gamma, \gamma, i}. \quad (33)$$

In this scheme, the maximum component in the expansion (32) provides the local label assignment. In general, however, the eigenstates may also present normal character and consequently it is convenient to establish an approach, although approximate, to provide the corresponding labels. To achieve this goal we start introducing the number operators

$$\hat{n}_{xq\Gamma} = \sqrt{n_{\Gamma}} [\hat{T}_x^{q\Gamma} \times \hat{T}_x^{q\Gamma}]^{A_1}, \quad (34)$$

which are obtained by coupling the tensors (24) with their Hermitian conjugates to the totally symmetric representation A_1 . Again x denotes the corresponding space (i.e., stretching and bending degrees of freedom in pyramidal molecules). The simultaneous diagonalization of the matrix representation of the set of operators $\{ \hat{n}_{xq\Gamma} \}$ in the basis (30) provides a set of functions isomorphic to the normal basis characterized by the μ modes of the system [26]

$$| \{ [N] \}, \{ n \}; v_1, v_2, \dots, v_{\mu}; \{ l \}, \Gamma, \gamma \rangle \equiv | \{ [N] \}, \{ n \}; \{ v_i \}; \{ l \} \Gamma, \gamma \rangle \approx | \{ v_i \} \rangle, \quad (35)$$

with

$$\hat{n}_i | \{ [N] \}, \{ n \}; v_1, v_2, \dots, v_{\mu}; \{ l \} \Gamma, \gamma \rangle = v_i | \{ [N] \}, \{ n \}; v_1, v_2, \dots, v_{\mu}; \{ l \} \Gamma, \gamma \rangle, \quad (36)$$

where in this expression $i = \{ x, q, \Gamma \}$ and $\{ l \}$ stands for the set of vibrational quantum numbers associated with the degenerate vibrational modes. The basis set (35) is isomorphic but not equal to the normal basis because the tensors (24) are characterized by only one subspace, and we know that in general a normal basis involves several subspaces. Most of the times, however, the contribution of one of these subspaces dominates and consequently the isomorphism can be established. The quantum numbers $\{ v_i \}$ correspond to the eigenvalues of the set $\{ \hat{n}_{xq\Gamma} \}$ written according to the standard order for the normal quantum numbers $\{ v_i \}$. The explicit form of our “normal basis” is then given by the following expansion in terms of (30):

$$| \{ [N] \}, \{ n \}; \{ v_i \}; \{ l \} \Gamma, \gamma \rangle = \sum_q D_{\{ v_i \}, \{ l \}}^{q\Gamma, \gamma} | \{ [N] \} \{ n \}; q\Gamma, \gamma \rangle. \quad (37)$$

and in terms of the local functions (29)

$$| \{ [N] \}, \{ n \}; \{ v_i \}; \{ l \} \Gamma, \gamma \rangle = \sum_{\{ n_i \}} M_{\{ v_i \}, \{ l \}, \{ n_i \}}^{\{ n \} \Gamma, \gamma} | \{ [N] \} \times \{ n \}; \{ n_i \} \Gamma, \gamma \rangle, \quad (38)$$

where

$$M_{\{ v_i \}, \{ l \}, \{ n_i \}}^{\{ n \} \Gamma, \gamma} = \sum_q A_{\{ n_i \}}^{\{ N \}, \{ n \} q \Gamma, \gamma} D_{\{ v_i \}, \{ l \}}^{q \Gamma, \gamma, i}. \quad (39)$$

The matrix **M** provides us with the transformation between the local and the approximate normal basis.

In the normal scheme the *j*th eigenvector of the Hamiltonian is given in terms of a linear combination of the normal basis (37)

$$| [N]; \Gamma, \gamma \rangle_j = \sum_{\{ n \}, \{ v_i \}, \{ l \}} G_{\{ n \} \{ n_i \} \{ l \}}^{\Gamma, \gamma, j} | \{ [N] \}, \{ n \}; \{ v_i \}; \{ l \} \Gamma, \gamma \rangle. \quad (40)$$

The maximum component in (40) provides approximate normal labels. This approach has the advantage that the substitution of (38) into (40) gives the eigenvectors in terms of the local basis (30), which means that both label schemes are available. The normal labeling is of course approximate, but it may help to the assignment of states. This method is completely analog to the approach followed in the case of a set of Morse oscillators [26,27].

5. Pyramidal molecules

As an example, we shall consider the description of vibrational excitations of pyramidal molecules. In Fig. 1, we display the local internal coordinates in which the first set ($x = s, i = 1, 2, 3$) corresponds to the space of stretching oscillators, while the set ($x = b, i = 4, 5, 6$) stands for the space of bending oscillators. Since in this case we have two spaces the dynamical algebra corresponds to the direct product

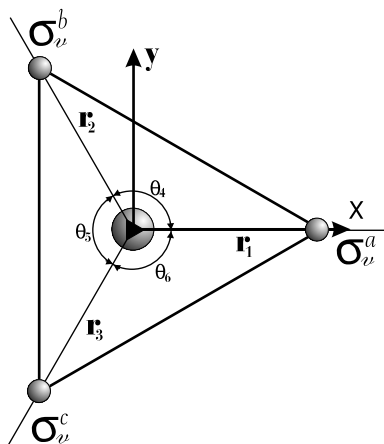


Fig. 1. Internal coordinates used to describe the vibrational degrees of freedom of pyramidal molecules. The subindex associated with each coordinate corresponds to the boson numbering in the text.

$$u_s(4) \times u_b(4), \quad (41)$$

where the space of functions will be characterized by representations $[N_s]$ and $[N_b]$, where \hat{N}_s and \hat{N}_b correspond to the total number of bosons for the spaces $x = s, b$, respectively, and are determined by the dissociation limit [15]. The corresponding operators are given by

$$\hat{N}_s = \hat{n}_1 + \hat{n}_2 + \hat{n}_3 + \hat{n}_s, \quad (42a)$$

$$\hat{N}_b = \hat{n}_4 + \hat{n}_5 + \hat{n}_6 + \hat{n}_t, \quad (42b)$$

with

$$\{ \hat{n}_i = \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i, \quad i = 1, \dots, 6 \}; \quad \hat{n}_s = \hat{s}^\dagger \hat{s}; \quad \hat{n}_t = \hat{t}^\dagger \hat{t}, \quad (43)$$

where we assume the operators $\hat{s}^\dagger(\hat{s})$ and $\hat{t}^\dagger(\hat{t})$ correspond to the extra bosons for the stretching and bending spaces, respectively.

As usual the Hamiltonian may be written in the form:

$$\hat{H} = \hat{H}_s + H_b + \hat{H}_{sb}, \quad (44)$$

where \hat{H}_s and \hat{H}_b are purely stretching and bending contributions, respectively, while \hat{H}_{sb} stands for stretching–bending interactions. We shall consider polyad conservation, a condition that for this system takes the form:

$$P = 2(\hat{n}_1 + \hat{n}_2 + \hat{n}_3) + (\hat{n}_4 + \hat{n}_5 + \hat{n}_6). \quad (45)$$

The Hamiltonian (44) can be expressed in a local or a normal representation. We first consider the local representation.

5.1. Local representation of the Hamiltonian

We shall thus consider the expansion of the Hamiltonian in terms of operators $\hat{a}_i^\dagger(\hat{a}_i)$ which contemplate the two possibilities $\hat{a}_i^\dagger(\hat{a}_i)$ or $\hat{b}_i^\dagger(\hat{b}_i)$. Latter on we shall decide which interaction is identified with the operators $\hat{a}_i^\dagger(\hat{a}_i)$ or $\hat{b}_i^\dagger(\hat{b}_i)$ according to the rules given in Section 3.

We start by establishing the local interactions for the stretching Hamiltonian considering up to quartic order in the space of configuration. For second order interactions, there are only two types of terms, namely, $\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i$ and $\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j$. For quartic terms we find six independent contributions, which are generated by applying the projection operator (27) over the first term of each interaction in the list (47). Here it is convenient to emphasize that these local interactions arise in natural form when the Hamiltonian in configuration space is translated to second quantization formalism using a harmonic basis. The stretching Hamiltonian that preserve the polyad is then given by

$$\begin{aligned} \hat{H}_s = & \omega_s \left(\sum_{i=1}^3 \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i \right) + \lambda_s \left(\sum_{i>j=1}^3 \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j + hc \right) + \alpha_1^s \hat{I}_{n_1^s}^2 + \alpha_2^s \hat{I}_{n_1 n_2}^s \\ & + \alpha_3^s \hat{I}_{11/33}^s + \alpha_4^s \hat{I}_{11/12}^s + \alpha_5^s \hat{I}_{11/23}^s + \alpha_4^s \hat{I}_{n_1 3/2}^s, \end{aligned} \quad (46)$$

where:

$$\begin{aligned}
\hat{I}_{n_1}^s &= \sum_{i=1}^3 (\hat{d}_i^\dagger \hat{d}_i)^2, \\
\hat{I}_{n_1 n_2}^s &= \sum_{i>j=1}^3 (\hat{d}_i^\dagger \hat{d}_i)(\hat{d}_j^\dagger \hat{d}_j), \\
\hat{I}_{11/33}^s &= \hat{d}_1^{\dagger 2} \hat{d}_3^2 + \hat{d}_1^{\dagger 2} \hat{d}_2^2 + \hat{d}_3^{\dagger 2} \hat{d}_2^2 + hc, \\
\hat{I}_{11/12}^s &= \hat{d}_1^{\dagger 2} \hat{d}_1 (\hat{d}_2 + \hat{d}_3) + \hat{d}_2^{\dagger 2} \hat{d}_2 (\hat{d}_1 + \hat{d}_3) + \hat{d}_3^{\dagger 2} \\
&\quad \hat{d}_3 (\hat{d}_2 + \hat{d}_1) + hc, \\
\hat{I}_{11/23}^s &= \hat{d}_1^{\dagger 2} \hat{d}_2 \hat{d}_3 + \hat{d}_2^{\dagger 2} \hat{d}_1 \hat{d}_3 + \hat{d}_3^{\dagger 2} \hat{d}_3 \hat{d}_1 + hc, \\
\hat{I}_{n_1 3/2}^s &= (\hat{d}_1^\dagger \hat{d}_1) \hat{d}_3^\dagger \hat{d}_2 + (\hat{d}_2^\dagger \hat{d}_2) \hat{d}_1^\dagger \hat{d}_3 + (\hat{d}_3^\dagger \hat{d}_3) \hat{d}_2^\dagger \hat{d}_1 + hc, \quad (47)
\end{aligned}$$

with a similar expression for the bending Hamiltonian \hat{H}_b . Note that the first two interactions in (47) correspond to the local anharmonicities, while the next three are local Darling-Dennison interactions. For the stretching–bending contribution we shall consider only Fermi interactions. In this case, we have

$$\hat{H}_{sb} = \zeta_1 \hat{f}_{1/44} + \zeta_2 \hat{f}_{1/55} + \zeta_3 \hat{f}_{1/45} + \zeta_4 \hat{f}_{1/46}, \quad (48)$$

where:

$$\begin{aligned}
\hat{f}_{1/44} &= \hat{d}_1^\dagger \hat{d}_4 \hat{d}_4 + \hat{d}_1^\dagger \hat{d}_6 \hat{d}_6 + \hat{d}_3^\dagger \hat{d}_6 \hat{d}_6 + \hat{d}_3^\dagger \hat{d}_5 \hat{d}_5 \\
&\quad + \hat{d}_2^\dagger \hat{d}_4 \hat{d}_4 + \hat{d}_2^\dagger \hat{d}_5 \hat{d}_5 + hc, \\
\hat{f}_{1/55} &= \hat{d}_1^\dagger \hat{d}_5 \hat{d}_5 + \hat{d}_3^\dagger \hat{d}_4 \hat{d}_4 + \hat{d}_2^\dagger \hat{d}_6 \hat{d}_6 + hc, \\
\hat{f}_{1/45} &= \hat{d}_1^\dagger \hat{d}_4 \hat{d}_5 + \hat{d}_1^\dagger \hat{d}_6 \hat{d}_5 + \hat{d}_3^\dagger \hat{d}_4 \hat{d}_6 + \hat{d}_3^\dagger \hat{d}_4 \hat{d}_5 \\
&\quad + \hat{d}_2^\dagger \hat{d}_4 \hat{d}_6 + \hat{d}_2^\dagger \hat{d}_6 \hat{d}_5 + hc, \\
\hat{f}_{1/46} &= \hat{d}_1^\dagger \hat{d}_4 \hat{d}_6 + \hat{d}_3^\dagger \hat{d}_5 \hat{d}_6 + \hat{d}_2^\dagger \hat{d}_4 \hat{d}_5 + hc. \quad (49)
\end{aligned}$$

These interactions are constructed in similar way to (47): we consider a local Fermi interaction and then project it with the operator (27). We then select another seed and repeat the procedure until all local Fermi interaction are generated.

On the basis of the conditions to be satisfied by the Hamiltonian, we should now decide the interactions where the operators $\hat{d}_i^\dagger(\hat{d}_i)$ are identified either with bosons $\hat{a}_i^\dagger(\hat{a}_i)$ or the operators $\hat{b}_i^\dagger(\hat{b}_i)$. In the case of the stretching \hat{H}_s and bending \hat{H}_b contributions we can identified the operators \hat{d} either with \hat{a} or \hat{b} . In both cases the interactions preserve the representations $[N_s]$ and $[N_b]$. However, for Fermi interactions we do not have election: only with the correspondence $\hat{d} \rightarrow \hat{b}$ the number of bosons N_s and N_b are conserved. If we apply the criteria that we use bosons \hat{a} when possible, we have that only Fermi interactions involve the operators \hat{b} . Hence the Hamiltonian (44) may take the form:

$$\hat{H} = \hat{H}_s(\hat{a}) + H_b(\hat{a}) + \hat{H}_{sb}(\hat{b}), \quad (50)$$

where we have indicated the identification of the operators in parenthesis.

Recently the $U(v+1)$ model has been applied to arsine [18] and stibine [19] molecules. Translated into our approach the Hamiltonian used was:

$$\begin{aligned}
\hat{H}_s &= \omega_s \left(\sum_{i=1}^3 \hat{n}_i \right) + \lambda_s \left(\sum_{i>j=1}^3 \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j + hc \right) + \alpha_1^s \left(\sum_{i=1}^3 \hat{n}_i^2 \right) \\
&\quad + \alpha_2^s \left(\sum_{i>j=1}^3 \hat{n}_i \hat{n}_j + hc \right), \\
\hat{H}_b &= \omega_b \left(\sum_{i=4}^6 \hat{n}_i \right) + \lambda_b \left(\sum_{i>j=4}^6 \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j + hc \right) + \alpha_1^b \left(\sum_{i=4}^6 \hat{n}_i^2 \right) \\
&\quad + \alpha_2^b \left(\sum_{i>j=4}^6 \hat{n}_i \hat{n}_j + hc \right), \\
\hat{H}_{sb} &= \zeta (\hat{f}_{1/44} + \hat{f}_{1/55} + \hat{f}_{1/45} + \hat{f}_{1/46}), \quad (51)
\end{aligned}$$

which is a particular case of (50). However, we should remark that in [18,19] the stretching–bending interaction is given in the form:

$$\hat{H}'_{sb} = a_8 \left(\sum_{i=1}^3 \sum_{j \geq k=4}^6 \hat{a}_i^\dagger \hat{s} \hat{a}_j \hat{a}_k^\dagger \hat{t}^\dagger \right), \quad (52)$$

from which we immediately obtain the relation

$$\zeta = N_b \sqrt{N_s} a_8. \quad (53)$$

A clear advantage of our approach is that the \hat{H}_{sb} is easy to construct and its harmonic limit leads to well known local interactions. In contrast, the form (52) does not allow a clear interpretation of the interaction, as it shown by the efforts to explain (52) in [19]. In addition, in the harmonic limit ($N_s, N_b \rightarrow \infty$) the matrix elements of the interaction (52) turns out to be a function of the number of bosons.

5.2. Normal mode representation of the Hamiltonian

In our approach, we can obtain in a straightforward way the normal mode representation of both the Hamiltonian and the basis. In the normal mode basis the states of pyramidal molecules are labeled as

$$|v_1 v_2 v_3^{l_3} v_4^{l_4}\rangle, \quad (54)$$

where v_1 and v_2 correspond to the symmetrical (A_1) stretching and bending modes, respectively. The modes v_3 and v_4 stand for the degenerate modes (E) for the stretching and bending degrees of freedom, respectively, while l_3 and l_4 are the corresponding vibrational angular momenta. We thus intend to establish an scheme closely related to the normal modes as indicated in (54).

To obtain the representation of the Hamiltonian in a normal mode scheme, we start by introducing the basic tensors for pyramidal molecules:

$$\begin{aligned}
\hat{W}_s^{\dagger A_1} &= \frac{1}{\sqrt{3}} (\hat{d}_1^\dagger + \hat{d}_2^\dagger + \hat{d}_3^\dagger), \\
\hat{W}_s^{\dagger E, A'} &= \frac{1}{\sqrt{6}} (2\hat{d}_1^\dagger - \hat{d}_2^\dagger - \hat{d}_3^\dagger), \\
\hat{W}_s^{\dagger E, A''} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{d}_2^\dagger - \hat{d}_3^\dagger), \quad (55)
\end{aligned}$$

while for the bending oscillators:

$$\begin{aligned}\hat{W}_b^{\dagger A_1} &= \frac{1}{\sqrt{3}}(\hat{a}_4^\dagger + \hat{a}_5^\dagger + \hat{a}_6^\dagger), \\ \hat{W}_b^{\dagger E, A'} &= \frac{1}{\sqrt{6}}(2\hat{a}_5^\dagger - \hat{a}_4^\dagger - \hat{a}_6^\dagger), \\ \hat{W}_b^{\dagger E, A''} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{a}_4^\dagger - \hat{a}_6^\dagger),\end{aligned}\quad (56)$$

where:

$$\hat{W} = \hat{T} \text{ for } \hat{a}_i^\dagger(\hat{d}_i) = a_i^\dagger(\hat{a}_i), \quad (57)$$

$$\hat{W} = \hat{V} \text{ for } \hat{a}_i^\dagger(\hat{d}_i) = b_i^\dagger(\hat{b}_i). \quad (58)$$

Here we have used the chain

$$\mathcal{C}_{3v} \supset \mathcal{C}_s^a, \quad \mathcal{C}_s^a = \{E, \sigma_v^a\} \quad (59)$$

to label the tensors. The tensors (55) and (56) are obtained from the symmetry adapted one quantum states, as we shall see thereafter. We now proceed to construct the quadratic operators that go to the number operators in the harmonic limit:

$$\begin{aligned}\hat{v}_1 &= [\hat{W}_s^{\dagger A_1} \times \hat{W}_s^{\dagger A_1}]^{A_1}, \\ \hat{v}_2 &= [\hat{W}_b^{\dagger A_1} \times \hat{W}_b^{\dagger A_1}]^{A_1}, \\ \hat{v}_3 &= \sqrt{2}[\hat{W}_s^{\dagger E} \times \hat{W}_s^{\dagger E}]^{A_1}, \\ \hat{v}_4 &= \sqrt{2}[\hat{W}_b^{\dagger E} \times \hat{W}_b^{\dagger E}]^{A_1},\end{aligned}\quad (60)$$

where the same numbering notation for the normal modes has been introduced. We thus have the following isomorphism:

$$|\hat{v}_1 \hat{v}_2 \hat{v}_3 \hat{v}_4\rangle \approx |v_1 v_2 v_3 v_4\rangle, \quad (61)$$

In the framework of this representation, the polyad number takes the form:

$$P = 2(v_1 + v_3) + (v_2 + v_4). \quad (62)$$

For the contribution \hat{H}_s , the quartic order interactions that preserve the polyad are given by:

$$\begin{aligned}\hat{D}_{11/11}^s &= \hat{W}_s^{\dagger A_1} \hat{W}_s^{\dagger A_1} \hat{W}_s^{\dagger A_1} \hat{W}_s^{\dagger A_1} + hc, \\ \hat{D}_{13/13}^s &= [[\hat{W}_s^{\dagger A_1} \times \hat{W}_s^{\dagger E}]^E \times [\hat{W}_s^{\dagger A_1} \times \hat{W}_s^{\dagger E}]^{A_1}]^{A_1} + hc, \\ \hat{D}_{11/33}^s &= [[\hat{W}_s^{\dagger A_1} \times \hat{W}_s^{\dagger A_1}]^{A_1} \times [\hat{W}_s^{\dagger E} \times \hat{W}_s^{\dagger E}]^{A_1}]^{A_1} + hc, \\ \hat{D}_{13/33}^s &= [[\hat{W}_s^{\dagger A_1} \times \hat{W}_s^{\dagger E}]^E \times [\hat{W}_s^{\dagger E} \times \hat{W}_s^{\dagger E}]^{A_1}]^{A_1} + hc, \\ \hat{D}_{33/33}^s &= [[\hat{W}_s^{\dagger E} \times \hat{W}_s^{\dagger E}]^{A_1} \times [\hat{W}_s^{\dagger E} \times \hat{W}_s^{\dagger E}]^{A_1}]^{A_1} + hc, \\ \hat{D}_{33/33}^s &= [[\hat{W}_s^{\dagger E} \times \hat{W}_s^{\dagger E}]^E \times [\hat{W}_s^{\dagger E} \times \hat{W}_s^{\dagger E}]^{A_1}]^{A_1} + hc,\end{aligned}\quad (63)$$

so that the stretching Hamiltonian may be written as:

$$\begin{aligned}\hat{H}_s &= \omega_1 \hat{v}_1 + \omega_3 \hat{v}_3 + \beta_1^s \hat{D}_{11/11}^s + \beta_2^s \hat{D}_{13/13}^s \\ &\quad + \beta_3^s \hat{D}_{11/33}^s + \beta_4^s \hat{D}_{13/33}^s + \beta_5^s \hat{D}_{33/33}^s + \beta_6^s \hat{D}_{33/33}^s,\end{aligned}\quad (64)$$

with a similar expression for the bending Hamiltonian:

$$\begin{aligned}\hat{H}_b &= \omega_2 \hat{v}_2 + \omega_4 \hat{v}_4 + \beta_1^b \hat{D}_{22/22}^b + \beta_2^b \hat{D}_{24/24}^b \\ &\quad + \beta_3^b \hat{D}_{22/44}^b + \beta_4^b \hat{D}_{24/44}^b + \beta_5^b \hat{D}_{44/44}^b + \beta_6^b \hat{D}_{44/44}^b,\end{aligned}\quad (65)$$

According to the previous discussion in both cases it is understood the identification $\hat{a}_i^\dagger \rightarrow \hat{a}_i^\dagger$ in order to obtain the correspondence with the Hamiltonian (50).

Finally, for the stretching–bending contribution involving only Fermi interactions, we have

$$\hat{H}_{sb} = \delta_1 \hat{F}_{1/22} + \delta_2 \hat{F}_{1/44} + \delta_3 \hat{F}_{3/24} + \delta_4 \hat{F}_{3/44}, \quad (66)$$

where:

$$\begin{aligned}\hat{F}_{1/22} &= [\hat{W}_s^{\dagger A_1} \times [\hat{W}_b^{\dagger A_1} \times \hat{W}_b^{\dagger A_1}]^{A_1}]^{A_1} + hc, \\ \hat{F}_{1/44} &= [\hat{W}_s^{\dagger A_1} \times [\hat{W}_b^{\dagger E} \times \hat{W}_b^{\dagger E}]^{A_1}]^{A_1} + hc, \\ \hat{F}_{3/24} &= [\hat{W}_s^{\dagger E} \times [\hat{W}_b^{\dagger E} \times \hat{W}_b^{\dagger A_1}]^{E}]^{A_1} + hc, \\ \hat{F}_{3/44} &= [\hat{W}_s^{\dagger E} \times [\hat{W}_b^{\dagger E} \times \hat{W}_b^{\dagger E}]^{A_1}]^{A_1} + hc,\end{aligned}\quad (67)$$

with the identification $\hat{a}_i^\dagger \rightarrow \hat{b}_i^\dagger$.

The operators (47) and (49) involved in the local representation are related to the normal operators (63) and (67) by means of a matrix transformation. For cubic terms we have

$$\hat{\mathbf{F}} = \mathbf{M} \hat{\mathbf{f}}, \quad (68)$$

where

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{3\sqrt{3}} & -\frac{1}{3\sqrt{3}} & -\frac{2}{3\sqrt{3}} & -\frac{2}{3\sqrt{3}} \\ -\frac{1}{3}\sqrt{\frac{2}{3}} & -\frac{1}{3}\sqrt{\frac{2}{3}} & \frac{1}{3}\sqrt{\frac{2}{3}} & \frac{1}{3}\sqrt{\frac{2}{3}} \\ \frac{1}{3}\frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{3}\sqrt{\frac{2}{3}} & -\frac{1}{3}\frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{3}\sqrt{\frac{2}{3}} \\ \frac{1}{3}\frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{3}\sqrt{\frac{2}{3}} & \frac{1}{3}\sqrt{\frac{2}{3}} & -\frac{4}{3\sqrt{6}} \end{pmatrix}, \quad (69)$$

while for the quartic interactions

$$\hat{\mathbf{D}} = \mathbf{N} \hat{\mathbf{f}}, \quad (70)$$

where:

$$\mathbf{N} = \begin{pmatrix} \frac{2}{9} & \frac{8}{9} & \frac{2}{9} & \frac{4}{9} & \frac{4}{9} & \frac{8}{9} \\ -\frac{2}{9}\sqrt{2} & -\frac{2}{9}\sqrt{2} & \frac{1}{9}\sqrt{2} & -\frac{1}{9}\sqrt{2} & \frac{2}{9}\sqrt{2} & \frac{1}{9}\sqrt{2} \\ -\frac{2}{9}\sqrt{2} & \frac{4}{9}\sqrt{2} & -\frac{2}{9}\sqrt{2} & -\frac{1}{9}\sqrt{2} & -\frac{1}{9}\sqrt{2} & \frac{4}{9}\sqrt{2} \\ -\frac{2}{9}\sqrt{2} & \frac{4}{9}\sqrt{2} & \frac{1}{9}\sqrt{2} & \frac{1}{18}\sqrt{2} & -\frac{1}{9}\sqrt{2} & -\frac{2}{9}\sqrt{2} \\ \frac{4}{9} & \frac{4}{9} & \frac{4}{9} & -\frac{4}{9} & -\frac{4}{9} & \frac{4}{9} \\ -\frac{2}{9}\sqrt{2} & -\frac{8}{9}\sqrt{2} & \frac{1}{9}\sqrt{2} & \frac{2}{9}\sqrt{2} & -\frac{4}{9}\sqrt{2} & \frac{4}{9}\sqrt{2} \end{pmatrix}. \quad (71)$$

In Eqs. (68) and (70) the operators are represented by column vectors with components following a consecutive order. We should note, however, that in Eq. (70) the first component of the local interactions for the stretches has to be read

$$\hat{I}_{n_1^s}^s - (\hat{v}_1 + \hat{v}_3), \quad (72)$$

while for the bends

$$\hat{I}_{n_4^b}^b - (\hat{v}_2 + \hat{v}_4). \quad (73)$$

For the particular Hamiltonian (51) considered in [18,19], the parameters involved in the normal representation of the stretching contribution correspond to:

$$\begin{aligned}
 \omega_1 &= \omega_s + \alpha_2^s + 2\alpha_1^s, \\
 \omega_3 &= \omega_s + \alpha_2^s - \alpha_1^s, \\
 \beta_1^s &= \frac{1}{6}(\alpha_2^s + \lambda_s), \\
 \beta_2^s &= -\frac{1}{3}(2\sqrt{2}\alpha_2^s + \frac{1}{\sqrt{2}}\lambda_s), \\
 \beta_3^s &= \frac{1}{3}(\sqrt{2}\lambda_s - \sqrt{2}\alpha_2^s), \\
 \beta_4^s &= \frac{\sqrt{2}}{3}(\lambda_s - 2\alpha_2^s), \\
 \beta_5^s &= \frac{\sqrt{1}}{3}(\alpha_2^s + \frac{1}{4}\lambda_s), \\
 \beta_6^s &= \frac{1}{3\sqrt{2}}(\alpha_2^s + \lambda_s),
 \end{aligned} \tag{74}$$

with similar expressions for the bending Hamiltonian. For the Fermi interactions, we have the relations:

$$\begin{aligned}
 \delta_1 &= -2\xi\sqrt{3}, \\
 \delta_2 &= -\xi\sqrt{\frac{3}{2}}, \\
 \delta_3 &= \delta_4 = 0.
 \end{aligned} \tag{75}$$

5.3. Basis functions

Both local and normal representations of the Hamiltonian (50) may be diagonalized in a straightforward way in the local basis (29), which for pyramidal molecules has the general form:

$$|[N_s][N_b]; \{n_s, n_b\}; n_1 n_2 n_3 n_4 n_5 n_6\rangle, \tag{76}$$

where the numbering of the local quanta $\{n_i\}$ follows the assignment displayed in Fig. 1. However, because of the manifest symmetry of the system it is much more convenient to establish a transformation to a symmetry adapted basis. The latter is constructed through the diagonalization of a complete set of commuting operators [25,26], which in the particular case of the \mathcal{C}_{2v} group reduces to the diagonalization of the matrix representation of the operator [26]

$$\hat{C}_{II} = 2\hat{\sigma}_v^a + \hat{\sigma}_v^b + \hat{\sigma}_v^c \tag{77}$$

in the basis (76). The functions so obtained span the Γ th irrep of \mathcal{C}_{2v} and the γ -th irrep of \mathcal{C}_s^a and satisfy the eigenvalue equation

$$\hat{C}_{II}|_q \Psi_\gamma^\Gamma\rangle = \zeta_{\Gamma,\gamma}|_q \Psi_\gamma^\Gamma\rangle, \tag{78}$$

where q is a multiplicity index that takes into account the fact that in general the irreps appear several times in the reduction. The operator (77) plays the role of Casimir operator for continuous groups. In Table 1, the correspondence between the irreps and the eigenvalues $\zeta_{\Gamma,\gamma}$ is displayed. The labeling of the subgroup is in accordance with the subduction $\nu \downarrow \mathcal{C}_s^a$ given by

Table 1

Correspondence between the eigenvalues of the matrix representation of the operator (77) and the irreps associated with chain (59)

\mathcal{C}_{2v}	\mathcal{C}_s^a	\hat{C}_{II}
Γ	γ	$\zeta_{\Gamma,\gamma}$
A_1	A'	4
A_2	A''	-4
E	A'	1
E	A''	-1

$$\begin{array}{c|c}
 \nu & \mathbf{D}^\nu(\mathcal{C}_{3v}) \downarrow \mathcal{C}_s^a \\
 \hline
 A_1 & A' \\
 A_2 & A'' \\
 E & A' \oplus A''
 \end{array} \tag{79}$$

This approach allows to obtain in an efficient way the symmetry adapted functions, whose distribution in irreps for each polyad is given in Table 2. From this table we see that for polyad 14, for example, the original diagonalization of a matrix of dimension 2178×2178 reduces to three diagonalizations of dimensions 398×398 , 328×328 , and 726×726 , corresponding to the irreps A_1 , A_2 , and E , respectively. This approach contrast to the use of (28) and the successive couplings approach described in [19].

Once the projection is carried out, the next step consists in diagonalizing the matrix representation of the number operators (34) in the symmetry adapted basis. Taking into account (34), (55), and (56), the explicit form of these operators takes the form:

$$\begin{aligned}
 \hat{n}_{sA_1} &= \hat{T}_s^{\dagger A_1} \times \hat{T}_s^{A_1} = \frac{1}{3} \left\{ \sum_{i=1}^3 \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i + \left(\sum_{i>j=1}^3 \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j + hc \right) \right\}, \\
 \hat{n}_{bA_1} &= \hat{T}_b^{\dagger A_1} \times \hat{T}_b^{A_1} = \frac{1}{3} \left\{ \sum_{i=4}^6 \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i + \left(\sum_{i>j=4}^6 \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j + hc \right) \right\}, \\
 \hat{n}_{sE} &= \sqrt{2} [\hat{T}_s^{\dagger E} \times \hat{T}_s^{\dagger E}]^{A_1} = \frac{2}{3} \sum_{i=1}^3 \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i - \frac{1}{3} \left(\sum_{i>j=1}^3 \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j + hc \right), \\
 \hat{n}_{bE} &= \sqrt{2} [\hat{T}_b^{\dagger E} \times \hat{T}_b^{\dagger E}]^{A_1} = \frac{2}{3} \sum_{i=4}^6 \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i - \frac{1}{3} \left(\sum_{i>j=4}^6 \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j + hc \right).
 \end{aligned} \tag{80}$$

The simultaneous diagonalization of these operators in the basis (30) establish the eigenvalue equations given by (36), with eigenkets isomorphic to the normal basis

$$|[N_s], [N_b]; n_s, n_b; v_1 v_2 v_3 v_4; q, \Gamma, \gamma\rangle \approx |v_1 v_2 v_3 v_4\rangle, \tag{81}$$

with the correspondence

$$\hat{n}_{sA_1} \rightarrow v_1; \quad \hat{n}_{bA_1} \rightarrow v_2; \quad \hat{n}_{sE} \rightarrow v_3; \quad \hat{n}_{bE} \rightarrow v_4. \quad (82)$$

Note that in (81) the vibrational angular momenta do not appear. To obtain these labels additional diagonalization of the angular momentum operators should be done. This task, however, requires an analysis of the spherical basis, which we shall not discuss here.

Considering the definitions (60) taking (57), from (80) we readily obtain the relations:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^3 \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i &= \hat{v}_1 + \hat{v}_3 \\ \sum_{i=4}^6 \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i &= \hat{v}_2 + \hat{v}_4 \\ \left(\sum_{i>j=1}^3 \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j + hc \right) &= 2\hat{v}_1 - \hat{v}_3 \\ \left(\sum_{i>j=4}^6 \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j + hc \right) &= 2\hat{v}_2 - \hat{v}_4, \end{aligned} \quad (83)$$

which may be substituted into (51) to help to calculate matrix elements in the normal basis.

Following this procedure the functions for one quantum are:

$$\begin{aligned} |100^0 0^0\rangle &= |[N_s][N_b]; \{1, 0\}; A_1; A'\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{3}} \{|1\rangle + |2\rangle + |3\rangle\}, \\ |001^{11} 0^0\rangle &= |[N_s][N_b]; \{1, 0\}; E; A'\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{6}} \{2|1\rangle - |2\rangle - |3\rangle\}, \\ |101^{11} 0^0\rangle' &= |[N_s][N_b]; \{1, 0\}; E; A''\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{|2\rangle - |3\rangle\}, \\ |010^0 0^0\rangle &= |[N_s][N_b]; \{0, 1\}; A_1; A'\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{3}} \{|4\rangle + |5\rangle + |6\rangle\}, \\ |000^0 1^{11}\rangle &= |[N_s][N_b]; \{0, 1\}; E; A'\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{6}} \{2|5\rangle - |4\rangle - |6\rangle\}, \\ |000^0 1^{11}\rangle' &= |[N_s][N_b]; \{0, 1\}; E; A''\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{|4\rangle - |6\rangle\}, \end{aligned} \quad (84)$$

where we have introduced the definition

$$|i\rangle \equiv |[N_s][N_b]; \{n_s, n_b\}; 0, \dots, 1_i, \dots, 0\rangle, \quad (85)$$

since in this case no ambiguities appear. Note that these functions allowed to write down in a straightforward way the symmetry adapted tensors (55) and (56). In Eq. (84), we have included the normal notation, although only the absolute value of the vibrational momenta has been indicated due to the fact that a Cartesian basis has been selected through the chain (59). It is possible of course to use a

Table 2
Distribution of the states according to polyad and symmetry

Polyad	A_1	A_2	E	Total
1	1	—	1	3
2	3	—	3	9
3	5	2	6	19
4	10	3	13	39
5	15	8	23	69
6	27	14	39	119
7	38	25	63	189
8	60	38	98	294
9	84	62	144	434
10	122	88	210	630
11	164	130	294	882
12	229	179	405	1218
13	298	248	546	1638
14	398	328	726	2178

In the computation of the total number of states the basis belonging to E symmetry are counted twice due to the two-fold degeneracy.

spherical basis where the angular momenta are well defined, but such basis involve complex numbers which is a clear disadvantage from the computational point of view. A relation between the Cartesian and spherical tensorial couplings involved in the Hamiltonian may be established, a study that provides a deeper understanding of the normal–local relation from the theoretical point of view [29]. With the propose of showing an example of the basis provided by our approach, in Table 3 we present the explicit basis associated with $P = 2$. In terms of the traditional normal mode notation we have, for symmetry A_1 :

$$\begin{aligned} |[N_s][N_b]; 10; 1000; A_1 A'\rangle &\approx |100^0 0^0\rangle, \\ |[N_s][N_b]; 02; 0200; A_1 A'\rangle &\approx |020^0 0^0\rangle, \\ |[N_s][N_b]; 02; 0002; A_1 A'\rangle &\approx |000^0 2^0\rangle, \end{aligned} \quad (86)$$

while for symmetry E :

$$\begin{aligned} |[N_s][N_b]; 10; 0010; EA'\rangle &\approx |001^{11} 0^0\rangle, \\ |[N_s][N_b]; 02; 0101; EA'\rangle &\approx |010^0 1^{11}\rangle, \\ |[N_s][N_b]; 02; 0002; EA'\rangle &\approx |000^0 2^{12}\rangle. \end{aligned} \quad (87)$$

This labeling scheme is very useful and easy to generate by means of successive diagonalizations, as explained in [26].

Table 3
Explicit expressions for the sates belonging to polyad 2

Normal label	Local expansion
	Symmetry (A_1, A')
$ 10, 0^0, 0^0\rangle$	$-\frac{1}{\sqrt{3}}(1_1\rangle + 1_2\rangle + 1_3\rangle)$
$ 020^0 0^0\rangle$	$-\frac{1}{3}\{ 2_4\rangle + 2_5\rangle + 2_6\rangle\} - \frac{\sqrt{2}}{3}\{ 4_1 5_1\rangle + 4_1 6_1\rangle + 5_1 6_1\rangle\}$
$ 000^0 2^0\rangle$	$-\frac{\sqrt{2}}{3}\{ 2_4\rangle + 2_5\rangle + 2_6\rangle\} + \frac{1}{3}\{ 4_1 5_1\rangle + 4_1 6_1\rangle + 5_1 6_1\rangle\}$
	Symmetry (E, A')
$ 00, 1^{11}, 0^0\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{6}}(2 1_1\rangle - 1_2\rangle - 1_3\rangle)$
$ 010^0 1^{11}\rangle$	$\frac{1}{3}\{- 2_4\rangle + 2 2_5\rangle - 2_6\rangle\} + \frac{1}{3\sqrt{2}}\{ 4_1 5_1\rangle - 2 4_1 6_1\rangle + 5_1 6_1\rangle\}$
$ 000^0 2^{12}\rangle$	$\frac{1}{3\sqrt{2}}\{- 2_4\rangle + 2 2_5\rangle - 2_6\rangle\} + \frac{1}{3}\{- 4_1 5_1\rangle + 2 4_1 6_1\rangle - 5_1 6_1\rangle\}$

In order to simplify the notation we denote with $|n_i m_j\rangle$ the local ket with n_i quanta in the i th oscillator and m_j quanta in the j th oscillator. Only the first component of the E irrep is included.

5.4. Discussion of results

The application of the $U(v+1)$ approach to pyramidal molecules was applied in its traditional form to Arsine [18] and Stibine [19]. Rather than intending to reproduce the calculations involved in those works, we shall present a summary of the results with the purpose of commenting the contribution of our work. In a future work [29], we shall present an alternative description of these systems keeping the connection with the calculations in configuration space [30].

Once the Hamiltonian has been established the next step consists in specifying the representation of the dynamical group, which in this case is equivalent to estimate the number of bosons N_s and N_b . These parameters are related to the anharmonicity and consequently to the dissociation limit. Concerning the first effect one could proceed to carry out a fit of the observed energies involving the first two polyads in such a way that the number of bosons are determined. Unfortunately not always the needed experimental energies are available and consequently more than two polyads should be considered. An alternative approach used in [18,19] is based on the idea that during the dissociation process the energy is concentrated on one bond, a fact that allows to consider the symmetry projected kets $|n_i\rangle \equiv |[N_s][N_b]; \{n_s, n_b\}; 0, \dots, n_i, \dots, 0\rangle$ given by:

$$\begin{aligned} |(n_s 00000); A_1\rangle &\equiv |[N_s][N_b]; \{1, 0\}; A_1; A'\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{3}} \{|1\rangle + |2\rangle + |3\rangle\}, \\ |(000n_b 00); A_1\rangle &\equiv |[N_s][N_b]; \{0, 1\}; A_1; A'\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{3}} \{|4\rangle + |5\rangle + |6\rangle\}, \end{aligned} \quad (88)$$

as eigenvectors of the Hamiltonians $\hat{H}_s^{(0)}(a)$ or $\hat{H}_b^{(0)}(a)$ defined as:

$$\begin{aligned} \hat{H}_s^{(0)} &= \omega_s \left(\sum_{i=1}^3 \hat{n}_i \right) + \alpha_1^s \left(\sum_{i=1}^3 \hat{n}_i^2 \right) + \alpha_2^s \left(\sum_{i>j=1}^3 \hat{n}_i \hat{n}_j + hc \right), \\ \hat{H}_b^{(0)} &= \omega_b \left(\sum_{i=4}^6 \hat{n}_i \right) + \alpha_1^b \left(\sum_{i=4}^6 \hat{n}_i^2 \right) + \alpha_2^b \left(\sum_{i>j=4}^6 \hat{n}_i \hat{n}_j + hc \right), \end{aligned} \quad (89)$$

which are characterized to be N_i -independent with the property

$$\begin{aligned} \hat{H}_s^{(0)} |(n_s 00000); A_1\rangle &= (\omega_s n_s + \alpha_1^s n_s^2) |(n_s 00000); A_1\rangle \\ \hat{H}_b^{(0)} |(000n_b 00); A_1\rangle &= (\omega_b n_b + \alpha_1^b n_b^2) |(000n_b 00); A_1\rangle. \end{aligned} \quad (90)$$

The same results are obtained when the projected kets over the E representation are used. Because of anharmonic effects the vibrational levels become closer as the energy increases. In the dissociation limit, the following condition is then expected to be satisfied

$$\frac{\partial}{\partial n_i} (\omega_i n_i + \alpha_1^i n_i^2) = 0; \quad i = s, b \quad (91)$$

leading to the equations

$$N_i = -\frac{\omega_i}{2\alpha_1^i}; \quad i = s, b. \quad (92)$$

Hence two preliminary fits involving purely stretching and bending energies are carried out to determine the set of parameters involved in \hat{H}_s and \hat{H}_b . In [19], the following parameters were obtained for stibine:

$$\begin{aligned} \omega_s &= 1927.058; \quad \lambda_s = -4.426; \quad \alpha_1^s = -33.441; \\ \alpha_2^s &= -0.102, \\ \omega_b &= 814.77; \quad \lambda_b = -41.7917; \quad \alpha_1^b = -11.44; \\ \alpha_2^b &= -0.0002436, \end{aligned} \quad (93)$$

from which the values

$$N_s = 29; \quad N_b = 36, \quad (94)$$

are obtained through (92). These values should be taken as estimations and only with a calculation involving the full Hamiltonian (50) they are to be determined. With help of the estimated parameters (93) and the number of bosons (94) a fit of energies for stibine was carried out by Pluchart et al. [19]. In Table 4, we present their results restricted for the fitted levels, which were obtained with the following parameters:

$$\begin{aligned} \omega_s &= 1925.30; \quad \lambda_s = -0.77; \quad \alpha_1^s = -32.80; \\ \alpha_2^s &= 65.27, \\ \omega_b &= 792.74; \quad \lambda_b = -4.28; \quad \alpha_1^b = 16.09; \\ \alpha_2^b &= -81.62, \\ \xi &= -3.5239, \end{aligned} \quad (95)$$

using the same number of bosons (94).

The first result that attracts the attention is the fact that in the Hamiltonian (51) used in [19] only the Fermi interaction involves the number of bosons N_s and N_b and consequently it is only through this interaction that comes the $U(v+1)$ model into play. However, according to our approach, alternative Hamiltonians involving the bosons $\hat{b}^{\dagger}(\hat{b})$ in the purely stretching and bending contributions may be proposed, for example in the anharmonic contributions. Another peculiarity concerning this interaction is its particular form (51). Pyramidal molecules present three types of Fermi interactions [30], but they cannot be considered independently in a fit due to the lack of observed vibrational levels. To overcome this problem the Fermi force constants have been constrained to the values obtained from ab initio calculations [30]. In our approach, the Fermi interaction (51) has a clear correspondence to the familiar configuration space treatment, a fact that makes difficult the interpretation of (51) in terms of force constants. Since in our treatment the correspondence with the Hamiltonian in configuration space is given, we may follow a similar approach used in [30]. This task, however, represents a project by itself which is in progress and we plan to publish elsewhere.

Concerning the construction of the symmetry adapted basis our approach has a clear advantage over the use of

Table 4
Energy fit for stibine $^{121}\text{SbH}_3$ obtained by Pluchart et al. [19] using the Hamiltonian (50)

P	State local	Cont. %	Energies		
			Experimental [30]	Theoretical [19]	$\Delta E_0 - c$
Symmetry A_1					
1	$[[29][36];\{0,1\};000100\rangle$	99.98	782.24	781.81	-0.43
2	$[[29][36];\{0,2\};000110\rangle$	99.13	1559.0	1557.992	-1.008
2	$[[29][36];\{0,2\};000200\rangle$	98.95	1652.7	1650.59	-2.11
2	$[[29][36];\{1,0\};100000\rangle$	99.83	1890.502	1891.79	1.288
3	$[[29][36];\{1,1\};100100\rangle$	99.46	2661.0	2659.81	-1.19
4	$[[29][36];\{2,0\};200000\rangle$	99.79	3719.933	3718.68	-1.247
5	$[[29][36];\{2,1\};200100\rangle$	99.61	4545.0	4547.023	2.023
6	$[[29][36];\{3,0\};300000\rangle$	99.13	1559.0	1557.992	-1.008
6	$[[29][36];\{3,0\};210000\rangle$	99.59	5480.285	5478.126	-2.159
8	$[[29][36];\{4,0\};400000\rangle$	99.38	7173.799	7173.359	-0.44
12	$[[29][36];\{6,0\};600000\rangle$	99.86	10358.0	10357.513	-0.487
12	$[[29][36];\{6,0\};510000\rangle$	99.36	10691.5	10691.976	0.476
14	$[[29][36];\{7,0\};700000\rangle$	99.88	11843.5	11844.585	1.085
Symmetry E					
1	$[[29][36];\{0,1\};000100\rangle$	98.35	827.85	826.921	-1.929
2	$[[29][36];\{1,0\};100000\rangle$	99.99	1894.497	1893.317	-1.180
3	$[[29][36];\{1,1\};100100\rangle$	98.34	2705.0	2705.235	0.235
4	$[[29][36];\{2,0\};200000\rangle$	99.89	3719.86	3720.393	0.533
5	$[[29][36];\{2,1\};200100\rangle$	99.35	4513.0	4516.758	3.758
6	$[[29][36];\{3,0\};300000\rangle$	98.97	5480.235	5481.244	1.009
8	$[[29][36];\{4,0\};400000\rangle$	99.83	7173.783	7173.616	-0.167
12	$[[29][36];\{6,0\};600000\rangle$	99.43	10358.0	10358.618	0.618
12	$[[29][36];\{6,0\};510000\rangle$	7243	10691.5	10689.58	-1.92
14	$[[29][36];\{7,0\};700000\rangle$	94.36	11843.5	11843.259	-0.241

The assignment is given in terms of the maximum component of the local basis, whose notation is given by (76).

the projector (28) and the coupling procedure followed in [18,19]. The diagonalization of a complete set of commuting operators is a familiar procedure in quantum mechanics, but more important is the fact that it avoids the possibility of errors. This fact is reflected in the differences displayed in Table 2 of our work and Table 2 of [19].

Finally we consider convenient to remark the difference between this model and the treatment in terms of a set of Morse oscillators [21–23]. The action of the operators $\hat{b}^\dagger(\hat{b})$ given in (19) involve corrections to the harmonic result of type $(1 - n/N)$, while the actions of the creation and annihilation operators for the Morse oscillator involve terms of type $(1 - n_i/N)$, which means that in the $U(v+1)$ model anharmonic corrections become more significant in the high energy region of the spectrum.

6. Summary and conclusions

In this work, we have established a new perspective of the $U(v+1)$ model to describe molecular vibrational excitations that allows to establish a one to one correspondence with the traditional approach in which the Hamiltonian is expanded in terms of bosonic creation and annihilation of harmonic oscillators. To achieved this goal we have introduced the $su(2)$ generators $\hat{b}_i^\dagger(\hat{b}_i)$, which have the remarkable property that preserve by themselves the totally symmetric representation of the dynamical group and go

to $\hat{a}_i^\dagger(\hat{a}_i)$ in the harmonic limit. This approach permits to construct any interaction without using group theoretical techniques of continuous groups. This is an important fact that we hope opens the possibility to apply this model by non specialist in group theory. The same procedure to construct a Hamiltonian in a harmonic basis is used to set up the Hamiltonian in the $U(v+1)$ model with the advantage that all the interaction can be identified. In addition we show that the same general approach to construct symmetry adapted bases proposed for a set of Morse oscillators [23] can be used, a fact that allows to take advantage of general codes previously written [26].

We have thus set up the Hamiltonian for pyramidal molecules in both local and normal representations. In particular we show the connection between both schemes for the Hamiltonian (51). It is clear that in the harmonic limit we recover the traditional expansion of the Hamiltonian in terms of a harmonic basis. With this approach it is possible to apply the $U(v+1)$ model to more complicate systems. For instance, we may translate the same Hamiltonian given in [28] to describe the vibrational excitations of methane. We should also remark that in the construction of the Hamiltonian as well as the symmetry adapted basis, group theoretical techniques associated with continuous groups are not necessary, a feature that may attractive for experimentalist that may wish to carry out an analysis of vibrational assignments. We remark that because in our

approach a one to one correspondence with configuration space is established, it may be possible to estimate the force constants from the spectroscopic parameters.

Acknowledgment

This work was supported in part by DGAPA-UNAM, México, under Project IN101302.

References

- [1] The Unitary Group for the Evaluation of Electronic Energy Matrix Elements, Unitary Group Workshop, Edited by Jürgen Hinze, 1979.
- [2] F.A. Matsen, R. Pauncz, The unitary Group in Quantum Chemistry, in: Studies in Physical and Theoretical Chemistry, Elsevier, 1986, pp. 317–323.
- [3] M. Moshinsky, Group Theory and the Many Body Problem, Gordon and Breach, New York, 1967.
- [4] M. Moshinsky, Y.F. Smirnov, The Harmonic Oscillator in Modern Physics, Harwood Academic Publishers, New York, 1996.
- [5] A. Frank, P. Van Isacker, Algebraic Methods in Molecular and Nuclear Structure Physics, Wiley, New York, 1994.
- [6] I. Talmi, Simple Models of Complex Nuclei. The Shell Model and the Interacting Boson Model, Harwood Academic Publishers, 1993.
- [7] Fl. Stancu, Group Theory in Subnuclear Physics, Oxford Science Publications, 1996.
- [8] B.G. Wybourne, Classical Groups for Physicists, Wiley, New York, 1974.
- [9] D. Janssen, R.V. Jolos, F. Donau, Nucl. Phys. A 224 (1974) 93–115.
- [10] A. Arima, F. Iachello, Ann. Phys. 99 (1976) 253–317.
- [11] F. Iachello, R.D. Levine, Algebraic Theory of Molecules, Oxford University Press, Oxford, 1995.
- [12] O. Van Roosmalen, I. Benjamin, R.D. Levine, J. Chem. Phys. 81 (1984) 5986–5997.
- [13] F. Iachello, S. Oss, J. Chem. Phys. 104 (1996) 6956–6963.
- [14] R. Bijker, Leviatan, Few Body Systems 25 (1998) 89–100.
- [15] F. Michelot, Moret-Bailly, J. Phys. 48 (1987) 51–72.
- [16] C. Leroy, M. Michelot, J. Mol. Spectrosc. 151 (1992) 71–96.
- [17] C. Leroy, F. Collin, M. Loëte, J. Mol. Spectrosc. 175 (1996) 289–295.
- [18] L. Pluchart, C. Leroy, A. Mourat, J. Mol. Spectrosc. 218 (2003) 1–11.
- [19] L. Pluchart, C. Leroy, N. Sanzharov, F. Michellot, E. Bekhtereva, O. Ulenikov, J. Mol. Spectrosc. 232 (2005) 107–124.
- [20] A. Frank, R. Lemus, M. Carvajal, C. Jung, E. Ziemniak, Chem. Phys. Lett. 308 (1999) 91–98.
- [21] M. Carvajal, R. Lemus, A. Frank, C. Jung, E. Ziemniak, Chem. Phys. 260 (2000) 105–123.
- [22] R. Lemus, R. Bernal, Chem. Phys. 283 (2002) 401–417.
- [23] R. Lemus, J. Mol. Spectrosc. 225 (2004) 73–92.
- [24] M. Hamermesh, Group Theory and its Applications to Physical Problems, Dover Publications, Inc., New York, 1962.
- [25] J.Q. Chen, Group Representation Theory for Physicists, World Scientific, Singapore, 1989.
- [26] R. Lemus, Mol. Phys. 101 (2003) 2511–2528.
- [27] A. Frank, R. Lemus, F. Pérez-Bernal, R. Bijker, J. Mol. Spectrosc. 196 (1999) 329–334.
- [28] R. Lemus, A. Frank, J. Mol. Spectrosc. 201 (2000) 198–217.
- [29] O. Álvarez-Bajo, M. Sánchez-Castellanos, C.A. Amezcua-Eccius, R. Lemus, work in progress.
- [30] J. Lummila, T. Lukka, L. Halonen, H. Burger, O. Polanz, J. Chem. Phys. 104 (1996) 488–498.

Force constants and transition intensities in the $U(v + 1)$ model for molecular vibrational excitations

O. Álvarez-Bajo, M. Sánchez-Castellanos, C.A. Amezcua-Eccius, R. Lemus*

Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM, A.P. 70-543, Circuito Exterior, C.U., 04510 Mexico, D.F., Mexico

Received 6 March 2006; in revised form 29 March 2006

Available online 6 April 2006

Abstract

A connection between the unitary group approach $U(v + 1)$ and the traditional description in configuration space of vibrational excitations is proposed. Local operators $\hat{b}_i^\dagger(\hat{b}_i)$ satisfying the $su(2)$ commutation relations are used to establish approximate algebraic expansions of the local coordinates and momenta. The use of the proposed relations allows to obtain an algebraic representation of traditional Hamiltonians in terms of the $U(v + 1)$ model. This approach provides in natural form the connection between the spectroscopic parameters and force constants. Using the linear expansion of the coordinates in terms of the $\hat{b}_i^\dagger(\hat{b}_i)$ operators, an approach to study local dipole transition intensities based on traditional descriptions is proposed. A closed general analytical expression for the local dipole operators is obtained. The analysis of the stretching vibrational excitations of arsine is taken as an example for the determination of both force constants and the description of dipole transition intensities.

© 2006 Elsevier Inc. All rights reserved.

Keywords: Unitary group approach; Local model; Force constants; Vibrational excitations; Dipole transitions; Arsine

1. Introduction

Algebraic methods to describe vibrational excitations have been widely applied, mainly to establish effective Hamiltonians [1–5]. Although this aspect of the models is important to help in labeling the vibrational states and in the calculation of transition intensities, the advantage of providing Born–Oppenheimer potential surfaces, a fundamental feature to predict spectra of isotopic species, is not in general available. To be in position to obtain potential surfaces is necessary to establish a correspondence between the coordinates and momenta and the generators of the dynamical group, at least in an approximated form. One of the advantages of the algebraic models is that they take into account anharmonicities from the outset, albeit they are expected to coincide with models using a harmonic basis in the harmonic limit. This fact helps to provide a link between the configuration space and the algebraic space in

an approximated fashion even when the associated potential is not known. In cases where the dynamical group presents a clear connection with a potential the desired correspondence may be obtained in exact form. An example of the latter is given by the $su(2)$ model, which at first was only used to describe vibrational spectra and transition intensities by means of effective Hamiltonians [2,6], but later on the connection with configuration space was established and force constants were able to be obtained [7–11]. In this case the $su(2)$ dynamical group for each oscillator is generated by the creation and annihilation operators of the Morse or Pöschl–Teller functions and the local coordinates and momenta may be expanded in terms of them in exact form in such a way that any dynamical variable can be expressed in the algebraic space, in particular the Hamiltonian. In contrast the $U(v + 1)$ model is an example of the former case where there is not a clear potential associated with it but it takes into account anharmonic effects from the outset. In this work we propose an approximated relation between the coordinates and momenta in terms of the generators of the $U(v + 1)$ group.

* Corresponding author. Fax: +52 55 56162233.

E-mail address: renato@nucleares.unam.mx (R. Lemus).

The $U(v+1)$ model to describe vibrational excitations was first developed by Michelot and Moret-Bailly [4] and later on was further analyzed to include the local subgroup $K(v)$ to introduce the most important local interactions as a part of an expansion of the Hamiltonian in terms of Casimir operators [5]. This approach has been applied to several molecular systems, for instance tetrahedral [12] and pyramidal molecules [13,14], and is based on the methodology of algebraic techniques where a chain of groups provides the basis as well as the interactions of the Hamiltonian through the Casimir operators associated with different chains [3]. In the framework of this approach for a set of v equivalent oscillators the dynamical group becomes $U(v+1)$, while for several sets of equivalent oscillators the direct product of groups is taken as the dynamical group.

Recently, a different point of view of the $U(v+1)$ approach was proposed in which, instead of expressing the interactions in terms of Casimir operators, the Hamiltonian is expanded in terms of operators either in a local or a normal representation, in such a way that in the harmonic limit a connection with the Hamiltonian in configuration space may be established [15]. The key to achieve this goal is the identification of v sets of operators $\hat{b}_i^\dagger(\hat{b}_i)$, generators of v - $SU(2)$ subgroups of $U(v+1)$, which in the harmonic limit reduce to Wyle algebras. This approach has the remarkable feature that it is possible to set up the $U(v+1)$ algebraic representation of any Hamiltonian in configuration space without ambiguities, in such a way that in the harmonic limit both treatments coincide. In this work, we propose an approximate correspondence between the coordinates and momenta in terms of the $\hat{b}_i^\dagger(\hat{b}_i)$ operators, a connection that will allow to obtain force constants and model dipole transition operators directly from dipole functions in coordinates.

This paper is organized as follows. The new formulation of the $U(v+1)$ model is briefly presented in Section 2. The linear expansion of the coordinates and momenta which allows to obtain the force constants is established in Section 3. As an example, the force constants involved in the description of the stretching modes of arsine are discussed. Section 4 is devoted to the analysis of the dipole transition intensities. Finally, our summary and conclusions are given in Section 5.

2. $U(v+1)$ approach to vibrational excitations

In this section, we present a summary of the $U(v+1)$ model according to the new reformulation presented in Ref. [15] as well as some additional considerations needed to establish the connection with coordinates and momenta. We start considering v equivalent harmonic oscillators. Associated with the i th oscillator we have bosonic creation \hat{a}_i^\dagger and annihilation \hat{a}_i operators. In the framework of the $U(v+1)$ approach an additional \hat{s} boson is added with the constraint that the total number of bosons \hat{N} is constant. The generators of the group $U(v+1)$ are given by

$$\hat{C}_i^j = \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j; \quad \hat{c}_i = \hat{a}_i, \quad i = 1, \dots, v; \quad \hat{c}_{v+1} = \hat{s} \quad (1)$$

with commutation relations

$$[\hat{C}_i^j, \hat{C}_p^q] = \hat{C}_i^q \delta_{p,j} - \hat{C}_p^j \delta_{q,i}, \quad (2)$$

where the extra boson has been included. In this model the state vectors associated to a local mode description of a molecular system consist of a set of $v+1$ independent harmonic oscillators. Explicitly this basis is given by

$$|[N]; n_1, n_2, \dots, n_v, n_s\rangle = \frac{1}{\sqrt{n_s! \prod_j n_j!}} (\hat{s}^\dagger)^{n_s} \prod_i (\hat{a}_i^\dagger)^{n_i} |0\rangle, \quad (3)$$

which are characterized by the total number of quanta N , whose corresponding operator is given by

$$\hat{N} = \hat{n} + \hat{n}_s \quad (4)$$

with

$$\hat{n} = \sum_{i=1}^v \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i; \quad \hat{n}_s = \hat{s}^\dagger \hat{s}. \quad (5)$$

The total number of bosons fixes the totally symmetric representation $[N]$ of the $U(v+1)$ group, and because of the relation (4) we can rewrite the kets (3) in the form

$$|[N], n; n_1, n_2, \dots, n_v\rangle \equiv |[N]; n_1, n_2, \dots, n_v, n_s\rangle. \quad (6)$$

The addition of the boson \hat{s} together with the fact that the representation $[N]$ is fixed, makes the unitary group $U(v+1)$ a dynamical group for the set of v oscillators. From the generators (1) of the unitary group $U(v+1)$ we identify v - $su(2)$ subalgebras with generators

$$\hat{J}_{i,+} = \hat{s} \hat{a}_i^\dagger \quad (7a)$$

$$\hat{J}_{i,-} = \hat{s}^\dagger \hat{a}_i, \quad (7b)$$

$$\hat{J}_{i,0} = -\frac{1}{2} (\hat{s}^\dagger \hat{s} - \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i), \quad (7c)$$

with the usual angular momentum commutation relations

$$[\hat{J}_{i,+}, \hat{J}_{i,-}] = 2\hat{J}_{i,0}; \quad [\hat{J}_{i,0}, \hat{J}_{i,\pm}] = \pm \hat{J}_{i,\pm}. \quad (7d)$$

We now introduce the normalized operators

$$\hat{b}_i^\dagger \equiv \frac{\hat{J}_{i,+}}{\sqrt{N}}; \quad \hat{b}_i \equiv \frac{\hat{J}_{i,-}}{\sqrt{N}}, \quad (8)$$

which satisfy the commutation relations

$$[\hat{b}_i, \hat{b}_j^\dagger] = \delta_{ij} - \frac{1}{N} [\hat{n} \delta_{ij} + \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_i]; \quad [\hat{b}_i^\dagger, \hat{b}_j^\dagger] = [\hat{b}_i, \hat{b}_j] = 0. \quad (9)$$

In particular

$$[\hat{b}_i, \hat{b}_i^\dagger] = 1 - \frac{1}{N} [\hat{n} + \hat{n}_i] = -\frac{2}{N} \hat{J}_{i,0}. \quad (10)$$

The action of these operators over the kets (6) is the following:

$$\hat{b}_i^\dagger |[N], n; n_1, n_2, \dots, n_v\rangle = \sqrt{(n_i+1) \left(1 - \frac{n}{N}\right)} |[N], n+1; n_1, \dots, n_i+1, \dots, n_v\rangle, \quad (11a)$$

$$\hat{b}_i|[N], n; n_1, n_2, \dots, n_v\rangle = \sqrt{n_i \left(1 - \frac{n-1}{N}\right)}|[N], n-1; n_1, \dots, n_i-1, \dots, n_v\rangle, \quad (11b)$$

while for the operators $\hat{a}_i^\dagger(\hat{a}_i)$

$$\hat{a}_i^\dagger|[N], n; n_1, n_2, \dots, n_v\rangle = \sqrt{(n_i+1)}|[N], n+1; n_1, \dots, n_i+1, \dots, n_v\rangle, \quad (12a)$$

$$\hat{a}_i|[N], n; n_1, n_2, \dots, n_v\rangle = \sqrt{n_i}|[N], n-1; n_1, \dots, n_i-1, \dots, n_v\rangle. \quad (12b)$$

From these results it is clear that the harmonic limit corresponds to $N \rightarrow \infty$, as expected. In fact, from (11) we obtain

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \hat{b}_i^\dagger = \hat{a}_i^\dagger; \quad \lim_{N \rightarrow \infty} \hat{b}_i = \hat{a}_i, \quad (13)$$

and consequently

$$\lim_{N \rightarrow \infty} [\hat{b}_i, \hat{b}_j^\dagger] = \delta_{ij}. \quad (14)$$

When α sets of equivalent oscillators are present in the vibrational description, a $u(v+1)$ algebra is introduced for each equivalent set, so that the dynamical group is given by the direct product

$$U_1(v_1+1) \times U_2(v_2+1) \times \dots \times U_\alpha(v_\alpha+1). \quad (15)$$

In this case, a total number of bosons N_i is associated with each space, which in turn is related to the dissociation limit of the corresponding internal coordinates.

Before presenting the connection of the $U(v+1)$ model with the configuration space, we sketch the general approach to vibrational excitations in local coordinates. If we use internal displacement coordinates q_i , omitting terms not involving momentum operators in the kinetic energy [16], the quantum mechanical Hamiltonian that describes the vibrational excitations of a molecule takes the form [17,18]

$$H = \frac{1}{2} \mathbf{p}^\dagger \mathbf{G}(\mathbf{q}) \mathbf{p} + V(\mathbf{q}), \quad (16)$$

where \mathbf{q} and \mathbf{p} are column vectors corresponding to the internal displacement coordinates and their conjugate momenta

$$\hat{p}_k = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_k}, \quad (17)$$

respectively, while the Wilson matrix $\mathbf{G}(\mathbf{q})$ establishes the connection between the internal and Cartesian coordinates. A possible way to obtain the solutions of the Schrödinger equation associated with the Hamiltonian (16) consists in expanding the $\mathbf{G}(\mathbf{q})$ matrix as well as the potential in terms of the internal coordinates keeping terms up to certain order in momenta and coordinates. Usually terms up to quartic order are taken into account to include the most relevant Fermi and Darling-Dennison resonances. The force constants involved in the potential expansion may be calculated by fitting the experimental vibrational energies.

Let us now consider the specific example of pyramidal molecules [15]. In Fig. 1 we displayed the local internal coordinates in which the first set ($r_i, i = 1, 2, 3$) corresponds to the space of stretching oscillators (s), while the set ($\theta_i, i = 4, 5, 6$) stands for the space of bending oscillators (b). Since in this case we have two spaces, the dynamical group corresponds to the direct product

$$U_s(4) \times U_b(4), \quad (18)$$

where the space of functions will be characterized by representations $[N_s]$ and $[N_b]$, where \hat{N}_s and \hat{N}_b correspond to the total number of bosons for the spaces $x = s, b$, respectively, and are determined by the dissociation limit [4]. The corresponding operators are given by

$$\hat{N}_s = \hat{n}_1 + \hat{n}_2 + \hat{n}_3 + \hat{n}_s, \quad (19a)$$

$$\hat{N}_b = \hat{n}_4 + \hat{n}_5 + \hat{n}_6 + \hat{n}_t, \quad (19b)$$

with

$$\{\hat{n}_i = \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i, \quad i = 1, \dots, 6\}; \quad \hat{n}_s = \hat{s}^\dagger \hat{s}; \quad \hat{n}_t = \hat{t}^\dagger \hat{t}, \quad (20)$$

where we assume the operators $\hat{s}^\dagger(\hat{s})$ and $\hat{t}^\dagger(\hat{t})$ correspond to the extra bosons for the stretching and bending spaces, respectively. As usual the Hamiltonian may be written in the form

$$\hat{H} = \hat{H}_s + \hat{H}_b + \hat{H}_{sb}, \quad (21)$$

where polyad conservation may be considered, a condition that for this system takes the form

$$P = 2(\hat{n}_1 + \hat{n}_2 + \hat{n}_3) + (\hat{n}_4 + \hat{n}_5 + \hat{n}_6). \quad (22)$$

The model summarized above allows to obtain spectroscopic descriptions based on energy and intensity fittings. However, in extracting force constants is crucial to establish the connection between the generators of the dynamical algebra and the local coordinates and momenta, at least in approximate form. We propose the following approximation for the local coordinates q_i and momenta p_i

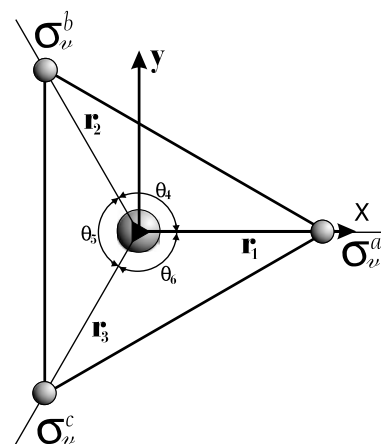


Fig. 1. Internal coordinates used to describe the vibrational degrees of freedom of pyramidal molecules. The subindex associated with each coordinate corresponds to the boson numbering in the text.

$$q_i \simeq \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega\mu}}(\hat{a}_i^\dagger + \hat{a}_i), \quad (23a)$$

$$\hat{p}_i \simeq \frac{i}{2}\sqrt{2\hbar\omega\mu}(\hat{a}_i^\dagger - \hat{a}_i), \quad (23b)$$

where $\hat{a}^\dagger(\hat{a})$ may be identified either with $\hat{a}^\dagger(\hat{a})$ or $\hat{b}^\dagger(\hat{b})$. The expressions (23) represent just an approximation, not only because we are proposing a linear expansion in terms of the operators (8) but also because the commutation relations

$$[q_i, \hat{p}_j] = i\hbar\delta_{ij}, \quad (24)$$

are only nearly satisfied, as we shall discuss. We know however that these relations are exact in the harmonic limit, a remarkable fact that suggests the connection (23) with the configuration space.

To decide the appropriate correspondence $\hat{a}^\dagger(\hat{a})$ or $\hat{b}^\dagger(\hat{b})$, we shall first analyze the case where all operators belong to the same set of equivalent oscillators α ; stretching or bending space in our example. In this case when the operators $\hat{a}^\dagger(\hat{a})$ are associated with $\hat{a}^\dagger(\hat{a})$, the usual commutation relation for the coordinates and momenta are satisfied

$$[q_i, q_j] = 0; \quad [q_i, \hat{p}_j] = i\hbar\delta_{ij}. \quad (25)$$

In contrast, using the operators $\hat{b}^\dagger(\hat{b})$ we obtain

$$[q_i, q_j] = \frac{\hbar}{2\omega\mu} \frac{1}{N} [\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i - \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_j]; \quad i, j \in \alpha, \quad (26)$$

while for the coordinates and momenta

$$[q_i, \hat{p}_j] = i\hbar\delta_{ij} - \frac{i\hbar}{2N} [2\hat{n}\delta_{ij} + \hat{a}_j \hat{a}_i^\dagger + \hat{a}_i \hat{a}_j^\dagger]; \quad i, j \in \alpha. \quad (27)$$

We may thus conclude that the following correspondence

$$q_i \simeq \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega\mu}}(\hat{a}_i^\dagger + \hat{a}_i), \quad (28a)$$

$$\hat{p}_i \simeq \frac{i}{2}\sqrt{2\hbar\omega\mu}(\hat{a}_i^\dagger - \hat{a}_i), \quad (28b)$$

must be considered for contributions of the Hamiltonian that involve one set of equivalent coordinates, otherwise the results of the fit would depend on the order of the local coordinates and momenta in the expansion. Hence, at first sight in the Hamiltonian (21) we must use (28) to obtain the algebraic representation of \hat{H}_s and \hat{H}_b . This is precisely the situation taken in previous applications of the model [5,12–14].

We next consider the interactions where different sets of equivalent operators are involved. The relevant contributions that preserve the polyad (22) correspond to Fermi interactions, which arise from cubic order in the kinetic energy

$$E_K^{(3)} = \frac{1}{2} \sum_{ijk} \left(\frac{\partial g_{ik}}{\partial q_j} \right)_0 \hat{p}_i q_j \hat{p}_k, \quad (29)$$

and cubic order in the potential

$$V^{(3)} = \frac{1}{3!} \sum_{ijk} f_{ijk} q_i q_j q_k, \quad (30)$$

where in both expressions one index should belong to the stretching space while the other two to the bending space. If we attempt to obtain an algebraic representation of the operators (29) and (30) with the identification (28), we obtain operators that do not conserve the representations $[N_s]$ and $[N_b]$, which means in this case we are obliged to use the correspondence

$$q_i \simeq \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega\mu}}(\hat{b}_i^\dagger + \hat{b}_i), \quad (31a)$$

$$\hat{p}_i \simeq \frac{i}{2}\sqrt{2\hbar\omega\mu}(\hat{b}_i^\dagger - \hat{b}_i), \quad (31b)$$

since the operators $\hat{b}^\dagger(\hat{b})$ preserve by themselves the representations $[N_s]$ and $[N_b]$. Substitution of (31) into either (29) or (30) presents the same problem as before; the final algebraic interaction depends on the order of the local coordinates or momenta. However, if we restrict ourselves to the Fermi contributions, which present in the algebraic representation the general form

$$\hat{f} = \hat{b}_i^\dagger \hat{b}_\alpha \hat{b}_\beta + hc; \quad i \in \text{stretches}, \quad \alpha, \beta \in \text{bends}, \quad (32)$$

we realize that no ambiguities appear. Operators belonging to different subspaces commute and two creation or destruction operators commute without taking care of the space. This analysis leads to the statement

Within the approximation (31), a general stretching–bending interaction presents more than one algebraic representation in the $U(v+1)$ model that goes to the same harmonic limit unless we restrict to Fermi interactions. In the latter case no ambiguities exist and force constants can be obtained.

One thus arrives to the conclusion that the algebraic representation of the Hamiltonian for pyramidal molecules should take the form

$$\hat{H} = \hat{H}_s(a) + \hat{H}_b(a) + \hat{H}_{sb}^F(b), \quad (33)$$

where we have indicated the identification of the operators in parenthesis. This result is in agreement with the previous description of pyramidal molecules [13,14]. This scheme however is too restrictive since only in Fermi-like interactions the $U(v+1)$ model is involved. In other words, in cases where only one set of equivalent oscillators is present the $U(v+1)$ algebraic Hamiltonian and its harmonic limit coincide. We thus proceed in the next section to establish an approach where an algebraic representation of any interaction in configuration space may be constructed without ambiguities, a fact that allows to increase the effectiveness of the model.

To set up our approach to construct any interaction as well as to exemplify the determination of the force constants within the framework of the $U(v+1)$ model, we shall pay attention only to the stretching vibrational excita-

tions of pyramidal molecules like arsine, and consequently only the contribution \hat{H}_s to (21) will be considered. The goal of this work is to pave the way to the study of more complicate systems and the description of the stretching degrees of freedom involves the essence of our approach.

3. Calculation of force constants associated with the stretching modes of arsine

To exemplify our method to estimate the force constants, we consider in this section the study of the stretching degrees of freedom of arsine. The equilibrium structure of the arsine molecule is pyramidal with structure parameters $r_e = 1.51106 \text{ \AA}$, and $\angle \text{HAsH} = 92.069^\circ$ [32]. The point symmetry group is \mathcal{C}_{3v} . This molecule has six degrees of freedom, three of them associated with the stretching modes ($A_1 \oplus E$) and three bending modes ($A_1 \oplus E$). The harmonic approximation provides a complete basis in terms of normal coordinates which can be used to diagonalize a general Hamiltonian. In the standard notation this basis is labeled by

$$|v_1 v_2 v_3^{\prime 3} v_4^{\prime 4}\rangle, \quad (34)$$

where v_1 and v_3 correspond to the symmetrical and degenerate As-H stretching modes A_1 and E , respectively, while v_2 and v_4 correspond to the symmetrical and degenerate H-As-H bending modes A_1 and E , respectively. Since in this work we shall restrict ourselves to the study of the stretching degrees of freedom, the normal states will be labeled as

$$|v_1 v_3^{\prime 3}\rangle \text{ or } |1_{v_1}, 3_{v_3}\rangle. \quad (35)$$

To carry out the description in a local scheme we start by expanding the Wilson matrix and the potential in terms of the displacement local coordinates. The $\mathbf{G}(\mathbf{q})$ matrix has the following elements

$$g_{rr} = \frac{1}{m_{\text{As}}} + \frac{1}{m_{\text{H}}}, \quad (36a)$$

$$g_{rr'} = \frac{1}{m_{\text{As}}} \cos \theta, \quad (36b)$$

where θ corresponds to the $\angle \text{HAsH}$, while m_{As} and m_{H} are the masses of arsenic ^{75}As and hydrogen ^1H , respectively. These matrix elements are independent of the stretching coordinates and consequently the expansion takes the form

$$g_{ij}(\mathbf{q}) = g_{ij}^0, \quad (37)$$

where g_{ij}^0 is the element evaluated at equilibrium with $\theta = 92.069^\circ$. For the potential we have up to quartic terms

$$\begin{aligned} V(\mathbf{q}) = & \frac{1}{2} f_{rr} \sum_{i=1}^3 q_i^2 + f_{rr'} \sum_{i>j=1}^3 q_i q_j + \frac{1}{4!} f_{rrrr} \sum_{i=1}^3 q_i^4 \\ & + \frac{4}{4!} f_{rrrr'} [q_1^3 (q_2 + q_3) + q_2^3 (q_1 + q_3) + q_3^3 (q_1 + q_2)] \\ & + \frac{3}{4!} f_{rrr'r'} [q_1^2 (q_2^2 + q_3^2) + q_2^2 (q_3^2 + q_1^2) + q_3^2 (q_1^2 + q_2^2)] \\ & + \frac{12}{4!} f_{rrr'r'r'} [q_1^2 q_2 q_3 + q_2^2 q_1 q_3 + q_3^2 q_1 q_2], \end{aligned} \quad (38)$$

where only terms that lead to preservation of the polyad

$$P = n_1 + n_2 + n_3 \quad (39)$$

have been considered. On the other hand, the substitution of (37) into the kinetic energy yields

$$\hat{T} = \frac{1}{2} g_{rr}^o \sum_{i=1}^3 \hat{p}_i^2 + g_{rr'}^o \sum_{i>j=1}^3 \hat{p}_i \hat{p}_j. \quad (40)$$

The next step consists in obtaining the algebraic representation of the kinetic energy (40) and the potential (38). In principle we should carry out the substitution (23), but this algebraic realization do not satisfy the commutation relations (25) and consequently we propose to substitute each term by its symmetric form. For the quadratic terms we thus carry out the substitutions

$$\hat{p}_i \hat{p}_j \rightarrow \frac{1}{2} (\hat{p}_i \hat{p}_j + \hat{p}_j \hat{p}_i); \quad q_i q_j \rightarrow \frac{1}{2} (q_i q_j + q_j q_i) \quad (41)$$

while for the quartic terms appearing in the potential

$$q_1^3 (q_2 + q_3) \rightarrow \frac{1}{2} [q_1^3 (q_2 + q_3) + (q_2 + q_3) q_1^3], \quad (42a)$$

$$q_1^2 (q_2^2 + q_3^2) \rightarrow \frac{1}{2} [q_1^2 (q_2^2 + q_3^2) + (q_2^2 + q_3^2) q_1^2], \quad (42b)$$

$$\begin{aligned} q_1^2 q_2 q_3 \rightarrow & \frac{1}{6} [q_1^2 (q_2 q_3 + q_3 q_2) + (q_2 q_3 + q_3 q_2) q_1^2 \\ & + q_3 q_1^2 q_2 + q_2 q_1^2 q_3], \end{aligned} \quad (42c)$$

with similar expressions for the other terms. This symmetrization process allows to establish a one to one correspondence with the $U(v+1)$ algebraic representation of the Hamiltonian using the approximation (23). We now have to decide a procedure to identify $\hat{d}^\dagger(\hat{d})$ either with $\hat{b}^\dagger(\hat{b})$ or $\hat{a}^\dagger(\hat{a})$.

Following the approach described above we obtain in natural form the Hamiltonian in a local scheme. In the framework of this description, however, it is convenient to identify the Hamiltonian as a sum of non-interacting local oscillators plus a set of interactions. If the expansion is carried out in terms of the displacement internal coordinates q_i , the natural identification corresponds to a set of harmonic oscillators by associating the diagonal quadratic terms in the potential with harmonic local potentials. In such case the Hamiltonian corresponding to the non-interacting oscillators takes the form

$$\hat{H}_0 = \frac{\hbar\omega}{2} \sum_{i=1}^v (\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i + \hat{a}_i \hat{a}_i^\dagger), \quad (43)$$

with the usual definition

$$\omega = \sqrt{\frac{f_{rr}}{\mu}} = \sqrt{f_{rr} g_{rr}^0}. \quad (44)$$

The zeroth-order Hamiltonian (43) is obtained with the identification of the operators $\hat{d}^\dagger(\hat{d})$ with $\hat{a}^\dagger(\hat{a})$ in the quadratic terms. For quartic terms we may decide the appropriate identification according to the quality of the fits.

We have found that the best selection corresponds to the substitution of (28) into the third term of (38) and (31) into the last three terms. With these considerations the Hamiltonian takes the form in wave numbers (cm^{-1})

$$\frac{\hat{H}}{hc} = \tilde{\omega}_e \hat{n} + \lambda \sum_{i \neq j}^3 \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j + \alpha_1 \hat{I}_1 + \sum_{i=2}^4 \alpha_i \left(\sum_p \hat{C}_p I_i + hc \right), \quad (45)$$

where the local interactions \hat{I}_i are

$$\hat{I}_1 = \sum_{i=1}^3 (\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i)^2 = \sum_{i=1}^3 \hat{n}_i^2, \quad (46a)$$

$$\hat{I}_2 = \hat{b}_1^{\dagger 2} \hat{b}_1 (\hat{b}_2 + \hat{b}_3) + \hat{b}_1^\dagger \hat{b}_1^\dagger (\hat{b}_2^\dagger + \hat{b}_3^\dagger) + (\hat{b}_1^\dagger \hat{b}_1 + \hat{b}_1 \hat{b}_1^\dagger) \times [\hat{b}_1^\dagger (\hat{b}_2 + \hat{b}_3) + \hat{b}_1 (\hat{b}_2^\dagger + \hat{b}_3^\dagger)], \quad (46b)$$

$$\hat{I}_3 = \hat{b}_1^{\dagger 2} (\hat{b}_2^2 + \hat{b}_3^2) + \hat{b}_1^\dagger (\hat{b}_2^{\dagger 2} + \hat{b}_3^{\dagger 2}) + (\hat{b}_1^\dagger \hat{b}_1 + \hat{b}_1 \hat{b}_1^\dagger) \times [\hat{b}_2^\dagger \hat{b}_2 + \hat{b}_2 \hat{b}_2^\dagger + \hat{b}_3^\dagger \hat{b}_3 + \hat{b}_3 \hat{b}_3^\dagger], \quad (46c)$$

$$\hat{I}_4 = 2(\hat{b}_1^{\dagger 2} \hat{b}_2 \hat{b}_3 + \hat{b}_1^\dagger \hat{b}_2^\dagger \hat{b}_3^\dagger) + (\hat{b}_1^\dagger \hat{b}_1 + \hat{b}_1 \hat{b}_1^\dagger) (\hat{b}_2^\dagger \hat{b}_2 + \hat{b}_2 \hat{b}_2^\dagger + \hat{b}_3^\dagger \hat{b}_3 + \hat{b}_3 \hat{b}_3^\dagger) + \hat{b}_3^\dagger \hat{b}_1^\dagger \hat{b}_2 + \hat{b}_3 \hat{b}_1 \hat{b}_2^\dagger. \quad (46d)$$

The sum of operators \hat{C}_p involved in the last term of the Hamiltonian (45) runs over the permutations $p = e, (123), (132)$. The spectroscopic parameters are given in terms of the structure and force constants in the following form

$$hc\tilde{\omega}_e = \hbar\omega + \frac{6}{4!} \frac{\hbar^2}{4\omega^2 \mu^2} f_{rrrr}, \quad (47a)$$

$$hc\lambda = \frac{\hbar\omega\mu}{2} g_{rr'}^o + \frac{\hbar}{2\omega\mu} f_{rr'} \quad (47b)$$

$$hc\alpha_1 = \frac{6}{4!} \frac{\hbar^2}{4\omega^2 \mu^2} f_{rrrr} \quad (47c)$$

$$hc\alpha_2 = \frac{4}{4!} \frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{4\omega^2 \mu^2} f_{rrrr'} \quad (47d)$$

$$hc\alpha_3 = \frac{3}{4!} \frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{4\omega^2 \mu^2} f_{rrr'r'} \quad (47e)$$

$$hc\alpha_4 = \frac{12}{4!} \frac{1}{6} \frac{\hbar^2}{4\omega^2 \mu^2} f_{rrr'rr'} \quad (47f)$$

The Hamiltonian (45) is diagonalized in a symmetry adapted basis which is obtained by projecting the functions (6). The general form of this basis is [15]

$$|[N], n; q\Gamma, \gamma\rangle = \sum_{\{n_i\}} A_{\{n_i\}}^{\{N\}, \{n\}, q\Gamma, \gamma} |[N], n; \{n_i\}\rangle, \quad (48)$$

where q is a multiplicity label which takes into account that the Γ th irrep may appear several times. We should note that the symmetry transformations leave invariant n and consequently the projection is worked out in similar fashion to the set of harmonic oscillators. The diagonalization of the matrix representation of the Hamiltonian in the basis (48) gives rise to eigenvectors of the form

$$|[N]; \Gamma, \gamma\rangle_i = \sum_{\{n\}, q} B_{q, \{n\}}^{\Gamma, \gamma, i} |[N], n; q\Gamma, \gamma\rangle. \quad (49)$$

Substitution of (48) into (49) provides the eigenvectors in terms of the local basis (6):

$$| \{[N]\}; \Gamma, \gamma \rangle_i = \sum_{\{n\}, \{n_i\}} C_{\{n\}, \{n_i\}}^{\Gamma, \gamma, i} | \{[N]\} \{n\}; \{n_i\} \rangle, \quad (50)$$

where

$$C_{\{n\}, \{n_i\}}^{\Gamma, \gamma, i} = \sum_q A_{\{n_i\}}^{\{N\}, \{n\}, q\Gamma, \gamma} B_{q, \{n\}}^{\Gamma, \gamma, i}. \quad (51)$$

In this scheme, the maximum component in the expansion (50) provides the local label assignment. It is also possible to assign approximate normal labels by diagonalizing number operators [15,19].

We now proceed to apply this algebraic formalism to extract the force constants associated with the stretching modes of arsine. Using the Hamiltonian (45) we have carried out a fit of the available experimental data [27,28]. This Hamiltonian involves six interactions, which in turn determine the six force constants $\{f_{rr}, f_{rr'}, f_{rrrr}, f_{rrrr'}, f_{rrr'r'}, \text{and } f_{rrr'r''}\}$. In Table 1, we present the 21 experimental energies and the theoretical energies provided by the fit, where an rms deviation of 1.59 cm^{-1} was obtained with the parameters given in Table 2. In the calculation all parameters were freely optimized with equal weights keeping the $N = 28$ fixed according to dissociation arguments [13,15]. The quality of the fit is expressed in terms of the rms deviation

$$\text{rms} = \left[\sum_{i=1}^{N_{\text{exp}}} (E_{\text{exp}}^i - E_{\text{cal}}^i)^2 / (N_{\text{exp}} - N_{\text{par}}) \right]^{1/2}, \quad (52)$$

where N_{exp} is the total number of experimental energies and N_{par} the number of parameters used in the fit. In addition to the experimental and theoretical energies, Table 1 includes both normal and local labels, as well as the square of the maximum component. The rms provided by the fit in the harmonic limit is 1.62 cm^{-1} , a slightly higher value than our fit. Our description however is more general and may be crucial in the study of other systems.

To determine the significance of the fits, a statistical error analysis for the parameters was carried out [29,30]. Two types of uncertainty measures were defined and computed for the parameters x_i : the delta-error (δx_i) and the epsilon-error (ϵx_i). They are defined in such a way that the value of the quadratic energy deviation Q^2 , defined by

$$Q^2 = \sum_{i=1}^{N_{\text{exp}}} (E_{\text{exp}}^i - E_{\text{cal}}^i)^2, \quad (53)$$

does not increase more than a fraction Δ of the minimum value Q_{min}^2 . Specifically, the delta error for the parameter x_i is defined through the condition that Q^2 remains smaller than $(1 + \Delta) Q^2$ when x_i is chosen in the interval $[x_i - \delta x_i, x_i + \delta x_i]$ around its optimum value x_i . In this case all the parameters are kept fixed at their optimized values.

Table 1
Energies (in cm^{-1}) provided by the fit using the Hamiltonian (45)

Polyad	State (normal)	Contribution (normal)	State (local)	Contribution (local)	Energies		
					Exp.	Theor.	ΔE
Symmetry A_1							
1	1 ₁	1.00	100	1.00	2115.16	2115.17	0.0
2	3 ₂	0.52	200	0.98	4166.77	4165.65	1.1
2	1 ₂	0.52	110	0.98	4237.7	4238.95	-1.2
3	1 ₁ 3 ₂	0.66	300	0.99	6136.34	6136.01	0.3
3	1 ₃	0.71	210	0.97	6275.83	6277.62	-1.8
3	3 ₃	0.55	111	0.98	6365.95	6367.23	-1.3
4	1 ₂ 3 ₂	0.47	400	0.99	8028.98	8027.29	1.7
4	1 ₄	0.41	310	0.97	8249.51	8249.94	-0.4
4	3 ₄	0.44	220	0.96	—	8332.92	—
4	1 ₂ 3 ₂	0.35	211	0.98	—	8397.37	—
5	1 ₁ 3 ₄	0.35	500	0.99	9841.4	9841.06	0.3
5	1 ₃ 3 ₂	0.38	410	0.99	—	10143.2	—
5	1 ₂ 3 ₃	0.57	320	0.98	—	10289.1	—
5	1 ₅	0.31	311	0.95	—	10370.7	—
5	3 ₅	0.27	221	0.95	—	10443.9	—
6	1 ₂ 3 ₄	0.37	600	0.99	11577.5	11577.5	-1.2
6	1 ₄ 3 ₂	0.38	510	0.99	—	11957.0	—
6	3 ₆	0.32	420	0.95	—	12183.1	—
6	1 ₂ 3 ₄	0.50	411	0.90	—	12265.1	—
6	3 ₆	0.37	330	0.86	—	12270.1	—
6	1 ₆	0.47	321	0.94	—	12401.5	—
6	3 ₆	0.38	222	0.96	—	12500.3	—
Symmetry A_2							
3	3 ₃	1.00	210	1.00	—	6301.12	—
4	1 ₁ 3 ₃	1.00	310	1.00	—	8261.71	—
5	1 ₂ 3 ₃	0.71	410	0.99	—	10149.9	—
5	3 ₅	0.71	320	0.99	—	10311.7	—
6	1 ₁ 3 ₅	0.52	510	0.99	—	11962.9	—
6	1 ₃ 3 ₃	0.55	420	0.99	—	12193.7	—
6	3 ₆	0.76	321	0.99	—	12439.1	—
Symmetry E							
1	3 ₁	1.00	100	1.00	2126.42	2126.72	-0.3
2	1 ₁ 3 ₁	0.73	200	0.99	4167.94	4168.74	-0.8
2	3 ₂	0.73	011	0.99	4247.52	4248.59	-1.1
3	1 ₂ 3 ₁	0.38	300	0.99	6136.33	6136.32	0.0
3	1 ₂ 3 ₁	0.55	012	0.99	6282.35	6283.46	-1.1
3	3 ₃	0.67	120	0.99	6294.71	6295.02	-0.3
4	1 ₁ 3 ₃	0.43	400	0.99	8028.97	8027.32	1.6
4	1 ₃ 3 ₁	0.58	310	0.98	8257.27	8253.0	4.3
4	1 ₂ 3 ₂	0.50	130	0.98	8258.37	8258.65	-0.3
4	3 ₄	0.31	022	0.97	—	8335.51	—
4	3 ₄	0.47	211	0.99	—	8417.15	—
5	1 ₂ 3 ₃	0.37	500	0.99	9841.4	9841.06	0.3
5	1 ₄ 3 ₁	0.35	410	0.99	—	10143.7	—
5	1 ₁ 3 ₄	0.32	140	0.99	—	10149.8	—
5	1 ₃ 3 ₂	0.37	023	0.98	—	10290.4	—
5	3 ₅	0.65	230	0.99	—	10310.4	—
5	1 ₂ 3 ₃	0.31	311	0.98	—	10378.1	—
5	3 ₅	0.43	122	0.98	—	10460.9	—
6	1 ₃ 3 ₃	0.26	600	0.99	11576.3	11577.5	-1.2
6	1 ₅ 3 ₁	0.19	510	0.99	—	11957.1	—
6	1 ₂ 3 ₄	0.25	150	0.99	—	11962.8	—
6	1 ₅ 3 ₁	0.27	024	0.95	—	12184.1	—
6	1 ₁ 3 ₅	0.28	240	0.99	—	12192.7	—
6	1 ₁ 3 ₅	0.18	411	0.94	—	12266.3	—
6	3 ₆	0.24	033	0.91	—	12270.1	—
6	1 ₂ 3 ₄	0.24	123	0.99	—	12412.6	—
6	1 ₁ 3 ₅	0.36	231	0.99	—	12427.1	—

The rms deviation obtained is 1.59 cm^{-1} . Experimental energies were taken from Refs. [27,28].

On the other hand, ϵx_i determines the range in which x_i varies when all other parameters are optimized again. The epsilon error is generally much larger than the delta error, as can be seen in Table 2, where the fraction Δ was chosen to be 0.05. From Table 2, we identify α_2 as the parameter displaying an error comparable to the parameter itself, but this situation appears only for the epsilon error, the delta error being significantly smaller. In addition to the delta and epsilon errors we have also calculated the correlation matrix for the parameters. From this point of view the set of parameters are well determined since for all cases

the matrix correlation values are not greater than 0.95, to be compared with the value of 0.99 estimated to be typical for correlation [31].

In agreement with previous descriptions and the local character of the eigenstates, this molecule presents a strong local behavior, which is also reflected in the local mode parameter defined by Child and Halonen [20], which in the framework of this model may be defined as

$$\xi = \frac{2}{\pi} \arctan \left(\frac{\lambda N}{\tilde{\omega}} \right). \quad (54)$$

This parameter provides a measurement of locality, where the extremes $\xi = \pm 1$ and $\xi = 0$ correspond to pure normal and local behaviors, respectively. In agreement with the local behavior manifested in the components of the eigenstates, for the *As-H* oscillators we obtain $\xi = -0.032$ from the parameters displayed in Table 2.

From the spectroscopic parameters given in Table 2 and the relations (47), we obtained the force constants displayed in Table 3. In the same table we have included for comparison the parameters obtained by Halonen co-workers [32] as well as ab initio results [33]. Although it is possible to obtain a fit of the same quality with less parameters, we have decided to include all the interactions to estimate all the available force constants. As noted from Table 4, the results are in good agreement with previous calculations. The discrepancy in the sign of the constant f_{rrrr} is due to the approximation in the potential, where only terms up to quartic order were kept. In our approximation f_{rrrr} must be less than zero to reproduce the strong anharmonic behavior in the spectrum, a behavior reproduced naturally when Morse oscillators are considered at zeroth-order.

The analysis presented constitutes an example of a general procedure to estimate force constants in the framework of the $U(v+1)$ approach, which is one of the goals of our contribution. In the next section, we shall show how it is possible to establish a general approach to model dipole transition intensities using the same basic idea.

Table 2
Parameters of the Hamiltonian (45) in cm^{-1} obtained in the fit to 21 vibrational energies of stretching vibrational bands in arsine

Parameter	Fit	Errors	
		Epsilon	Delta
$\tilde{\omega}_e$	2162.92	0.292	0.029
λ	-4.2950	0.492	0.082
α_1	-38.7361	0.005	0.001
α_2	0.0514	0.0528	0.010
α_3	-0.1833	0.022	0.003
α_4	0.1641	0.073	0.030

The statistical error analysis has been included in the last two columns, where the Epsilon and Delta errors are shown.

Table 3
Force constants derived from the spectroscopic parameters given in Table 2

Parameter	This work	Halonen et al.	Ab initio
$f_{rr}(\text{aJ } \text{Å}^{-2})$	2.836	2.841	2.829
$f_{rr'}(\text{aJ } \text{Å}^{-2})$	-0.010 40	-0.009 95	-0.0097
$f_{rrrr}(\text{aJ } \text{Å}^{-4})$	-51.9074	46.323	54.4
$f_{rrr'}$	0.2066	—	—
$f_{rr'r'}$	-0.9825	—	—
$f_{rrr'r'}$	0.6596	—	—

The Halonen surface was taken from Ref. [32], while the ab initio surface from Ref. [33].

Table 4
Observed and calculated relative intensities of the stretching vibrational bands in arsine

Local state	$\nu_{\text{calc}}/\text{cm}^{-1}$	I_{obs}	I_{calc}	Halonen et al. [27]	Pluchart et al. [13]
Symmetry A_1					
(100)	2115.13	1.0 ^a	1.0	1	1.0
(200)	4165.79	0.021	0.068	0.022	0.0209
(110)	4238.94	—	1.14×10^{-3}	0.13×10^{-3}	—
(300)	6136.07	0.32×10^{-3}	1.32×10^{-3}	0.49×10^{-3}	0.47×10^{-3}
(210)	6277.63	0.28×10^{-4}	0.07×10^{-4}	0.0055×10^{-4}	—
(400)	8027.32	0.15×10^{-4}	0.129×10^{-4}	0.071×10^{-4}	0.12×10^{-4}
Symmetry E					
(100)	2126.81	1.0 ^a	1.0	1.0	1.0
(200)	4168.75	0.021	0.069	0.022	0.0209
(011)	4248.66	—	2.64×10^{-4}	0.58×10^{-4}	—
(300)	6136.36	0.32×10^{-3}	1.32×10^{-3}	0.49×10^{-3}	0.47×10^{-3}
(012)	6283.43	—	1.51×10^{-6}	0.51×10^{-6}	—
(120)	6295.01	0.14×10^{-4}	0.015×10^{-4}	0.0032×10^{-4}	—
(400)	8027.35	0.15×10^{-4}	0.128×10^{-4}	0.071×10^{-4}	0.12×10^{-4}

^a Scaled value.

4. Dipole transition intensities

The analysis of transition intensities represents a test for the wave functions provided by any model of the Hamiltonian. In particular in the framework of a local scheme the infrared absorption intensities are calculated with a bond dipole model, where the dipole function is expressed as a sum of bond dipoles in the following form [20,21]

$$\vec{\mu}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^3 \mu_i(r_i) \mathbf{e}_i, \quad (55)$$

where r_i is the instantaneous bond length of the i th bond and \mathbf{e}_i is a unit vector along the i th bond. The infrared transition intensities from the initial state $|v\rangle$ to the final state $|v'\rangle$ within a single electronic state is given by [22]

$$I_{v \rightarrow v'} = C \Delta E_{vv'} \sum_{i,j} |\mu_{(v,i),(v',j)}|^2, \quad (56)$$

where C is a constant, $\Delta E_{vv'}$ is the energy difference between the states, the subindices $\{i,j\}$ account for the degeneracy of the states, while the dipole matrix elements take the form

$$\begin{aligned} |\mu_{vv'}|^2 &= \sum_{\zeta=x,y,z} |\langle v' | \vec{\mu}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{e}_\zeta | v \rangle|^2 \\ &= \sum_{\zeta=x,y,z} |\langle v' | \mu_\zeta(\mathbf{r}) | v \rangle|^2, \end{aligned} \quad (57)$$

where the degeneracies have not been considered explicitly. A crucial question that arises is concerned with the form of the bond dipole function. A Taylor series expansion as a function of the bond lengths is a possibility, but a more attractive alternative consists in modeling the local dipole functions with an analytical function, such as the Mecke dipole moment function [23,24]

$$\hat{t}_i = \mu_o q_i^m e^{-\gamma q_i}, \quad (58)$$

where q_i is the displacement local coordinate for the i th oscillator, γ and μ_o are parameters to be determined and m is usually taken to be an integer ≥ 1 . Here, we shall consider $m = 1$. The advantage of this function is its simplicity, its correct asymptotic limits and the fact that it is possible to obtain analytical results for the matrix elements for some systems, like Morse functions for instance. The different components of the dipole function is then expanded in terms of the local operators (58).

For pyramidal molecules the dipole operator span the irreducible representations A_1 and E in the following form

$$\mu_z^{A_1}; \quad (\mu_x^E, \mu_y^E). \quad (59)$$

To calculate the intensities a representation of the dipole operators involved in (56) has to be attained in terms of the local dipole moment functions (58). We first have to fix the degenerate representation according to the matrix representation generated by (x,y) . To achieve this goal we chose the chain of groups

$$\mathcal{C}_{3v} \supset \mathcal{C}_s^a; \quad \mathcal{C}_s^a = \{E, \sigma_v^a\}, \quad (60)$$

to classify the symmetry adapted functions and operators. In (60) the element σ_v^a stands for the plane of symmetry indicated in Fig. 1. Projecting we thus obtain the following representation for the dipole components up to first order

$$\mu_x^{E,A'} = \delta_1 \frac{1}{\sqrt{6}} (2\hat{t}_1 - \hat{t}_2 - \hat{t}_3), \quad (61a)$$

$$\mu_y^{E,A''} = \delta_1 \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{t}_2 - \hat{t}_3), \quad (61b)$$

$$\mu_z^{A_1,A'} = \delta_2 \frac{1}{\sqrt{3}} (\hat{t}_1 + \hat{t}_2 + \hat{t}_3), \quad (61c)$$

where A' and A'' label the irreps of the subgroup \mathcal{C}_s^a . We may add contributions of higher order by means of successive couplings. This extension ensures realistic asymptotic behavior of the dipole surface, but enough experimental data is necessary. For arsine, few experimental data are available and consequently only the linear expansion (61) will be considered.

Taking into account this analysis the transition intensities (56) may be expressed as

$$I_{v_i \rightarrow v_j} = \Delta E_{v_i v_j} \left\{ |\langle v_j \Gamma_j | \mu^{A_1} | v_i \Gamma_i \rangle|^2 + |\langle v_j \Gamma_j A' | \mu_x^{(E_1, A')} | v_i \Gamma_i A' \rangle|^2 \right\}, \quad (62)$$

where we have considered the Wigner–Eckart theorem to involve only the first component of the eigenvectors [25].

To calculate the matrix elements of the dipole function in the context of the $U(v+1)$ model, we first have to obtain a representation of the operators (58) in the algebraic space. To achieve this goal we simply substitute our approximation (31) to obtain

$$\hat{t}_i = \mu_o \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{b}_i^\dagger + \hat{b}_i) e^{-\frac{\gamma}{\sqrt{2}}(\hat{b}_i^\dagger + \hat{b}_i)}, \quad (63)$$

taking dimensionless units. We thus will be interested in the calculation of the matrix elements of this operators in the local basis (6)

$$M_{m',m} \equiv \langle [N], n'; n'_1, n'_2, n'_3 | \hat{t}_i | [N], n; n_1, n_2, n_3 \rangle \quad (64)$$

where m denotes symbolically the set of local quantum numbers $\{N, n, n_1, n_2, n_3\}$. We can obtain closed analytic results for the matrix elements (64) based on the fact that the operators (8) satisfy the $su(2)$ commutation relations. Taking advantage of this fact we can write

$$e^{-\frac{\gamma}{\sqrt{2}}(\hat{b}_i^\dagger + \hat{b}_i)} = e^{-\beta(\hat{J}_{i+} + \hat{J}_{i-})} = e^{-\zeta_1 \hat{J}_{i+}} e^{-\zeta_2 \hat{J}_{i-}} e^{-\zeta_3 \hat{J}_{i,0}}, \quad (65)$$

where we have introduced the definition

$$\beta = \frac{\gamma}{\sqrt{2N}}. \quad (66)$$

The functional form of the parameters ζ_i is given by

$$\zeta_1 = \tanh(\beta), \quad (67)$$

$$\zeta_2 = \sinh(\beta) \cosh(\beta), \quad (68)$$

$$\zeta_3 = 2 \ln[\cosh(\beta)]. \quad (69)$$

which was obtained through a two dimensional representation of the $su(2)$ algebra [26]. Hence the transition operators (63) may be written in the following form

$$\hat{t}_i = \mu_0 \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{b}_i^\dagger + \hat{b}_i) e^{-(\zeta_1 \sqrt{N}) \hat{b}_i^\dagger} e^{-(\zeta_2 \sqrt{N}) \hat{b}_i} e^{-(\zeta_3 \sqrt{N}) J_{i,0}}, \quad (70)$$

where we should take into account that

$$J_{i,0} = -\frac{N}{2} \left[1 - \frac{1}{N} (\hat{n} + \hat{n}_i) \right], \quad (71)$$

in accordance with (10). The matrix elements (64) are now able to be calculated in a straightforward way. The result is

$$\begin{aligned} M_{m',m} = & \mu_0 \frac{(\prod_{j \neq i} \delta_{n'_j, n_j})}{\sqrt{2}} e^{\zeta_3 \frac{N}{2}} (-\zeta_1 \sqrt{N})^{n'_i - n_i - 1} \sqrt{n_i! (n'_i - 1)!} \sqrt{n'_i (1 - \frac{n' - 1}{N})} \\ & \times \sum_{q=0}^{n_i} \frac{(\zeta_1 \zeta_2 N)^q}{q! (n'_i - n_i + q - 1)! (n_i - q)!} f(\zeta_3, N; n' - 1, n; n'_i - 1, n_i; q) \\ & + \mu_0 \frac{(\prod_{j \neq i} \delta_{n'_j, n_j})}{\sqrt{2}} e^{\zeta_3 \frac{N}{2}} (-\zeta_1 \sqrt{N})^{n'_i - n_i + 1} \sqrt{n_i! (n'_i + 1)!} \sqrt{(n'_i + 1) (1 - \frac{n'}{N})} \\ & \times \sum_{q=0}^{n_i} \frac{(\zeta_1 \zeta_2 N)^q}{q! (n'_i - n_i + q + 1)! (n_i - q)!} f(\zeta_3, N; n' + 1, n; n'_i + 1, n_i; q), \end{aligned} \quad (72)$$

where for convenience we have defined

$$\begin{aligned} f(\zeta_3, N; n', n; n'_i, n_i; q) = & \frac{e^{\zeta_3 (n + n_i)}}{N^q} \\ & \times \frac{(N - n + q)!}{\sqrt{N^{n'_i - n_i} (N - n)! (N - n')!}}. \end{aligned} \quad (73)$$

Although here we have restricted ourselves to only one set of equivalent oscillators, this result is easily generalized for more than one set. Let us now consider the particular situation when all transitions start from the ground state $|[N], 0; 000\rangle$. In this case, the matrix elements (72) reduce to

$$\begin{aligned} M_{m',0} = & \mu_0 \frac{(\prod_{j \neq i} \delta_{n'_j, 0})}{\sqrt{2}} e^{\zeta_3 \frac{N}{2}} \left\{ \frac{(-\zeta_1)^{n'_i - 1}}{(n'_i - 1)!} \sqrt{\frac{N! n'_i (n'_i - 1)! (1 - (n' - 1)/N)}{(N - n' + 1)!}} \right. \\ & \left. + \mu_0 \frac{(-\zeta_1)^{n'_i + 1}}{(n'_i + 1)!} \sqrt{\frac{N! (n'_i + 1)! (n'_i + 1)! (1 - n'/N)}{(N - n' - 1)!}} \right\}. \end{aligned} \quad (74)$$

From these expressions we can recover the harmonic limit. To achieve this goal we first consider the limits

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \sqrt{N} \zeta_1 = \frac{\gamma}{\sqrt{2}}, \quad (75a)$$

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \sqrt{N} \zeta_2 = \frac{\gamma}{\sqrt{2}}, \quad (75b)$$

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \zeta_3 \hat{J}_0 = -\frac{\gamma^2}{4}, \quad (75c)$$

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \zeta_3 = 0. \quad (75d)$$

In addition, we have

$$\lim_{N \rightarrow \infty} f(\zeta_3, N; n', n; n'_i, n_i; q) = 1, \quad (76)$$

from which we obtain

$$\begin{aligned} \lim_{N \rightarrow \infty} M_{m',m} = & \mu_0 \frac{(\prod_{j \neq i} \delta_{n'_j, n_j})}{\sqrt{2}} e^{\frac{\gamma^2}{4}} (-\gamma \sqrt{2})^{n'_i - n_i - 1} \sqrt{n'_i n_i! (n'_i - 1)!} \\ & \times \sum_{q=0}^{n_i} \frac{(\gamma^2/2)^q}{q! (n'_i - n_i + q - 1)! (n_i - q)!} \\ & + \mu_0 \frac{(\prod_{j \neq i} \delta_{n'_j, n_j})}{\sqrt{2}} e^{\frac{\gamma^2}{4}} (-\gamma \sqrt{2})^{n'_i - n_i + 1} \sqrt{(n'_i + 1) n_i! (n'_i + 1)!} \\ & \times \sum_{q=0}^{n_i} \frac{(\gamma^2/2)^q}{q! (n'_i - n_i + q + 1)! (n_i - q)!}. \end{aligned} \quad (77)$$

This result coincide with the evaluation of the matrix elements using harmonic oscillator functions and the creation and annihilation operators \hat{a}_i^\dagger in the expansion of q .

This description contrasts with the analysis presented in Ref. [13], where the proposed dipole transition operator is based on the general behavior of the dipole transition intensities and has to be defined for each type of local states. For example, for transitions

$$|[N], 0; 0, 0, 0, 0\rangle \rightarrow |[N], n_i; 0, \dots, n_i, \dots, 0\rangle \quad (78)$$

the operators proposed are (translated into our notation) [15]:

$$\hat{\mu}^{A_1} = \delta_1 \sum_{n=1}^N (e^{\gamma \hat{n}(n)} T^{A_1} + hc), \quad (79a)$$

$$\hat{\mu}^E = \delta_2 \sum_{n=1}^N (e^{\gamma' \hat{n}(n)} T^E + hc), \quad (79b)$$

where

$${}^{(n)}T_z^{A_1} = \sum_{i=1}^3 (\hat{b}_i^{in} + hc) \quad (80a)$$

$${}^{(n)}T^E = (2\hat{b}_1^{in} - \hat{b}_2^{in} - \hat{b}_3^{in} + hc). \quad (80b)$$

In this case the equivalent of the local transition operator (63) for the specific case of transitions from the ground state is

$$\hat{t}_i^{gs \rightarrow n_i} = \delta e^{-\beta n_i} \hat{b}_i^{\dagger n_i}, \quad (81)$$

with matrix elements

$$\begin{aligned} \langle [N], n; n_1, n_2, n_3 | \hat{t}_i^{gs \rightarrow n_i} | [N], 0; 0, 0, 0 \rangle \\ = (\prod_{j \neq i} \delta_{n'_j, n_j}) \delta e^{-\beta n_i} \sqrt{\frac{N! n_i!}{N^{n_i} (N - n_i)!}} \delta_{n'_i, 0} \end{aligned} \quad (82)$$

This expression is simple and reproduces the general trend of the transition intensities, but it has the disadvantage that is not general and its physical content is not in accordance with the fact that the dipole transition moment is given in terms of an expansion of the coordinates. The latter can be appreciated when the harmonic limit of the dipole expansions (79) is studied. In the harmonic limit the operators (80) reduce to

$$\lim_{N \rightarrow \infty} {}^{(n)}T_z^{A_1} \approx \sum_{i=1}^3 \left[\left(\frac{1}{\sqrt{2}} (q_i - ip_i) \right)^n + hc \right], \quad (83a)$$

$$\lim_{N \rightarrow \infty} {}^{(n)}T^E \approx 2 \left(\frac{1}{\sqrt{2}}(q_1 - ip_1) \right)^n - \left(\frac{1}{\sqrt{2}}(q_2 - ip_2) \right)^n - \left(\frac{1}{\sqrt{2}}(q_3 - ip_3) \right)^n, \quad (83b)$$

while for the exponentials

$$\lim_{N \rightarrow \infty} e^{\gamma m_i} = e^{\gamma \frac{1}{2}(\rho_i^2 + q_i^2 - 1)}, \quad (84)$$

which means that in this description the dipole transition operators depend on both the coordinates and momenta, a peculiar result not consistent with the fact that the dipole moment operator is considered as an expansion of the coordinates.

The dipole transition intensities (62) involve three parameters in the linear approximation (61), namely $\{\delta_1, \delta_2, \gamma\}$. The parameters δ_1 and δ_2 fix the scale, while γ in (58) determines how the strengths decrease as a function of the number of quanta. Note that since the stretching coordinates are equivalent the operators $\{\hat{t}_i, i = 1, 2, 3\}$ contain the same parameter γ . These parameters should be determined through a fit to the experiment. The function taken to minimize is

$$\text{rms} = \left[\sum_{i=1}^{N_{\text{exp}}} [\log(I_{\text{exp}}^i) - \log(I_{\text{cal}}^i)]^2 / (N_{\text{exp}} - N_{\text{par}}) \right]^{1/2} \quad (85)$$

with the same meaning for N_{exp} and N_{par} as in (52). In Table 4, we present the calculated intensities for the experimental data available [27]. The parameters obtained in the fit are

$$\delta_1 = 0.0173, \quad \delta_2 = 0.0122, \quad \gamma = 0.193536. \quad (86)$$

The δ parameters are concerned with the normalization and consequently a small variation does not affect considerable the results. In contrast, γ must be specified with this precision to obtain the results displayed in the table. Additional digits in the parameters (86) do not change the reported theoretical intensities. In the same Table 4, results presented by Halonen et al. [27] and Pluchart et al. [13] are also included. In average our results are similar in accuracy to the Ref. [27]. This is expected since in essence we are using the same expansion for the dipole operator. Although at first sight the intensities provided by Ref. [13] are better, we should take into account that not all the experimental data were considered and that the number of parameters involved in (79) are 4, one more parameter that using the linear approximation (61). Our description may be improved by considering symmetrized cross terms in the dipole functions (adding higher order terms in the expansions (61a)), but there is no guarantee that this kind of solution provides physical insights, since bending–stretching interactions may introduce significant effects on the intensities. We stress however, that the treatment we propose to describe dipole transition intensities is general and is readily extended to include higher order expansions in the dipole operators, which in the harmonic limit reduce to the usual expansions considered in local mode models [20].

5. Summary and conclusions

Based on the new formulation of the $U(v+1)$ model recently proposed in [15], we have established an approach to obtain the force constants associated to the Born–Oppenheimer potential surfaces. The basic idea consists in identifying the expressions (23) as a first approximation to represent algebraically the local coordinates and momenta. With such identification it is compulsory to carry out a symmetrization procedure to obtain a suitable Hamiltonian. This approach allows to construct the relevant interactions starting with the Hamiltonian in configuration space without using group theoretical techniques of continuous groups. We should stress that with this approach the previous version of the model [4,5,13,14] is extended to model any interaction with anharmonic operators. As an example a study of the stretching modes of the arsine is presented. All the force constants involved up to quartic order and preserving the polyad are obtained.

The connection of the coordinates and momenta with the $u(v+1)$ algebraic space allows to establish an algebraic representation of the dipole operators in natural form starting from the local Mecke's dipole functions. This fact allows to obtain general expressions of the components of the dipole moment for any system in terms of local dipole functions. This approach contrasts with the previous approach proposed in Ref. [13], where specific tensorial operators have to be defined for each type of local states and where the operators depend on the coordinates as well as the momenta, as shown by the harmonic limit analysis. As an example a description of the dipole transition intensities for arsine has been presented.

We should stress that the goal of our work was not to improve previous descriptions, but rather to show a possible way to estimate force constants and to model dipole transitions intensities based on physical grounds. Force constants had not been obtained before in the framework of the $U(v+1)$ model, and our approach to describe transition intensities is general and based on previous descriptions in local schemes. We hope this new point of view of the $U(v+1)$ model will help in giving deeper insight into the model as well as to improve the general description of complex molecules.

Acknowledgment

This work was supported in part by DGAPA-UNAM, México, under project IN101302.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data for this article are available on ScienceDirect (<http://www.sciencedirect.com>) and as part of the Ohio State University Molecular Spectroscopy Archives (http://msa.lib.ohio-state.edu/jmsa_hp.htm).

References

- [1] M.E. Kellman, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 46 (1995) 395–421.
- [2] F. Iachello, R.D. Levine, *Algebraic Theory of Molecules*, Oxford University Press, 1995.
- [3] A. Frank, P. Van Isacker, *Algebraic Methods in Molecular and Nuclear Structure Physics*, Wiley, New York, 1994.
- [4] F. Michelot, J. Moret-Bailly, *J. Phys.* 48 (1987) 51–72.
- [5] C. Leroy, F. Michelot, *J. Mol. Spectrosc.* 151 (1992) 71–96.
- [6] R. Lemus, A. Frank, *J. Mol. Spectrosc.* 201 (2000) 198–217.
- [7] A. Frank, R. Lemus, M. Carvajal, C. Jung, E. Ziemniak, *Chem. Phys. Lett.* 308 (1999) 91–98.
- [8] M. Carvajal, R. Lemus, A. Frank, C. Jung, E. Ziemniak, *Chem. Phys.* 260 (2000) 105–123.
- [9] R. Lemus, R. Bernal, *Chem. Phys.* 283 (2002) 401–417.
- [10] R. Lemus, M. Carvajal, J.C. López-V, A. Frank, *J. Mol. Spectrosc.* 214 (2002) 52–68.
- [11] R. Lemus, *J. Mol. Spectrosc.* 225 (2004) 73–92.
- [12] C. Leroy, F. Collin, M. Loëte, *J. Mol. Spectrosc.* 175 (1996) 289–295.
- [13] L. Pluchart, C. Leroy, A. Mourat, *J. Mol. Spectrosc.* 218 (2003) 1–11.
- [14] L. Pluchart, C. Leroy, N. Sanzharov, F. Michellot, E. Bekhtereva, O. Ulenikov, *J. Mol. Spectrosc.* 232 (2005) 107–124.
- [15] O. Álvarez-Bajo, M. Sánchez-Castellanos, R. Lemus, *J. Mol. Spectrosc.* 236 (2006) 134–146.
- [16] L. Halonen, T. Carrington Jr., *J. Chem. Phys.* 88 (1988) 4171–4185.
- [17] H.M. Pickett, *J. Chem. Phys.* 56 (1972) 1715–1723.
- [18] R. Meyer, H. Günthard, *J. Chem. Phys.* 49 (1968) 1510–1521.
- [19] R. Lemus, *Mol. Phys.* 101 (2003) 2511–2528.
- [20] M.S. Child, L. Halonen, *Adv. Chem. Phys.* 1 (1984) 1–57.
- [21] L. Halonen, *Adv. Chem. Phys.* 104 (1998) 41–179.
- [22] P.W. Atkins, *Molecular Quantum Mechanics*, second ed., Oxford University Press, Oxford, 1983.
- [23] R. Mecke, *Z. Electrochem.* 54 (1950) 38–51.
- [24] I. Schek, J. Jortner, M.L. Sage, *Chem. Phys. Lett.* 64 (1979) 209–213.
- [25] B.G. Wybourne, *Classical groups for physicists*, Wiley, New York, 1974.
- [26] F.M. Fernández, E.A. Castro, *Algebraic Methods in Quantum Chemistry and Physics*, CRC Press, New York, 1996.
- [27] M. Halonen, L. Halonen, H. Bürger, P. Moritz, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 4225–4231.
- [28] H. Lin, O.N. Ulenikov, S. Yurchinko, X.-G. Wang, Q.-S. Zhu, *J. Mol. Spectrosc.* 187 (1998) 89–96.
- [29] L. Walters, *The p-shell nuclei in a $(0 + 2)\hbar\omega$ model space*, Ph.D. Thesis. University of Rijks, Groningen (1989).
- [30] P.J. Brussaard, P.W.M. Glandemans, *Shell-model applications in Nuclear Spectroscopy*, North-Holland, Amsterdam, 1977.
- [31] F. James, *CERN Program Library Long Writeup D506. MINUIT. Function Minimization and Error Analysis. Reference Manual. Version 94.1. Computing and Networks Division. CERN Geneva, Switzerland. 1994.*
- [32] T. Lukka, E. Kauppi, L. Halonen, *J. Chem. Phys.* 102 (1995) 5200–5206.
- [33] J. Breidung, W. Thiel, *J. Mol. Spectrosc.* 169 (1995) 166–180.

Vibrational excitations of arsine in the framework of a local unitary group approach

M. Sánchez-Castellanos, O. Álvarez-Bajo, C.A. Amezcua-Eccius, R. Lemus *

Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM, A. P. 70-543, Circuito Exterior, C. U., 04510 Mexico, D. F., Mexico

Received 4 August 2006; in revised form 25 August 2006

Available online 30 August 2006

Abstract

A description of vibrational excitations of pyramidal molecules in terms of the unitary group approach $U(v+1)$ is presented. Based on the recent reformulation of this algebraic method the Hamiltonian is first expressed in the space of coordinates and momenta and thereafter translated into an algebraic realization in terms of the generators of the dynamical group $U_s(4) \times U_b(4)$, where s and b stand for stretching and bending degrees of freedom, respectively. Fermi and number interactions are considered in the stretching–bending contribution of the Hamiltonian. This new approach provides in natural form the connection between the spectroscopic parameters and force constants. The analysis of the vibrational excitations of arsine is presented.

© 2006 Elsevier Inc. All rights reserved.

Keywords: Unitary group approach; Local model; Force constants; Vibrational excitations; Arsine

1. Introduction

In the last decades local mode models have provided an alternative way to study highly excited vibrational states of symmetrical molecules. Because significant differences in atomic masses and anharmonicity are correlated, local behavior is strongly manifested in systems containing hydrogen atoms, like for instance H_2O , AsH_3 , SbH_3 , C_2H_2 , SiH_2 and C_6H_6 [1–3]. The observed stretching vibrational energy level patterns with close degeneracies are typical of these molecules, a feature that is nicely explained with the simplest version of this theory, where the bond oscillators are coupled by bilinear kinetic and potential energy terms [4]. The basic idea of the local models consists in considering a set of non interacting oscillators as a zeroth order Hamiltonian in such a way that the strength of their coupling versus bond anharmonicities determines the local character of the spectra. Although this approach

was originally applied only to stretching modes, using Morse oscillators for the diagonal contribution and taking a harmonic approximation for the interaction matrix elements (harmonically coupled anharmonic oscillator model) [1,4], an extension to include the bending vibrations as valence angle oscillators was also developed [5]. In the latter case a direct product of functions is proposed as a basis, with Morse functions for the stretching degrees of freedom and harmonic oscillator functions for the bending modes. A more general approach may be possible in which Morse oscillators are considered for stretches and asymmetrical bond bends and Pöshel-Teller oscillators for symmetrical out-of-plane modes [6]. This treatment has the advantage that it allows to unify in an algebraic $\text{SU}(2)$ representation the vibrational description of molecules without losing the connection with the configuration space [7–11]. An alternative local approach to describe vibrational excitations is represented by algebraic methods based on the use of unitary dynamical groups [12,13].

The second quantization formalism [14] and factorization methods [15–17] have given rise to a wide variety of algebraic methods in different fields of physics and

* Corresponding author. Fax: +52 55 56162233.

E-mail address: renato@nucleares.unam.mx (R. Lemus).

chemistry [18–21]. In particular, when the vibrational excitations are described in terms of a basis of harmonic oscillators the number operator representation has proved its usefulness to compute matrix elements as well as to establish relevant interactions in the construction of effective Hamiltonians in both local and normal representations [12,19,22]. In the framework of a local mode picture another possibility of description consists in considering Morse and/or Pöshel-Teller oscillators either algebraically or in configuration space. In any case the approach provides a basis defined by the eigenfunctions of the zeroth order Hamiltonian of independent oscillators. An alternative basis is provided by the $U(v+1)$ model, although in this case there is no clear potential associated with it.

The $U(v+1)$ model was proposed some time ago first in the context of the description of collective states of nuclei [23,24] and later on in the field of molecular physics [12,13]. In the latter case for a set of v equivalent oscillators the dynamical group becomes $U(v+1)$, while for several sets of equivalent oscillators the direct product of groups is taken as the dynamical group. Recently a connection between the unitary group approach and the traditional description in configuration space of vibrational excitations was proposed [25,26]. This new approach has the remarkable feature that it is possible to set up the $U(v+1)$ algebraic representation of any Hamiltonian in configuration space without ambiguities, allowing to obtain force constants and model dipole transition operators directly from dipole functions in coordinates [26]. Up to now the application of this approach has been restricted to the stretching modes of arsine, where force constants and dipole transitions were studied. An analysis of the stretching modes of arsine using the traditional $U(v+1)$ approach has also been presented [27]. In this contribution we proceed to establish the general description of pyramidal molecules where no tunneling motion is allowed. This approximation is justified for systems where no inversion splitting is observed, like arsine and stibine [28–30]. In order to evaluate this new approach we shall present a study of the complete overtone spectra of arsine in a close correspondence with previous analysis in configuration space, including the attainment of force constants.

This paper is organized as follows. A summary of the new formulation of the $U(v+1)$ model is briefly presented in Section 2. Section 3 is devoted to establish the general model to describe the vibrational excitations of pyramidal molecules. The analysis of the results obtained for arsine is discussed in Section 4. Finally, our summary and conclusions are given in Section 5.

2. A summary of the $U(v+1)$ approach to vibrational excitations

In this section we present a summary of the $U(v+1)$ model according to the new reformulation presented in Ref. [25,26]. Let us start considering v equivalent oscillators. Associated with the i -th oscillator we have bosonic

creation \hat{a}_i^\dagger and annihilation \hat{a}_i operators. An additional \hat{s} boson is added with the constraint that the total number of bosons \hat{N} is constant. In this model the state vectors associated to a local mode description consist of a set of $v+1$ independent harmonic oscillators. Explicitly the basis is given by [25]

$$|[N], n; n_1, n_2, \dots, n_v\rangle = \frac{1}{\sqrt{(N-n)! \prod_j^v n_j!}} (\hat{s}^\dagger)^{N-n} \times \prod_i^v (\hat{a}_i^\dagger)^{n_i} |0\rangle, \quad (1)$$

which is characterized by the total number of quanta N , whose corresponding operator is given by

$$\hat{N} = \hat{n} + \hat{n}_s, \quad (2)$$

with

$$\hat{n} = \sum_{i=1}^v \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i; \quad \hat{n}_s = \hat{s}^\dagger \hat{s}. \quad (3)$$

The addition of the boson \hat{s} together with the fact that the representation $[N]$ is fixed, makes the unitary group $U(v+1)$ a dynamical group for the set of v oscillators.

From the generators of the unitary group $U(v+1)$ the following operators are introduced [25,26]

$$\hat{b}_i^\dagger \equiv \frac{\hat{s} \hat{a}_i^\dagger}{\sqrt{N}}; \quad \hat{b}_i \equiv \frac{\hat{s}^\dagger \hat{a}_i}{\sqrt{N}}, \quad (4)$$

with commutation relations

$$[\hat{b}_i, \hat{b}_j^\dagger] = \delta_{ij} - \frac{1}{N} [\hat{n} \delta_{ij} + \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_i]; \quad [\hat{b}_i^\dagger, \hat{b}_j^\dagger] = [\hat{b}_i, \hat{b}_j] = 0, \quad (5)$$

which may be identified with the angular momentum commutation relations [31]. The action of these operators over the kets (1) is the following

$$\hat{b}_i^\dagger |[N], n; n_1, n_2, \dots, n_v\rangle = \sqrt{(n_i+1) \left(1 - \frac{n}{N}\right)} |[N], n+1; n_1, \dots, n_i+1, \dots, n_v\rangle, \quad (6a)$$

$$\hat{b}_i |[N], n; n_1, n_2, \dots, n_v\rangle = \sqrt{n_i \left(1 - \frac{n-1}{N}\right)} |[N], n-1; n_1, \dots, n_i-1, \dots, n_v\rangle, \quad (6b)$$

while for the operators $\hat{a}_i^\dagger(\hat{a}_i)$

$$\hat{a}_i^\dagger |[N], n; n_1, n_2, \dots, n_v\rangle = \sqrt{(n_i+1)} |[N], n+1; n_1, \dots, n_i+1, \dots, n_v\rangle, \quad (7a)$$

$$\hat{a}_i |[N], n; n_1, n_2, \dots, n_v\rangle = \sqrt{n_i} |[N], n-1; n_1, \dots, n_i-1, \dots, n_v\rangle. \quad (7b)$$

In the harmonic limit the operators $\hat{b}_i^\dagger(\hat{b}_i)$ go to $\hat{a}_i^\dagger(\hat{a}_i)$, with the usual bosonic commutation relations [25,26].

When α sets of equivalent oscillators are present in the vibrational description, a $u(v+1)$ algebra is introduced

for each equivalent set, so that the dynamical group is given by the direct product

$$U_1(v_1 + 1) \times U_2(v_2 + 1) \times \dots \times U_x(v_x + 1). \quad (8)$$

In this case a total number of bosons N_i is associated with each space, which in turn is related to the dissociation limit of the corresponding internal coordinates [13,32].

Our method to construct the algebraic Hamiltonian consists in establishing the Hamiltonian in configuration space in a local scheme and later on carry out the substitution [25,26]

$$q_i \simeq \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega\mu}}(\hat{d}_i^\dagger + \hat{d}_i), \quad (9a)$$

$$\hat{p}_i \simeq \frac{i}{2}\sqrt{2\hbar\omega\mu}(\hat{d}_i^\dagger - \hat{d}_i), \quad (9b)$$

for each internal coordinate, where $\hat{d}_i^\dagger(\hat{d}_i)$ may be identified either with $\hat{a}_i^\dagger(\hat{a}_i)$ or $\hat{b}_i^\dagger(\hat{b}_i)$.

We thus start with the quantum mechanical Hamiltonian in internal displacement coordinates q_i that describes the vibrational excitations of a molecule [33,34]

$$H = \frac{1}{2}\mathbf{\hat{p}}\mathbf{G}(\mathbf{q})\mathbf{p} + V(\mathbf{q}), \quad (10)$$

where terms not involving momentum operators in the kinetic energy have been omitted [35], and \mathbf{q} and \mathbf{p} are column vectors corresponding to the internal displacement coordinates and their conjugate momenta

$$\hat{p}_k = -i\hbar\frac{\partial}{\partial q_k}, \quad (11)$$

respectively, while the Wilson matrix $\mathbf{G}(\mathbf{q})$ establishes the connection between the internal and Cartesian coordinates. In the Hamiltonian (10), vibrational angular momenta have been also neglected. The solutions of the Schrödinger equation associated with the Hamiltonian (10) may be obtained expanding the $\mathbf{G}(\mathbf{q})$ matrix as well as the potential in terms of the internal displacement coordinates keeping terms up to certain order in momenta and coordinates. Usually terms up to quartic order are taken into account in order to include the most relevant Fermi and Darling–Dennison resonances. In this way we obtain a Hamiltonian of type $\hat{H} = \hat{H}(\mathbf{q}, \mathbf{p})$, whose algebraic representation is obtained through the substitution of the relations (9). In this process however a symmetrization procedure may be necessary when dealing with coordinates belonging to the same subspace. The reason stems out from the fact that the commutators

$$[q_i, q_j] = 0; \quad [q_i, \hat{p}_j] = i\hbar\delta_{ij}. \quad (12)$$

are satisfied when the operators $\hat{d}^\dagger(\hat{d})$ are associated with $\hat{a}^\dagger(\hat{a})$, but not with $\hat{b}^\dagger(\hat{b})$. In fact, using the operators $\hat{b}^\dagger(\hat{b})$ we obtain

$$[q_i, q_j] = \frac{\hbar}{2\omega\mu} \frac{1}{N} [\hat{a}_i\hat{a}_i^\dagger - \hat{a}_i\hat{a}_i^\dagger]; \quad i, j \in \alpha, \quad (13)$$

while for the coordinates and momenta

$$[q_i, \hat{p}_j] = i\hbar\delta_{ij} - \frac{i\hbar}{2N} [2\hat{n} \delta_{ij} + \hat{a}_j\hat{a}_i^\dagger + \hat{a}_i\hat{a}_j^\dagger]; \quad i, j \in \alpha. \quad (14)$$

Following this approach we obtain in natural form the algebraic Hamiltonian in a local scheme. In the framework of this description, however, it is convenient to identify the Hamiltonian as a sum of non-interacting local oscillators plus a set of interactions. Since the expansion is carried out in terms of the displacement internal coordinates q_i , the natural identification corresponds to

$$\hat{H}_0 = \frac{\hbar\omega}{2} \sum_{i=1}^v (\hat{a}_i^\dagger\hat{a}_i + \hat{a}_i\hat{a}_i^\dagger), \quad (15)$$

with the usual definition

$$\omega = \sqrt{\frac{f_{qq}}{\mu}} = \sqrt{f_{qq}g_{qq}^0}. \quad (16)$$

The zeroth-order Hamiltonian (15) is obtained with the identification of the operators $\hat{d}^\dagger(\hat{d})$ with $\hat{a}^\dagger(\hat{a})$ in the quadratic terms. For quartic terms we decide the appropriate identification according to the physical meaning and quality of the fit. Finally, the resulting algebraic Hamiltonian is diagonalized in a symmetry adapted basis which is obtained by projecting the functions (1) [25,36].

3. Pyramidal molecules

Let us now consider the case of pyramidal molecules of type XH_3 in the framework of the $U(v+1)$ model that will allow to describe the overtone spectra of arsine. The harmonic approximation provides a complete basis in terms of normal coordinates which can be used to diagonalize a general Hamiltonian. In the standard notation this basis is labeled by

$$|v_1 v_2 v_3^{1/3} v_4^{1/4}\rangle, \quad (17)$$

where v_1 and v_3 correspond to the symmetrical and degenerate X-H stretching modes A_1 and E , respectively, while v_2 and v_4 correspond to the symmetrical and degenerate H-X-H bending modes A_1 and E , respectively. In this work the normal states will be labeled as

$$|1_{v_1}, 2_{v_2}, 3_{v_3}, 4_{v_4}\rangle, \quad (18)$$

since the vibrational angular momenta are not needed to reproduce the available experimental data. To carry out the description in a local scheme we should expand the Wilson matrix and the potential energy in terms of the displacement local coordinates. In Fig. 1 we display the assignment of coordinates in which the first set (r_i , $i = 1, 2, 3$) corresponds to the space of stretching oscillators (s), while the set (θ_i , $i = 4, 5, 6$) stands for the space of bending oscillators (b). We shall take the following coordinates in the expansion of the Hamiltonian

$$q_i = \Delta r_i, \quad i = 1, 2, 3; \quad q_j = r_e \Delta \theta_j, \quad j = 4, 5, 6, \quad (19)$$

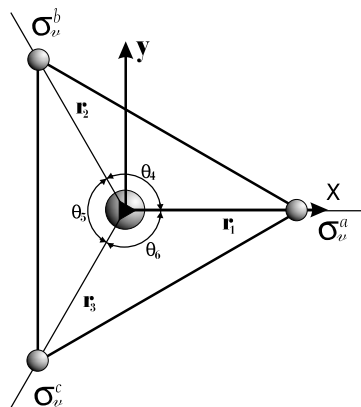


Fig. 1. Internal coordinates used to describe the vibrational degrees of freedom of pyramidal molecules. The subindex associated with each coordinate corresponds to the boson numbering in the text.

where r_e is the equilibrium distance X-H. The Hamiltonian (10) involves the $\mathbf{G}(\mathbf{q})$ matrix, whose elements are given in the appendix. We shall consider terms up to quartic order in the expansion of kinetic and potential energies. As usual the Hamiltonian may be written in the form

$$\hat{H} = \hat{H}_s + \hat{H}_b + \hat{H}_{sb}, \quad (20)$$

where polyad conservation may be considered, a condition that for this system in the local scheme takes the form

$$P = 2(n_1 + n_2 + n_3) + (n_4 + n_5 + n_6). \quad (21)$$

Because of the polyad conservation, the contributions \hat{H}_s and \hat{H}_b involve only quadratic and quartic powers. For the stretching contribution we have

$$\begin{aligned} \hat{H}_s = & \frac{1}{2} g_{rr}^o \sum_{i=1}^3 \hat{p}_i^2 + g_{rr'}^o \sum_{i>j=1}^3 \hat{p}_i \hat{p}_j \\ & + \frac{1}{2} f_{rr} \sum_{i=1}^3 q_i^2 + f_{rr'} \sum_{i>j=1}^3 q_i q_j + \frac{1}{4!} f_{rrrr} \sum_{i=1}^3 q_i^4 \\ & + \frac{4}{4!} f_{rrrr'} [q_1^3 (q_2 + q_3) + q_2^3 (q_1 + q_3) + q_3^3 (q_1 + q_2)] \\ & + \frac{3}{4!} f_{rrr'r'} [q_1^2 (q_2^2 + q_3^2) + q_2^2 (q_3^2 + q_1^2) + q_3^2 (q_1^2 + q_2^2)] \\ & + \frac{12}{4!} f_{rrr'r'r'} [q_1^2 q_2 q_3 + q_2^2 q_1 q_3 + q_3^2 q_1 q_2]. \end{aligned} \quad (22)$$

We should note that no quartic terms coming from the kinetic energy appear, a fact that is explained by the independence of the elements (46a) and (46b) in the stretching coordinates. On the other hand, for the bending contribution we have

$$\begin{aligned} \hat{H}_b = & \frac{1}{2} g_{qq}^o \sum_{i=4}^6 \hat{p}_i^2 + g_{qq'}^o \sum_{i>j=4}^6 \hat{p}_i \hat{p}_j \\ & + \frac{1}{2} f_{qq} \sum_{i=4}^6 q_i^2 + f_{qq'} \sum_{i>j=4}^6 q_i q_j \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & + \frac{1}{4} \left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_4}}{\partial q_4^2} \right)_0 [p_4 q_4^2 p_4 + p_5 q_5^2 p_5 + p_6 q_6^2 p_6] \\ & + \frac{1}{4} \left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_5}}{\partial q_4^2} \right)_0 [(p_4 q_4^2 + p_6 q_6^2) p_5 + (p_5 q_5^2 + p_6 q_6^2) p_4 \\ & + (p_4 q_4^2 + p_5 q_5^2) p_6 + H.c.] \\ & + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_5}}{\partial q_4 \partial q_5} \right)_0 [p_4 q_4 q_5 p_5 + p_6 q_6 q_5 p_5 + p_4 q_4 q_6 p_6 + H.c.] \\ & + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_6}}{\partial q_4 \partial q_5} \right)_0 [p_4 q_4 q_5 p_6 + p_6 q_6 q_5 p_4 + p_5 q_5 q_4 p_6 \\ & + p_4 q_4 q_6 p_5 + p_5 q_5 q_6 p_4 + p_6 q_6 q_4 p_5 + H.c.] \\ & + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_6}}{\partial q_5^2} \right)_0 [p_4 q_5^2 p_6 + p_5 q_4^2 p_6 + p_5 q_6^2 p_4 + H.c.] \\ & + \frac{1}{4!} f_{qqqq} \sum_{i=4}^6 q_i^4, \\ & + \frac{4}{4!} f_{qqqq'} [q_4^3 (q_5 + q_6) + q_5^3 (q_4 + q_6) + q_6^3 (q_4 + q_5)] \\ & + \frac{3}{4!} f_{qqq'q'} [q_4^2 (q_5^2 + q_6^2) + q_5^2 (q_4^2 + q_6^2) + q_6^2 (q_4^2 + q_5^2)] \\ & + \frac{12}{4!} f_{qqq'q'r'} [q_4^2 q_5 q_6 + q_5^2 q_4 q_6 + q_6^2 q_4 q_5], \end{aligned} \quad (23)$$

where $H.c.$ denotes Hermitian conjugate. Concerning the stretching–bending interactions both cubic and quartic contributions may preserve the polyad. We thus split the interaction according to the order of the interaction in the following form

$$\hat{H}_{sb} = \hat{V}_{sbb} + \hat{V}_{ssbb}, \quad (24)$$

where \hat{V}_{sbb} involves the Fermi resonances, while \hat{V}_{ssbb} contains the relevant quartic interactions which, as we shall present shortly, correspond to number interactions. Explicitly, we have for the Fermi contribution

$$\begin{aligned} \hat{V}_{sbb} = & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial g_{q_1 q_4}}{\partial q_4} \right)_0 [p_1 (q_4 p_4 + q_6 p_6) + p_2 (q_4 p_4 + q_5 p_5) \\ & + p_3 (q_5 p_5 + p_6 q_6) + H.c.] \\ & + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial g_{q_4 q_4}}{\partial q_1} \right)_0 [q_1 (p_4^2 + p_6^2) + q_2 (p_4^2 + p_5^2) + q_3 (p_5^2 + p_6^2)] \\ & + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial g_{q_1 q_5}}{\partial q_5} \right)_0 [p_1 q_5 p_5 + p_2 q_6 p_6 + p_3 q_4 p_4 + H.c.] \\ & + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial g_{q_1 q_5}}{\partial q_4} \right)_0 2[p_1 (q_4 p_5 + q_6 p_5) + p_2 (q_4 p_6 + q_6 p_4) \\ & + p_3 (q_5 p_4 + p_6 q_4)] \\ & + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial g_{q_4 q_5}}{\partial q_1} \right)_0 2[p_4 (q_1 p_5 + q_2 p_6) + p_5 (q_2 p_6 + q_3 p_4) \\ & + p_6 (q_1 p_5 + p_3 q_4)] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_6}}{\partial q_1} \right)_0 [p_4(q_1 p_6 + q_2 p_5) + p_5(q_2 p_4 + q_3 p_6) \\
& + p_6(q_1 p_4 + p_3 q_5)] \\
& + \frac{3}{3!} f_{r q' q''} [q_1(q_4^2 + q_6^2) + q_2(q_4^2 + q_5^2) + q_3(q_6^2 + q_5^2)] \\
& + \frac{3}{3!} f_{r q q'} [q_1 q_5^2 + q_2 q_6^2 + q_3 q_4^2] \\
& + \frac{6}{3!} f_{r q q'} [q_1(q_4 q_5 + q_5 q_6) + q_2(q_4 q_6 + q_5 q_6) \\
& + q_3(q_4 q_5 + q_4 q_6)] \\
& + \frac{6}{3!} f_{r q' q''} [q_1 q_4 q_6 + q_2 q_4 q_5 + q_3 q_5 q_6]. \quad (25)
\end{aligned}$$

The stretching–bending potential of quartic order involves 8 force constants, which are unable to be determined with the available experimental data. Consequently a selected set of interactions should be chosen. Following Lukka et al. [29] we propose for the second interaction in (24)

$$\begin{aligned}
\hat{V}_{ssbb} = & \frac{1}{4} \left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_4}}{\partial q_1^2} \right)_0 [(q_1^2 + q_2^2)p_4^2 + (q_2^2 + q_3^2)p_5^2 + (q_1^2 + q_3^2)p_6^2] \\
& + \frac{1}{4} f_{r r q' q'} [(q_1^2 + q_2^2)q_4^2 + (q_2^2 + q_3^2)q_5^2 + (q_1^2 + q_3^2)q_6^2], \quad (26)
\end{aligned}$$

which turns out to be relevant for the description of vibrational excitations of both arsine and stibine.

Once the Hamiltonian in configuration space has been established, we are now in position to apply the $U(v+1)$ algebraic model. Since in this case we have two subspaces, the dynamical group corresponds to the direct product

$$U_s(4) \times U_b(4), \quad (27)$$

where each group is characterized by the representations $[N_s]$ and $[N_b]$, where N_s and N_b stand for the total number of bosons for the corresponding spaces, and are determined either using dissociation limit arguments [13] or fitting criteria. The corresponding operators are given by

$$\hat{N}_s = \hat{n}_1 + \hat{n}_2 + \hat{n}_3 + \hat{n}_s, \quad (28a)$$

$$\hat{N}_b = \hat{n}_4 + \hat{n}_5 + \hat{n}_6 + \hat{n}_t, \quad (28b)$$

with

$$\{\hat{n}_i = \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i, \quad i = 1, \dots, 6\}; \quad \hat{n}_s = \hat{s}^\dagger \hat{s}; \quad \hat{n}_t = \hat{t}^\dagger \hat{t}, \quad (29)$$

where we assume that the operators \hat{s}^\dagger (\hat{s}) and \hat{t}^\dagger (\hat{t}) correspond to the extra bosons for the stretching and bending spaces, respectively.

We now propose the approximation (9). We shall consider the association $\hat{d}^\dagger(\hat{d}) \rightarrow \hat{a}^\dagger(\hat{a})$ for the zeroth order local oscillators as well as for the anharmonic corrections involving number operators for both spaces, as suggested by previous analysis [26]. In our model, the crucial ingredient to be able to consider in (9) the identification $\hat{d}^\dagger(\hat{d}) \rightarrow \hat{b}^\dagger(\hat{b})$ for the stretching Hamiltonian consists in carrying out the symmetrization procedure [26]

$$q_1^3(q_2 + q_3) \rightarrow \frac{1}{2} [q_1^3(q_2 + q_3) + (q_2 + q_3)q_1^3], \quad (30a)$$

$$q_1^2(q_2^2 + q_3^2) \rightarrow \frac{1}{2} [q_1^2(q_2^2 + q_3^2) + (q_2^2 + q_3^2)q_1^2], \quad (30b)$$

$$\begin{aligned}
q_1^2 q_2 q_3 \rightarrow & \frac{1}{6} [q_1^2(q_2 q_3 + q_3 q_2) + (q_2 q_3 + q_3 q_2)q_1^2 \\
& + q_3 q_1^2 q_2 + q_2 q_1^2 q_3]. \quad (30c)
\end{aligned}$$

In contrast to the stretching modes, the behavior of the bending modes is closely harmonic and consequently it seems reasonable to propose the correspondence $\hat{d}^\dagger(\hat{d}) \rightarrow \hat{a}^\dagger(\hat{a})$ for all the interactions. Finally, for the Fermi interactions we propose $\hat{d}^\dagger(\hat{d}) \rightarrow \hat{b}^\dagger(\hat{b})$, while for the contribution \hat{V}_{ssbb} we make the identification $\hat{d}^\dagger(\hat{d}) \rightarrow \hat{a}^\dagger(\hat{a})$ since it involves only number operators. This approach allows to establish a one to one correspondence with the $U(v+1)$ algebraic representation of the Hamiltonian. After carrying out the appropriate substitutions in (20) we obtain the following algebraic Hamiltonian

$$\frac{\hat{H}_s}{hc} = \tilde{\omega}_e^s \hat{n} + \lambda_s \sum_{i \neq j=1}^3 \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j + \alpha_1^s \hat{I}_1^s + \sum_{i=2}^4 \alpha_i^s \left(\sum_p \hat{O}_p I_i^s + H.c. \right), \quad (31a)$$

$$\begin{aligned}
\frac{\hat{H}_b}{hc} = & \tilde{\omega}_e^b \hat{n} + \lambda_b \sum_{i \neq j=4}^6 \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j + \alpha_1^b \hat{I}_{n_4}^b + \alpha_2^b \hat{\gamma}_{44/45}^b \\
& + \alpha_3^b (2\hat{I}_{44/55}^b + 8\hat{I}_{n_4 6/5}^b) + \alpha_4^b (\hat{I}_{44/55}^b + 2\hat{I}_{n_4 6/5}^b) \\
& + \gamma_1^b \hat{I}_{44/55}^b + \gamma_2^b \hat{I}_{44/56}^b + \gamma_3^b (\hat{I}_{44/55}^b - 2\hat{I}_{44/55}^b), \quad (31b)
\end{aligned}$$

$$\frac{\hat{H}_{ssbb}}{hc} = \zeta_1 \hat{f}_{1/44} + \zeta_2 \hat{f}_{1/55} + \zeta_3 \hat{f}_{1/45} + \zeta_4 \hat{f}_{1/46}, \quad (31c)$$

$$\frac{\hat{H}_{ssbb}}{hc} = \eta \hat{I}_{n_1 n_4}. \quad (31d)$$

In this Hamiltonian the local stretching interactions \hat{I}_i^s are defined as

$$\hat{I}_1^s = \sum_{i=1}^3 (\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i)^2 = \sum_{i=1}^3 \hat{n}_i^2, \quad (32a)$$

$$\begin{aligned}
\hat{I}_2^s = & \hat{b}_1^{\dagger 2} \hat{b}_1 (\hat{b}_2 + \hat{b}_3) + \hat{b}_1^2 \hat{b}_1^\dagger (\hat{b}_2^\dagger + \hat{b}_3^\dagger) + (\hat{b}_1^\dagger \hat{b}_1 + \hat{b}_1 \hat{b}_1^\dagger) \\
& \times [\hat{b}_1^\dagger (\hat{b}_2 + \hat{b}_3) + \hat{b}_1 (\hat{b}_2^\dagger + \hat{b}_3^\dagger)], \quad (32b)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\hat{I}_3^s = & \hat{b}_1^{\dagger 2} (\hat{b}_2^2 + \hat{b}_3^2) + \hat{b}_1^2 (\hat{b}_2^{\dagger 2} + \hat{b}_3^{\dagger 2}) + (\hat{b}_1^\dagger \hat{b}_1 + \hat{b}_1 \hat{b}_1^\dagger) \\
& \times [\hat{b}_2^\dagger \hat{b}_2 + \hat{b}_2 \hat{b}_2^\dagger + \hat{b}_3^\dagger \hat{b}_3 + \hat{b}_3 \hat{b}_3^\dagger], \quad (32c)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\hat{I}_4^s = & 2(\hat{b}_1^{\dagger 2} \hat{b}_2 \hat{b}_3 + \hat{b}_1^2 \hat{b}_2^\dagger \hat{b}_3^\dagger) + (\hat{b}_1^\dagger \hat{b}_1 + \hat{b}_1 \hat{b}_1^\dagger) (\hat{b}_2^\dagger \hat{b}_2 \\
& + \hat{b}_2 \hat{b}_2^\dagger + \hat{b}_3^\dagger \hat{b}_3 + \hat{b}_3 \hat{b}_3^\dagger) + \hat{b}_3^\dagger \hat{b}_1^\dagger \hat{b}_2^\dagger + \hat{b}_3 \hat{b}_1 \hat{b}_2 \\
& + \hat{b}_3^\dagger (\hat{b}_1^\dagger \hat{b}_1 + \hat{b}_1 \hat{b}_1^\dagger) \hat{b}_2 + \hat{b}_3 (\hat{b}_1^\dagger \hat{b}_1 + \hat{b}_1 \hat{b}_1^\dagger) \hat{b}_2^\dagger, \quad (32d)
\end{aligned}$$

while for the bending interactions

$$\hat{I}_{n_4}^b = \sum_{i=4}^6 (\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i)^2 = \sum_{i=4}^6 \hat{n}_i^2, \quad (33a)$$

$$\hat{I}_{n_4 n_5}^b = \hat{n}_4^2 \hat{n}_5^2 + \hat{n}_4^2 \hat{n}_6^2 + \hat{n}_5^2 \hat{n}_6^2, \quad (33b)$$

$$\hat{I}_{44/55}^b = \hat{a}_4^{\dagger 2} \hat{a}_5^2 + \hat{a}_5^{\dagger 2} \hat{a}_6^2 + \hat{a}_6^{\dagger 2} \hat{a}_4^2, \quad (33c)$$

$$\begin{aligned} \hat{I}_{44/45}^b &= \hat{a}_4^{\dagger 2} \hat{a}_4 (\hat{a}_5 + \hat{a}_6) + \hat{a}_5^{\dagger 2} \hat{a}_5 (\hat{a}_4 + \hat{a}_6) \\ &\quad + \hat{a}_6^{\dagger 2} \hat{a}_6 (\hat{a}_4 + \hat{a}_5) + H.c., \end{aligned} \quad (33d)$$

$$\hat{I}_{44/56}^b = \hat{a}_4^{\dagger 2} \hat{a}_5 \hat{a}_6 + \hat{a}_5^{\dagger 2} \hat{a}_4 \hat{a}_6 + \hat{a}_6^{\dagger 2} \hat{a}_4 \hat{a}_5 + H.c., \quad (33e)$$

$$\hat{I}_{n_4 6/5}^b = \hat{n}_4 \hat{a}_6^{\dagger} \hat{a}_5 + \hat{n}_5 \hat{a}_4^{\dagger} \hat{a}_6 + \hat{n}_6 \hat{a}_5^{\dagger} \hat{a}_4 + H.c.. \quad (33f)$$

In addition, for the stretching–bending interactions we have for the local Fermi contributions

$$\begin{aligned} \hat{f}_{1/44} &= \hat{b}_1^{\dagger} \hat{b}_4 \hat{b}_4 + \hat{b}_1^{\dagger} \hat{b}_6 \hat{b}_6 + \hat{b}_3^{\dagger} \hat{b}_6 \hat{b}_6 + \hat{b}_3^{\dagger} \hat{b}_5 \hat{b}_5 + \hat{b}_2^{\dagger} \hat{b}_4 \hat{b}_4 \\ &\quad + \hat{b}_2^{\dagger} \hat{b}_5 \hat{b}_5 + H.c., \end{aligned} \quad (34a)$$

$$\hat{f}_{1/55} = \hat{b}_1^{\dagger} \hat{b}_5 \hat{b}_5 + \hat{b}_3^{\dagger} \hat{b}_4 \hat{b}_4 + \hat{b}_2^{\dagger} \hat{b}_6 \hat{b}_6 + H.c., \quad (34b)$$

$$\begin{aligned} \hat{f}_{1/45} &= \hat{b}_1^{\dagger} \hat{b}_4 \hat{b}_5 + \hat{b}_1^{\dagger} \hat{b}_6 \hat{b}_5 + \hat{b}_3^{\dagger} \hat{b}_4 \hat{b}_6 + \hat{b}_3^{\dagger} \hat{b}_4 \hat{b}_5 + \hat{b}_2^{\dagger} \hat{b}_4 \hat{b}_6 \\ &\quad + \hat{b}_2^{\dagger} \hat{b}_6 \hat{b}_5 + H.c., \end{aligned} \quad (34c)$$

$$\hat{f}_{1/46} = \hat{b}_1^{\dagger} \hat{b}_4 \hat{b}_6 + \hat{b}_3^{\dagger} \hat{b}_5 \hat{b}_6 + \hat{b}_2^{\dagger} \hat{b}_4 \hat{b}_5 + H.c., \quad (34d)$$

while for the stretching–bending number interaction

$$\hat{I}_{n_1 n_4} = \hat{n}_1 (\hat{n}_4 + \hat{n}_6) + \hat{n}_2 (\hat{n}_4 + \hat{n}_5) + \hat{n}_3 (\hat{n}_5 + \hat{n}_6). \quad (35)$$

As we note this interaction involves products of number operators. The general expression for the quartic order stretching–bending Hamiltonian involves 9 more independent local interactions, which will be presented elsewhere.

The sum of operators \hat{O}_p appearing in the Hamiltonian (31) runs over the permutations $p = e, (123), (132)$. The spectroscopic parameters are given in terms of the structure and force constants. For the stretching parameters we have

$$\begin{aligned} hc \tilde{\omega}_e^s &= \hbar \omega_s + \frac{6}{4!} \frac{\hbar^2}{4\omega_s^2 \mu_s^2} f_{rrrr} \\ &\quad + \frac{\hbar^2}{4} \frac{1}{\omega_s \mu_s \omega_b \mu_b} \frac{1}{r_e^2} f_{rr'\theta'\theta'} + \frac{\hbar^2}{4} \left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_4}}{\partial q_1^2} \right)_0 \left(\frac{\omega_b \mu_b}{\omega_s \mu_s} \right), \end{aligned} \quad (36a)$$

$$hc \lambda_s = \frac{\hbar \omega_s \mu_s}{2} g_{rr'}^o + \frac{\hbar}{2\omega_s \mu_s} f_{rr'}, \quad (36b)$$

$$hc \alpha_1^s = \frac{6}{4!} \frac{\hbar^2}{4\omega_s^2 \mu_s^2} f_{rrrr}, \quad (36c)$$

$$hc \alpha_2^s = \frac{4}{4!} \frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{4\omega_s^2 \mu_s^2} f_{rrr'\theta'}, \quad (36d)$$

$$hc \alpha_3^s = \frac{3}{4!} \frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{4\omega_s^2 \mu_s^2} f_{rrr'r'}, \quad (36e)$$

$$hc \alpha_4^s = \frac{12}{4!} \frac{1}{6} \frac{\hbar^2}{4\omega_s^2 \mu_s^2} f_{rrr'r''}, \quad (36f)$$

while for the bending parameters

$$\begin{aligned} hc \tilde{\omega}_e^b &= \hbar \omega_b + \frac{\hbar^2}{8} \left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_4}}{\partial q_4^2} \right)_0 + \frac{6}{4!} \frac{\hbar^2}{4\omega_b^2 \mu_b^2} \frac{1}{r_e^4} (f_{\theta\theta\theta\theta} \\ &\quad + 4f_{\theta\theta\theta'\theta'}) \end{aligned} \quad (37a)$$

$$+ \frac{\hbar^2}{4} \left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_4}}{\partial q_1^2} \right)_0 \left(\frac{\omega_b \mu_b}{\omega_s \mu_s} \right) + \frac{\hbar^2}{4} \frac{1}{\omega_s \mu_s \omega_b \mu_b} \frac{1}{r_e^2} f_{rr'\theta'\theta'}, \quad (37b)$$

$$\begin{aligned} hc \lambda_b &= \frac{\hbar \omega_b \mu_b}{2} g_{q_4 q_4}^o + \frac{\hbar}{2\omega_b \mu_b} \frac{1}{r_e^2} f_{\theta\theta'} + \frac{\hbar^2}{8} \left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_5}}{\partial q_4^2} \right)_0 \\ &\quad + \frac{\hbar^2}{8} \left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_6}}{\partial q_5^2} \right)_0 \\ &\quad + \frac{12}{4!} \frac{\hbar^2}{4\omega_b^2 \mu_b^2} \frac{1}{r_e^4} (2f_{\theta\theta\theta\theta'} + f_{\theta\theta\theta'\theta'}), \end{aligned} \quad (37c)$$

$$hc \alpha_1^b = \frac{\hbar^2}{8} \left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_4}}{\partial q_4^2} \right)_0 + \frac{6}{4!} \frac{\hbar^2}{4\omega_b^2 \mu_b^2} \frac{1}{r_e^4} f_{\theta\theta\theta\theta}, \quad (37d)$$

$$hc \alpha_2^b = \frac{\hbar^2}{8} \left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_5}}{\partial q_4^2} \right)_0 + \frac{12}{4!} \frac{\hbar^2}{4\omega_b^2 \mu_b^2} \frac{1}{r_e^4} f_{\theta\theta\theta\theta'}, \quad (37e)$$

$$hc \alpha_3^b = \frac{3}{4!} \frac{\hbar^2}{4\omega_b^2 \mu_b^2} \frac{1}{r_e^4} f_{\theta\theta\theta'\theta'}, \quad (37f)$$

$$hc \alpha_4^b = \frac{12}{4!} \frac{\hbar^2}{4\omega_b^2 \mu_b^2} \frac{1}{r_e^4} f_{\theta\theta\theta'\theta''}, \quad (37g)$$

$$hc \gamma_1^b = \frac{\hbar^2}{4} \left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_5}}{\partial q_4 \partial q_5} \right)_0, \quad (37h)$$

$$hc \gamma_2^b = \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_6}}{\partial q_4 \partial q_5} \right)_0, \quad (37i)$$

$$hc \gamma_3^b = -\frac{\hbar^2}{8} \left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_6}}{\partial q_5^2} \right)_0. \quad (37j)$$

For the parameters involved in the stretching–bending contribution we have

$$\begin{aligned} hc \zeta_1 &= \frac{\hbar}{4} \left(\frac{\partial g_{q_1 q_4}}{\partial q_4} \right)_0 \sqrt{\hbar \omega_s \mu_s} - \frac{\hbar}{4} \left(\frac{\partial g_{q_4 q_4}}{\partial q_1} \right)_0 \omega_b \mu_b \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_s \mu_s}} \\ &\quad + \frac{1}{2} \frac{\hbar}{2\omega_b \mu_b} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_s \mu_s}} \frac{1}{r_e^2} f_{r\theta'\theta'}, \end{aligned} \quad (38a)$$

$$\begin{aligned} hc \zeta_2 &= \frac{\hbar}{4} \left(\frac{\partial g_{q_1 q_5}}{\partial q_5} \right)_0 \sqrt{\hbar \omega_s \mu_s} + \frac{1}{2} \frac{\hbar}{2\omega_b \mu_b} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_s \mu_s}} \\ &\quad \times \frac{1}{r_e^2} f_{r\theta\theta}, \end{aligned} \quad (38b)$$

$$\begin{aligned} hc \zeta_3 &= \frac{\hbar}{4} \left(\frac{\partial g_{q_1 q_5}}{\partial q_4} \right)_0 \sqrt{\hbar \omega_s \mu_s} - \frac{\hbar}{4} \left(\frac{\partial g_{q_4 q_5}}{\partial q_1} \right)_0 2\omega_b \mu_b \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_s \mu_s}} \\ &\quad + \frac{\hbar}{2\omega_b \mu_b} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_s \mu_s}} \frac{1}{r_e^2} f_{r\theta\theta'}, \end{aligned} \quad (38c)$$

$$hc \zeta_4 = -\frac{\hbar}{4} \left(\frac{\partial g_{q_4 q_6}}{\partial q_1} \right)_0 2\hbar\omega_b\mu_b \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_s\mu_s}} + \frac{\hbar}{2\omega_b\mu_b} \times \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_s\mu_s}} \frac{1}{r_e^2} f_{r\theta'\theta''}, \quad (38d)$$

$$hc \eta = \frac{\hbar^2}{4} \left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_4}}{\partial q_1^2} \right)_0 \left(\frac{\omega_b\mu_b}{\omega_s\mu_s} \right) + \frac{\hbar^2}{4} \frac{1}{\omega_s\mu_s\omega_b\mu_b} \times \frac{1}{r_e^2} f_{r\theta'\theta''}. \quad (38e)$$

where we have carried out the identification of the force constants with the usual notation given by Lukka et al. [29]

$$f_{qq'} = \frac{1}{r_e^2} f_{\theta\theta'}, \quad f_{rqq'} = \frac{1}{r_e^2} f_{r\theta\theta'}; \quad f_{qqq'q''} = \frac{1}{r_e^4} f_{\theta\theta\theta'\theta''}, \quad (39)$$

with similar expressions for the different combinations of the subindices. For the Wilson Matrix and its derivatives the relations are given in Table 1. Here the reduced masses are given by

$$\mu_s = \frac{1}{g_{rr}^0}; \quad \mu_b = \frac{1}{g_{qq}^0} = \frac{1}{r_e^2 g_{\theta\theta}^0}. \quad (40)$$

In the next section we shall present a study of the overtone spectra of arsine using the algebraic Hamiltonian (31).

4. Arsine overtone spectrum

We now proceed to apply the model presented in the previous section to the arsine (AsH_3) overtone spectrum. The aim of this work is to show the feasibility of the algebraic $U(v+1)$ model to describe vibrational excitations, in similar fashion to the traditional local models in configuration space. In this way we have the advantages of algebraic models, keeping the connection with the force constants field description. In particular, in arsine we have stretching and bending subspaces, a fact that opens the possibility of including Fermi-like interactions through

the inclusion of force constants obtained from *ab initio* calculations [29].

The equilibrium configuration of the arsine molecule is pyramidal with structure parameters $r_e = 1.51106 \text{ \AA}$, and $\angle \text{HAsH} = 92.069^\circ$ [29]. The point symmetry group is \mathcal{C}_{3v} . This molecule has six degrees of freedom, three of them associated with the stretching modes ($A_1 \oplus E$) and three bending modes ($A_1 \oplus E$). The vibrational excitations of this system may be described with the Hamiltonian (31). This Hamiltonian is not the most general, since we are neglecting vibrational angular momenta and most of the quartic stretching–bending interactions, but we shall show that this approximation provides reasonable results for the available experimental data. But before proceeding to the diagonalization of the Hamiltonian it is necessary to fix the parameters N_s and N_b . Since the stretching number of bosons are related to the dissociation limit, we shall take the estimation $N_s = 28$ previously obtained in Ref.[26]. In contrast, since bending modes do not necessarily lead to dissociation, the bending boson number was considered as a parameter and determined using the criteria of minimum deviation combined with the best description of the force constants and components of the eigenstates. To this end we have explored the range $N_b = 35\text{--}140$. The rms deviation remained basically the same. Changes in the force constants were not significative. We thus payed attention to the character of the states, specifically the states $|300000\rangle$ and $|400000\rangle$, whose maximum local coefficients were provided by the parameter $N_b = 80$. We thus present results taking $N_b = 80$. We have carried out fits involving energies up to polyads $P = 10$ and $P = 12$, which comprise 33 and 35 experimental data, respectively. We have considered all data reported in Ref.[29], with additional stretching states given in Ref.[37]. In contrast to Lukka et al we have included in the fit all the energies, but with the refinements of Ref.[37]. Here we explore the reliability of the model to describe the whole spectrum keeping the relation with the force constants. Not all the interactions involved in the Hamiltonian (10) were included in the descriptions. The criteria to choose the final set of parameters were based on the following considerations: (a) order of the interaction, (b) physical relevance of the interaction, (c) statistical analysis: correlation and errors in the parameters, and finally (d) quality of the energy fit.

Since the number of experimental bending energies in arsine is too small to consider the general expression (31b), we shall propose the simplified Hamiltonian

$$\begin{aligned} \frac{\hat{H}}{hc} = & \tilde{\omega}_e^s \hat{n} + \lambda_s \sum_{i \neq j}^3 \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j + \alpha_1^s \hat{I}_1^s + \sum_{i=2}^4 \alpha_i^s \left(\sum_p \hat{O}_p I_i^s + H.c. \right) \\ & + \tilde{\omega}_e^b \hat{n} + \lambda_b \sum_{i \neq j}^3 \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j + \alpha_1^b \hat{I}_1^b \\ & + \zeta_1 \hat{f}_{1/44} + \zeta_2 \hat{f}_{1/55} + \zeta_3 \hat{f}_{1/45} + \zeta_4 \hat{f}_{1/46} + \eta \hat{I}_{n_1 n_4}, \end{aligned} \quad (41)$$

Table 1
Relation between the Wilson matrix elements and the ones used by Lukka et al. [29]

$g_{q_1 q_2}^0 = g_{rr}^0$	$g_{q_4 q_4}^0 = r_e^2 g_{\theta\theta}^0$
$\left(\frac{\partial g_{q_1 q_4}}{\partial q_4} \right)_0 = \left(\frac{\partial g_{r\theta'}}{\partial \theta'} \right)_0$	$\left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_4}}{\partial q_1} \right)_0 = r_e^2 \left(\frac{\partial^2 g_{\theta\theta'}}{\partial \theta'^2} \right)_0$
$\left(\frac{\partial g_{q_1 q_5}}{\partial q_5} \right)_0 = \left(\frac{\partial g_{r\theta}}{\partial \theta} \right)_0$	$\left(\frac{\partial^2 g_{q_1 q_5}}{\partial q_4} \right)_0 = \left(\frac{\partial^2 g_{r\theta}}{\partial \theta'^2} \right)_0$
$\left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_5}}{\partial q_1} \right)_0 = r_e^2 \left(\frac{\partial^2 g_{\theta\theta'}}{\partial r} \right)_0$	$\left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_6}}{\partial q_1} \right)_0 = r_e^2 \left(\frac{\partial^2 g_{\theta\theta'}}{\partial r'} \right)_0$
$\left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_4}}{\partial q_4^2} \right)_0 = \left(\frac{\partial^2 g_{\theta\theta}}{\partial \theta'^2} \right)_0$	$\left(\frac{\partial^2 g_{q_1 q_5}}{\partial q_4^2} \right)_0 = \left(\frac{\partial^2 g_{r\theta'}}{\partial \theta'^2} \right)_0$
$\left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_5}}{\partial q_4 \partial q_5} \right)_0 = \left(\frac{\partial^2 g_{\theta\theta}}{\partial \theta \partial \theta'} \right)_0$	$\left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_6}}{\partial q_4 \partial q_5} \right)_0 = \left(\frac{\partial^2 g_{r\theta'}}{\partial \theta \partial \theta'} \right)_0$
$\left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_6}}{\partial q_5^2} \right)_0 = \left(\frac{\partial^2 g_{\theta\theta'}}{\partial \theta'^2} \right)_0$	

which implies that the behavior of the bending modes is closely harmonic. The last stretching interaction I_4^s was first included, but the fits imposed the null value for the parameter α_4^s for every fit. With the exception of the quartic stretching and bending interactions, the expression (41) is equivalent to the Hamiltonian used in Ref.[29]. Even in the framework of the Hamiltonian (41), it is not possible to include all the parameters in a fit unless some of them are fixed. The number of stretching–bending experimental energies is not enough to be able to optimize the Fermi resonance force constants. Consequently we have followed an approach similar to Lukka et al. [29], where the four cubic force constants were fixed at the *ab initio* values. This procedure must be self consistent since it is necessary to know the diagonal second order force constants to obtain the Fermi coefficients. It is worth noticing that this approach is viable due to the connection of our model with the potential surface that we have established.

Hence the Hamiltonian (41) contains 9 parameters, which in turn determine the 9 force constants $\{f_{rr}, f_{rr'}, f_{rrrr}, f_{rrrr'}, f_{rrr'r'}, f_{00}, f_{00'}, f_{0000}, f_{rr\theta'\theta'}\}$. The force constant $f_{rrr'r'}$ was not included since the parameter α_4^s vanishes in the fits. The diagonalization is carried out in a symmetry adapted basis which is obtained by projecting the functions (1). This symmetrization procedure greatly simplifies the calculations since the polyad blocks are reduced to a block form according to the irreps of the \mathcal{C}_{3v} symmetry group [25]. The spectroscopic parameters are optimized by a least square method. The quality of the fits is expressed in terms of the rms deviation

$$\text{rms} = \left[\sum_{i=1}^{N_{\text{exp}}} (E_{\text{exp}}^i - E_{\text{cal}}^i)^2 / (N_{\text{exp}} - N_{\text{par}}) \right]^{1/2}, \quad (42)$$

where N_{exp} is the total number of experimental energies and N_{par} the number of parameters freely optimized in the fit. For all data included unit weights were used. During the fits a statistical error analysis for the parameters was carried out [38,39]. Two types of uncertainty measures were defined and computed for the parameters x_i : the delta-error (δx_i) and the epsilon-error (ϵx_i), whose meaning was explained previously in Ref. [26].

We have first carried out a fit involving energies up to polyad $P = 10$ with boson numbers $N_s = 28$ and $N_b = 80$. In Table 2 we present the 33 experimental and the theoretical energies provided by this fit, which we name Fit 1, where an rms deviation of 2.68 cm^{-1} was obtained. In addition to the experimental and theoretical energies, Table 2 includes both normal and local labels, as well as the square of the maximum component. The simultaneous assignment of the states in both (approximate) normal and local schemes is significantly useful since, in general, some states may present a strong local character (stretching states) and others (bending states) a normal character. This feature allows to compare our assignments with the ones described in Ref. [29], showing full agreement. The spectroscopic parameters as well as the corresponding errors

associated with this fit are given in Table 4. We note that the epsilon as well as the delta errors are smaller than the corresponding parameters. In addition the correlation matrix has been calculated obtaining elements not greater than 0.96, which means that the parameters are well determined [40].

From the spectroscopic parameters given in Table 4 and the relations (36), (37) and (38) we are able to obtain the force constants. However, since in this fit only the quartic interaction $\hat{I}_{n_2}^b$ in the bending Hamiltonian was considered, the relations between the spectroscopic parameters and the force constants becomes

$$hc \tilde{\omega}_e^b = \hbar\omega_b + \frac{\hbar^2}{8} \left(\frac{\partial^2 g_{q_4q_4}}{\partial q_4^2} \right)_0 + \frac{6}{4!} \frac{\hbar^2}{4\omega_b^2 \mu_b^2} \frac{1}{r_e^4} f_{0000} \quad (43a)$$

$$+ \frac{\hbar^2}{4} \frac{1}{\omega_s \mu_s \omega_b \mu_b} \frac{1}{r_e^2} f_{rr\theta'\theta'}, \quad (43b)$$

$$hc \lambda_b = \frac{\hbar\omega_b \mu_b}{2} g_{q_4q_4}^o + \frac{\hbar}{2\omega_b \mu_b} \frac{1}{r_e^2} f_{00'}, \quad (43c)$$

$$hc \alpha_1^b = \frac{\hbar^2}{8} \left(\frac{\partial^2 g_{q_4q_4}}{\partial q_4^2} \right)_0 + \frac{6}{4!} \frac{\hbar^2}{4\omega_b^2 \mu_b^2} \frac{1}{r_e^4} f_{0000}. \quad (43d)$$

The results are displayed in Table 5. In the same table we have included for comparison the parameters obtained by Lukka et al. [29] as well as *ab initio* results [41]. The discrepancy in the sign of the constant f_{rrrr} in both fits is due to the approximation in the potential, where only terms up to quartic order were kept. In the framework of the $U(v+1)$ model the zeroth order Hamiltonian corresponds to a set of non interacting harmonic oscillators, a fact explicitly stated in Eq. (15). On the other hand we know that a harmonic oscillator does not present the correct asymptotic behavior. In our model, where polyad conservation is considered and up to quartic order interactions are taken into account, only quartic corrections are included. Hence it is not expected that a correction of quartic order in the harmonic oscillator leads to a correct asymptotic behavior. A negative value for constant f_{rrrr} reflects this fact and this is a feature of this model as well as all models based on a harmonic oscillator basis in the framework of this approximation. Concerning this point, models based on Morse oscillators represent a better option since they reflect the physical asymptotical behavior correctly. The fact that $f_{rrrr} > 0$ in a model where non interacting Morse oscillators are considered as a zeroth order Hamiltonian (Ref.[29]) is explained by the fact that a Morse potential carries the correct asymptotic behavior from the outset; an infinite series is implicit in the potential. Beside this discrepancy, the general trend of the force constants is reproduced in the framework of this model. The quality of the fit may be improved by including bending interactions of higher order. However when we tried to include the quartic bending contributions some parameters became unstable, a fact reflected in large errors. This is a

Table 2
Energies (in cm^{-1}) up to polyad $P = 10$ provided by the Fit 1 using the Hamiltonian (41)

Polyad	State (normal)	Contribution (normal)	State (local)	Contribution (local)	Energies		
					Exp.[29,37]	Theor.	ΔE
Symmetry A_1							
1	2 ₁	1.00	000100	1.00	906.752	904.404	2.3
2	2 ₂	0.99	000110	0.66	1806.15	1807.58	-1.4
2	4 ₂	0.99	000200	0.66	1991.0	1997.61	-6.6
2	1 ₁	0.99	100000	0.99	2115.16	2115.63	-0.5
3	1 ₁ 2 ₁	0.97	100100	0.70	3013	3013.99	-1.0
4	3 ₂	0.52	200000	0.95	4166.77	4165.43	1.3
4	1 ₂	0.52	110000	0.97	4237.7	4238.40	-0.7
5	2 ₁ 3 ₂	0.56	200100	0.74	5057.0	5053.68	3.3
5	1 ₂ 2 ₁	0.56	110100	0.39	5128.0	5127.33	0.7
5	1 ₁ 3 ₁ 4 ₁	0.69	200010	0.75	5158.0	5158.34	-0.3
6	1 ₁ 3 ₂	0.53	300000	0.80	6136.34	6138.81	-2.5
6	1 ₃	0.69	210000	0.95	6275.83	6275.81	0.0
6	3 ₃	0.55	111000	0.97	6365.95	6365.41	0.5
8	1 ₂ 3 ₂	0.25	400000	0.53	8028.98	8028.48	0.5
8	1 ₄	0.36	310000	0.79	8249.51	8251.60	-2.1
10	1 ₃ 3 ₄	0.18	500000	0.80	9841.4	9841.37	0.0
Symmetry E							
1	4 ₁	1.00	000010	1.00	999.225	999.503	0.7
2	2 ₁ 4 ₁	1.0	000020	0.66	1904.12	1903.98	0.1
2	4 ₂	0.99	000101	0.66	2003.48	1997.35	6.1
2	3 ₁	0.99	100000	0.99	2126.42	2125.05	1.4
3	1 ₁ 4 ₁	0.84	001010	0.87	3102	3103.91	-1.9
4	1 ₁ 3 ₁	0.70	200000	0.97	4167.94	4167.44	0.5
4	3 ₂	0.72	011000	0.99	4247.52	4246.52	1.0
5	1 ₁ 2 ₁ 3 ₁	0.66	200100	0.74	5057.0	5054.92	2.1
5	2 ₁ 3 ₂	0.69	011010	0.39	5128.0	5132.80	-4.8
5	1 ₁ 3 ₁ 4 ₁	0.39	200010	0.75	5158.0	5157.21	0.8
6	1 ₂ 3 ₁	0.31	300000	0.80	6136.7	6138.64	-2.3
6	1 ₂ 3 ₁	0.53	012000	0.97	6282.35	6281.48	0.9
6	3 ₃	0.68	120000	0.98	6294.71	6294.94	-0.2
8	1 ₁ 3 ₃	0.23	400000	0.53	8028.97	8028.45	0.5
8	1 ₃ 3 ₁	0.47	310000	0.72	8257.27	8253.67	3.6
8	1 ₂ 3 ₂	0.43	130000	0.83	8258.37	8259.45	-1.1
10	1 ₂ 3 ₃	0.27	500000	0.79	9841.4	9841.65	0.0

The rms deviation obtained is 2.68 cm^{-1} . The boson numbers were taken to be $N_s = 28$ and $N_b = 80$.

consequence of the lack of experimental observations on bending overtones. The additional effect of including higher order bending parameters falls in the character of the eigenstates. The eigenstates of the fit displayed in Table 2 present well defined local character. When the bending parameters are included the mixing increases considerably making impossible the identification of the high energy stretching states.

An inspection of Table 2 concerning the assignments of the eigenkets, shows that this molecule presents a local behavior in the stretching modes and a normal character in the bending modes, a fact also reflected in the local mode parameter defined by Child and Halonen [1], which in the framework of this model may be defined as

$$\xi = \frac{2}{\pi} \arctan\left(\frac{\lambda N}{\tilde{\omega}}\right). \quad (44)$$

This parameter provides a measurement of locality, where the extremes $\xi = \pm 1$ and $\xi = 0$ correspond to pure normal and local behaviors, respectively. From the parameters dis-

played in Table 4, for the As-H oscillators we obtain $\xi \approx -0.02$, while for the $\angle H\text{-As-H}$ bending oscillators $\xi \approx -0.76$.

Two additional experimental energies belonging to polyad $P = 12$ are available. Fit 1 predicts values for these energies with differences of 17 cm^{-1} . We may thus try to carry out a fit using the same interactions. Unfortunately the inclusion of the additional data makes unstable the parameters associated with the stretching and bending quartic interactions. Hence we carried out a new fit, called Fit 2, where a minimum set of parameters was considered, obtaining an rms deviation of 3.58 cm^{-1} . The Hamiltonian considered in this new fit is equivalent to the one used in Ref. [29]. In Table 3 the experimental and theoretical energies are displayed. The main difference, besides the quality of the fit, falls in the character of pure stretching state $|n00000\rangle$ with $n > 2$. These states are more local in Fit 1. In Table 4 the spectroscopic parameters are presented, from which we obtain the force constants displayed in Table 5. The general trend is also reproduced, although

Table 3
Energies (in cm^{-1}) up to polyad $P = 12$ provided by the Fit 2 using the Hamiltonian (41)

Polyad	State (normal)	Contribution (normal)	State (local)	Contribution (local)	Energies		
					Exp.[29,37]	Theor.	ΔE
Symmetry A_1							
1	2 ₁	1.00	000100	1.00	906.752	905.387	1.4
2	2 ₂	0.99	000110	0.66	1806.15	1808.94	−2.8
2	4 ₂	0.99	000200	0.66	1991.0	1996.23	−5.2
2	1 ₁	0.99	100000	0.99	2115.16	2113.89	1.3
3	1 ₁ 2 ₁	0.98	100100	0.69	3013	3015.04	−2.0
4	3 ₂	0.52	200000	0.96	4166.77	4164.53	2.2
4	1 ₂	0.53	110000	0.97	4237.7	4235.67	2.0
5	2 ₁ 3 ₂	0.56	200100	0.72	5057.0	5057.62	−0.6
5	1 ₂ 2 ₁	0.56	110100	0.38	5128.0	5129.28	−1.3
5	1 ₁ 3 ₁ 4 ₁	0.69	200010	0.74	5158.0	5157.54	0.5
6	1 ₁ 3 ₂	0.46	300000	0.68	6136.34	6139.55	−3.2
6	1 ₃	0.69	210000	0.95	6275.83	6274.86	1.0
6	3 ₃	0.55	111000	0.97	6365.95	6363.21	2.7
8	1 ₂ 3 ₂	0.18	400000	0.42	8028.98	8028.71	0.3
8	1 ₄	0.30	310000	0.65	8249.51	8253.32	−3.8
10	1 ₃ 3 ₄	0.26	500000	0.66	9841.4	9846.75	5.3
12	1 ₂ 3 ₄	0.22	600000	0.58	11576.3	11571.2	5.2
Symmetry E							
1	4 ₁	1.00	000010	1.00	999.225	998.394	0.8
2	2 ₁ 4 ₁	1.0	000020	0.67	1904.12	1903.68	0.4
2	4 ₂	0.99	000101	0.66	2003.48	1996.55	6.9
2	3 ₁	0.99	100000	0.99	2126.42	2124.10	2.3
3	1 ₁ 4 ₁	0.89	001010	0.83	3102	3104.35	−2.3
4	1 ₁ 3 ₁	0.70	200000	0.97	4167.94	4165.53	2.4
4	3 ₂	0.72	011000	0.99	4247.52	4244.95	2.6
5	1 ₁ 2 ₁ 3 ₁	0.66	200100	0.73	5057.0	5057.95	−0.9
5	2 ₁ 3 ₂	0.38	011010	0.38	5128.0	5135.89	−7.9
5	1 ₁ 3 ₁ 4 ₁	0.38	200010	0.73	5158.0	5156.90	1.1
6	1 ₂ 3 ₁	0.26	300000	0.68	6136.7	6139.62	−2.9
6	1 ₂ 3 ₁	0.57	012000	0.97	6282.35	6280.53	1.8
6	3 ₃	0.65	120000	0.98	6294.71	6292.04	2.7
8	1 ₁ 3 ₃	0.17	400000	0.42	8028.97	8028.73	0.2
8	1 ₃ 3 ₁	0.41	310000	0.76	8257.27	8253.57	3.7
8	1 ₂ 3 ₂	0.34	130000	0.66	8258.37	8260.54	−2.2
10	1 ₂ 3 ₃	0.27	500000	0.69	9841.4	9846.74	−5.3
12	1 ₃ 3 ₃	0.13	600000	0.50	11576.3	11571.3	5.0

The rms deviation obtained is 3.58 cm^{-1} . The boson numbers were taken to be $N_s = 28$ and $N_b = 80$.

we note that a better value for $f_{rr'}$ when compared with previous results.

The present analysis constitutes an example of the general procedure to establish the connection between the $U(v+1)$ algebraic approach and the traditional descriptions in configuration space. We have shown the importance of this connection either by taking advantage of the knowledge of *ab initio* force constants in the analysis, or by obtaining the force constants by means of a fitting procedure. This feature makes the unitary group approach a powerful method to describe vibrational excitations beyond the proposal of effective Hamiltonians used in previous applications.

5. Summary and conclusions

Based on the new formulation of the $U(v+1)$ approach recently proposed [25,26], we have presented a simple

model to describe the observed overtone spectra of arsine. Starting with the Hamiltonian in terms of local curvilinear coordinates, we obtain the algebraic representation of the Hamiltonian by means of the relations (9), which allows to obtain the force constants associated to the Born-Oppenheimer potential surfaces in natural form. This approach has the advantage of taking into account anharmonic effects from the outset through the operators (4), but keeping the connection with the traditional models in configuration space. It is worth noticing that with this formulation of the $U(v+1)$ model its application is similar to models dealing with the number representation in a harmonic basis.

We have studied the overtone spectra of arsine. We succeeded in obtaining a least square fit to the experimental energies that allowed to obtain a potential energy surface which agrees well with previous calculations. The experimental data available however is still too scarce to

Table 4
Parameters of the Hamiltonian (31) in cm^{-1}

Parameters	Fit 1	Errors		Fit 2	Errors	
		Epsilon	Delta		Epsilon	Delta
$\tilde{\omega}_e^s$	2198.6	0.704	0.079	2196.2	0.216	0.067
λ_s	-2.610	0.699	0.169	-4.083	0.166	0.157
α_1^s	-38.564	0.016	0.003	-38.166	0.011	0.002
α_2^s	-0.214	0.095	0.023	0	—	—
α_3^s	-0.0881	0.045	0.008	0	—	—
α_4^s	0	—	—	0	—	—
$\tilde{\omega}_e^b$	966.25	0.451	0.170	967.39	0.226	0.124
λ_b	-31.366	0.171	0.137	-31.00	0.107	0.099
α_1^b	5.311	0.227	0.072	0	—	—
ζ_1	6.525 ^a	—	—	6.488 ^a	—	—
ζ_2	1.402 ^a	—	—	1.407 ^a	—	—
ζ_3	5.468 ^a	—	—	5.481 ^a	—	—
ζ_4	3.678 ^a	—	—	3.693 ^a	—	—
η	-14.090	0.483	0.199	-11.43	0.295	0.010

Fit 1 corresponds to energies up to polyad 10, while Fit 2 includes energies up to polyad 12. The statistical error analysis has been included through the Epsilon and Delta errors.

^a Constrained value in the least square minimization.

Table 5
Force constants derived from the spectroscopic parameters given in Table 4

Constant	Fit 1	Fit 2	Lukka et al.	Ab initio
$f_{rr}(aJ\text{Å}^{-2})$	2.869	2.855	2.876	2.829
$f_{rr'}(aJ\text{Å}^{-2})$	-0.0054	-0.0092	-0.0099	-0.0097
$f_{rrrr}(aJ\text{Å}^{-4})$	-52.227	-51.443	46.323	54.40
$f_{rrrr'}(aJ\text{Å}^{-4})$	-0.8699	—	—	—
$f_{rrr'r'}(aJ\text{Å}^{-4})$	-0.4770	—	—	—
$f_{\theta\theta}(aJ)$	0.649	0.647	0.647	0.642
$f_{\theta\theta'}(aJ)$	-0.033	-0.033	-0.033	-0.027
$f_{\theta\theta\theta}(aJ)$	0.310	—	—	—
$f_{r\theta\theta}(aJ\text{Å}^{-1})$	0.0403 ^a	0.0403 ^a	0.0403 ^a	0.0403
$f_{r\theta\theta'}(aJ\text{Å}^{-1})$	-0.2341 ^a	-0.2341 ^a	-0.2341 ^a	-0.2341
$f_{r'\theta\theta'}(aJ\text{Å}^{-1})$	0.0662 ^a	0.0662 ^a	0.0662 ^a	0.0662
$f_{r\theta\theta'\theta'}(aJ\text{Å}^{-1})$	0.0686 ^a	0.0686 ^a	0.0686 ^a	0.0686
$f_{rr'\theta\theta'}(aJ\text{Å}^{-2})$	-3.277	-2.809	-3.634	—

Fit 1 corresponds to energies up to polyad 10, while Fit 2 includes energies up to polyad 12. The Lukka surface was taken from Ref. [29], while the *ab initio* surface from Ref. [41].

^a Constrained value in the least square minimization accepted.

investigate the isotope invariance of our surface. We have presented two fits, the first of which includes energies up to polyad 10 with an rms deviation of 2.68 cm^{-1} . In this fit almost all quadratic bending interactions were neglected. This simplification is reflected in the relatively high energy differences in the bending overtones. An attempt to improve the description in order to reduce the rms deviation failed due to instability in the parameters as well as strong mixture of the states. We believe this problem is a consequence of the few bending exper-

imental energies considered in the fit. A second fit including energies up to polyad 12 was also considered, obtaining an rms deviation of 3.58 cm^{-1} . In this case the Hamiltonian proposed corresponds precisely to the Hamiltonian used in Ref. [29]. Additional terms give rise to instabilities in the parameters. In both fits the force constants were calculated obtaining good agreement with previous studies. This model however is unable to provide the correct asymptotic behavior, a fact reflected in the change of sign of the force constant f_{rrrr} . Concerning this point models based on Morse oscillators offer a better option.

One of the advantages of our method is that we are able to provide both local and normal assignments, which turns out to be in full agreement with Lukka et al. [29]. Another important feature of our approach is that we were able to take advantage of *ab initio* force constants to consider the Fermi interactions in similar form to the description of Lukka et al. This description contrasts with effective Hamiltonian methods, which are unable to be used with reliable results in these systems because of lack of experimental data. An example of the latter is the description of vibrational excitations of stibine [25,42].

Acknowledgment

This work was supported in part by DGAPA-UNAM, México, under project IN101302.

Appendix A

In this appendix we present the $\mathbf{G}(\mathbf{q})$ matrix elements for pyramidal molecules of type XH_3 taking the internal displacement coordinates (19). From its definition

$$g_{q_\alpha q_\beta}(\mathbf{q}) = \sum_{\zeta} \sum_i \frac{1}{m_i} \frac{\partial q_\alpha}{\partial x_{i\zeta}} \frac{\partial q_\beta}{\partial x_{i\zeta}}; \quad \zeta = x, y, z;$$

$$i = 1, \dots, 4; \quad (45)$$

a direct calculation gives rise to the independent elements

$$g_{q_1 q_1} = \frac{1}{m_X} + \frac{1}{m_H}, \quad (46a)$$

$$g_{q_1 q_2} = \frac{1}{m_X} \cos \theta_4, \quad (46b)$$

$$g_{q_1 q_4} = -\frac{1}{m_X} \frac{r_e}{r_2} \sin \theta_4, \quad (46c)$$

$$g_{q_1 q_5} = -\frac{1}{m_X} \times \frac{r_e}{\sin \theta_5} \left[\frac{\cos \theta_4}{r_3} + \frac{\cos \theta_6}{r_2} - \cos \theta_5 \left(\frac{\cos \theta_4}{r_2} + \frac{\cos \theta_6}{r_3} \right) \right], \quad (46d)$$

$$g_{q_4q_4} = r_e^2 \left[\frac{1}{m_X} \left(\frac{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos \theta_4}{r_1^2 r_2^2} \right) + \frac{1}{m_H} \left(\frac{1}{r_1^2} + \frac{1}{r_2^2} \right) \right], \quad (46e)$$

$$g_{q_4q_5} = \frac{1}{m_X} \frac{r_e^2}{r_1^2 \sin \theta_4 \sin \theta_5} \left[\cos \theta_6 \left(1 - \frac{r_2 \cos \theta_5}{r_3} - \frac{r_2 \cos \theta_4}{r_1} - \frac{r_2^2 \cos \theta_4 \cos \theta_5}{r_1 r_3} \right) + \frac{r_2^2}{r_1 r_2} + r_2 \cos \theta_4 \cos \theta_5 \right. \\ \left. \left(-\frac{1}{r_2} + \frac{\cos \theta_4}{r_1} + \frac{\cos \theta_5}{r_3} \right) - \frac{r_2^2}{r_1 r_3} (\cos^2 \theta_4 + \cos^2 \theta_5) \right] \\ + \frac{r_e^2}{m_H r_2^2 \sin \theta_4 \sin \theta_5} (\cos \theta_6 - \cos \theta_4 \cos \theta_5). \quad (46f)$$

Here θ corresponds to the different angles $\angle HXH$, while m_X and m_H are the masses of the X atom (in our case arsenic ^{75}As) and hydrogen ^1H , respectively.

References

- [1] M.S. Child, L. Halonen, *Adv. Chem. Phys.* 1 (1984) 1–57.
- [2] L. Halonen, *Adv. Chem. Phys.* 104 (1998) 41–179.
- [3] P. Jensen, *Mol. Phys.* 98 (2000) 1253–1285.
- [4] M.S. Child, R.T. Lawton, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 71 (1981) 273–289.
- [5] E. Kauppi, L. Halonen, *J. Chem. Phys.* 96 (1992) 2933–2941.
- [6] R. Bernal, R. Lemus, *J. Mol. Spectrosc.* 235 (2006) 218–234.
- [7] A. Frank, R. Lemus, M. Carvajal, C. Jung, E. Ziemniak, *Chem. Phys. Lett.* 308 (1999) 91–98.
- [8] M. Carvajal, R. Lemus, A. Frank, C. Jung, E. Ziemniak, *Chem. Phys.* 260 (2000) 105–123.
- [9] R. Lemus, R. Bernal, *Chem. Phys.* 283 (2002) 401–417.
- [10] R. Lemus, M. Carvajal, J.C. López-V, A. Frank, *J. Mol. Spectrosc.* 214 (2002) 52–68.
- [11] R. Lemus, *J. Mol. Spectrosc.* 225 (2004) 73–92.
- [12] F. Iachello, R.D. Levine, *Algebraic Theory of Molecules*, Oxford University Press, Oxford, 1995.
- [13] F. Michelot, Moret-Bailly, *J. Phys.* 48 (1987) 51–72.
- [14] A.L. Flatter, J.D. Walecka, *Quantum Theory of Many-Particle Systems*, Dover Publications, Mineola, New York, 2003.
- [15] E. Schrödinger, *Proc. Roy. Irish Acad. A.* 46 (1940) 183–206.
- [16] L. Infeld, T.E. Hull, *Rev. Mod. Phys.* 23 (1951) 21–68.
- [17] G. Haidinger, N. Bessis, G. Bessis, *J. Math. Phys.* 15 (1974) 716–768.
- [18] M. Moshinsky, *Group Theory and the Many Body Problem*, Gordon and Breach, New York, 1967.
- [19] M.E. Kellman, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 46 (1995) 395–421.
- [20] F.M. Fernández, E.A. Castro, *Algebraic Methods in Quantum Chemistry and Physics*, CRC Press, New York, 1996.
- [21] J. Avery, *Creation and Annihilation Operators*, McGraw-Hill, USA, 1976.
- [22] A. Frank, P. Van Isacker, *Algebraic Methods in Molecular and Nuclear Structure Physics*, Wiley, New York, 1994.
- [23] D. Janssen, R.V. Jolos, F. Donau, *Nuc. Phys. A* 224 (1974) 93–115.
- [24] A. Arima, F. Iachello, *Ann. Phys.* 99 (1976) 253–317.
- [25] O. Álvarez-Bajo, M. Sánchez-Castellanos, R. Lemus, *J. Mol. Spectrosc.* 236 (2006) 134–146.
- [26] O. Álvarez-Bajo, M. Sánchez-Castellanos, C.A. Amezcua-Eccius, R. Lemus, *J. Mol. Spectrosc.* 238 (2006) 247–258.
- [27] L. Pluchart, C. Leroy, A. Mourbat, *J. Mol. Spectrosc.* 218 (2003) 1–11.
- [28] M. Halonen, L. Halonen, H. Bürger, P. Moritz, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 4225–4231.
- [29] T. Lukka, E. Kauppi, L. Halonen, *J. Chem. Phys.* 102 (1995) 5200–5206.
- [30] J. Lummila, T. Lukka, L. Halonen, H. Bürger, O. Polanz, *J. Chem. Phys.* 104 (1996) 488–498.
- [31] M.E. Rose, *Elementary Theory of Angular Momentum*, Dover Publications, New York, 1957.
- [32] C. Leroy, M. Michelot, *J. Mol. Spectrosc.* 151 (1992) 71–96.
- [33] H.M. Pickett, *J. Chem. Phys.* 56 (1972) 1715–1723.
- [34] R. Meyer, H. Günthard, *J. Chem. Phys.* 49 (1968) 1510–1521.
- [35] L. Halonen, T. Carrington Jr., *J. Chem. Phys.* 88 (1988) 4171–4185.
- [36] R. Lemus, *Mol. Phys.* 101 (2003) 2511–2528.
- [37] H. Lin, O.N. Ulenikov, S. Yurchinko, X.-G. Wang, Q.-S. Zhu, *J. Mol. Spectrosc.* 187 (1998) 89–96.
- [38] L. Walters, *The p-shell nuclei in a (0 + 2)ħω model space*, Ph.D. Thesis. University of Rijks.
- [39] P.J. Brussaard, P.W.M. Glandemans, *Shell-model applications in Nuclear Spectroscopy*, North-Holland (1977).
- [40] F. James, *CERN Program Library Long Writeup D506. MINUIT. Function Minimization and Error Analysis. Reference Manual. Version 94.1. Computing and Networks Division. CERN Geneva, Switzerland. 1994.*
- [41] J. Breidung, W. Thiel, *J. Mol. Spectrosc.* 169 (1995) 166–180.
- [42] L. Pluchart, C. Leroy, N. Sanzharov, F. Michelot, E. Bekhtereva, O. Ulenikov, *J. Mol. Spectrosc.* 232 (2005) 107–124.

A local description of vibrational excitations of stibine in the framework of a unitary group approach

C.A. Amezcua-Eccius, O. Álvarez-Bajo, M. Sánchez-Castellanos, R. Lemus *

Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM, A. P. 70-543, Circuito Exterior, C. U., 04510 Mexico, DF, Mexico

Received 1 September 2006; in revised form 25 September 2006

Available online 30 September 2006

Abstract

A local description of vibrational excitations of stibine in terms of the unitary group approach $U(v+1)$ is presented. Based on the recent reformulation of this algebraic method the Hamiltonian is first expressed in the space of coordinates and momenta and thereafter translated into an algebraic realization. The Hamiltonian proposed is given in terms of curvilinear internal coordinates, where the stretching and bending modes are coupled with each other by Fermi resonances. In the new formulation a one to one correspondence with the Hamiltonian in configuration space is given, with the additional advantage that anharmonicities are taken into account from the outset. All experimental vibrational energies of $^{121}\text{SbH}_3$ have been reproduced well with an rms deviation of 1.27 cm^{-1} . From the spectroscopic parameters the force constants are obtained. A discussion comparing our approach with previous results using the same model is also included.

© 2006 Elsevier Inc. All rights reserved.

Keywords: Unitary group approach; Local model; Force constants; Vibrational excitations; Stibine

1. Introduction

As a consequence of the success of local models in describing highly excited vibrational states of symmetrical molecules [1–5], in the last three decades Lie algebraic methods based on $U(v+1)$ algebras have been evolved to describe molecular vibrational excitations in the framework of a local scheme [6–14]. They were first proposed as alternative methods to Dunham-type expansions and force field variational methods, mainly to construct effective Hamiltonians which, when diagonalized in a local basis, provide eigenfunctions that allow to compute transition intensities [7–9]. One of the drawbacks of the algebraic methods was the lack of connection with configuration space and consequently the impossibility to carry out studies of isotopic species through the calculation of potential energy surfaces. This problem was first surmounted for the one dimensional version of the methods, where the generators of the $su(2)$

algebras were clearly identified with creation and annihilation operators for the Morse and Pöschl-Teller functions [15–17]. This identification makes possible the calculation of potential energy surfaces through the substitution of the corresponding algebraic realizations of the local coordinates and momenta [11,18] in the Hamiltonian given in configuration space.

The basic idea of the local models consists in considering a set of non-interacting oscillators as a zeroth order Hamiltonian in such a way that the strength of their coupling determines the character of the spectra. These oscillators may be identified with Morse and Pöschl-Teller potentials which, when associated with $su(2)$ algebras, give rise to the application of the $U(v+1)$ model in the one dimensional case. An alternative approach consists in associating a $U(v+1)$ space with each set of v equivalent oscillators, a situation that gives rise to the unitary approach to vibrational excitations [7,8]. However, in this case a new formulation is needed in order to establish a connection with traditional descriptions [12,13]. This new approach has the remarkable feature that it is possible to set up the

* Corresponding author. Fax: +52 55 56162233.

E-mail address: renato@nucleares.unam.mx (R. Lemus).

$U(v+1)$ algebraic representation of any Hamiltonian in configuration space without ambiguities allowing to obtain force constants and model dipole transition operators directly from dipole functions in coordinates [13]. Although in this case there is not a clear zeroth-order potential associated with a set of equivalent oscillators, because of the possibility to obtain force constants the model represents a real alternative to the description of anharmonic effects in terms of the traditional Morse and Pöschl-Teller potentials.

The $U(v+1)$ approach has been applied to several systems, for instance, linear [19], tetrahedral [20] and pyramidal [21,22] molecules, all of them from the perspective of effective Hamiltonians without connection with coordinates and momenta. Although models based on effective Hamiltonians have proved to be useful, its application may not be meaningful from the physical point of view. It is thus convenient to provide, when possible the connection with configuration space, and this is achieved in the framework of the new formulation of the $U(v+1)$ approach [12,13]. Up to now the application of this approach has been restricted to the stretching modes of arsine [13] and recently to its complete overtone spectrum [14]. In this contribution, we present the vibrational description of the stibine molecule. This system has already been studied using the unitary framework, but using an effective Hamiltonian approach [22]. Although the description seems to be correct at first sight, we shall show that some problems appear when the connection with coordinates is introduced. The stibine molecule represents an example where the connection with configuration space is needed in order to obtain a meaningful description of vibrational excitations. We shall present a study of the complete overtone spectra of stibine in a close correspondence with previous analysis in configuration space [23,24], including the attainment of force constants.

This paper is organized as follows. A summary of the new formulation of the $U(v+1)$ model is briefly presented in Section 2. Section 3 is devoted to establish the model to describe the vibrational excitations of stibine. The analysis of the obtained results is discussed in Section 4. Finally, our summary and conclusions are given in Section 5.

2. Algebraic model

In this section, we present a summary of the $U(v+1)$ model according to the new reformulation presented in Ref. [12,13]. Although this section was basically presented in Ref. [14], we decided to include it in order to make self contained our contribution. Let us start considering v equivalent oscillators. Associated with the i th oscillator we have bosonic creation \hat{a}_i^\dagger and annihilation \hat{a}_i operators. An additional \hat{s} boson is added with the constraint that the total number of bosons \hat{N} is constant. In this model the state vectors associated to a local mode description consist of a set of $v+1$ independent harmonic oscillators. Explicitly the basis is given by [12]

$$|[N], n; n_1, n_2, \dots, n_v\rangle = \frac{1}{\sqrt{(N-n)! \prod_j n_j!}} (\hat{s}^\dagger)^{N-n} \prod_i (\hat{a}_i^\dagger)^{n_i} |0\rangle, \quad (1)$$

which is characterized by the total number of quanta N , whose corresponding operator is

$$\hat{N} = \hat{n} + \hat{n}_s, \quad (2)$$

with

$$\hat{n} = \sum_{i=1}^v \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i; \quad \hat{n}_s = \hat{s}^\dagger \hat{s}. \quad (3)$$

The addition of the boson \hat{s} together with the fact that the representation $[N]$ is fixed, makes the unitary group $U(v+1)$ a dynamical group for the set of v oscillators.

From the generators of the unitary group $U(v+1)$ the following operators are introduced [12,13]

$$\hat{b}_i^\dagger \equiv \frac{\hat{s} \hat{a}_i^\dagger}{\sqrt{N}}; \quad \hat{b}_i \equiv \frac{\hat{s}^\dagger \hat{a}_i}{\sqrt{N}}, \quad (4)$$

with commutation relations

$$[\hat{b}_i, \hat{b}_j^\dagger] = \delta_{ij} - \frac{1}{N} [\hat{n} \delta_{ij} + \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i]; \quad [\hat{b}_i^\dagger, \hat{b}_j^\dagger] = [\hat{b}_i, \hat{b}_j] = 0, \quad (5)$$

which may be identified with the angular momentum commutation relations. The action of these operators over the kets (1) is the following

$$\begin{aligned} \hat{b}_i^\dagger |[N], n; n_1, n_2, \dots, n_v\rangle \\ = \sqrt{(n_i+1) \left(1 - \frac{n}{N}\right)} |[N], n+1; n_1, n_i+1, \dots, n_v\rangle, \end{aligned} \quad (6a)$$

$$\begin{aligned} \hat{b}_i |[N], n; n_1, n_2, \dots, n_v\rangle \\ = \sqrt{n_i \left(1 - \frac{n-1}{N}\right)} |[N], n-1; n_1, \dots, n_i-1, \dots, n_v\rangle, \end{aligned} \quad (6b)$$

while for the operators $\hat{a}_i^\dagger(\hat{a}_i)$

$$\begin{aligned} \hat{a}_i^\dagger |[N], n; n_1, n_2, \dots, n_v\rangle \\ = \sqrt{(n_i+1)} |[N], n+1; n_1, \dots, n_i+1, \dots, n_v\rangle, \end{aligned} \quad (7a)$$

$$\begin{aligned} \hat{a}_i |[N], n; n_1, n_2, \dots, n_v\rangle \\ = \sqrt{n_i} |[N], n-1; n_1, \dots, n_i-1, \dots, n_v\rangle. \end{aligned} \quad (7b)$$

In the harmonic limit the operators $\hat{b}_i^\dagger(\hat{b}_i)$ go to $\hat{a}_i^\dagger(\hat{a}_i)$, with the usual bosonic commutation relations [12,13]. When α sets of equivalent oscillators are present in the vibrational description, a $u(v+1)$ algebra is introduced for each equivalent set, so that the dynamical group is given by the direct product

$$U_1(v_1+1) \times U_2(v_2+1) \times \dots \times U_\alpha(v_\alpha+1). \quad (8)$$

In this case, a total number of bosons N_i is associated with each space.

Our method to construct the algebraic Hamiltonian consists in establishing the Hamiltonian in configuration space in a local scheme and later on carry out the substitution [12,13]

$$q_i \simeq \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega\mu}} (\hat{a}_i^\dagger + \hat{a}_i), \quad (9a)$$

$$\hat{p}_i \simeq \frac{i}{2} \sqrt{2\hbar\omega\mu} (\hat{a}_i^\dagger - \hat{a}_i), \quad (9b)$$

for each internal coordinate, where $\hat{a}_i^\dagger(\hat{a}_i)$ may be identified either with $\hat{a}_i^\dagger(\hat{a}_i)$ or $\hat{b}_i^\dagger(\hat{b}_i)$.

We thus start with the quantum mechanical Hamiltonian in internal displacement coordinates q_i that describes the vibrational excitations of a molecule [25,26]

$$H = \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{p}} \mathbf{G}(\mathbf{q}) \mathbf{p} + V(\mathbf{q}), \quad (10)$$

where terms not involving momentum operators in the kinetic energy have been omitted, and \mathbf{q} and \mathbf{p} are column vectors corresponding to the internal displacement coordinates and their conjugate momenta

$$\hat{p}_k = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_k}, \quad (11)$$

respectively, while the Wilson matrix $\mathbf{G}(\mathbf{q})$ establishes the connection between the internal and Cartesian coordinates. In the Hamiltonian (10), vibrational angular momenta have been also neglected. The solutions of the Schrödinger equation associated with the Hamiltonian (10) may be obtained expanding the $\mathbf{G}(\mathbf{q})$ matrix as well as the potential in terms of the internal displacement coordinates keeping terms up to certain order in momenta and coordinates. Usually terms up to quartic order are taken into account in order to include the most relevant Fermi and Darling–Dennison resonances. In this way, we obtain a Hamiltonian of type $\hat{H} = \hat{H}(\mathbf{q}, \mathbf{p})$, whose algebraic representation is obtained through the substitution of the relations (9). In this process, however, a symmetrization procedure may be necessary when dealing with coordinates belonging to the same subspace. The reason stems out from the fact that the commutators

$$[q_i, q_j] = 0; \quad [q_i, \hat{p}_j] = i\hbar \delta_{ij}, \quad (12)$$

are satisfied when the operators $\hat{a}_i^\dagger(\hat{a})$ are associated with $\hat{a}_i^\dagger(\hat{a})$, but not with $\hat{b}_i^\dagger(\hat{b})$. In fact, using the operators $\hat{b}_i^\dagger(\hat{b})$ we obtain

$$[q_i, q_j] = \frac{\hbar}{2\omega\mu} \frac{1}{N} [\hat{a}_j \hat{a}_i^\dagger - \hat{a}_i \hat{a}_j^\dagger]; \quad i, j \in \alpha, \quad (13)$$

while for the coordinates and momenta

$$[q_i, \hat{p}_j] = i\hbar \delta_{ij} - \frac{i\hbar}{2N} [2\hat{n} \delta_{ij} + \hat{a}_j \hat{a}_i^\dagger + \hat{a}_i \hat{a}_j^\dagger]; \quad i, j \in \alpha. \quad (14)$$

Following this approach we obtain in natural form the algebraic Hamiltonian in a local scheme. In the framework of this description, however, it is convenient to identify the Hamiltonian as a sum of non-interacting local oscillators plus a set of interactions. Since the expansion is carried out in terms of the displacement internal coordinates q_i , the natural identification corresponds to

$$\hat{H}_0 = \frac{\hbar\omega}{2} \sum_{i=1}^v (\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i + \hat{a}_i \hat{a}_i^\dagger), \quad (15)$$

with the usual definition

$$\omega = \sqrt{\frac{f_{qq}}{\mu}} = \sqrt{f_{qq} g_{qq}^0}. \quad (16)$$

The zeroth-order Hamiltonian (15) is obtained with the identification of the operators $\hat{d}^\dagger(\hat{d})$ with $\hat{a}^\dagger(\hat{a})$ in the quadratic terms. For quartic terms, we decide the appropriate identification according to the physical meaning and quality of the fit. Finally, the resulting algebraic Hamiltonian is diagonalized in a symmetry adapted basis which is obtained by projecting the functions (1) [12,27].

3. Vibrational analysis

Let us now consider the analysis of the stibine molecule SbH_3 in the framework of the $U(v+1)$ model. The harmonic approximation provides a complete basis in terms of normal coordinates which can be used to diagonalize a general Hamiltonian. In the standard notation this basis is labeled by

$$|v_1 v_2 v_3^3 v_4^4\rangle, \quad (17)$$

where v_1 and v_3 correspond to the symmetrical and degenerate Sb–H stretching modes A_1 and E , while v_2 and v_4 correspond to the symmetrical and degenerate H–Sb–H bending modes A_1 and E , respectively. In this work, an alternative labeling is given by

$$|1_{v_1}, 2_{v_2}, 3_{v_3}, 4_{v_4}\rangle, \quad (18)$$

since the vibrational angular momenta are not needed to reproduce the available experimental data. To carry out the description in a local scheme, we should expand the Wilson matrix and the potential energy in terms of the displacement local coordinates. The assignment of coordinates is the same as the one given in our previous works [12–14], in which the first set (r_i , $i = 1, 2, 3$) corresponds to the space of stretching oscillators (s), while the set (θ_i , $i = 4, 5, 6$) stands for the space of bending oscillators (b). The following coordinates are taken in the expansion of the Hamiltonian

$$q_i = \Delta r_i, \quad i = 1, 2, 3; \quad q_j = r_e \Delta \theta_j, \quad j = 4, 5, 6, \quad (19)$$

where r_e is the equilibrium distance Sb–H. The Hamiltonian (10) involves the $\mathbf{G}(\mathbf{q})$ matrix, whose elements are given in the appendix of Ref. [14]. We shall consider terms up

to quartic order in the expansion of kinetic and potential energies. As usual the Hamiltonian may be written in the form

$$\hat{H} = \hat{H}_s + \hat{H}_b + \hat{H}_{sb}, \quad (20)$$

where polyad conservation may be considered, a condition that for this system takes the form

$$P = 2(\hat{n}_1 + \hat{n}_2 + \hat{n}_3) + (\hat{n}_4 + \hat{n}_5 + \hat{n}_6). \quad (21)$$

Because of the polyad conservation, the contributions \hat{H}_s and \hat{H}_b involve only quadratic and quartic powers. For the stretching contribution, we have

$$\begin{aligned} \hat{H}_s = & \frac{1}{2} g_{rr}^o \sum_{i=1}^3 \hat{p}_i^2 + g_{rr'}^o \sum_{i>j=1}^3 \hat{p}_i \hat{p}_j \\ & + \frac{1}{2} f_{rr} \sum_{i=1}^3 q_i^2 + f_{rr'} \sum_{i>j=1}^3 q_i q_j + \frac{1}{4!} f_{rrrr} \sum_{i=1}^3 q_i^4, \\ & + \frac{4}{4!} f_{rrr'r'} [q_1^3(q_2 + q_3) + q_2^3(q_1 + q_3) + q_3^3(q_1 + q_2)] \\ & + \frac{3}{4!} f_{rrr'r''} [q_1^2(q_2^2 + q_3^2) + q_2^2(q_3^2 + q_1^2) + q_3^2(q_1^2 + q_2^2)] \\ & + \frac{12}{4!} f_{rrr'r'''} [q_1^2 q_2 q_3 + q_2^2 q_1 q_3 + q_3^2 q_1 q_2]. \end{aligned} \quad (22)$$

We should note that no quartic terms coming from kinetic energy appear, a fact that is explained by the independence of the relevant elements of the $\mathbf{G}(\mathbf{q})$ matrix in the stretching coordinates.

Because only four pure bending experimental energies are available, we are unable to consider all the possible bending interactions. Hence, we shall take into account only quadratic terms and one quartic contribution leading to anharmonic corrections. The proposed bending Hamiltonian takes thus the form

$$\begin{aligned} \hat{H}_b = & \frac{1}{2} g_{qq}^o \sum_{i=4}^6 \hat{p}_i^2 + g_{qq'}^o \sum_{i>j=4}^6 \hat{p}_i \hat{p}_j \\ & + \frac{1}{2} f_{qq} \sum_{i=4}^6 q_i^2 + f_{qq'} \sum_{i>j=4}^6 q_i q_j \\ & + \frac{1}{4} \left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_4}}{\partial q_4^2} \right)_0 [p_4 q_4^2 p_4 + p_5 q_5^2 p_5 + p_6 q_6^2 p_6] \\ & + \frac{1}{4!} f_{qqqq} \sum_{i=4}^6 q_i^4. \end{aligned} \quad (23)$$

Concerning the stretching–bending interactions both cubic and quartic contributions may preserve the polyad. We thus split \hat{H}_{sb} according to the order of the interaction in the following form

$$\hat{H}_{sb} = \hat{V}_{sbb} + \hat{V}_{ssbb}, \quad (24)$$

where \hat{V}_{sbb} involves the Fermi resonances, while \hat{V}_{ssbb} contains the relevant quartic interactions which, as we shall present shortly, correspond to number interactions. Explicitly, we have for the Fermi contribution

$$\begin{aligned} \hat{V}_{sbb} = & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial g_{q_1 q_4}}{\partial q_4} \right)_0 [p_1(q_4 p_4 + q_6 p_6) + p_2(q_4 p_4 + q_5 p_5) + p_3(q_5 p_5 + p_6 q_6) + \text{H.c.}] \\ & + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial g_{q_4 q_4}}{\partial q_1} \right)_0 [q_1(p_4^2 + p_6^2) + q_2(p_4^2 + p_5^2) + q_3(p_5^2 + p_6^2)] \\ & + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial g_{q_1 q_5}}{\partial q_5} \right)_0 [p_1 q_5 p_5 + p_2 q_6 p_6 + p_3 q_4 p_4 + \text{H.c.}] \\ & + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial g_{q_1 q_5}}{\partial q_4} \right)_0 2[p_1(q_4 p_5 + q_6 p_5) + p_2(q_4 p_6 + q_6 p_4) + p_3(q_5 p_4 + p_6 q_4)] \\ & + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial g_{q_4 q_5}}{\partial q_1} \right)_0 2[p_4(q_1 p_5 + q_2 p_6) + p_5(q_2 p_6 + q_3 p_4) + p_6(q_1 p_5 + p_3 q_4)] \\ & + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial g_{q_4 q_6}}{\partial q_1} \right)_0 [p_4(q_1 p_6 + q_2 p_5) + p_5(q_2 p_4 + q_3 p_6) + p_6(q_1 p_4 + p_3 q_5)] \\ & + \frac{3}{3!} f_{rq'q'} [q_1(q_4^2 + q_6^2) + q_2(q_4^2 + q_5^2) + q_3(q_6^2 + q_5^2)] \\ & + \frac{3}{3!} f_{rqq} [q_1 q_5^2 + q_2 q_6^2 + q_3 q_4^2] \\ & + \frac{6}{3!} f_{rqq'} [q_1(q_4 q_5 + q_5 q_6) + q_2(q_4 q_6 + q_5 q_6) + q_3(q_4 q_5 + q_4 q_6)] \\ & + \frac{6}{3!} f_{rq'q''} [q_1 q_4 q_6 + q_2 q_4 q_5 + q_3 q_5 q_6], \end{aligned} \quad (25)$$

where H.c. denotes hermitian conjugate. The stretching–bending potential of quartic order involves eight force constants, which are unable to be determined with the available experimental data. Consequently a selected set of interactions should be chosen. Following Lummila et al. [24] we propose for the second interaction in (24)

$$\begin{aligned} \hat{V}_{ssbb} = & \frac{1}{4} \left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_4}}{\partial q_1^2} \right)_0 [(q_1^2 + q_2) p_4^2 + (q_2^2 + q_3) p_5^2 + (q_1^2 + q_3) p_6^2] \\ & + \frac{1}{4} f_{rrq'q'} [(q_1^2 + q_2^2) q_4^2 + (q_2^2 + q_3^2) q_5^2 + (q_1^2 + q_3^2) q_6^2], \end{aligned} \quad (26)$$

which turns out to be relevant for the description of vibrational excitations of both arsine [14,28] and stibine [24].

Once the Hamiltonian in configuration space has been established, we now proceed to apply the $U(v+1)$ algebraic model. Since in this case, we have two subspaces, the dynamical group corresponds to the direct product

$$U_s(4) \times U_b(4), \quad (27)$$

with each group characterized by the representations $[N_s]$ and $[N_b]$, where \hat{N}_s and \hat{N}_b stand for the total number of bosons for the corresponding spaces and are determined either using dissociation limit arguments [8] or fitting criteria. The corresponding operators are given by

$$\hat{N}_s = \hat{n}_1 + \hat{n}_2 + \hat{n}_3 + \hat{n}_s, \quad (28a)$$

$$\hat{N}_b = \hat{n}_4 + \hat{n}_5 + \hat{n}_6 + \hat{n}_t, \quad (28b)$$

with

$$\{\hat{n}_i = \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i, \quad i = 1, \dots, 6\}; \quad \hat{n}_s = \hat{s}^\dagger \hat{s}; \quad \hat{n}_t = \hat{t}^\dagger \hat{t}, \quad (29)$$

where we assume that the operators $\hat{s}^\dagger(\hat{s})$ and $\hat{t}^\dagger(\hat{t})$ correspond to the extra bosons for the stretching and bending spaces, respectively.

We now propose the approximation (9). We shall consider the association $\hat{d}^\dagger(\hat{d}) \rightarrow \hat{a}^\dagger(\hat{a})$ for the zeroth order local oscillators as well as for the anharmonic corrections

involving number operators for both spaces, as suggested by previous analysis [13]. We should stress that in our model one crucial ingredient to be able to consider in (9) the identification $\hat{d}^\dagger(\hat{a}) \rightarrow \hat{b}^\dagger(\hat{b})$ for the stretching Hamiltonian consists in carrying out a symmetrization procedure [13,14].

In contrast to the stretching modes, the behavior of the bending modes is closely harmonic and consequently it seems reasonable to propose the correspondence $\hat{d}^\dagger(\hat{a}) \rightarrow \hat{a}^\dagger(\hat{a})$ for all the interactions. Finally, for the Fermi interactions we propose $\hat{d}^\dagger(\hat{a}) \rightarrow \hat{b}^\dagger(\hat{b})$, while for the contribution \hat{V}_{ssbb} we make the identification $\hat{d}^\dagger(\hat{a}) \rightarrow \hat{a}^\dagger(\hat{a})$ since it involves only number operators. This approach allows to establish a one to one correspondence with the $U(v+1)$ algebraic representation of the Hamiltonian. After carrying out the appropriate substitutions in (20) we obtain the following algebraic Hamiltonian

$$\frac{\hat{H}_s}{hc} = \tilde{\omega}_e^s \hat{n} + \lambda_s \sum_{i \neq j=1}^3 \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j + \alpha_1^s \hat{I}_1^s + \sum_{i=2}^4 \alpha_i^s \left(\sum_p \hat{\mathcal{O}}_p I_i^s + \text{H.c.} \right). \quad (30a)$$

$$\frac{\hat{H}_b}{hc} = \tilde{\omega}_e^b \hat{n} + \lambda_b \sum_{i \neq j=4}^6 \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j + \alpha_1^b \hat{n}_4^b, \quad (30b)$$

$$\frac{\hat{H}_{sbb}}{hc} = \zeta_1 \hat{f}_{1/44} + \zeta_2 \hat{f}_{1/55} + \zeta_3 \hat{f}_{1/45} + \zeta_4 \hat{f}_{1/46}, \quad (30c)$$

$$\frac{\hat{H}_{ssbb}}{hc} = \eta \hat{I}_{n_1 n_4}. \quad (30d)$$

In this Hamiltonian, the local stretching interactions \hat{I}_i^s are defined as

$$\hat{I}_1^s = \sum_{i=1}^3 (\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i)^2 = \sum_{i=1}^3 \hat{n}_i^2, \quad (31a)$$

$$\hat{I}_2^s = \hat{b}_1^{\dagger 2} \hat{b}_1 (\hat{b}_2 + \hat{b}_3) + \hat{b}_2^{\dagger 2} \hat{b}_2 (\hat{b}_1 + \hat{b}_3) + (\hat{b}_1^\dagger \hat{b}_1 + \hat{b}_2^\dagger \hat{b}_2) [\hat{b}_1^\dagger (\hat{b}_2 + \hat{b}_3) + \hat{b}_1 (\hat{b}_2^\dagger + \hat{b}_3^\dagger)], \quad (31b)$$

$$\hat{I}_3^s = \hat{b}_1^{\dagger 2} (\hat{b}_2^2 + \hat{b}_3^2) + \hat{b}_2^{\dagger 2} (\hat{b}_1^2 + \hat{b}_3^2) + (\hat{b}_1^\dagger \hat{b}_1 + \hat{b}_2^\dagger \hat{b}_2) \times [\hat{b}_2^\dagger \hat{b}_2 + \hat{b}_2 \hat{b}_2^\dagger + \hat{b}_3^\dagger \hat{b}_3 + \hat{b}_3 \hat{b}_3^\dagger], \quad (31c)$$

$$\hat{I}_4^s = 2(\hat{b}_1^{\dagger 2} \hat{b}_2 \hat{b}_3 + \hat{b}_1^2 \hat{b}_2^\dagger \hat{b}_3^\dagger) + (\hat{b}_1^\dagger \hat{b}_1 + \hat{b}_2^\dagger \hat{b}_2) \times (\hat{b}_2^\dagger \hat{b}_2 + \hat{b}_2 \hat{b}_2^\dagger + \hat{b}_3^\dagger \hat{b}_3 + \hat{b}_3 \hat{b}_3^\dagger) + \hat{b}_3^\dagger \hat{b}_1^2 \hat{b}_2^\dagger + \hat{b}_3 \hat{b}_1^{\dagger 2} \hat{b}_2 + \hat{b}_3 (\hat{b}_1^\dagger \hat{b}_1 + \hat{b}_1 \hat{b}_1^\dagger) \hat{b}_2 + \hat{b}_3 (\hat{b}_1^\dagger \hat{b}_1 + \hat{b}_1 \hat{b}_1^\dagger) \hat{b}_2^\dagger, \quad (31d)$$

while for the bending interaction

$$\hat{I}_{n_4}^b = \sum_{i=4}^6 (\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i)^2 = \sum_{i=4}^6 \hat{n}_i^2. \quad (32)$$

In addition, for the stretching–bending interactions we have for the local Fermi contributions

$$\hat{f}_{1/44} = \hat{b}_1^\dagger \hat{b}_4 \hat{b}_4 + \hat{b}_1^\dagger \hat{b}_6 \hat{b}_6 + \hat{b}_3^\dagger \hat{b}_6 \hat{b}_6 + \hat{b}_3^\dagger \hat{b}_5 \hat{b}_5 + \hat{b}_2^\dagger \hat{b}_4 \hat{b}_4 + \hat{b}_2^\dagger \hat{b}_5 \hat{b}_5 + \text{H.c.}, \quad (33a)$$

$$\hat{f}_{1/55} = \hat{b}_1^\dagger \hat{b}_5 \hat{b}_5 + \hat{b}_3^\dagger \hat{b}_4 \hat{b}_4 + \hat{b}_2^\dagger \hat{b}_6 \hat{b}_6 + \text{H.c.}, \quad (33b)$$

$$\hat{f}_{1/45} = \hat{b}_1^\dagger \hat{b}_4 \hat{b}_5 + \hat{b}_1^\dagger \hat{b}_6 \hat{b}_5 + \hat{b}_3^\dagger \hat{b}_4 \hat{b}_6 + \hat{b}_3^\dagger \hat{b}_4 \hat{b}_5 + \hat{b}_2^\dagger \hat{b}_4 \hat{b}_6 + \hat{b}_2^\dagger \hat{b}_6 \hat{b}_5 + \text{H.c.}, \quad (33c)$$

$$\hat{f}_{1/46} = \hat{b}_1^\dagger \hat{b}_4 \hat{b}_6 + \hat{b}_3^\dagger \hat{b}_5 \hat{b}_6 + \hat{b}_2^\dagger \hat{b}_4 \hat{b}_5 + \text{H.c.}, \quad (33d)$$

while for the stretching–bending number interaction

$$\hat{I}_{n_1 n_4} = \hat{n}_1 (\hat{n}_4 + \hat{n}_6) + \hat{n}_2 (\hat{n}_4 + \hat{n}_5) + \hat{n}_3 (\hat{n}_5 + \hat{n}_6). \quad (34)$$

As we note this interaction involves products of number operators.

The sum of operators $\hat{\mathcal{O}}_p$ appearing in the Hamiltonian (30) runs over the permutations $p = e, (123), (132)$. The spectroscopic parameters are given in terms of the structure and force constants. For the stretching parameters we have

$$hc \tilde{\omega}_e^s = \hbar \omega_s + \frac{6}{4!} \frac{\hbar^2}{4\omega_s^2 \mu_s^2} f_{rrrr} + \frac{\hbar^2}{4} \frac{1}{\omega_s \mu_s \omega_b \mu_b} \frac{1}{r_e^2} f_{rr\theta'\theta'} + \frac{\hbar^2}{4} \left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_4}}{\partial q_1^2} \right)_0 \left(\frac{\omega_b \mu_b}{\omega_s \mu_s} \right), \quad (35a)$$

$$hc \lambda_s = \frac{\hbar \omega_s \mu_s}{2} g_{rr'}^o + \frac{\hbar}{2\omega_s \mu_s} f_{rr'}, \quad (35b)$$

$$hc \alpha_1^s = \frac{6}{4!} \frac{\hbar^2}{4\omega_s^2 \mu_s^2} f_{rrrr}, \quad (35c)$$

$$hc \alpha_2^s = \frac{4}{4!} \frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{4\omega_s^2 \mu_s^2} f_{rrr'r'}, \quad (35d)$$

$$hc \alpha_3^s = \frac{3}{4!} \frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{4\omega_s^2 \mu_s^2} f_{rr'r'r'}, \quad (35e)$$

$$hc \alpha_4^s = \frac{12}{4!} \frac{1}{6} \frac{\hbar^2}{4\omega_s^2 \mu_s^2} f_{rrr'r''}, \quad (35f)$$

while for the bending parameters

$$hc \tilde{\omega}_e^b = \hbar \omega_b + \frac{\hbar^2}{8} \left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_4}}{\partial q_4^2} \right)_0 + \frac{6}{4!} \frac{\hbar^2}{4\omega_b^2 \mu_b^2} \frac{1}{r_e^4} f_{\theta\theta\theta\theta} \quad (36a)$$

$$+ \frac{\hbar^2}{4} \frac{1}{\omega_s \mu_s \omega_b \mu_b} \frac{1}{r_e^2} f_{rr\theta'\theta'}, \quad (36b)$$

$$hc \lambda_b = \frac{\hbar \omega_b \mu_b}{2} g_{q_4 q_5}^o + \frac{\hbar}{2\omega_b \mu_b} \frac{1}{r_e^2} f_{\theta\theta'}, \quad (36c)$$

$$hc \alpha_1^b = \frac{\hbar^2}{8} \left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_4}}{\partial q_4^2} \right)_0 + \frac{6}{4!} \frac{\hbar^2}{4\omega_b^2 \mu_b^2} \frac{1}{r_e^4} f_{\theta\theta\theta\theta}. \quad (36d)$$

For the parameters involved in the stretching–bending contribution we have

Table 1

Relation between the our Wilson matrix elements and the ones used by Lummila et al. [24]

$g_{q_1q_2}^0 = g_{rr}^0$	$g_{q_4q_4}^0 = r_e^2 g_{\theta\theta}^0$
$\left(\frac{\partial g_{q_1q_4}}{\partial q_4}\right)_0 = \left(\frac{\partial g_{r\theta}}{\partial \theta'}\right)_0$	$\left(\frac{\partial g_{q_4q_4}}{\partial q_1}\right)_0 = r_e^2 \left(\frac{\partial g_{\theta'\theta''}}{\partial r}\right)_0$
$\left(\frac{\partial g_{q_1q_5}}{\partial q_5}\right)_0 = \left(\frac{\partial g_{r\theta}}{\partial \theta}\right)_0$	$\left(\frac{\partial g_{q_1q_5}}{\partial q_4}\right)_0 = \left(\frac{\partial g_{r\theta}}{\partial \theta'}\right)_0$
$\left(\frac{\partial g_{q_4q_5}}{\partial q_1}\right)_0 = r_e^2 \left(\frac{\partial g_{\theta r}}{\partial r}\right)_0$	$\left(\frac{\partial g_{q_4q_6}}{\partial q_1}\right)_0 = r_e^2 \left(\frac{\partial g_{\theta r}}{\partial r'}\right)_0$
$\left(\frac{\partial^2 g_{q_4q_4}}{\partial q_4^2}\right)_0 = \left(\frac{\partial^2 g_{\theta\theta}}{\partial \theta'^2}\right)_0$	$\left(\frac{\partial^2 g_{q_4q_5}}{\partial q_4^2}\right)_0 = \left(\frac{\partial^2 g_{\theta r}}{\partial \theta'^2}\right)_0$
$\left(\frac{\partial^2 g_{q_4q_5}}{\partial q_4 \partial q_5}\right)_0 = \left(\frac{\partial^2 g_{\theta r}}{\partial \theta \partial \theta'}\right)_0$	$\left(\frac{\partial^2 g_{q_4q_6}}{\partial q_4 \partial q_5}\right)_0 = \left(\frac{\partial^2 g_{\theta r}}{\partial \theta \partial \theta'}\right)_0$
$\left(\frac{\partial^2 g_{q_4q_6}}{\partial q_5^2}\right)_0 = \left(\frac{\partial^2 g_{\theta r}}{\partial \theta'^2}\right)_0$	

$$hc\zeta_1 = \frac{\hbar}{4} \left(\frac{\partial g_{q_1q_4}}{\partial q_4}\right)_0 \sqrt{\hbar\omega_s\mu_s} - \frac{\hbar}{4} \left(\frac{\partial g_{q_4q_4}}{\partial q_1}\right)_0 \omega_b\mu_b \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_s\mu_s}} + \frac{1}{2} \frac{\hbar}{2\omega_b\mu_b} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_s\mu_s}} \frac{1}{r_e^2} f_{r\theta'\theta'}, \quad (37a)$$

$$hc\zeta_2 = \frac{\hbar}{4} \left(\frac{\partial g_{q_1q_5}}{\partial q_5}\right)_0 \sqrt{\hbar\omega_s\mu_s} + \frac{1}{2} \frac{\hbar}{2\omega_b\mu_b} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_s\mu_s}} \frac{1}{r_e^2} f_{r\theta\theta'}, \quad (37b)$$

$$hc\zeta_3 = \frac{\hbar}{4} \left(\frac{\partial g_{q_1q_5}}{\partial q_4}\right)_0 \sqrt{\hbar\omega_s\mu_s} - \frac{\hbar}{4} \left(\frac{\partial g_{q_4q_5}}{\partial q_1}\right)_0 2\omega_b\mu_b \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_s\mu_s}} + \frac{\hbar}{2\omega_b\mu_b} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_s\mu_s}} \frac{1}{r_e^2} f_{r\theta\theta'}, \quad (37c)$$

$$hc\zeta_4 = -\frac{\hbar}{4} \left(\frac{\partial g_{q_4q_6}}{\partial q_1}\right)_0 2\hbar\omega_b\mu_b \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_s\mu_s}} + \frac{\hbar}{2\omega_b\mu_b} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_s\mu_s}} \frac{1}{r_e^2} f_{r\theta'\theta''}, \quad (37d)$$

$$hc\eta = \frac{\hbar^2}{4} \left(\frac{\partial g_{q_4q_4}}{\partial q_1^2}\right)_0 \left(\frac{\omega_b\mu_b}{\omega_s\mu_s}\right) + \frac{\hbar^2}{4} \frac{1}{\omega_s\mu_s\omega_b\mu_b} \frac{1}{r_e^2} f_{rr\theta'\theta'}, \quad (37e)$$

where we have carried out the identification of the force constants with the usual notation given by Lummila et al. [24]

$$f_{qq'} = \frac{1}{r_e^2} f_{\theta\theta'}, \quad f_{rqq'} = \frac{1}{r_e^2} f_{r\theta\theta'}, \quad f_{qqq'q''} = \frac{1}{r_e^4} f_{\theta\theta\theta'\theta''}, \quad (38)$$

with similar expressions for the different combinations of the subindices. For the Wilson Matrix and its derivatives the relations are given in Table 1. Here, the reduced masses are given by

$$\mu_s = \frac{1}{g_{rr}^0}; \quad \mu_b = \frac{1}{g_{qq}^0} = \frac{1}{r_e^2 g_{\theta\theta}^0}. \quad (39)$$

In the next section, we shall present a study of the overtone spectra of stibine using the algebraic Hamiltonian (30).

4. Stibine overtone spectrum

We now proceed to apply the model presented in the previous section to the stibine (SbH₃) overtone spectrum.

The aim of this work is to obtain the description of the vibrational excitations of stibine considering all the available experimental energies and to show that an effective Hamiltonian model not necessarily corresponds to a physically meaningful description. To this end we shall compare our analysis with a previous algebraic description presented in Ref. [22].

In the model presented in the previous section polyad conservation is preserved. The resulting Hamiltonian (30) allows anharmonic interactions and Fermi resonances but not tunneling motion. The latter approximation is based on the fact that no inversion splitting of vibrational energy levels is observed. The equilibrium configuration of the stibine molecule is pyramidal with structure parameters $r_e = 1.70\text{\AA}$, and $\angle\text{HSbH} = 91.54^\circ$ [24]. The point symmetry group is \mathcal{C}_{3v} . This molecule has six degrees of freedom, three of them associated with the stretching modes ($A_1 \oplus E$) and three bending modes ($A_1 \oplus E$). Although the Hamiltonian (30) is not the most general, since we are neglecting vibrational angular momenta and most of the quartic stretching–bending interactions, we shall show that this approximation provides reasonable results for the available experimental data.

The diagonalization of the Hamiltonian (30) implies fixing the parameters N_s and N_b . Since the stretching number of bosons are related to the dissociation limit, we shall take the estimation $N_s = 28$ obtained from a fitting of the stretching degrees of freedom by means of the equation [9,12]

$$N_s = -\frac{\tilde{\omega}_e^s}{2\alpha_1^s}. \quad (40)$$

In contrast, since bending modes do not necessarily lead to dissociation, the bending boson number was considered as a parameter, which may be determined using the criteria of minimum deviation combined with the best description of the force constants and components of the eigenstates. Because of the normal character of the bending modes a higher value of N_b is expected. In fact only the parameters $\{\tilde{\omega}_e^b, \lambda_b\}$ are needed to obtain a pleasing description of the bending energies, which reinforces our assumption. An estimation of N_b applying (40) for bends gives an estimation of $N_b \approx 70$. We thus proceeded to explore higher values of N_b . Concerning the rms deviation and force constants we did not obtain a significant improvement, but the local character of the state $|510000\rangle$ increased from 0.68 for $N_b = 70$ to 0.96 for $N_b = 120$, a feature that led us to take $N_b = 120$.

The Hamiltonian (30) involves 14 parameters. If we try to carry out a fit the calculation becomes unstable. In particular the experimental data do not allow to obtain the spectroscopic parameters associated with the Fermi interactions. In other words, the number of stretching–bending experimental energies is not enough to be able to optimize the Fermi resonance force constants. Consequently we have followed an approach similar to Lummila et al. [24], where the four cubic force constants were fixed at the

ab initio values. This procedure must be self consistent since it is necessary to know the diagonal second order force constants to obtain the Fermi coefficients. It is worth noticing that this approach is viable due to the connection of our model with the potential surface that we have established.

In our description we have considered all data reported in Ref. [24]. Not all the energies were taken into account in the study done by Lummila et al. Specifically the energies between 5050 and 5200 cm^{-1} were not included due to large uncertainties in determining the band origins accurately. The local mode pair of levels at 8029.2 cm^{-1} was also excluded from the fit because of similar reasons. However, we decided to explore the reliability of the model to describe the whole spectrum keeping the relation with the force constants. Even fixing the parameters associated with the Fermi interactions, not all the interactions involved in the Hamiltonian (30) were finally included in the description. The criteria to choose the final set of parameters were based on the following considerations: (a) order of the interaction, (b) statistical analysis: correlation and errors in the parameters, and finally (c) physical meaning of the energy fit. Following these criteria we have found that the interactions associated with the parameters $\{\alpha_i^s, i = 2, 3, 4\}$ should not be included in the model. Their inclusion leads to a fit with good convergence but with a positive value for the force constant $f_{rr'}$, contrary to the expected value. We thus decided to consider the following simplified Hamiltonian

$$\frac{\hat{H}}{hc} = \tilde{\omega}_e^s \hat{n} + \lambda_s \sum_{i \neq j}^3 \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j + \alpha_1^s \hat{I}_1^s + \tilde{\omega}_e^b \hat{n} + \lambda_b \sum_{i \neq j}^3 \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j + \alpha_1^b \hat{I}_1^b + \zeta_1 \hat{f}_{1/44} + \zeta_2 \hat{f}_{1/55} + \zeta_3 \hat{f}_{1/45} + \zeta_4 \hat{f}_{1/46} + \eta \hat{I}_{n_1 n_4}, \quad (41)$$

which is equivalent to the Hamiltonian proposed in Ref. [24] with the exception of the anharmonic bending interaction α_1^b . It is interesting to present the differences between both approaches. In Ref. [24] Morse oscillators are considered for the stretching degrees of freedom and harmonic oscillators for the bends. In addition, apart from the Morse oscillator diagonal terms for the stretching vibrations, all matrix elements were calculated with harmonic oscillator formulas. On the other hand, in our approach the number interaction \hat{I}_1^s plays the role of the anharmonic corrections implicit in Morse oscillators. We have also considered anharmonic contributions in the bending modes by including the interaction \hat{I}_1^b . However, only the Fermi interactions involve the operators $\hat{b}^\dagger(\hat{b})$, which characterize the unitary approach.

The Hamiltonian (41) contains 7 free parameters, which in turn determine the 7 force constants $\{f_{rr}, f_{rr'}, f_{rrrr}, f_{00}, f_{00'}, f_{0000}, f_{rr'0'0'}\}$. The diagonalization is carried out in a symmetry adapted basis which is obtained by projecting the functions (1). This symmetrization procedure greatly simplifies the calculations since the polyad blocks are reduced to a block form according to the irreducible

representations (irreps) of the \mathcal{C}_{3v} symmetry group [12]. In Table 2 the distribution of the symmetry adapted functions according to the irreps is displayed. From this table, we see that for polyad 14 the original diagonalization of a matrix of dimension 2178×2178 reduces to three diagonalizations of dimensions 398×398 , 328×328 and 726×726 , corresponding to the irreps A_1 , A_2 , and E , respectively.

The spectroscopic parameters are optimized by a least square method. The quality of the fits is expressed in terms of the rms deviation

$$\text{rms} = \left[\sum_{i=1}^{N_{\text{exp}}} (E_{\text{exp}}^i - E_{\text{cal}}^i)^2 / (N_{\text{exp}} - N_{\text{par}}) \right]^{1/2}, \quad (42)$$

where N_{exp} is the total number of experimental energies and N_{par} the number of parameters freely optimized in the fit. For all data included unit weights were used. During the fits a statistical error analysis for the parameters was carried out. Two types of uncertainty measures were defined and computed for the parameters x_i : the delta-error (δx_i) and the epsilon-error (ϵx_i), whose meaning was explained previously in Ref. [13]. We have carried out a fit involving all energies up to polyad $P = 14$ with boson numbers $N_s = 28$ and $N_b = 120$. In Table 3, we present the 23 experimental and the theoretical energies provided by this fit, where an rms deviation of 1.27 cm^{-1} was obtained. In addition to the experimental and theoretical energies, Table 3 includes both normal and local labels, as well as the square of the maximum component. The simultaneous assignment of the states in both (approximate) normal and local schemes is significantly useful since, in general, some states may present a strong local character (stretching states) and others (bending states) a normal character. This feature allows to compare our assignments with the ones described in Ref. [24]. The agreement is almost complete, with the exception of the states at energies 4545 and 4513 cm^{-1} . In both cases the bending character correspond to one quantum in ν_4 , while in Ref. [24] these states carry

Table 2
Distribution of the states according to polyad and symmetry

Polyad	A_1	A_2	E	Total
1	1	—	1	3
2	3	—	3	9
3	5	2	6	19
4	10	3	13	39
5	15	8	23	69
6	27	14	39	119
7	38	25	63	189
8	60	38	98	294
9	84	62	144	434
10	122	88	210	630
11	164	130	294	882
12	229	179	405	1218
13	298	248	546	1638
14	398	328	726	2178

In the computation of the total number of states the basis belonging to E symmetry are counted twice due to the twofold degeneracy.

Table 3
Energies (in cm^{-1}) up to polyad $P = 14$ provided by the Fit using the Hamiltonian (41)

Polyad	State (normal)	Contribution (normal)	State (local)	Contribution (local)	Energies		
					Exp. [24]	Theor.	ΔE
<i>Symmetry A_1</i>							
1	2 ₁	1.00	000100	1.00	782.24	782.64	−0.4
2	2 ₂	0.99	000110	0.60	1559.0	1559.07	0.0
2	4 ₂	0.99	000200	0.60	1652.7	1651.88	0.8
2	1 ₁	0.99	100000	0.99	1890.5	1890.30	0.2
3	1 ₁ 2 ₁	0.97	100100	0.79	2661.0	2660.75	0.2
4	3 ₂	0.58	200000	0.99	3719.93	3720.73	−0.8
5	1 ₁ 3 ₁ 4 ₁	0.66	200010	0.81	4545.0	4543.84	1.2
6	1 ₁ 3 ₂	0.66	300000	0.99	5480.29	5480.72	−0.4
6	1 ₃	0.71	210000	0.98	5607.0	5608.81	−1.8
8	1 ₂ 3 ₂	0.43	400000	0.95	7173.79	7173.2	0.6
12	1 ₂ 3 ₄	0.35	600000	0.93	10358.0	10357.7	0.3
12	1 ₄ 3 ₂	0.37	510000	0.98	10691.5	10690.1	1.4
14	1 ₃ 3 ₄	0.23	700000	0.79	11843.5	11844.4	−0.9
<i>Symmetry E</i>							
1	4 ₁	1.00	000010	1.00	827.85	830.46	−2.6
2	3 ₁	1.0	100000	1.00	1894.5	1894.5	−1.8
3	1 ₁ 4 ₁	0.68	001001	0.96	2705.0	2704.26	0.7
4	1 ₁ 3 ₁	0.70	200000	0.99	3719.86	3721.11	−1.3
5	3 ₂ 4 ₁	0.45	002010	0.99	4513.0	4513.57	−0.6
6	1 ₂ 3 ₁	0.36	300000	0.99	5480.0	5480.73	−0.7
8	1 ₁ 3 ₃	0.43	400000	0.99	7173.78	7173.21	0.6
12	1 ₂ 3 ₃	0.23	600000	0.93	10358.0	10357.7	0.3
12	1 ₄ 3 ₂	0.18	510000	0.96	10691.5	10690.0	1.5
14	1 ₃ 3 ₄	0.19	700000	0.79	11843.5	11844.4	−0.9

The rms deviation obtained is 1.27 cm^{-1} . The boson numbers were taken to be $N_s = 28$ and $N_b = 120$.

Table 4
Parameters of the Hamiltonian (41) in cm^{-1}

Parameter	Fit	Errors	
		Epsilon	Delta
$\tilde{\omega}_e^s$	1927.49	0.088	0.022
λ_s	−2.334	0.096	0.075
α_1^s	−33.695	0.015	0.004
$\tilde{\omega}_e^b$	821.58	0.177	0.068
λ_b	−15.941	0.068	0.061
α_1^b	−7.059	0.080	0.028
ζ_1	5.203 ^a	—	—
ζ_2	1.022 ^a	—	—
ζ_3	3.808 ^a	—	—
ζ_4	3.093 ^a	—	—
η	−19.147	0.068	0.037

The statistical error analysis has been included through the Epsilon and Delta errors.

^a Constrained value in the least square minimization.

the bending label $\nu_2 = 1$. The spectroscopic parameters as well as the corresponding errors associated with this fit are given in Table 4. We note that the epsilon as well as the delta errors are smaller than the corresponding parameters. In addition the correlation matrix has been calculated obtaining elements not greater than 0.96, which means that the parameters are well determined.

From the spectroscopic parameters given in Table 4 and the relations 35f, 36d and 37e we are able to obtain the force constants. The results are displayed in Table 5. In

Table 5
Force constants derived from the spectroscopic parameters given in Table 4

Parameter	This work	Lummila et al.	Ab initio
$f_{rr}(aJ\text{\AA}^{-2})$	2.310	2.293	2.243
$f_{rr'}(aJ\text{\AA}^{-2})$	−0.0049	−0.0042	−0.0037
$f_{rrrr}(aJ\text{\AA}^{-4})$	−36.92	31.62	35.20
$f_{\theta\theta}(aJ)$	0.6170	0.5797	0.5703
$f_{\theta\theta'}(aJ)$	−0.0171	−0.0161	−0.0117
$f_{\theta\theta\theta}(aJ)$	−2.985	—	—
$f_{r\theta\theta}(aJ\text{\AA}^{-1})$	0.0308 ^a	0.0308 ^a	0.0308
$f_{r\theta\theta'}(aJ\text{\AA}^{-1})$	−0.2001 ^a	−0.2001 ^a	−0.2001
$f_{r\theta\theta''}(aJ\text{\AA}^{-1})$	0.0504 ^a	0.0504 ^a	0.0504
$f_{r\theta\theta'\theta''}(aJ\text{\AA}^{-1})$	0.0562 ^a	0.0562 ^a	0.0562
$f_{rr\theta\theta'}(aJ\text{\AA}^{-2})$	−3.899	−2.936	—

The Lummila surface was taken from Ref. [24], while the ab initio surface from Ref. [29].

^a Constrained value in the least square minimization.

the same table, we have included for comparison the parameters obtained by Lummila et al. [24] as well as *ab initio* results [29]. As we note, the general trend of the force constants is pleasing with the exception of the force constant f_{rrrr} whose sign is negative. To explain this discrepancy we should remark that in the framework of the $U(\nu + 1)$ model the zeroth order Hamiltonian corresponds to a set of non-interacting harmonic oscillators, a fact explicitly stated in Eq. (15). In our model, where polyad conservation is considered and up to quartic order interactions are taken into account, only quartic corrections are included. Hence,

it is not expected that a correction of quartic order in the harmonic oscillator leads to a correct asymptotic behavior. A negative value for the constant f_{rrrr} reflects this fact, which is a feature of this model as well as of all models based on a harmonic oscillator basis in the framework of this approximation. Concerning this point, models based on Morse oscillators represent a better option since they reflect the physical asymptotical behavior correctly, as explained in Ref. [14].

An inspection of Table 3 shows that this molecule presents a local behavior in the stretching modes and a normal character in the bending modes, a fact also reflected in the local mode parameter defined by *Child and Halonen* [1], which in the framework of this model may be defined as

$$\xi = \frac{2}{\pi} \arctan\left(\frac{\lambda N}{\tilde{\omega}}\right). \quad (43)$$

This parameter provides a measurement of locality, where the extremes $\xi = \pm 1$ and $\xi = 0$ correspond to pure normal and local behaviors, respectively. From the parameters displayed in Table 4, for the Sb–H oscillators we obtain $\xi \simeq -0.02$, while for the \angle H–Sb–H bending oscillators $\xi \simeq -0.74$. This behavior is similar to the arsine [14].

Recently the vibrational excitations of the stibine molecule were described using the unitary group approach [22]. An effective Hamiltonian was constructed and diagonalized in a symmetry adapted local basis, obtaining an rms deviation of 1.7 cm^{-1} . Translated into our reformulation the proposed Hamiltonian was

$$\begin{aligned} \frac{\hat{H}}{hc} = & \tilde{\omega}_e^s \hat{n} + \lambda_s \sum_{i \neq j}^3 \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j + \alpha_1^s \hat{I}_1^s + \beta_s \hat{M}_s + \tilde{\omega}_e^b \hat{n} + \lambda_b \\ & \times \sum_{i \neq j}^3 \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j + \alpha_1^b \hat{I}_1^b + \beta_b \hat{M}_b + \xi(\hat{f}_{1/44} + \hat{f}_{1/55} \\ & + \hat{f}_{1/45} + \hat{f}_{1/46}), \end{aligned} \quad (44)$$

where the additional interactions are given by

$$\hat{M}_s = \hat{n}_1 \hat{n}_2 + \hat{n}_2 \hat{n}_3 + \hat{n}_3 \hat{n}_1, \quad (45a)$$

$$\hat{M}_b = \hat{n}_4 \hat{n}_5 + \hat{n}_5 \hat{n}_6 + \hat{n}_6 \hat{n}_4. \quad (45b)$$

with parameters

$$\omega_e^s = 1925.30; \quad \lambda_s = -0.77; \quad \alpha_1^s = -32.80; \quad \beta_s = 65.27 \quad (46a)$$

$$\omega_e^b = 792.74; \quad \lambda_b = -4.28; \quad \alpha_1^b = 16.09; \quad \beta_b = -81.62, \quad (46b)$$

$$\xi = -3.5239 \quad (46c)$$

The advantage of our formulation compared with the traditional description given in Refs. [8,22] was already presented [12,13]. Here, we shall concentrate our discussion in the physical meaning of the fits as well as some details of the calculations. The comparison of our Hamiltonian with (44) allows to identify three main differences: the

appearance of the interactions (45b), the lack of the interaction $\hat{I}_{n_4 n_5}$ and the common factor in the Fermi contribution. Since the Fermi interactions derive in different spectroscopic constants (see Table 4), the Fermi contribution in (44) seems not to be realistic. The Fermi interaction involved is too restrictive to be justified. On the other hand, the interaction $\hat{I}_{n_4 n_5}$ which was proved to be relevant in our description as well as in the Lummila's model, is not considered, while the two additional interactions (45b) included in (44) do not seem to be relevant as suggested by *Lummila's* and our own results. Let us now analyze the set of parameters (46c). Their comparison with the spectroscopic parameters displayed in Table 4 shows a strong discrepancy in the set $\{\lambda_s, \lambda_b, \alpha_1^b\}$. The λ 's provide the force constants $\{f_{rr'}, f_{\theta\theta'}\}$ and consequently their values derived from (46c) are far from the expected values obtained from other methods. Other peculiar features are the large values of the β 's and the strong positive anharmonicity of the bending modes expressed by α_1^b . It seems that they acquire those values as a compensation of the unrealistic Fermi interaction. Another difference is concerned with respect to the character of the eigenvectors. We notice that the pure bending states $|000110\rangle$ and $|000200\rangle$ obtained by *Pluchart et al* [22] are almost pure, a result that contrasts with the fact that the bending modes are supposed to be close to a normal behavior. We consider this result is not expected since in our work all the symmetrized components are taken into account in the assignment of the local contributions. Our description has the advantage that both normal and local labels are obtained and we appreciate from Table 3 that these states are almost purely normal, a result in accordance with the result of Ref. [24]. Finally, we should mention that action of the Hamiltonian on the eigenstate $|000100\rangle$ does not seem to provide the reported eigenvalue in Ref. [22]. In addition, Table 2 of Ref. [22] does not present the correct number of states starting from polyad 5, as may be checked by comparison with our Table 2.

The present analysis constitutes an example of the importance of having established the connection between the $U(v+1)$ algebraic approach and the traditional descriptions in configuration space in order to obtain a realistic description of vibrational spectra. Another example is the work by Hou [30], who, using the $SU(2)$ model, proposes an effective Hamiltonian including Fermi interactions in the wrong way, a fact reflected in the rms deviation obtained of 7.71 cm^{-1} with a maximum difference of 22.95 cm^{-1} ; an unacceptable description for spectroscopic standards.

5. Summary and conclusions

We have presented a simple model to describe the observed overtone spectra of stibine in the framework of the new formulation of the unitary group approach recently proposed [12,13]. Starting with the Hamiltonian in terms of local curvilinear coordinates, we obtain the algebraic

representation of the Hamiltonian by means of the relations (9). The resulting Hamiltonian is diagonalized in the symmetry projected basis (1). From the spectroscopic parameters the force constants are obtained. This approach has the advantage of taking into account anharmonic effects from the outset through the operators (4), but keeping the connection with the traditional models in configuration space.

We succeeded in obtaining a high quality description of the vibrational excitations of the stibine molecule. The least square fit to the experimental energies allowed to obtain a potential energy surface which agrees well with previous calculations. The experimental data available however is still too scarce to investigate the isotope invariance of our surface. The rms deviation obtained was 1.27 cm^{-1} including 23 experimental energies up to polyad 14. In the fit almost all quadratic interactions were neglected. We only kept number operators that took into account anharmonic effects. An attempt to improve the description including additional quartic interactions in order to reduce the rms deviation failed due to the appearance of a large deviation in the force constant $f_{rr'}$. We believe this problem is a consequence of the lack of experimental energies considered in the fit. The force constants were calculated obtaining good agreement with previous studies. Up to the approximations considered this model however is unable to provide the correct asymptotic behavior, a fact reflected in the sign of the force constant f_{rrrr} . Concerning this point, models based on Morse oscillators offer a better option.

One of the advantages of our method is that we are able to provide both local and normal assignments. All local labels were in full agreement with Lummila et al. [24]. However, concerning the normal labeling, we obtained the assignment $v_4 = 1$ for the states associated with the energies 4513 and 4545 cm^{-1} , instead of the label $v_2 = 1$ given in Ref. [24]. Another important feature of our approach is that we were able to take advantage of *ab initio* force constants to consider the Fermi interactions in similar form to the description of Lummila et al. This fact allowed to carry out the fit with reliable results. The comparison of our approach with a previous description of the stibine molecule using the same unitary approach allows to stress the importance of having established the connection with configuration space.

We believe that the application presented for stibine makes clear the advantages of our method to describe vibrational excitations beyond the proposal of effective Hamiltonians used in previous applications [22,30].

References

- [1] M.S. Child, L. Halonen, Adv. Chem. Phys. 1 (1984) 1–57.
- [2] L. Halonen, Adv. Chem. Phys. 104 (1998) 1–179.
- [3] P. Jensen, Mol. Phys. 98 (2000) 1253–1285.
- [4] M.S. Child, R.T. Lawton, Faraday Discuss. Chem. Soc. 71 (1981) 273–285.
- [5] E. Kauppi, L. Halonen, J. Chem. Phys. 96 (1992) 933.
- [6] A. Frank, P. Van Isacker, Algebraic Methods in Molecular and Nuclear Structure Physics, Wiley, New York, 1994.
- [7] F. Iachello, R.D. Levine, Algebraic Theory of Molecules, Oxford University Press, 1995.
- [8] F. Michelot, Moret-Bailly, J. Phys. 48 (1987) 51–72.
- [9] C. Leroy, M. Michelot, J. Mol. Spectrosc. 151 (1992) 71–96.
- [10] R. Bernal, R. Lemus, J. Mol. Spectrosc. 235 (2006) 218–234.
- [11] R. Lemus, J. Mol. Spectrosc. 225 (2004) 73–92.
- [12] O. Álvarez-Bajo, M. Sánchez-Castellanos, R. Lemus, J. Mol. Spectrosc. 236 (2006) 134–146.
- [13] O. Álvarez-Bajo, M. Sánchez-Castellanos, C.A. Amezcua-Eccius, R. Lemus, J. Mol. Spectrosc. 238 (2006) 247–258.
- [14] M. Sánchez-Castellanos, O. Álvarez-Bajo, C.A. Amezcua-Eccius, R. Lemus, Vibrational excitations of arsine in the framework of a local unitary group approach, J. Mol. Spectrosc. 240 (2006) 81–92.
- [15] A. Frank, R. Lemus, M. Carvajal, C. Jung, E. Ziemniak, Chem. Phys. Lett. 308 (1999) 91–98.
- [16] M. Carvajal, R. Lemus, A. Frank, C. Jung, E. Ziemniak, Chem. Phys. 260 (2000) 105–123.
- [17] R. Lemus, R. Bernal, Chem. Phys. 283 (2002) 401–417.
- [18] R. Lemus, M. Carvajal, J.C. López-V, A. Frank, J. Mol. Spectrosc. 214 (2002) 52–68.
- [19] F. Iachello, S. Oss, J. Chem. Phys. 104 (1996) 6956–6963.
- [20] C. Leroy, F. Collin, M. Loëte, J. Mol. Spectrosc. 175 (1996) 289–295.
- [21] L. Pluchart, C. Leroy, A. Mourat, J. Mol. Spectrosc. 218 (2003) 1–11.
- [22] L. Pluchart, C. Leroy, N. Sanzharov, F. Michellot, E. Bekhtereva, O. Ulenikov, J. Mol. Spectrosc. 232 (2005) 107–124.
- [23] M. Halonen, L. Halonen, H. Bürger, P. Moritz, J. Phys. Chem. 96 (1992) 4225–4231.
- [24] J. Lummila, T. Lukka, L. Halonen, H. Bürger, O. Polanz, J. Chem. Phys. 104 (1996) 488–498.
- [25] H.M. Pickett, J. Chem. Phys. 56 (1972) 1715–1723.
- [26] R. Meyer, H. Günthard, J. Chem. Phys. 49 (1968) 1510–1521.
- [27] R. Lemus, Mol. Phys. 101 (2003) 2511–2528.
- [28] T. Lukka, E. Kauppi, L. Halonen, J. Chem. Phys. 102 (1995) 5200–5206.
- [29] J. Breidung, W. Thiel, J. Mol. Spectrosc. 169 (1995) 66–180.
- [30] H. Xi-Wen, Chin. Phys. Lett. 21 (2004) 1508–1511.

An algebraic model to describe atom–diatom inelastic collisions in the semiclassical approximation

O Álvarez-Bajo¹, R D Santiago¹, R Lemus¹,
J M Arias², J Gómez-Camacho² and M Rodríguez-Gallardo³

¹ Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-543, 04510 México, DF, Mexico

² Departamento de Física Atómica, Molecular y Nuclear, Facultad de Física, Universidad de Sevilla, Apartado 1065, 41080 Sevilla, Spain

³ Centro de Física Nuclear da Universidade de Lisboa, Lisbon P-1649-003, Portugal

Received 30 August 2007, in final form 11 October 2007

Published 13 November 2007

Online at stacks.iop.org/JPhysB/40/4513

Abstract

An algebraic model to describe inelastic collisions between an atom and a diatomic molecule within the semiclassical approximation framework is presented. For the interaction in the diatomic system a Morse potential is considered, while an exponential function is taken for the atom–diatom interaction. The original atom–diatom Hamiltonian is transformed into a time-dependent Hamiltonian for the diatomic system. In the interaction picture framework the interaction potential is approximated by a linear expansion in terms of the generators of the $SU(2)$ group, the dynamical algebra for the Morse potential bound states. A minimization procedure to determine the time-dependent coefficients is proposed. The transition intensities are given in terms of matrix elements of the product of exponentials of the Morse potential dynamical group generators. A comparison of the algebraically obtained transition probabilities with the exact semiclassical results is presented.

(Some figures in this article are in colour only in the electronic version)

1. Introduction

The study of molecular collisions represents an active field both from experimental and theoretical points of view [1–7]. In particular, collinear atom–diatom molecule collisions have played an important role in understanding the reactive dynamical processes as well as assessing different approximations. In early works the diatomic molecule binding potential was modelled as an harmonic potential, but later on a Morse potential was considered. The atom–diatom scattering has been studied in detail both classically and quantum mechanically [8–11]. In particular, exact quantum mechanical calculations have been obtained for harmonic [12] and Morse [13] binding potentials. Since significant differences among the different potentials

are present [14], these analyses have turned out to be of fundamental importance to test the different approximations, among of which stands out the semiclassical approximation [15–20], and in particular the S -matrix theory [19, 20]. In general, the semiclassical approximation is a reasonable approach to deal with molecular collisions. This remarkable fact suggests to apply the approximation with confidence in more complicate situations where quantum mechanical results are far from being obtained in exact form.

Among the different semiclassical approaches [19, 20, 18], we shall adopt the case in which the translational motion is treated classically, while the vibrational degrees of freedom are described quantum mechanically. In this semiclassical approximation the Hamiltonian of the atom–diatom system is substituted by a time-dependent forced oscillator, whose solution may be obtained in terms of an expansion of the time-independent eigenfunctions. An alternative approach is offered by Lie algebraic techniques [21] using the time evolution operator formalism [22]. This approach is suitable when the interaction potential can be expressed in terms of a linear combination of elements of an algebra. In such a case, the evolution operator can be written as a product of exponentials of those elements [23].

The Lie algebraic method has been extensively used when a harmonic oscillator is considered for the binding potential with different approximations [24–27]. In any case, the classical trajectory has to be considered carefully since the approach is not unique. Initial conditions for the classical equations of motion must be specified, but a proper averaging should also be considered keeping the symmetry in the initial and final states [28]. One possibility, extensively used, consists in considering one classical trajectory with the oscillator initially at rest, with the colliding particle having a velocity that equals the average of the initial and final collision velocities [28, 26].

Most of the efforts to consider a binding Morse potential are focused on adding anharmonic terms to the harmonic potential [29–32]. An early work considering the Morse potential from the outset was presented by Levine, who dealt with this problem by means of a qualitative analysis using the $su(2)$ algebra [33, 34]. Later on additional works [35–38] presented in more detail the dynamics of this system for the linearly driven Morse oscillator, albeit without a detailed comparison with exact quantum results. These works were based on the isomorphism between the two-dimensional harmonic oscillator and the Morse potential [39], with the disadvantage that a correspondence between the $su(2)$ algebra and the configuration space was not clear. Recently, in a series of works [40–43], the realization of the coordinate and momentum in terms of creation and annihilation operators of the Morse functions was established, a fact that allows the problem to be formulated in configuration space and latter on to introduce an algebraic realization in order to take advantage of the algebraic techniques [39, 44]. In this way, a one-to-one correspondence with the methods developed in configuration space can be established.

The purpose of this work is to present a new algebraic approach to describe in a semiclassical approximation the atom–diatom collision process considering a Morse oscillator for the diatom bonding potential. In our approach we introduce an $su(2)$ algebraic realization of the internal coordinate of the diatomic system, carry out the linear approximations for the expansion of the interaction potential and establish the equations to be satisfied by the corresponding time-dependent coefficients. Since we are considering the dynamical algebra $su(2)$, only the bound states of a Morse oscillator are taken into account. However our model is general, and continuum effects may be introduced by introducing the $su(1, 1)$ algebra [45]. It is important to remark that the proposed approach is suitable to be applied to any system where the dynamical group is known. For this reason this work is intended to be the basis for more complicated situations, like redistribution energy in one-dimensional atom–polyatomic collisions. Because of the way we propose to carry out the average in terms of the density

operator, excited states and temperature effects may be incorporated into the model. It should be noted that the present treatment produces a scattering S -matrix which is unitary, and it is obtained from an algebraic approximation of the interaction. This allows the model to be used independently of the semiclassical approach. In addition, since in the framework of this approach analytic expressions for the transition probabilities are obtained, this opens the possibility of applying the method in a phenomenological fashion, fitting the parameters for some transitions to thereafter predict the rest of transition probabilities.

In section 2, the scattering Hamiltonian is established within the semiclassical approximation. Section 3 is devoted to dealing with the algebraic solution associated with the scattering Hamiltonian in terms of the time evolution operator formalism, taking advantage of Lie algebraic techniques. The results are discussed in section 4, where a comparison with the exact semiclassical results are discussed. Finally, in section 5 the summary and conclusions are presented.

2. Scattering Hamiltonian

We start by establishing the Hamiltonian of the collinear collision between an atom of mass m_A and a diatom with masses m_B and m_C . Following the approach of Secrest and Johnson [12] and Clark and Dickinson [13], the Hamiltonian in units of $\hbar\omega$ and dimensionless coordinates x (linked to the relative atom–diatom motion) and y (related to the molecular vibrational motion around the equilibrium position) takes the form [13]

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{1}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \hat{V}_{AB}(x-y) + \hat{H}_M, \quad (1)$$

where m is given by

$$m = \frac{m_A m_C}{M m_B}, \quad (2)$$

and

$$M = m_A + m_B + m_C, \quad (3)$$

while H_M is the Morse Hamiltonian for the diatomic system

$$\hat{H}_M = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + D(1 - e^{-\beta y})^2. \quad (4)$$

In these dimensionless units, the Morse parameters take the simple form [13]

$$\beta = \sqrt{\frac{2}{\kappa}}, \quad D = \frac{\kappa}{4}, \quad (5)$$

with the Morse eigenvalues

$$E_M(v) = (v + 1/2) - \frac{1}{\kappa}(v + 1/2)^2, \quad \text{with } v = 0, 1, \dots, j-1, \quad (6)$$

where $\kappa = 2j + 1$ is related to the depth of the potential [39, 43]. The contribution $\hat{V}_{AB}(x-y)$ is a repulsive potential given by [13]

$$\hat{V}_{AB}(x-y) = V_0 e^{-\alpha(x-y)}, \quad (7)$$

where α determines the steepness of the interaction and V_0 is a constant.

In the semiclassical approximation, a classical trajectory for the coordinate x is extracted from the Hamiltonian (1) by eliminating the dependence on the variable y . For that purpose we introduce the density operator

$$\hat{\rho} = \sum_{v=0}^{v_{\max}} p_v |jv\rangle \langle jv|, \quad (8)$$

with the constraint

$$\sum_{v=0}^{v_{\max}} p_v = 1. \quad (9)$$

The states $|jv\rangle$ stand for the Morse bound states with the number of quanta $v = 0, 1, \dots, j-1$, and consequently the maximum value for v_{\max} is $j-1$. The density operator parameters p_v describe the average excitation probability of the molecular states during the collision, where all the bound states are not necessarily involved. This explains the upper limit in the sum to $v_{\max} \leq j-1$. For low excitation probabilities, $p_0 \approx 1$ and $p_v \ll 1$ for $v \geq 1$. For $v_{\max} > 0$ the weights p_v may be considered as parameters or determined according to a specific distribution, like the Boltzmann distribution, in case the temperature effect is to be considered.

In this scheme, the average of the interaction potential is given by

$$\langle V_{AB} \rangle = \text{Tr}(\hat{\rho} V_{AB}) = V_0 \gamma e^{-\alpha x}, \quad (10)$$

where we have introduced the definition

$$\gamma = \sum_v p_v \langle jv | e^{\alpha y} | jv \rangle. \quad (11)$$

The average of the Morse Hamiltonian is

$$\epsilon = \langle \hat{H}_M \rangle = \text{Tr}(\hat{\rho} \hat{H}_M) = \sum_v p_v E_M(v). \quad (12)$$

Then, the classical Hamiltonian associated with equation (1) can be written as

$$\mathcal{H}_{\text{cl}} = \text{Tr}(\hat{\rho} \hat{\mathcal{H}}) = \frac{P^2}{2m} + V_0 \gamma e^{-\alpha x} + \epsilon, \quad (13)$$

where P is the momentum associated with the x coordinate. The classical trajectory associated with the x coordinate is obtained taking into account that \mathcal{H}_{cl} corresponds to the conserved total energy E_T : $\mathcal{H}_{\text{cl}} = E_T$, and it is

$$e^{-\alpha x(t)} = \frac{E}{V_0 \gamma} \text{sech}^2 \left[\sqrt{\frac{E}{2m}} \alpha t \right], \quad (14)$$

where $E = E_T - \epsilon$ and the classical turning point is defined by

$$t = 0, \quad x(0) = -\frac{1}{\alpha} \ln \left(\frac{E}{V_0 \gamma} \right), \quad \dot{x}(t)|_{t=0} = 0. \quad (15)$$

The corresponding internal quantum mechanical Hamiltonian in the semiclassical approximation $\hat{\mathcal{H}}_I$ is the difference between the total Hamiltonian (equation (1)) and the classical one (equation (13)):

$$\hat{\mathcal{H}}_I = \hat{\mathcal{H}} - \mathcal{H}_{\text{cl}} = (\hat{H}_M(p, y) - \epsilon) + \hat{V}(y, t), \quad (16)$$

where $\hat{H}_M(p, y)$ is the Morse Hamiltonian (4) and the interaction is given by

$$\hat{V}(y, t) = F(t)[e^{\alpha y} - \gamma], \quad (17)$$

where

$$F(t) = \frac{E}{\gamma} \text{sech}^2 \left[\sqrt{\frac{E}{2m}} \alpha t \right]. \quad (18)$$

Here, the time t is dimensionless given in terms of the characteristic time of the molecule $1/\omega$. In this approach, we have thus substituted the original atom–diatom Hamiltonian (1) for the driven Morse oscillator (16).

3. Algebraic solution

The time-dependent solution associated with the Hamiltonian (16) provides the possibility of obtaining the transition probabilities for the diatomic system. This goal can be achieved in the framework of the interaction picture combined with an algebraic scheme based on the $SU(2)$ dynamical group of the Morse potential.

The action of the creation \hat{b}^\dagger and destruction \hat{b} operators for the bound states of the one-dimensional Morse functions $|j, v\rangle$ is given by [43]

$$\hat{b}^\dagger|j, v\rangle = \sqrt{(v+1)\left(1 - \frac{v+1}{\kappa}\right)}|j, v+1\rangle, \quad (19)$$

$$\hat{b}|j, v\rangle = \sqrt{v\left(1 - \frac{v}{\kappa}\right)}|j, v-1\rangle. \quad (20)$$

These ladder operators, together with the number operator \hat{v} , satisfy the $su(2)$ commutation relations. Here, we prefer to introduce the operator \hat{b}_0 defined as

$$\hat{b}_0|j, v\rangle = \frac{2}{\kappa}(j - \hat{v})|j, v\rangle, \quad (21)$$

since in the harmonic limit ($\kappa \rightarrow \infty$) this operator goes to the unit. In addition to the $su(2)$ generators $\{\hat{b}^\dagger, \hat{b}, \hat{b}_0\}$, one can consider the identity \hat{I} operator: $\{\hat{I}, \hat{b}^\dagger, \hat{b}, \hat{b}_0\}$. In the framework of the interaction picture, the interaction potential takes the explicit form

$$\hat{V}_I(t) = e^{i(\hat{H}_M - \epsilon)t} \hat{V}(y, t) e^{-i(\hat{H}_M - \epsilon)t}. \quad (22)$$

We now intend to approximate (22) as a linear combination of the generators of the $u(2)$ algebra

$$\hat{V}_I(t) \approx \alpha_0(t)\hat{I} + \alpha_1(t)\hat{b}^\dagger + \alpha_2(t)\hat{b} + \alpha_3(t)\hat{b}_0, \quad (23)$$

where the coefficients $\alpha_i(t)$ should be determined. To this end, it is convenient to define the operator

$$\hat{\Delta} = \hat{V}_I(t) - [\alpha_0(t)\hat{I} + \alpha_1(t)\hat{b}^\dagger + \alpha_2(t)\hat{b} + \alpha_3(t)\hat{b}_0], \quad (24)$$

since $\hat{\Delta}$ represents the difference between the exact operator $\hat{V}_I(t)$ and its linear algebraic approximation. The error of the approximation is estimated by calculating the average of the square of the $\hat{\Delta}$ operator:

$$\langle \hat{\Delta}^2 \rangle = \text{Tr}(\hat{\rho} \hat{\Delta}^2) = \sum_v p_v \langle jv | \hat{\Delta}^2 | jv \rangle. \quad (25)$$

If we now demand that our approximation provides the minimum error

$$\frac{\partial \langle \hat{\Delta}^2 \rangle}{\partial \alpha_k(t)} = 0, \quad k = 0, 1, 2, 3, \quad (26)$$

the following set of linear equations is obtained:

$$\sum_{i=0}^3 \left\{ \sum_v p_v \langle jv | \hat{X}_i \hat{X}_i + \hat{X}_i \hat{X}_i | jv \rangle \right\} \alpha_i(t) = \sum_v p_v \langle jv | \hat{V}_I(t) \hat{X}_k + \hat{X}_k \hat{V}_I(t) | jv \rangle, \quad (27)$$

where

$$X_0 = \hat{I}, \quad X_1 = \hat{b}^\dagger, \quad X_2 = \hat{b}, \quad X_3 = \hat{b}_0 = \frac{2}{\kappa}(j - \hat{v}), \quad (28)$$

whose solution is given by

$$\alpha_0(t) = -\alpha_3(t) \frac{2}{\kappa} \sum_v p_v(j-v), \quad (29)$$

$$\alpha_1(t) = \frac{F(t)}{\eta(j)} \sum_{v=1}^{v_m+1} (p_v + p_{v-1}) \exp[i\Delta E_v t] \sqrt{v \left(1 - \frac{v}{\kappa}\right)} \langle jv | e^{\alpha y} | jv-1 \rangle, \quad (30)$$

$$\alpha_2(t) = \alpha_1(t)^*, \quad (31)$$

$$\alpha_3(t) = -\frac{\kappa}{2} F(t) \frac{\sum_v p_v(j-v) [\langle jv | e^{\alpha y} | jv \rangle - \gamma]}{[\sum_v p_v(j-v)]^2 - \sum_v p_v(j-v)^2}, \quad (32)$$

where we have introduced the following definitions:

$$\eta(j) = \sum_v p_v \left(2E_M(v) - \frac{1}{2\kappa} \right), \quad (33)$$

$$\Delta E_v = E_M(v) - E_M(v-1). \quad (34)$$

As shown in (29), $\alpha_0(t)$ and $\alpha_3(t)$ are related. For the particular case $p_0 = 1$, we can determine $\alpha_1(t)$ and $\alpha_2(t)$ but $\alpha_0(t)$ and $\alpha_3(t)$ are indetermined. For a complete determination we will consider the case $p_0 = 1 - \varepsilon$ and $p_1 = \varepsilon$ with $\varepsilon \rightarrow 0$, given the constraint (9), and obtain

$$\alpha_0(t) = jF(t) (\langle j, 1 | e^{\alpha y} | j, 1 \rangle - \langle j, 0 | e^{\alpha y} | j, 0 \rangle), \quad (35)$$

$$\alpha_1(t) = \sqrt{\frac{\kappa}{\kappa-1}} F(t) \exp[i\Delta E_1 t] \langle j, 1 | e^{\alpha y} | j, 0 \rangle, \quad (36)$$

$$\alpha_2(t) = \alpha_1(t)^*, \quad (37)$$

$$\alpha_3(t) = -\frac{\kappa}{2} F(t) (\langle j, 1 | e^{\alpha y} | j, 1 \rangle - \langle j, 0 | e^{\alpha y} | j, 0 \rangle). \quad (38)$$

In this case, $\epsilon = \langle \hat{H}_M \rangle = E_M(0)$ and the evolution operator takes the form [23]

$$U_1(t) = e^{-i\beta_0(t)\hat{I}} e^{-i\beta_1(t)\hat{b}^\dagger} e^{-i\beta_2(t)\hat{b}} e^{-i\beta_3(t)\hat{b}_0}. \quad (39)$$

This operator is unitary although not unique; it depends on the order of exponentials as well as on the basis used for the generators of the $SU(2)$ group, i.e. spherical and Cartesian basis. Any choice, however, leads to the same result because the time-dependent functions $\beta_i(t)$ are modified through the different differential equations to be solved. In particular, the order given in (39) is appropriate because it leads to a closed expression for the matrix elements. The advantage of using the Cartesian basis will be discussed elsewhere [46].

Substitution of equation (39) into the differential equation

$$i \frac{d}{dt} U_1(t) = \hat{V}_1(t) U_1(t) \quad (40)$$

leads to the set of differential equations

$$\begin{pmatrix} \dot{\beta}_0(t) \\ \dot{\beta}_1(t) \\ \dot{\beta}_2(t) \\ \dot{\beta}_3(t) \end{pmatrix} = \mathbf{N}(t) \begin{pmatrix} \alpha_0(t) \\ \alpha_1(t) \\ \alpha_2(t) \\ \alpha_3(t) \end{pmatrix}, \quad (41)$$

where

$$N(t) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \frac{\beta_1^2}{\kappa} & \frac{2i\beta_1}{\kappa} \\ 0 & 0 & 1 - \frac{2\beta_1\beta_2}{\kappa} & -\frac{2i\beta_2}{\kappa} \\ 0 & 0 & -i\beta_1 & 1 \end{pmatrix}. \tag{42}$$

These equations are solved with the boundary conditions $U_I(-\infty) = \hat{I}$, which implies $\beta_i(-\infty) = 0$. The transition probability from the initial state $|j, v_i\rangle$ to the final state $|j, v_f\rangle$ is then given by

$$P(v_i \rightarrow v_f) = |\langle j, v_f | \hat{S} | j, v_i \rangle|^2, \tag{43}$$

where

$$\hat{S} = U_I(\infty). \tag{44}$$

Introducing the definitions

$$\zeta_i = \beta_i(\infty), \quad i = 0, 1, 2, 3, \tag{45}$$

we thus have for the transition probabilities

$$P(v_i \rightarrow v_f) = |\langle j, v_f | e^{-i\zeta_0 \hat{I}} e^{-i\zeta_1 \hat{b}^\dagger} e^{-i\zeta_2 \hat{b}} e^{-i\zeta_3 \hat{b}_0} | j, v_i \rangle|^2, \tag{46}$$

and explicitly

$$P(v_i \rightarrow v_f) = e^{\frac{4(j-v)}{\kappa} \text{Im}(\zeta_3)} v_i! v_f! |\zeta_1|^{2(v_f-v_i)} \times \left| \sum_{s=0}^{v_i} \frac{(-\zeta_1 \zeta_2)^s}{s!(v_i-s)!(v_f-v_i+s)!} f(v_i, v_f, s; \kappa) \right|^2, \tag{47}$$

with

$$f(v_i, v_f, s; \kappa) = \frac{(\kappa - v_i + s - 1)}{\sqrt{\kappa^{v_f-v_i+2s} (\kappa - v_i - 1)! (\kappa - v_f - 1)!}}. \tag{48}$$

For $\kappa \rightarrow \infty$, this result reduces to the harmonic oscillator case presented in [26]. It should be noted that the S -matrix as defined above is unitary, because the evolution operator is unitary. Besides, due to the time reversal symmetry of equation (40), the detailed balance property ($P(v_i \rightarrow v_f) = P(v_f \rightarrow v_i)$) is fulfilled.

4. Results

In this section, we analyse the results provided by our model. To this end we shall compare our algebraic approximation with the exact bound solutions of the semiclassical approximation provided by the solutions of the time-dependent Hamiltonian (16)–(18), explicitly given by

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(y, t) = [(\hat{H}_M - \epsilon) + \hat{V}(y, t)] \Psi(y, t). \tag{49}$$

If we expand the solution in terms of the eigenfunctions $\Psi_v^j(y)$ of the time-independent Morse oscillator, we have

$$\Psi(y, t) = \sum_{v=0}^{j-1} C_v(t) e^{-it(EM(v)-\epsilon)} \Psi_v^j(y), \tag{50}$$

whose substitution into (49) gives rise to the set of differential equations

$$i \frac{d}{dt} C_i(t) = \sum_{v=0}^{j-1} \frac{\Phi}{4\xi} \operatorname{sech}^2 \left[\frac{t}{2\xi} \right] \frac{\langle v_i | e^{\alpha y} - \gamma | v \rangle}{\gamma \alpha} C_v(t) e^{-it(E_M(v) - E_M(v_i))}, \quad (51)$$

where we have introduced the definitions

$$\Phi = 2\sqrt{2mE}, \quad (52)$$

$$\xi = \frac{1}{\alpha} \sqrt{\frac{m}{2E}}. \quad (53)$$

Here, ξ is the adiabaticity parameter given by the ratio of the characteristic time of the collision to the characteristic time for the internal motion [4, 47]. Small values of ξ relative to unity correspond to the sudden limit and large values compared to 1 to the adiabatic limit. On the other hand, Φ is related to the integral of the interaction potential [47]. Small values of Φ relative to 1 mean that the collision is dominated by the elastic channel, while for values of Φ larger than 1 indicate that the coupling to vibrational states is important, leading to vibrational excitation if the adiabaticity parameter ξ is not large.

Let us now consider that at $t = -\infty$ the system is the eigenstate $\Psi_{v_i}^j(y)$, which means that

$$C_v(-\infty) = \begin{cases} 0 & v \neq v_i, \\ 1 & v = v_i. \end{cases} \quad (54)$$

The transition probability to the state $\Psi_{v_f}^j(y)$ is then given by

$$P(v_i \rightarrow v_f) = |C_{v_f}(+\infty)|^2. \quad (55)$$

Note that a set of differential equations must be solved for each initial condition, a fact that is in contrast to our algebraic approach, where the transition intensities are given in a closed form.

In the limit of small ξ (sudden approximation), small α (linear coupling), large j (harmonic approximation) and small Φ (weak coupling), it can be demonstrated that the probability of excitation from $v_i = 0$ to $v_f = 1$ is, in both the exact semiclassical and the algebraic approaches, $\Phi^2/2$. Explicitly, we have

$$P(v_i \rightarrow v_f) = \delta(v_f, v_i \pm 1) \frac{\Phi^2 (v_i + v_f + 1)}{2}. \quad (56)$$

In general, the excitation probabilities decrease exponentially with ξ , as $\exp(-\xi\pi)$, while they increase at most quadratically with Φ .

In the following we shall present the analysis of three systems, representing different degrees of anharmonic behaviour and dynamic conditions, and compare the exact semiclassical (55) and the approximate algebraic results (47) for the transition probabilities. These three systems are those studied in [13] and the parameters characterizing the collision are taken from there without any tuning.

Let us start considering the collision $\text{Br}_2+(\text{H}_2)$, which involves a diatomic system highly harmonic. In this case, the parameters that characterize the system are $m = 0.006268$, $\alpha = 0.1278$ and $D = 75.525$ ($\kappa = 302$) [13]. Note that, for the largest values of the collision energy, $E = 8$, we get $\Phi = 0.633$, and $\xi = 0.155$. Thus, we have a case in which the coupling is moderately strong, and the collision is close to the sudden limit. For lower collision energies, Φ is smaller while ξ is larger but still smaller than 1. In table 1, the transition probability predicted by our algebraic model is displayed. The exact semiclassical transition probabilities

Table 1. Transition probabilities, $P(v_i \rightarrow v_f)$, at various energies (in units of $\hbar\omega$) for the system $\text{Br}_2+(\text{H}_2)$ whose characteristic dimensionless parameters are $m = 0.006\,268$, $\alpha = 0.1278$ and $D = 75.525$. The numbers in brackets are powers of 10. Exact stands for the results of solving the time-dependent Schrödinger equation for the problem (49) within the semiclassical approximation (16)–(18). Algebraic stands for the approximated algebraic results for the same problem (47).

Energy		$P(v_i \rightarrow v_f)$					
		0 \rightarrow 1	0 \rightarrow 2	0 \rightarrow 3	1 \rightarrow 2	1 \rightarrow 3	2 \rightarrow 3
2	Exact	2.45(−2)					
	Algebraic	2.47(−2)					
	Ratio	0.989					
3	Exact	4.64(−2)	1.19(−3)		9.17(−2)		
	Algebraic	4.70(−2)	1.16(−3)		8.92(−2)		
	Ratio	0.987	1.03		1.03		
4	Exact	6.79(−2)	2.59(−3)	7.34(−5)	1.30(−1)	7.96(−3)	1.86(−1)
	Algebraic	6.88(−2)	2.54(−3)	6.23(−5)	1.27(−1)	7.20(−3)	1.76(−1)
	Ratio	0.986	1.02	1.18	1.02	1.10	1.06
5	Exact	8.83(−2)	4.50(−3)	1.67(−4)	1.65(−1)	1.35(−2)	2.28(−1)
	Algebraic	8.96(−2)	4.42(−3)	1.45(−4)	1.62(−1)	1.23(−2)	2.18(−1)
	Ratio	0.986	1.02	1.16	1.02	1.10	1.05
6	Exact	1.08(−1)	6.86(−3)	3.16(−4)	1.96(−1)	2.02(−2)	2.62(−1)
	Algebraic	1.10(−1)	6.76(−3)	2.78(−4)	1.92(−1)	1.85(−2)	2.53(−1)
	Ratio	0.985	1.01	1.14	1.02	1.09	1.04
7	Exact	1.26(−1)	9.64(−3)	5.30(−4)	2.23(−1)	2.79(−2)	2.89(−1)
	Algebraic	1.28(−1)	9.53(−3)	4.70(−4)	2.19(−1)	2.57(−2)	2.80(−1)
	Ratio	0.984	1.01	1.13	1.02	1.08	1.03
8	Exact	1.44(−1)	1.28(−2)	8.17(−4)	2.46(−1)	3.63(−2)	3.09(−1)
	Algebraic	1.46(−1)	1.27(−2)	7.32(−4)	2.43(−1)	3.36(−2)	3.02(−1)
	Ratio	0.984	1.01	1.12	1.01	1.08	1.02

are also included. For comparison the ratio between our results and the exact semiclassical intensities is given. The resemblance of the intensities predicted by our model with the exact results is remarkable.

The second studied system is $\text{N}_2+(\text{N}_2)$. In this case, the parameters characterizing the system and the collision are $m = 0.5$, $\alpha = 0.114$ and $D = 40.81$ ($\kappa = 163$) [13]. The corresponding parameters (53) for $E = 8$ are $\Phi = 5.66$ and $\xi = 1.55$. Thus, in this case the coupling is strong, and the collision time is longer than the excitation time $1/\omega$, so that the system is more ‘adiabatic’ than ‘sudden’. This explains that excitation probabilities are smaller than in the previous case. Here, as κ , and hence j , are smaller than in the previous case, anharmonic effects are important. In table 2, the results are presented in the same format as in table 1. The algebraic results are also in good agreement with the exact results for this more anharmonic system. This is remarkable since several orders of magnitude are explored.

Finally, let us present the most anharmonic system analysed by Clark and Dickinson [6], the collision system $\text{H}_2\text{--He}$. In this case, the parameters characterizing the system and the collision are $m = 0.667$, $\alpha = 0.314$ and $D = 9.3$ ($\kappa = 37$) [6]. This leads, for $E = 8$, to $\Phi = 20.8$ and $\xi = 0.65$. Here the coupling is very strong, and the collision time is smaller than the excitation time, and so the system is more ‘sudden’ than ‘adiabatic’. In table 3, the

Table 2. Transition probabilities, $P(v_i \rightarrow v_f)$, at various energies (in units of $\hbar\omega$) for the system $N_2+(N_2)$ whose characteristic dimensionless parameters are $m = 0.5$, $\alpha = 0.114$ and $D = 40.81$. The numbers in brackets are powers of 10. Exact stands for the results of solving the time-dependent Schrödinger equation for the problem (49) within the semiclassical approximation (16)–(18). Algebraic stands for the approximated algebraic results for the same problem (47).

Energy		$P(v_i \rightarrow v_f)$					
		0 \rightarrow 1	0 \rightarrow 2	0 \rightarrow 3	1 \rightarrow 2	1 \rightarrow 3	2 \rightarrow 3
2	Exact	3.50(−8)					
	Algebraic	6.09(−8)					
	Ratio	0.575					
3	Exact	5.35(−6)	1.71(−11)		1.28(−5)		
	Algebraic	8.91(−6)	3.94(−11)		1.77(−5)		
	Ratio	0.601	0.433		0.721		
4	Exact	0.79(−4)	3.58(−9)	1.24(−13)	1.82(−4)	1.43(−8)	3.14(−4)
	Algebraic	1.25(−4)	7.81(−9)	3.23(−13)	2.49(−4)	2.32(−8)	3.71(−4)
	Ratio	0.628	0.458	0.383	0.729	0.618	0.847
5	Exact	4.49(−4)	1.14(−7)	2.16(−11)	1.01(−3)	4.38(−7)	1.72(−3)
	Algebraic	6.85(−4)	2.33(−7)	5.26(−11)	1.36(−3)	6.90(−7)	2.03(−3)
	Ratio	0.656	0.489	0.411	0.746	0.635	0.851
6	Exact	1.56(−3)	1.36(−6)	0.87(−9)	3.47(−3)	5.08(−6)	5.81(−3)
	Algebraic	2.28(−3)	2.59(−6)	1.95(−9)	4.53(−3)	7.67(−6)	6.73(−3)
	Ratio	0.684	0.525	0.448	0.768	0.662	0.864
7	Exact	4.03(−3)	0.90(−5)	1.47(−8)	0.89(−2)	3.29(−5)	1.46(−2)
	Algebraic	5.65(−3)	1.60(−5)	2.99(−8)	1.12(−2)	4.71(−5)	1.66(−2)
	Ratio	0.713	0.564	0.491	0.792	0.697	0.883
8	Exact	0.86(−2)	4.04(−5)	1.39(−7)	1.85(−2)	1.45(−4)	3.02(−2)
	Algebraic	1.15(−2)	6.67(−5)	2.56(−7)	2.26(−2)	1.96(−4)	3.34(−2)
	Ratio	0.743	0.606	0.541	0.819	0.738	0.905

results are presented in the same format as in preceding tables. Again, the agreement between the approximate algebraic results and the exact ones is fair in spite of the high anharmonicity of the system. The agreement is especially good for the excitation of one quantum and worse for two- and three-quanta excitation. The reason for this is that the parameter α is not small, and this means that the Taylor expansion of the interaction $\exp(\alpha y)$ will contain higher powers of y . This leads to terms in the interaction that can change the number of quanta in more than one unit. However, the algebraic interaction only contains terms which change at most one unit. Thus, our model takes into account the effects of anharmonicity, associated with the Morse potential, but we do not take into account the effects on nonlinearity, which arise when the interaction can excite more than one quantum.

Because of the linear approximation in (23), as the interaction potential decreases, the intensities predicted by our model are expected to reproduce the exact semiclassical transition probabilities, from the ground state to the first excited state. In order to evaluate the model we have introduced the parameter, \mathcal{R} , to be able to modify the force interaction in both the algebraic model and the exact semiclassical description

$$F(t) = \mathcal{R} \frac{E}{\gamma} \operatorname{sech}^2 \left[\sqrt{\frac{E}{2m}} \alpha t \right], \quad (57)$$

Table 3. Transition probabilities, $P(v_i \rightarrow v_f)$, at various energies (in units of $\hbar\omega$) for the system H_2+He whose characteristic dimensionless parameters are $m = 0.667$, $\alpha = 0.314$ and $D = 9.3$. The numbers in brackets are powers of 10. Exact stands for the results of solving the time-dependent Schrödinger equation for the problem (49) within the semiclassical approximation (16)–(18). Algebraic stands for the approximated algebraic results for the same problem (47).

Energy		$P(v_i \rightarrow v_f)$					
		0 \rightarrow 1	0 \rightarrow 2	0 \rightarrow 3	1 \rightarrow 2	1 \rightarrow 3	2 \rightarrow 3
2	Exact	3.98(−3)					
	Algebraic	9.10(−3)					
	Ratio	0.492					
3	Exact	3.27(−2)	0.70(−3)		7.77(−2)		
	Algebraic	5.12(−2)	1.34(−3)		9.45(−2)		
	Ratio	0.639	0.518		0.822		
4	Exact	0.97(−1)	6.41(−3)	3.42(−4)	2.01(−1)	2.47(−2)	2.95(−1)
	Algebraic	1.22(−1)	8.31(−3)	3.67(−4)	2.07(−1)	2.16(−2)	2.64(−1)
	Ratio	0.793	0.771	0.931	0.974	1.14	1.12
5	Exact	1.81(−1)	2.51(−2)	2.73(−3)	3.09(−1)	8.25(−1)	3.87(−1)
	Algebraic	1.94(−1)	2.35(−2)	1.85(−3)	2.94(−1)	5.69(−1)	3.35(−1)
	Ratio	0.931	1.07	1.48	1.05	1.45	1.16
6	Exact	2.60(−1)	6.16(−2)	1.09(−2)	3.44(−1)	1.64(−1)	3.78(−1)
	Algebraic	2.53(−1)	4.45(−2)	0.51(−2)	3.38(−1)	1.00(−1)	3.37(−1)
	Ratio	1.03	1.38	2.14	1.02	1.64	1.12
7	Exact	3.14(−1)	1.13(−1)	2.79(−2)	3.16(−1)	2.26(−1)	3.00(−1)
	Algebraic	2.93(−1)	0.67(−1)	0.98(−2)	3.47(−1)	1.39(−1)	3.01(−1)
	Ratio	1.07	1.70	2.85	0.91	1.63	1.00
8	Exact	3.34(−1)	1.73(−1)	4.34(−2)	2.68(−1)	2.34(−1)	2.05(−1)
	Algebraic	3.20(−1)	0.86(−1)	1.50(−2)	3.39(−1)	1.68(−1)	2.58(−1)
	Ratio	1.05	2.01	3.57	0.792	1.39	0.795

so that we can reduce the interaction potential in a stepwise manner by varying this parameter. Note that \mathcal{R} scales the parameter Φ which measures the probability of excitation. For small \mathcal{R} , excitation probabilities which change one quantum dominate, and the excitation probability scales as \mathcal{R}^2 . From figures 1–3, we represent how the transition probabilities evolve as a function of the parameter \mathcal{R} for different values of the collision energy E and for different transitions for the system $\text{H}_2\text{–He}$. For small \mathcal{R} , excitation probabilities which change one quantum dominate, and the excitation probability scales as \mathcal{R}^2 . The algebraic and semiclassical probabilities are in good agreement for small \mathcal{R} . As \mathcal{R} increases, there are larger deviations between the algebraic and semiclassical calculations, although the trends are qualitatively similar. We have performed an algebraic calculation setting $\alpha_3 = 0$. This calculation excludes the effect of the \hat{b}_0 operator, which is a genuine anharmonic term, appearing in the $su(2)$ algebra. It should be noted that, while \hat{b}^\dagger and \hat{b} have their counterparts in the harmonic oscillator, there is no harmonic counterpart to \hat{b}_0 . We see that the exclusion of this term produces a complete disagreement between the semiclassical and the algebraic calculation. This indicates the importance of using the $su(2)$ algebra to describe collisions of anharmonic molecules.

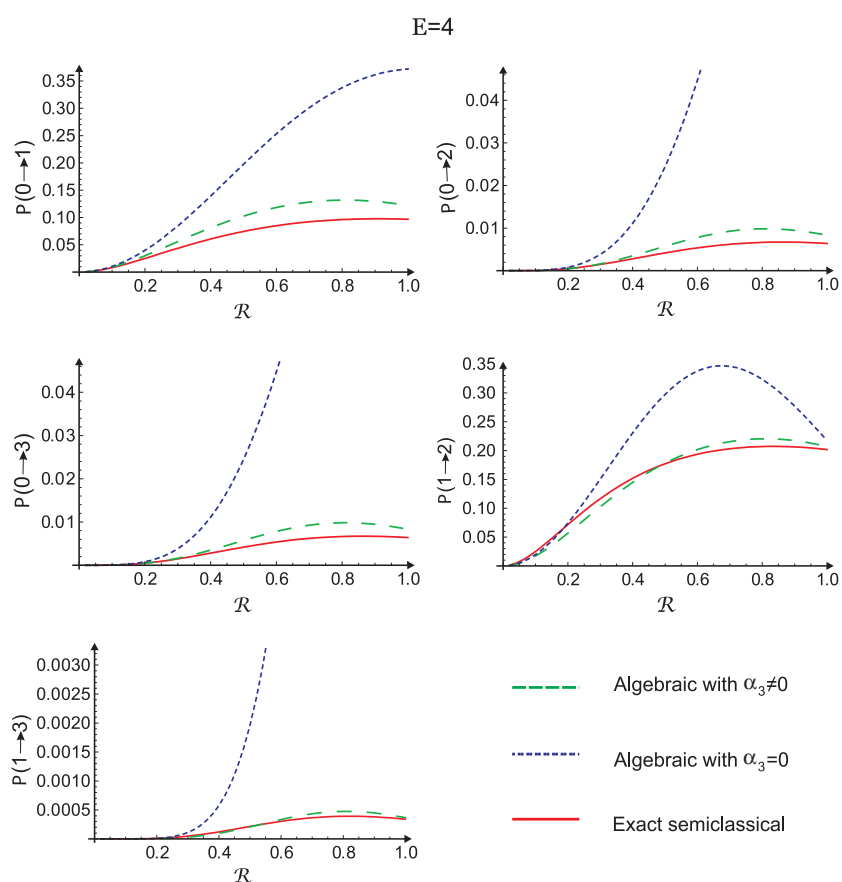


Figure 1. Intensities for the system H_2+He as a function of the parameter \mathcal{R} by taking $E = 4\hbar\omega$. The dashed line is the algebraic result. The full line corresponds to the exact semiclassical result. The dot-dashed line corresponds to the algebraic result with $\alpha_3 = 0$.

5. Summary and conclusions

In this work, an algebraic approach to describe inelastic atom–diatom collisions in the framework of a semiclassical approximation has been presented. The basic idea consists of transforming the original three-body quantum mechanical problem into a time-dependent description of the diatomic molecule by introducing the classical trajectory of the projectile. The excitation probabilities are then obtained integrating the time-dependent differential equations.

We compare this semiclassical solution with that obtained by an algebraic approach in which the time-dependent interaction is substituted by a suitable combination of generators of the $su(2)$ algebra. The combination is determined to minimize the matrix elements of a positive-definite operator Δ^2 which is the difference between the ‘exact’ semiclassical and the algebraic approach, in a reference density matrix. Once the interaction is written as a combination of the generators, the time evolution operator becomes a unitary representation of a certain element of the $SU(2)$ group, which is given in terms of product of the exponentials of these generators.

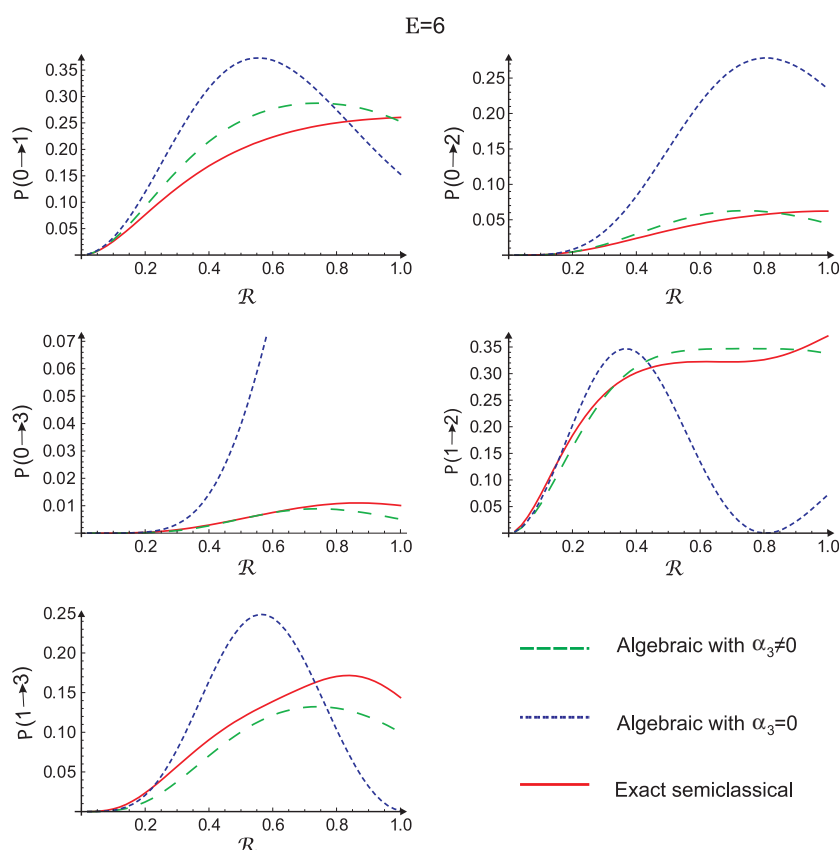


Figure 2. Intensities for the system H_2+He as a function of the parameter \mathcal{R} by taking $E = 6\hbar\omega$. The dashed line is the algebraic result. The full line corresponds to the exact semiclassical result. The dot-dashed line corresponds to the algebraic result with $\alpha_3 = 0$.

Our approach is compared with the exact semiclassical description. Three systems were analysed with different degrees of anharmonicity. For closely harmonic systems, close to the sudden limit, $\text{Br}_2+(\text{H}_2)$ for instance, the model reproduces quite well the transition intensities. For more anharmonic systems, far from the sudden limit, such as $\text{N}_2+(\text{N}_2)$ the algebraic description is still very reasonable. For very anharmonic systems, such as H_2+He , the one-quantum excitation probabilities are very well described, although higher quanta are underestimated in the algebraic model. This is due, however, to the presence of terms in the interaction which may excite several quanta.

The introduction in our formalism of the density operator provides a general scheme where different weights may be included to the different quantum mechanical states of the diatom. This opens the possibility of considering excited states and temperature effects. In addition, this formalism may be applied to collinear collisions between arbitrary molecular systems, for instance atom–triatomic and diatom–diatom collisions.

A remarkable result of our approach is that it represents the first time that a coherent and complete scheme of the $su(2)$ algebraic model is used to describe the collinear collision of an atom with a Morse potential. Our approach may also be used to reproduce the transition probabilities provided by the exact quantum mechanical calculation obtained by Clark and Dickinson [13], as we shall show in a forthcoming contribution [46].

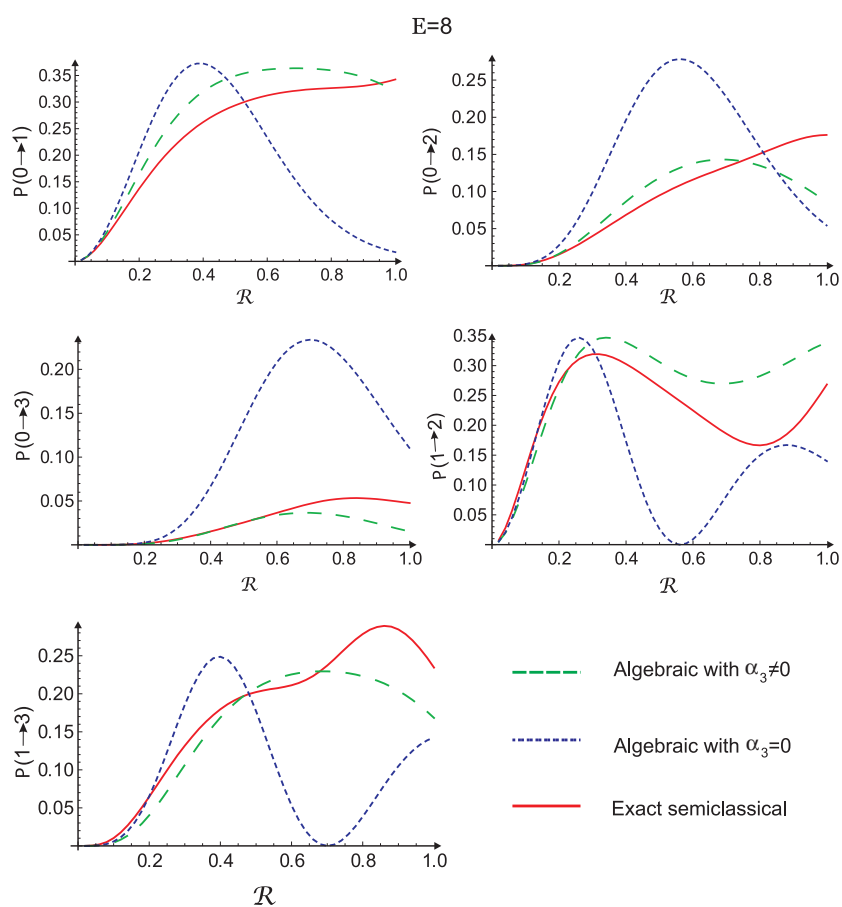


Figure 3. Intensities for the system H_2+He as a function of the parameter \mathcal{R} by taking $E = 8\hbar\omega$. The dashed line is the algebraic result. The full line corresponds to the exact semiclassical result. The dot-dashed line corresponds to the algebraic result with $\alpha_3 = 0$.

It should be noted that the present algebraic model can be used to interpret experimental data without the need to refer to some classical trajectory or some analytic form of the interaction. Once the characteristic data for the molecule are known, the mass m and the depth D , the crucial parameters are Φ and ξ , and these can be obtained from a fit to the excitation probabilities $P(v_i = 0 \rightarrow v_f = 1)$ at two different energies. From the knowledge of these, the parameter α and all the rest of the calculation ingredients can be obtained. Thus, one will be able to describe all transition probabilities, at a wide range of collision energies, from the algebraic model.

Acknowledgments

This work has been partially supported by the Spanish Ministerio de Educación y Ciencia and the European regional development fund (FEDER) under projects FPA2006-13807-c02-01 and FIS2005-01105.

References

- [1] Sidis V 1990 *Adv. At. Mol. Opt. Phys.* **26** 161–208
- [2] Shin H K 1978 *Dynamic of Molecular Collisions* ed W H Miller (New York: Plenum)
- [3] Child M S 1974 *Molecular Collision Theory* (New York: Academic)
- [4] Levine R D and Bernstein R B 1987 *Molecular Reaction Dynamics and Chemical Reactivity* (Oxford: Oxford University Press)
- [5] Takayanagi K 1965 *Adv. At. Mol. Phys.* **1** 149
- [6] Dickinson A S 1979 *Comput. Phys. Commun.* **17** 51
- [7] Bernstein R B 1979 *Atom–Molecule Collision Theory. A Guide for the Experimentalist* (New York: Plenum)
- [8] Ree T and Shin H K 1986 *J. Chem. Phys.* **84** 5545–52
- [9] Skrebkov V and Smirnov A L 1995 *Chem. Phys.* **198** 297–310
- [10] Sayasov Y S 1977 *Chem. Phys. Lett.* **52** 489–92
- [11] Whiteley T W J, McCaffery A J and Truhins K 1998 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **31** 2043–53
- [12] Secrest D and Johnson B R 1966 *J. Chem. Phys.* **45** 4556–70
- [13] Clark A P and Dickinson A S 1973 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **6** 164–80
- [14] Drake G W F and Holt A R 1975 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **8** 494–502
- [15] Locker D J and Wilson D J 1970 *J. Chem. Phys.* **52** 271–8
- [16] Schinke R and Toennies J P 1975 *J. Chem. Phys.* **62** 4871–9
- [17] McKenzie R L 1975 *Chem. Phys.* **63** 1655–62
- [18] Gentry W R 1979 *Vibrational excitations II Atom–Molecule Collision Theory. A Guide for the Experimentalist* ed R B Bernstein (New York: Plenum)
- [19] Miller W H 1974 *Adv. Chem. Phys.* **25** 69–177
- [20] Miller W H 1975 *Adv. Chem. Phys.* **30** 77–136
- [21] Gilmore G and Yuan J-M 1987 *J. Chem. Phys.* **86** 130–9
- [22] Messiah A 1962 *Quantum Mechanics* (New York: Wiley)
- [23] Wei J and Norman E 1964 *Proc. Am. Math. Soc.* **15** 327–34
- [24] Pechukas P and Light J C 1966 *J. Chem. Phys.* **44** 3897–912
- [25] Gazdy B and Micha D A 1984 *J. Chem. Phys.* **82** 4926–36
- [26] Benjamin I 1986 *J. Chem. Phys.* **85** 5611–24
- [27] Récamier J A 1987 *Chem. Phys. Lett.* **133** 259–66
- [28] Gentry W R and Giese C F 1975 *J. Chem. Phys.* **63** 3114–55
- [29] Yang B, Han K and Ding S 2000 *J. Math. Chem.* **28** 247–66
- [30] Récamier J A and Jáuregui R 1994 *Chem. Phys. Lett.* **230** 25–34
- [31] Yang B, Han K and Ding S 2000 *Int. J. Quantum Chem.* **78** 295–302
- [32] Récamier J 1990 *Int. J. Quantum Chem. S* **24** 655–64
- [33] Levine R D and Wulfman C E 1979 *Chem. Phys. Lett.* **60** 372
- [34] Levine R D 1983 *Chem. Phys. Lett.* **95** 87
- [35] Santiago R D, Frank A and Lemus R 1994 *Chem. Phys. Lett.* **229** 147–52
- [36] Santiago R D, Frank A and Lemus R 1996 *Rev. Mex. Fis.* **42** 924–61
- [37] Ree T, Kim Y H and Shin H K 1983 *Chem. Phys. Lett.* **103** 149–55
- [38] Récamier J and Berrondo M 1991 *Mol. Phys.* **73** 831–44
- [39] Frank A and Van Isacker P 1994 *Algebraic Methods in Molecular and Nuclear Structure Physics* (New York: Wiley)
- [40] Frank A, Lemus R, Carvajal M, Jung C and Ziemniak E 1999 *Chem. Phys. Lett.* **308** 91
- [41] Carvajal M, Lemus R, Frank A, Jung C and Ziemniak E 2000 *Chem. Phys.* **260** 105–23
- [42] Lemus R and Frank A 2001 *Chem. Phys. Lett.* **349** 471–6
- [43] Lemus R 2004 *J. Mol. Spectrosc.* **225** 73–92
- [44] Fernández F M and Castro E A 1996 *Algebraic Methods in Quantum Chemistry and Physics* (Boca Raton, FL: CRC Press)
- [45] Lemus R, Arias J M and Gómez-Camacho J 2004 *J. Phys. A: Math. Gen.* **37** 1805–20
- [46] Santiago R D, Álvarez-Bajo O, Lemus R, Arias J M, Gómez-Camacho J and Rodríguez-Gallardo M in preparation
- [47] Martel I, Pérez-Bernal F, Rodríguez-Gallardo M, Arias J M and Gómez-Camacho J 2002 *Phys. Rev. A* **65** 052708