



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

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

**Descripción Vibracional de Moléculas Planas
de Tipo AB₃**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Christa Alejandra Amezcua Eccius



TUTOR: Renato Lemus Casillas

AÑO: 2007



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

Jurado Asignado

Presidente	Dr. José Ignacio Jiménez Mier y Terán.
Vocal	Dr. Alberto Marcial Vela Amieva.
Secretario	Dra. María Eugenia Costas Basín.
Priemer Suplente	Dr. Carlos Amador Bedolla.
Segundo Suplente	Dr. Francisco Miguel Castro Martínez.

A Osiris, Mariano y el Jefe

Agradecimientos

Quiero agradecer a:

- Agradezco primeramente al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por su apoyo durante mis estudios de maestría, por medio de la beca.
- Al Instituto de Ciencias Nucleares por haberme facilitado un lugar y toda la logística necesaria para trabajar eficientemente.
- A mi tutor, el Dr. Renato Lemus Casillas, por haberme enseñado tantas cosas además de lo que tenía que aprender para escribir esta tesis.
- A mis padres que me permitieron venir a la Ciudad de México y a todos los familiares que no me permitieron extrañar Guadalajara.
- A Miguel por haberme esperado y por haberme visitado tantas veces.

Índice

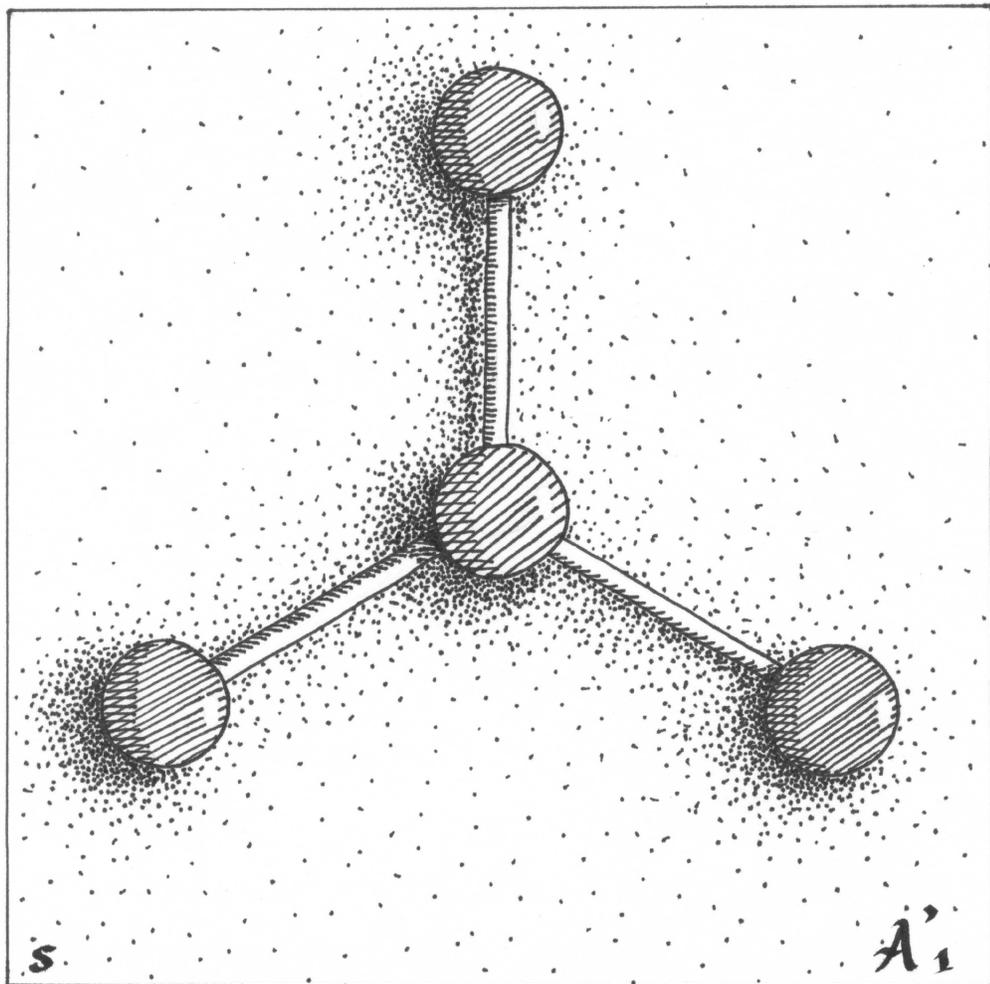
1. <i>INTRODUCCIÓN</i>	3
2. <i>HAMILTONIANO VIBRACIONAL</i>	9
2.1. Aproximación de Born-Oppenheimer	10
2.2. Hamiltoniano Roto-Vibracional	14
3. <i>GRADOS DE LIBERTAD VIBRACIONALES</i>	19
3.1. Coordenadas Normales	20
3.2. Coordenadas Normales en Términos de Coordenadas Internas	23
3.3. Análisis del H_3^+	25
3.4. Hamiltoniano Local-Normal	29
4. <i>REPRESENTACIÓN ALGEBRAICA</i>	31
4.1. Oscilador Armónico	32
4.2. Oscilador de Morse	35
4.3. Oscilador de Pöschl-Teller	38
4.4. Representación Algebraica del Hamiltoniano Local	40
5. <i>MOLÉCULAS PIRAMIDALES</i>	41
5.1. Hamiltoniano en Coordenadas Internas	42
5.2. Hamiltoniano Algebraico	46
5.3. Arsina	52
5.4. Estibina	56
5.5. Comportamiento local	57
5.6. Representación Normal del Hamiltoniano Algebraico	58
5.7. Relación Local-Normal	61
5.8. Funciones Base	64
6. <i>MOLÉCULAS PLANAS DE TIPO AB_3</i>	67
6.1. Simetría	68
6.2. Representación Normal del Hamiltoniano Algebraico	70
6.3. Funciones base	73
6.4. Trifluoruro de Boro	74
6.5. Representación Local del Hamiltoniano	77

ÍNDICE

6.6. Redundancias en las Coordenadas y Momentos	78
6.7. Hamiltoniano en Coordenadas	80
7. <i>CONCLUSIONES</i>	83
8. <i>APÉNDICE</i>	87

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN



La interacción de la radiación electromagnética con la materia genera una serie de fenómenos, los cuales se pueden clasificar en los que conllevan absorción de radiación y en los que se produce dispersión. Para el análisis vibracional de moléculas poliatómicas son de especial importancia la absorción de radiación infrarroja y el efecto Raman [1, 2]. Ambos son fenómenos muy selectivos y se complementan para generar un espectro, específico para la molécula en estudio. El espectro está formado por pequeños intervalos de energías o bandas que corresponden a diferentes tipos de movimiento vibracional.

Las técnicas experimentales modernas han permitido la disponibilidad de una gran cantidad de espectros, cada vez más amplios y más precisos, lo cual representa un estímulo para el desarrollo de nuevos métodos teóricos que contribuyan a la comprensión y el análisis de dichos espectros [3].

La descripción de las excitaciones vibracionales se puede llevar a cabo en términos de coordenadas Cartesianas o internas [1, 2, 4]. Ambas tienen ventajas y desventajas, algunas son intrínsecas a la selección del sistema de coordenadas y otras dependen del tamaño de la molécula. Las coordenadas Cartesianas tienen la ventaja de que la energía cinética es diagonal, lo que simplifica mucho el Hamiltoniano, como se verá en el desarrollo de este trabajo. Sin embargo, los grados de libertad traslacionales y rotacionales quedan incluidos y se deben identificar para poder eliminarse. Otro problema tiene que ver con la energía potencial, cuyas derivadas involucradas en el desarrollo en serie de Taylor no tienen directamente un significado físico relacionado con el concepto de unión química.

Por otro lado, el uso de coordenadas internas permite eliminar desde el principio las traslaciones y rotaciones, pero aparecen términos cruzados en la energía cinética y una contribución independiente de los momentos. Otra desventaja de las coordenadas internas es la aparición de coordenadas redundantes, como consecuencia de la simetría de la molécula. Mientras mayor sea la simetría de la molécula, mayor resulta el número de redundancias que aparecen. A pesar de las desventajas, para moléculas de tamaño mediano se usan preferentemente las coordenadas internas, ya que los métodos de teoría de grupos permiten solucionar algunos de estos problemas [5, 6], además de que las constantes de fuerza en la energía potencial adquieren significado físico.

Los grados de libertad redundantes, al igual que los traslacionales y rotacionales en el sistema coordinado Cartesiano, deben identificarse para ser eliminados. En ambos casos, los estados no físicos reciben el nombre de estados espurios. Con el uso de coordenadas Cartesianas, los grados de libertad espurios sólo se pueden quitar de forma exacta en la aproximación armónica. Por su parte, el uso de la llamada condición de redundancia [2, 7], en principio puede eliminar las redundancias en cualquier Hamiltoniano, sin embargo en la práctica sólo se puede aplicar para pequeñas oscilaciones. Es notorio, entonces, que la eliminación de los estados espurios se convierte en un problema al introducir anarmonicidades.

El uso de las coordenadas internas conduce en forma natural a una descripción local del sistema. Si el sistema se comporta localmente, esta descripción es la más adecuada. Se observa un comportamiento local cuando se presentan degeneraciones inesperadas y un acercamiento

notable entre los niveles de energía [12]. Esto se puede reproducir hasta con la versión más sencilla de un modelo local, que consiste en considerar un oscilador anarmónico para cada coordenada interna e interacciones armónicas entre ellos [13]. Los modelos locales se han vuelto relevantes porque pueden caracterizar estados vibracionales altamente excitados. En las regiones altas del espectro una base local se aproxima a los estados propios del sistema, de manera que da más información sobre los estados físicos que el método tradicional de Darling-Dennison [8, 9, 10, 11], el cual se construye un Hamiltoniano efectivo basado en una representación de modos normales. La importancia de la teoría local tardó en ser reconocida debido al éxito que tuvieron Darling y Dennison al describir los sobretonos del agua [14]. Tuvo que pasar más de un cuarto de siglo para que reapareciera el concepto del modelo local [15].

Los modelos locales pueden establecerse ya sea en el espacio de coordenadas y momentos o en el marco de una representación algebraica [16, 17, 18]. Una aproximación algebraica trata de manera unificada la energía cinética y la potencial. En consecuencia, los parámetros espectroscópicos involucran tanto las constantes de estructura, que son las masas y las posiciones relativas de equilibrio, como las constantes de fuerza, provenientes de las derivadas de la energía potencial.

Los métodos algebraicos se han usado ampliamente para describir vibraciones moleculares. En un principio se utilizaron para construir Hamiltonianos efectivos dentro del marco de una base armónica, estableciendo la conexión con el espacio de configuraciones mediante teoría de perturbaciones. Con esta conexión se pueden obtener las constantes de fuerza, es decir, la superficie de energía potencial, la cual es fundamental para la predicción de espectros de especies isotópicas [1, 2]. Además, dentro de este contexto se pueden calcular las intensidades de transición a partir de un desarrollo en serie del momento dipolar en coordenadas [23].

Una ventaja práctica que trae consigo el uso de una representación algebraica es la separación del Hamiltoniano en diferentes interacciones. Tras utilizar varias veces estos modelos se aprende a distinguir la relevancia de las diferentes interacciones y la existencia de cierta dependencia entre ellas.

Cuando se consideran potenciales de Morse y de Pöschl-Teller para cada oscilador local en la descripción de vibraciones moleculares, el álgebra dinámica corresponde a una suma directa de álgebras $su(2)$. Para este caso se ha establecido una correspondencia clara entre los generadores del grupo y los operadores de creación y aniquilación de las funciones de Morse y de Pöschl-Teller [19, 20, 21], por lo que la conexión entre un Hamiltoniano en el espacio de configuraciones y en el algebraico es transparente. La selección de uno de estos potenciales para cada coordenada interna depende básicamente de su simetría.

Un método algebraico alternativo para el análisis de excitaciones vibracionales en un esquema local, es el basado en los grupos unitarios $U(\nu + 1)$. Recientemente se reformuló este método para obtener constantes de fuerza y calcular en forma sistemática intensidades de transición [22, 23]. Aunque en este trabajo no haremos uso de este método, es importante mencionar que el modelo que se desarrollará, basado en potenciales de Morse y Pöschl-Teller,

tiene una correspondencia biunívoca con el modelo basado en el grupo $U(\nu + 1)$.

Las moléculas planas del tipo AB_3 presentan grados de libertad espurios cuando se describen con un modelo local, por lo que deberán ser eliminados. Se han propuesto dos métodos para hacerlo desde la representación algebraica. Uno de ellos está basado en métodos empleados en física nuclear [24] y consiste en incluir en el Hamiltoniano ciertos operadores que proyectan los estados espurios a energía infinita o al menos suficientemente alta para minimizar la interacción con los estados físicos [17, 25]. Este método es exacto sólo en la aproximación armónica. Un método alternativo consiste en escribir el Hamiltoniano en un esquema normal, lo cual se lleva a cabo definiendo tensores adaptados por simetría en términos de los operadores de creación y aniquilación. En el límite armónico estos tensores básicos se reducen a operadores bosónicos de una base normal. Por acoplamientos sucesivos de estos tensores se logra establecer la relación con el Hamiltoniano local. De esta manera, cualquier interacción que involucre tensores asociados con los modos espurios se eliminan del Hamiltoniano [26]. Por su parte, los estados espurios deben ser eliminados también de la base [27], construyendo una base adaptada por simetría que es isomorfa a la base normal.

Antes de abordar la descripción de las excitaciones vibracionales en moléculas planas de tipo AB_3 , se llevará a cabo un estudio detallado de las moléculas piramidales SbH_3 y AsH_3 . El propósito de hacerlo es el de establecer los fundamentos del modelo propuesto, tanto desde el punto de vista conceptual como del procedimiento para obtener las constantes de fuerza. Este estudio se realizará comenzando por establecer un Hamiltoniano local en primera aproximación, en términos de seis osciladores de Morse independientes. El potencial de interacción se obtendrá introduciendo la representación algebraica para las coordenadas y momentos en términos de operadores de creación y aniquilación para dichos potenciales, en una aproximación lineal [19, 21, 28, 29]. Desde esta aproximación, se buscará el conjunto de parámetros espectroscópicos que mejor reproduzcan las energías experimentales. Posteriormente, se encontrará la transformación local-normal.

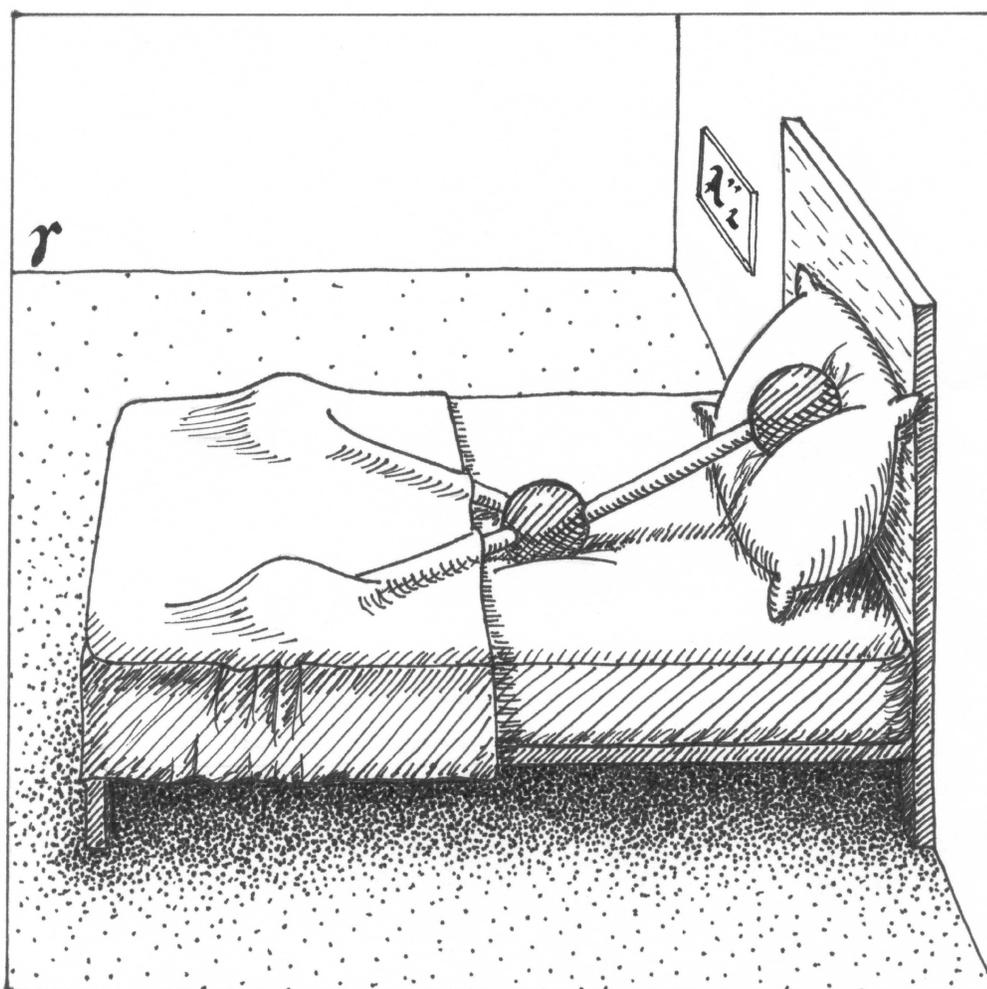
La transformación local-normal es de gran importancia debido a que permite efectuar la descripción del sistema en cualquiera de los dos esquemas, independientemente del comportamiento físico, ya sea normal o local, de tal forma que en una u otra descripción, la conexión entre los parámetros espectroscópicos y las constantes de fuerza quede bien establecida. Asimismo, esta transformación resulta ser fundamental cuando aparecen redundancias y permite comprender el tipo de interacciones que predominan en un sistema dado. Es importante enfatizar que como parte de esta tesis se desarrolló un programa con el que se obtiene esta transformación local-normal para cualquier sistema.

Finalmente se presentará un análisis de las moléculas planas de tipo AB_3 , utilizando una representación algebraica para osciladores de Morse asociados a las coordenadas internas de tensión y de flexión, y osciladores de Pöschl-Teller para las coordenadas que describen las vibraciones fuera del plano [28]. En este caso se propone primeramente una representación normal del Hamiltoniano. Desde este esquema es posible eliminar las redundancias. Para ejemplificar la utilidad del modelo, se presentará un ajuste a todos los niveles de energía del $^{11}BF_3$ conocidos

hasta la fecha y al final se establecerán dos alternativas para obtener las constantes de fuerza, ambas basadas en la transformación normal-local del Hamiltoniano, en forma análoga al caso de las moléculas piramidales. De esta manera un ajuste de energías podrá proveer de constantes de fuerza y de estructura con la capacidad de predecir el espectro de isotopómeros asociados.

Capítulo 2

HAMILTONIANO VIBRACIONAL



Las leyes de la mecánica cuántica constituyen el marco apropiado para describir los sistemas microscópicos. Esta descripción implica la obtención de la Función de Onda a partir de la solución de la ecuación de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = \hat{H}(t) \Psi(\mathbf{x}, t). \quad (2.1)$$

Resolver esta ecuación de manera exacta sólo es posible para ciertos casos simples, como el átomo de hidrógeno o el oscilador armónico. En general es necesario hacer una serie de aproximaciones para escribir el Hamiltoniano de la manera más simplificada posible, conservando la esencia del problema físico.

Como se mencionó en la introducción, el objetivo es encontrar una expresión que permita describir las vibraciones moleculares, para lo cual se parte de la aproximación de Born-Oppenheimer [30, 31]. Ésta permite extraer la contribución electrónica, para posteriormente separar en la contribución nuclear, la parte vibracional de la rotacional [1, 4, 33].

2.1. Aproximación de Born-Oppenheimer

La descripción vibracional de un sistema molecular parte de la aproximación no relativista, en la que el Hamiltoniano se puede escribir como la suma de la energía cinética de todas las partículas (núcleos y electrones) y un potencial independiente del tiempo que proviene de la interacción electrostática entre ellas. La ecuación a resolver es la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{x}) = E\Psi(\mathbf{x}), \quad (2.2)$$

donde el Hamiltoniano tiene la forma general

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}, \quad (2.3)$$

siendo \hat{T} la energía cinética y \hat{V} la energía potencial.

En un sistema de referencia de laboratorio, la energía cinética depende de las coordenadas de todas las partículas, aunque parte de esa energía corresponde al movimiento de la molécula como un todo. Por consiguiente es apropiado separar este movimiento del resto de las contribuciones al Hamiltoniano, lo cual se logra escogiendo un nuevo sistema de referencia paralelo al laboratorio pero ubicado en el centro de masa molecular. En el nuevo sistema, la energía cinética se separa en un término \hat{T}_{CM} que únicamente depende de las coordenadas del centro de masa (\mathbf{R}_0) y términos adicionales que dependen de las coordenadas (\mathbf{r}) de $\lambda - 1$ partículas en el nuevo sistema de referencia, siendo λ el número total de partículas. El potencial V , por su naturaleza, depende de las distancias entre las partículas. Así pues, se tiene

$$\hat{H}(\mathbf{R}_0, \mathbf{r}) = \hat{T}_{CM}(\mathbf{R}_0) + \hat{T}(\mathbf{r}) + \hat{V}(\mathbf{r}). \quad (2.4)$$

Siempre que el Hamiltoniano se pueda descomponer en contribuciones que dependan de diferentes variables independientes, la función de onda se puede factorizar en un producto

directo de funciones y la ecuación de Schrödinger puede replantearse en ecuaciones más simples. En este caso, la sustitución de la solución factorizada

$$\Psi(\mathbf{R}_0, \mathbf{r}) = \Psi_{CM}(\mathbf{R}_0)\Psi_{rve}(\mathbf{r}) \quad (2.5)$$

en la ecuación de Schrödinger

$$\hat{H}(\mathbf{R}_0, \mathbf{r})\Psi(\mathbf{R}_0, \mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{R}_0, \mathbf{r}), \quad (2.6)$$

lleva a

$$\left(\hat{T}_{CM}(\mathbf{R}_0) + \hat{H}_{rve}(\mathbf{r})\right)\Psi_{CM}(\mathbf{R}_0)\Psi_{rve}(\mathbf{r}) = (E_{CM} + E_{rve})\Psi_{CM}(\mathbf{R}_0)\Psi_{rve}(\mathbf{r}), \quad (2.7)$$

lo cual es equivalente al sistema de ecuaciones

$$\hat{T}_{CM}(\mathbf{R}_0)\Psi_{CM}(\mathbf{R}_0) = E_{CM}\Psi_{CM}(\mathbf{R}_0) \quad (2.8)$$

y

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

donde

$$E = E_{rve} + E_{CM}. \quad (2.10)$$

La ecuación (2.8) corresponde al problema de una partícula libre con energía

$$E_{CM} = \frac{\hbar^2 k^2}{2M}, \quad (2.11)$$

mientras que la función de onda asociada es la onda plana

$$\Psi_{CM}(\mathbf{R}_0) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_0}, \quad (2.12)$$

donde M es la masa total y \mathbf{k} es el momento lineal, $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$.

La ecuación (2.9), cuyo Hamiltoniano asociado recibe el nombre de Hamiltoniano rovibrónico (de rotación-vibración-electrónico), es la que se debe resolver. Para ello es preciso cambiar de nuevo el sistema de referencia, ahora al centro de masa nuclear, para separar lo mejor posible los términos electrónicos de los nucleares. El Hamiltoniano rovibrónico desde este sistema de referencia se puede expresar como [6]

$$\hat{H}_{rve} = \hat{T}_e(\mathbf{r}_e) + \hat{T}_N(\mathbf{R}_N) + \hat{V}(\mathbf{R}_N, \mathbf{r}_e), \quad (2.13)$$

donde $\hat{T}_e(\mathbf{r}_e)$ es la energía cinética de los electrones, $\hat{T}_N(\mathbf{R}_N)$ la energía cinética de los núcleos y $\hat{V}(\mathbf{R}_N, \mathbf{r}_e)$ es el potencial electrostático de todo el sistema. Hay que observar que no aparecen en la energía cinética términos cruzados entre electrones y núcleos. Asimismo se debe recordar que en las coordenadas nucleares \mathbf{R}_N se han excluido las coordenadas de uno de los núcleos al escribirlas con referencia al centro de masa molecular.

La aproximación de Born-Oppenheimer consiste en considerar que el movimiento de los electrones no depende del movimiento de los núcleos, sino sólo de las posiciones nucleares, por el hecho de que los núcleos son mucho más pesados que los electrones [30, 31, 6]. Es decir que si en una aproximación de orden cero se descomponen las soluciones en la forma

$$\Psi_{rve}^{(0)} = \Psi_e(\mathbf{r}_e; \mathbf{R}_N) \Psi_{rv}(\mathbf{R}_N), \quad (2.14)$$

se puede resolver por separado la parte electrónica despreciando del Hamiltoniano \hat{H}_{rve} la energía cinética de los núcleos $\hat{T}_N(\mathbf{R}_N)$ y el potencial proveniente de la repulsión electrostática entre núcleos $\hat{V}_{NN}(\mathbf{R}_N)$, lo que conduce a la ecuación

$$[\hat{T}_e(\mathbf{r}_e) + [\hat{V}(\mathbf{R}_N, \mathbf{r}_e) - \hat{V}_{NN}(\mathbf{R}_N)]] \Psi_e(\mathbf{r}_e; \mathbf{R}_N) = V_e(\mathbf{R}_N) \Psi_e(\mathbf{r}_e; \mathbf{R}_N), \quad (2.15)$$

donde a $V_e(\mathbf{R}_N)$ se le conoce como Energía Molecular en la Aproximación de Núcleos Fijos, ya que tanto esta energía como la función de onda dependen de \mathbf{R}_N en forma paramétrica. Otra aproximación que se hace en (2.15) es tomar en cuenta únicamente los términos no cruzados de $\hat{T}_e(\mathbf{r}_e)$. Lo que se hace es resolver esta ecuación para ciertas posiciones nucleares y obtener una superficie de energía $V_e(\mathbf{R}_N)$, o superficie de Born-Oppenheimer. Esta superficie, en general, presenta mínimos cuyas posiciones nucleares correspondientes dan origen a configuraciones estables de la molécula. En la figura 2.1 se muestran ejemplos de curvas de Born-Oppenheimer de una molécula diatómica para diferentes estados electrónicos.

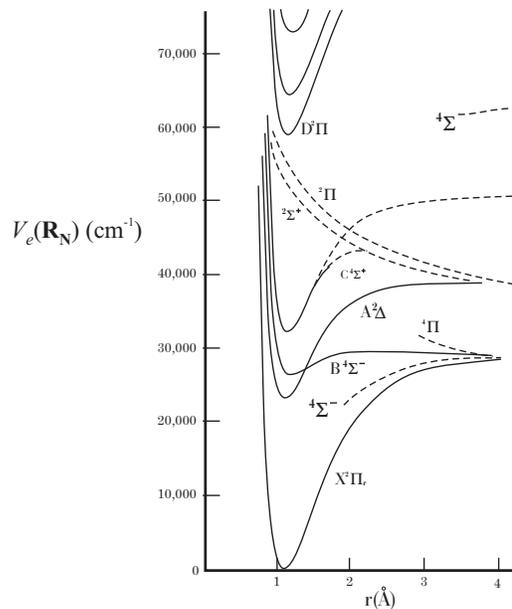


Figura 2.1: Curvas de energía molecular en la aproximación de Born-Oppenheimer para la molécula CH [32].

La parte rotovibracional (únicamente rotación-vibración) involucra el movimiento de los núcleos, la repulsión entre núcleos que no se había tomado en cuenta y el potencial de Born-Oppenheimer, que depende también de las posiciones nucleares. Para obtener la ecuación nu-

clear a resolver, se sustituye la aproximación (2.14) en (2.9)

$$\begin{aligned} (\hat{T}_e(\mathbf{r}_e) + \hat{T}_N(\mathbf{R}_N) + [\hat{V}(\mathbf{R}_N, \mathbf{r}_e) - \hat{V}_{NN}(\mathbf{R}_N)] + \hat{V}_{NN}(\mathbf{R}_N))\Psi_e(\mathbf{r}_e; \mathbf{R}_N)\Psi_{rv}(\mathbf{R}_N) \\ = E_{rve}\Psi_e(\mathbf{r}_e; \mathbf{R}_N)\Psi_{rv}(\mathbf{R}_N), \end{aligned} \quad (2.16)$$

y reorganizando términos

$$\begin{aligned} (\hat{T}_e(\mathbf{r}_e) + [\hat{V}(\mathbf{R}_N, \mathbf{r}_e) - \hat{V}_{NN}(\mathbf{R}_N)])\Psi_e(\mathbf{r}_e; \mathbf{R}_N)\Psi_{rv}(\mathbf{R}_N) \\ + (\hat{T}_N(\mathbf{R}_N) + \hat{V}_{NN}(\mathbf{R}_N))\Psi_e(\mathbf{r}_e; \mathbf{R}_N)\Psi_{rv}(\mathbf{R}_N) \\ = E_{rve}\Psi_e(\mathbf{r}_e; \mathbf{R}_N)\Psi_{rv}(\mathbf{R}_N). \end{aligned} \quad (2.17)$$

Se observa que en el segundo término del lado izquierdo de esta ecuación se puede considerar que los operadores sólo actúan sobre la parte nuclear, ya que se espera que la función de onda electrónica no cambie apreciablemente con respecto a las posiciones nucleares. De esta manera la función de onda electrónica es “transparente” frente a los operadores nucleares. En el primer término se identifica la parte puramente electrónica, que según la ecuación (2.15) se puede resolver. La sustituimos e indicamos que la energía ya es una aproximación con el superíndice ⁽⁰⁾. Así pues, se obtiene

$$\begin{aligned} V_e(\mathbf{R}_N)\Psi_e(\mathbf{r}_e; \mathbf{R}_N)\Psi_{rv}(\mathbf{R}_N) + \Psi_e(\mathbf{r}_e; \mathbf{R}_N)(\hat{T}_N(\mathbf{R}_N) + \hat{V}_{NN}(\mathbf{R}_N))\Psi_{rv}(\mathbf{R}_N) \\ = E_{rve}^{(0)}\Psi_e(\mathbf{r}_e; \mathbf{R}_N)\Psi_{rv}(\mathbf{R}_N), \end{aligned} \quad (2.18)$$

es decir

$$\begin{aligned} \Psi_e(\mathbf{r}_e; \mathbf{R}_N)(\hat{T}_N(\mathbf{R}_N) + V_e(\mathbf{R}_N) + \hat{V}_{NN}(\mathbf{R}_N))\Psi_{rv}(\mathbf{R}_N) \\ = E_{rve}^{(0)}\Psi_e(\mathbf{r}_e; \mathbf{R}_N)\Psi_{rv}(\mathbf{R}_N). \end{aligned} \quad (2.19)$$

Ambos lados de la ecuación tienen como factor común la función de onda electrónica. Dividiendo, queda la ecuación nuclear

$$[\hat{T}_N(\mathbf{R}_N) + V_e(\mathbf{R}_N) + \hat{V}_{NN}(\mathbf{R}_N)]\Psi_{rv}(\mathbf{R}_N) = E_{rve}^{(0)}\Psi_{rv}(\mathbf{R}_N). \quad (2.20)$$

La energía nuclear E_{rv} se acostumbra referirla al mínimo de la energía V_e , que se designa como energía electrónica E_e , es decir

$$E_{rv} = E_{rve}^{(0)} - E_e. \quad (2.21)$$

Si además definimos

$$\hat{V}_N = [V_e(\mathbf{R}_N) + \hat{V}_{NN}(\mathbf{R}_N)] - E_e, \quad (2.22)$$

entonces

$$[\hat{T}_N + \hat{V}_N]\Psi_{rv} = E_{rv}\Psi_{rv}. \quad (2.23)$$

La aproximación de Born-Oppenheimer es muy útil, pero no siempre se puede aplicar, por ejemplo cuando las distancias entre los estados vibracionales son comparables a las distancias entre los estados electrónicos.

2.2. Hamiltoniano Roto-Vibracional

Hasta ahora se tiene una ecuación que involucra todos los $3N$ grados de libertad nucleares para N núcleos, incluyendo rotaciones y vibraciones. Esta ecuación es todavía muy difícil de resolver. Para poder simplificar aún más el problema, es conveniente efectuar un cambio de coordenadas a un Sistema Fijo en la Molécula, rotado con respecto al anterior. Cabe mencionar que al hacer el cambio de coordenadas vuelven a aparecer en la energía cinética términos de acoplamiento electrón-núcleo, pero en primera aproximación se pueden despreciar [6].

La relación entre las nuevas coordenadas nucleares y las anteriores está dada por una matriz de rotación, cuyos elementos son funciones de tres ángulos llamados Ángulos de Euler [34].

Para poder explicar cómo es que el sistema de referencia rota con la molécula se presentan un par de ejemplos, en dos dimensiones para simplificar. El primero es una molécula que rota, pero no vibra, lo que se conoce como rotor rígido y se ejemplifica en la figura 2.2. Una vez que la molécula ha rotado, se puede saber cómo colocar los nuevos ejes de manera que “hayan rotado con la molécula”. Conociendo la rotación del sistema de referencia se pueden obtener las nuevas coordenadas nucleares mediante la matriz de rotación.

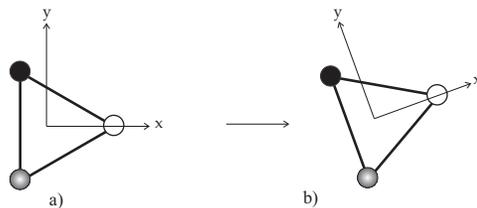


Figura 2.2: a) Molécula en posición de equilibrio con sistema de referencia paralelo al laboratorio. b) Molécula en posición de equilibrio rotada con sistema de referencia rotado.

El otro caso es que la molécula además de rotar, se deforme, como se ilustra en la figura 2.3. En este ejemplo no queda claro cuánto hay que rotar el sistema de referencia. Éste es precisamente el caso en el análisis rotovibracional de moléculas, donde se observa que no es trivial determinar los ángulos de Euler. Para fijarlos se imponen las condiciones de Eckart

$$\sum_i m_i \mathbf{r}_i^e \times \mathbf{r}_i = 0, \quad (2.24)$$

donde \mathbf{r}_i es el vector de posición del i -ésimo núcleo en el sistema rotado y el superíndice e hace referencia a la posición de equilibrio o configuración estable determinada por el mínimo en el potencial de Born-Oppenheimer. Las posiciones de equilibrio se seleccionan al demandar la diagonalización del tensor de inercia.

Se puede llegar a las ecuaciones (2.24) siguiendo el procedimiento sugerido en [35]. Éste consiste en proponer que el momento angular total

$$\mathbf{L} = \sum_i m_i \mathbf{r}_i \times \dot{\mathbf{r}}_i \quad (2.25)$$

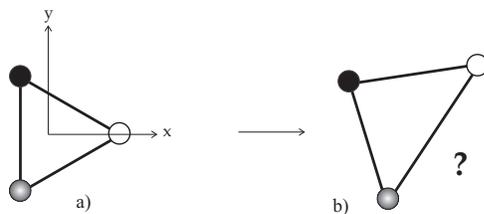


Figura 2.3: a) Molécula en posición de equilibrio con sistema de referencia paralelo al laboratorio. b) Molécula rotada y fuera de su posición de equilibrio. El sistema de referencia rotado no se ha podido colocar.

se anule al elegir el sistema de referencia rotado, lo cual sólo se puede lograr en forma aproximada para oscilaciones pequeñas. Es decir, si se expresan las posiciones nucleares en términos de su desplazamiento $\Delta \mathbf{r}$, entonces

$$\mathbf{r}_i = \Delta \mathbf{r}_i + \mathbf{r}_i^e, \quad (2.26)$$

donde se supone que la desviación $\Delta \mathbf{r}_i$ es pequeña. A esta desviación se le conoce como coordenada de desplazamiento. Si en (2.25) se sustituyen las posiciones y velocidades en términos de las coordenadas de desplazamiento y sólo se toman términos de primer orden, se obtiene

$$\mathbf{L} \approx \sum_i m_i \mathbf{r}_i^e \times \Delta \dot{\mathbf{r}}_i = \frac{d}{dt} \sum_i m_i \mathbf{r}_i^e \times \Delta \mathbf{r}_i = \frac{d}{dt} \sum_i m_i \mathbf{r}_i^e \times \mathbf{r}_i. \quad (2.27)$$

Las condiciones de Eckart claramente anulan esta aproximación para \mathbf{L} . Además, como lo expresa la última igualdad, trabajar con \mathbf{r}_i es equivalente a hacerlo con su correspondiente coordenada de desplazamiento. De hecho, se acostumbra utilizar ciertas combinaciones de éstas, llamadas Coordenadas Normales Q . Las coordenadas normales se analizarán en el siguiente capítulo.

Con estas relaciones: la matriz de rotación, el tensor de inercia y las condiciones de Eckart; se reescribe todo el problema en términos de los tres ángulos de Euler y $3N - 6$ coordenadas normales (si la molécula no es lineal). La energía cinética de los núcleos que se obtiene es [36]

$$T_N = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \mu_{\alpha, \beta} (\hat{J}_\alpha - \hat{p}_\alpha) (\hat{J}_\beta - \hat{p}_\beta) + \frac{1}{2} \sum_r \hat{P}_r^2 + U, \quad (2.28)$$

donde

α y β	toman los valores x, y y z .
r	va desde 1 hasta $3N - 6$.
$\boldsymbol{\mu}$	inversa de la matriz I' , la cual involucra la matriz de los momentos de inercia y las coordenadas normales.
\hat{J}_α	componentes del momento angular rotacional a lo largo de los ejes fijos en la molécula.
\hat{P}_r	componentes del momento asociado a las coordenadas normales.
\hat{p}_α	componentes del momento angular vibracional $\hat{p}_\alpha = \sum_{r,s} \zeta_{r,s}^\alpha Q_r \hat{P}_s.$
$\zeta_{r,x}^\alpha$	constantes de acoplamiento de Coriolis.
$U = -\frac{\hbar^2}{8} \sum_\alpha \mu_{\alpha\alpha}$	contribución a la energía potencial dependiente de la masa.

El tratamiento para obtener (2.28) es complicado, pero con la energía cinética expresada de esta manera, el Hamiltoniano se puede escribir como [6]

$$H_{\text{rv}} = \frac{1}{2} \sum_\alpha \mu_{\alpha\alpha}^e \hat{J}^2 + \frac{1}{2} \sum_r (\hat{P}_r^2 + \lambda_r Q_r^2) \quad (2.29a)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} (\mu_{\alpha\beta} - \mu_{\alpha\beta}^e) (\hat{J}_\alpha - \hat{p}_\alpha) (\hat{J}_\beta - \hat{p}_\beta) \quad (2.29b)$$

$$- \sum_\alpha \mu_{\alpha\alpha}^e \hat{J}_\alpha \hat{p}_\alpha + \frac{1}{2} \sum_\alpha \mu_{\alpha\alpha}^e \hat{p}_\alpha^2 \quad (2.29c)$$

$$+ U + \frac{1}{6} \sum_{r,s,t} \Phi_{rst} Q_r Q_s Q_t + \frac{1}{24} \sum_{r,s,t,u} \Phi_{rstu} Q_r Q_s Q_t Q_u + \dots, \quad (2.29d)$$

donde el renglón (2.29a) incluye términos de rotor rígido y oscilador armónico; el (2.29b), los términos provenientes de la fuerza centrífuga; el (2.29c), los de los efectos de Coriolis, y (2.29d) involucra términos anarmónicos en el potencial.

La expresión (2.29) se puede simplificar para moléculas rígidas. Una molécula se considera rígida cuando las oscilaciones alrededor de las posiciones de equilibrio son pequeñas y cuando se puede despreciar la interacción vibración-rotación. Esto se toma en cuenta

- utilizando sólo términos de orden cuadrático en el potencial, como en el oscilador armónico,
- despreciando los términos (2.29b) y (2.29c), y

- considerando

$$\mu_{\alpha\beta} \approx \mu_{\alpha\beta}^e \delta_{\alpha\beta}. \quad (2.30)$$

En esta aproximación (indicada con el superíndice 0), el Hamiltoniano se puede separar en términos que involucran únicamente rotación y términos que sólo dependen de las coordenadas normales

$$\hat{H}_{\text{rv}}^0 = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \mu_{\alpha\alpha}^e \hat{J}_{\alpha}^2 + \frac{1}{2} \sum_r (\hat{P}_r^2 + \lambda_r Q_r^2), \quad (2.31)$$

de manera que en la ecuación de valores propios asociada

$$\hat{H}_{\text{rv}}^0 \Phi_{\text{rv}}^{(0)} = E_{\text{rv}}^{(0)} \Phi_{\text{rv}}^{(0)} \quad (2.32)$$

la función de onda y la energía se pueden separar en

$$\Phi_{\text{rv}}^{(0)} = \Phi_{\text{rot}}(\theta, \phi, \chi) \Phi_{\text{vib}}(\mathbf{Q}) \quad (2.33)$$

y

$$E_{\text{rv}}^{(0)} = E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}}. \quad (2.34)$$

Se puede por fin escribir una ecuación para describir exclusivamente las vibraciones moleculares

$$\hat{H}_{\text{vib}} \Phi_{\text{vib}} = E_{\text{vib}} \Phi_{\text{vib}} \quad (2.35)$$

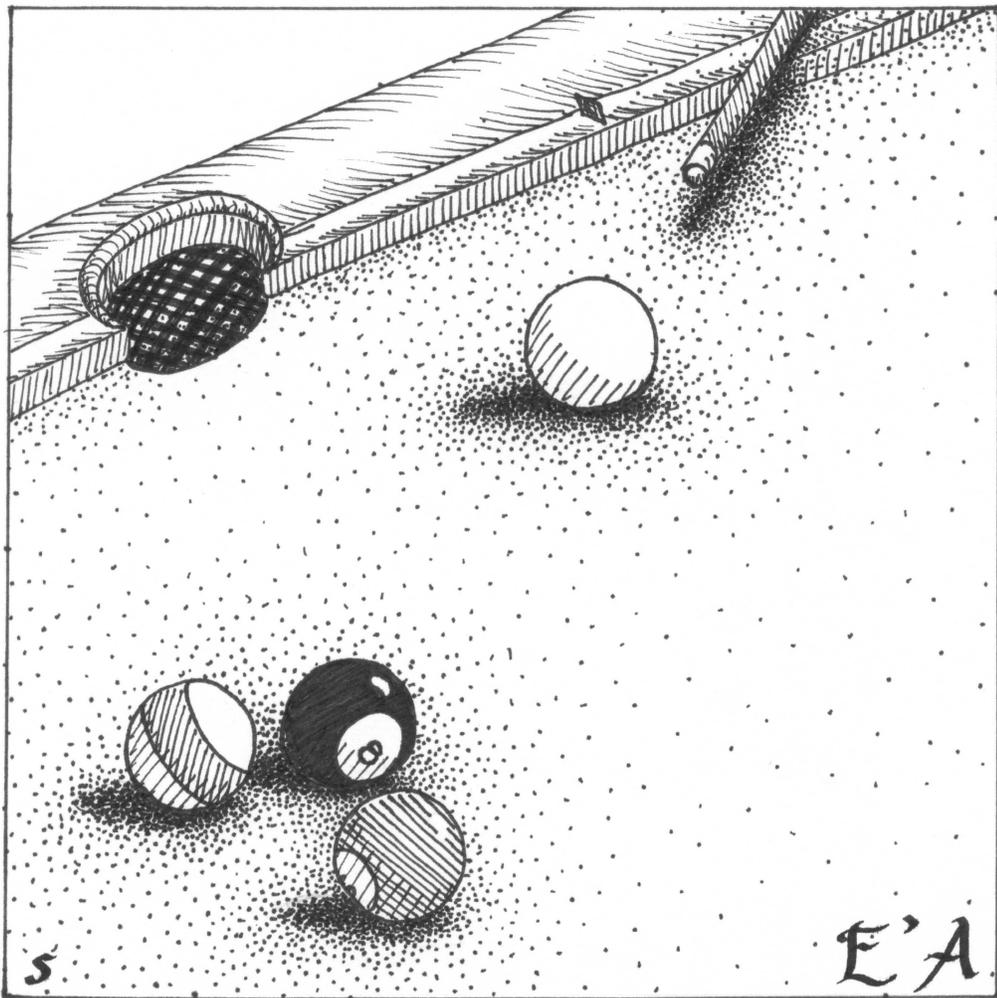
con

$$\hat{H}_{\text{vib}} = \frac{1}{2} \sum_r (\hat{P}_r^2 + \lambda_r Q_r^2), \quad (2.36)$$

siempre y cuando se verifique que se satisfacen las condiciones para realizar todas las aproximaciones mencionadas en este capítulo.

Capítulo 3

GRADOS DE LIBERTAD VIBRACIONALES



En el capítulo anterior se mencionó al obtener la ecuación (2.27), que se podían utilizar coordenadas de desplazamientos nucleares, o bien, combinaciones lineales de éstas para describir el Hamiltoniano rotovibracional. Las coordenadas normales son unas de estas combinaciones y se derivan directamente del análisis clásico de una molécula sujeta a un potencial armónico.

3.1. Coordenadas Normales

El presente análisis es ampliamente conocido y se puede consultar en las referencias [35, 1, 2, 6]. Aquí sólo se describen las ideas fundamentales.

Se definen unas coordenadas de desplazamiento q_i de la siguiente manera:

$$\mathbf{q}^\dagger = (q_1 \ q_2 \ \dots \ q_{3N}), \quad (3.1)$$

con

$$q_1 = \sqrt{m_1} \Delta x_1, \ q_2 = \sqrt{m_1} \Delta y_1, \ q_3 = \sqrt{m_1} \Delta z_1, \ q_4 = \sqrt{m_2} \Delta x_2, \dots \quad (3.2)$$

y se considera un potencial armónico

$$V(\mathbf{q}) \approx \sum_{i,j=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_{eq} q_i q_j = \sum_{i,j=1}^{3N} f_{ij} q_i q_j, \quad (3.3)$$

en donde se han definido las constantes de fuerza f_{ij} .

El Lagrangiano clásico asociado a estas coordenadas es

$$L = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \dot{q}_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} f_{ij} q_i q_j. \quad (3.4)$$

Al sustituir este Lagrangiano en las ecuaciones de Euler se obtiene un conjunto de ecuaciones diferenciales acopladas

$$\ddot{q}_j - \sum_{i=1}^{3N} f_{ij} q_i = 0, \quad j = 1, 2, \dots, 3N. \quad (3.5)$$

Se proponen soluciones del tipo

$$q_i = A_i \cos(\lambda^{\frac{1}{2}} t - \phi), \quad (3.6)$$

donde λ , A_i y ϕ son constantes a determinar. Sustituyendo estas soluciones en (3.5) se obtiene un conjunto lineal homogéneo de ecuaciones algebraicas, equivalente a la expresión matricial

$$\begin{pmatrix} f_{11} & f_{12} & \dots & f_{1,3N} \\ f_{21} & & & \\ \vdots & & & \\ f_{3N,1} & f_{3N,2} & \dots & f_{3N,3N} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_{1k} \\ A_{2k} \\ \vdots \\ A_{3N,k} \end{pmatrix} = \lambda_k \begin{pmatrix} A_{1k} \\ A_{2k} \\ \vdots \\ A_{3N,k} \end{pmatrix}. \quad (3.7)$$

El sistema (3.7) corresponde a un problema de valores propios [37]. El índice k se ha introducido para distinguir entre los diferentes valores propios que se obtengan. Definiendo una matriz diagonal $\mathbf{\Lambda}$ con elementos λ_k y una matriz \mathbf{A} compuesta por las columnas \mathbf{A}_k , se puede reescribir (3.7) como

$$\mathbf{F} \mathbf{A} = \mathbf{\Lambda} \mathbf{A}, \quad (3.8)$$

o lo que es lo mismo

$$\mathbf{\Lambda} = \mathbf{A}^{-1} \mathbf{F} \mathbf{A}. \quad (3.9)$$

La matriz \mathbf{A} es unitaria y diagonaliza al Lagrangiano, es decir

$$L = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{Q}}^\dagger \dot{\mathbf{Q}} - \frac{1}{2} \mathbf{Q}^\dagger \mathbf{\Lambda} \mathbf{Q}, \quad (3.10)$$

donde se han introducido las coordenadas normales \mathbf{Q} definidas por

$$\mathbf{Q}^\dagger = (Q_1 \ Q_2 \ \dots \ Q_{3N}) = \mathbf{q}^\dagger \mathbf{A}. \quad (3.11)$$

La importancia de usar las coordenadas normales es que las ecuaciones de movimiento se desacoplan en $3N$ ecuaciones de oscilador armónico

$$\ddot{Q}_k - \lambda_k Q_k = 0, \quad k = 1, 2, \dots, 3N. \quad (3.12)$$

Cada solución está dada por

$$Q_k = B_k \cos(\lambda_k^{1/2} t - \phi_k), \quad (3.13)$$

donde B_k y ϕ_k dependen de las condiciones iniciales del sistema. Si las condiciones iniciales anulan a todos los coeficientes B_k , excepto de uno, digamos el B_α , el modo de vibración de la molécula recibe el nombre de modo normal puro y la frecuencia asociada se conoce como frecuencia normal o fundamental.

Hay que observar lo que ocurre con las coordenadas q_i . De la ec. (3.11) se encuentra la relación inversa y se sustituyen las soluciones (3.13) para obtener

$$q_i = \sum_{k=1}^{3N} A_{ik} B_k \cos(\lambda_k^{1/2} t - \phi_k). \quad (3.14)$$

Como el único coeficiente que sobrevive es B_α , se pierde la suma en k y queda

$$q_i = A_{i\alpha} \cos(\lambda_\alpha^{1/2} t - \phi_\alpha). \quad (3.15)$$

Lo que significa que todas las coordenadas q_i oscilan con la misma frecuencia $\lambda_\alpha^{1/2}$ y comienzan igualmente desplazadas del equilibrio según ϕ_α . Es decir que todas las partículas pasan simultáneamente tanto por la posición de equilibrio como por su máximo desplazamiento. Cada coordenada, sin embargo, tiene su propia amplitud $A_{i\alpha}$. En el caso en que hay degeneración, es decir que al menos hay un par de valores propios iguales, se pueden hacer combinaciones lineales independientes de los modos normales degenerados de manera que el Hamiltoniano

(que se obtendrá a continuación) queda invariante.

Es posible demostrar, usando la ecuación del centro de masa y las condiciones de Eckart (2.24) que los valores propios asociados a la traslación y rotación de la molécula son nulos. Por lo que, en realidad, la dimensión de \mathbf{Q} en (3.10) es $3N - 6$, para moléculas no lineales [33].

Para recuperar el Hamiltoniano (2.36) se puede identificar a \dot{Q}_k como el momento conjugado P_k , ya que

$$P_k = \frac{\partial L}{\partial \dot{Q}_k} = \dot{Q}_k. \quad (3.16)$$

En mecánica cuántica se sustituye el momento P_k conjugado a Q_k por

$$P_k \rightarrow -\hbar \frac{\partial}{\partial Q_k}, \quad (3.17)$$

lo cual se puede hacer en este caso porque se cumplen las relaciones de conmutación

$$[Q_k, P_{k'}] = i\hbar \delta_{kk'}. \quad (3.18)$$

De esta manera se obtiene el operador del Hamiltoniano que se debe sustituir en la ecuación de valores propios (2.35)

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \frac{\partial^2}{\partial Q_k^2} + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \lambda_k Q_k^2. \quad (3.19)$$

Por su parte, la función de onda se puede escribir como el producto directo de osciladores armónicos

$$\Phi_{\text{vib}}(\mathbf{Q}) = \prod_{k=1}^{3N-6} \Psi_{v_k}(Q_k), \quad (3.20)$$

y cuya sustitución en (2.35) conduce al conjunto de ecuaciones independientes

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_k^2} + \frac{1}{2} \lambda_k Q_k^2 \right) \Psi_{v_k}(Q_k) = G_{v_k} \Psi_{v_k}(Q_k). \quad (3.21)$$

La forma explícita de $\Psi_{v_k}(Q_k)$ es bien conocida y corresponde a [38]

$$\Psi_{v_k}(Q_k) = N_{v_k} \mathcal{H}_{v_k}(\alpha_k^{1/2} Q_k) e^{-\alpha_k \frac{Q_k^2}{2}}, \quad (3.22)$$

donde

$$\alpha_k^2 = \frac{\lambda_k}{\hbar^2}, \quad N_{v_k} = (2^{v_k} v_k!)^{-1/2} \left(\frac{\alpha_k}{\pi} \right)^{1/4} \quad (3.23)$$

y $\mathcal{H}_{v_k}(x)$ son polinomios de Hermite [37]. Para la energía vibracional tenemos

$$E_v = \sum_{k=1}^{3N-6} G_{v_k}, \quad (3.24)$$

donde

$$G_{v_k} = \hbar \lambda_k^{\frac{1}{2}} \left(v_k + \frac{1}{2} \right) \quad (3.25)$$

El oscilador armónico es de gran importancia en mecánica cuántica, especialmente en el tratamiento de vibraciones moleculares. En este caso ha servido para definir las coordenadas normales y nos ha provisto de un conjunto de soluciones $\Psi_{v_k}(Q_k)$. Estas soluciones generan un espectro de energías muy característico, con un número infinito de niveles igualmente espaciados, como se muestra esquemáticamente en la figura 4.1.

En general, los espectros vibracionales experimentales difieren de éste en que la distancia entre niveles se va acortando a mayor energía. Además un potencial armónico tiene un número infinito de niveles mientras que el experimento muestra que ante vibraciones con energías muy grandes la molécula se disocia. Esto era de esperarse ya que se habían supuesto vibraciones pequeñas, es decir, energías bajas. Sin embargo, se puede lograr una mejor descripción incluyendo en el potencial términos de mayor orden en Q , como los que se despreciaron en (2.29d). Al introducir estas “Anarmonicidades”, el Hamiltoniano deja de ser diagonal, pero el conjunto de soluciones (3.22) se puede utilizar como base para diagonalizar el nuevo Hamiltoniano.

3.2. Coordenadas Normales en Términos de Coordenadas Internas

Se debe recordar que el potencial que se ha desarrollado en serie de potencias de las coordenadas proviene de la interacción electrostática entre núcleos y de la parte electrónica, como indica la ecuación (2.22). La cantidad de términos que se requieren en el Hamiltoniano para lograr una buena descripción depende de las coordenadas seleccionadas. Con el fin de simplificar el Hamiltoniano, se propone el uso de coordenadas que tengan sentido físico, como las coordenadas internas. Éstas se definen en términos de las posiciones relativas entre los núcleos: distancias, ángulos de enlace y ángulos diedros, los cuales se pueden traducir en tensiones, flexiones y torsiones.

Se considerará un oscilador para cada una de las $3N - 6$ coordenadas internas (las coordenadas internas excluyen por definición a las traslaciones y rotaciones). Cuando en primera aproximación el Hamiltoniano se escribe como la suma de los Hamiltonianos individuales de estos osciladores, se habla de un esquema local puro. La solución en este esquema, como se ha explicado, es el producto de las soluciones individuales

$$\Psi_{\text{vib}}(\mathbf{t}) = \prod_{i=1}^{3N-6} \Psi_{v_i}(t_i), \quad (3.26)$$

donde t_i es la i -ésima coordenada interna.

El potencial del sistema de osciladores interactuantes es muy simple. Más simple que con las coordenadas Cartesianas. Sin embargo, la energía cinética se modifica y deja de ser diagonal.

SECCIÓN 3.2 COORDENADAS NORMALES EN TÉRMINOS DE COORDENADAS INTERNAS

La energía cinética en las nuevas coordenadas t_α , con sus momentos asociados p_α , es [39]

$$T = \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{p}} \mathbf{G} \mathbf{p}, \quad (3.27)$$

donde se ha introducido la matriz de Wilson, $\mathbf{G} = ||g_{\alpha\beta}||$, cuyos elementos establecen la relación entre las nuevas coordenadas t_α y las Cartesianas $x_{i\xi}$ de la siguiente manera:

$$g_{\alpha\beta} = \sum_{i=1}^{3N} \sum_{\xi=x,y,z} \frac{1}{m_i} \left(\frac{\partial t_\alpha}{\partial x_{i\xi}} \right) \left(\frac{\partial t_\beta}{\partial x_{i\xi}} \right). \quad (3.28)$$

Esta relación funcional entre t y x es, en general, no lineal. De modo que para escribir un Lagrangiano hasta segundo orden usando la energía cinética (3.27), basta con hacer una aproximación lineal de $t(x)$ o, en forma equivalente, evaluar \mathbf{G} en el equilibrio. Algo que es importante cuidar es que la matriz \mathbf{G} no sea singular, pues es necesario poder obtener la inversa, como se muestra más adelante.

Siguiendo el desarrollo que se encuentra en el libro de Wilson [1], se empezará por suponer un potencial de segundo orden. El Hamiltoniano se puede escribir entonces como

$$H = \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{p}} \mathbf{G} \mathbf{p} + \frac{1}{2} \mathbf{t}^\dagger \mathbf{F}_t \mathbf{t}, \quad (3.29)$$

y según las ecuaciones de Hamilton, el Lagrangiano en función de $\dot{\mathbf{t}}$ se puede encontrar

$$L = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{t}}^\dagger \mathbf{G}^{-1} \dot{\mathbf{t}} - \frac{1}{2} \mathbf{t}^\dagger \mathbf{F}_t \mathbf{t}. \quad (3.30)$$

Las ecuaciones de movimiento asociadas a este Lagrangiano son

$$\sum_j \{ (\mathbf{G}^{-1})_{ji} \ddot{t}_j + (\mathbf{F}_t)_{ji} t_j \} = 0. \quad (3.31)$$

Al sustituir las soluciones del tipo

$$t_j = A_j \cos(\lambda^{\frac{1}{2}} + \epsilon) \quad (3.32)$$

en (3.31), se obtiene un sistema de $3N - 6$ ecuaciones algebraicas

$$\sum_j \{ (\mathbf{F}_t)_{ji} - (\mathbf{G}^{-1})_{ji} \lambda \} A_j = 0. \quad (3.33)$$

Debido a que tanto \mathbf{F}_t como \mathbf{G}^{-1} son por definición simétricas, la ecuación anterior puede escribirse en forma matricial y expresarse de tal forma que reconozca de nuevo el problema de valores propios

$$\mathbf{A}^{-1} \mathbf{G} \mathbf{F} \mathbf{A} = \Lambda. \quad (3.34)$$

Este resultado sugiere que al definir unas coordenadas \mathbf{Q} mediante

$$\mathbf{t} = \mathbf{A} \mathbf{Q}, \quad (3.35)$$

éstas resulten ser precisamente coordenadas normales. Sin embargo, el Lagrangiano toma la forma diagonal esperada (3.10) sólo si \mathbf{A} cumple con las condiciones [1, 2, 33]

$$\mathbf{A}^\dagger \mathbf{G}^{-1} \mathbf{A} = \mathbf{1} \quad \text{y} \quad \mathbf{A}^\dagger \mathbf{F}_t \mathbf{A} = \mathbf{\Lambda}. \quad (3.36)$$

Esto no sucede automáticamente ya que \mathbf{A} no es unitaria, como consecuencia de que la matriz \mathbf{GF} no es en general Hermitiana. En cualquier caso, las coordenadas Q hacen que el Lagrangiano sea al menos diagonal en bloques.

3.3. Análisis del H_3^+

Para ejemplificar lo que hasta aquí se ha mencionado, se mostrará el caso de la molécula H_3^+ [33]. Esta molécula tiene la misma simetría que las moléculas planas de tipo AB_3 , sin embargo, tiene la ventaja de que siempre se encuentra sobre el plano, así que se puede describir con vectores bidimensionales. En la figura 3.1 se muestra la asignación de la numeración de los tres átomos de hidrógeno. Cada vector \mathbf{x}_i está referido al sistema Cartesiano con origen en el centro de masa de la molécula en equilibrio e indica la posición instantánea del i -ésimo núcleo. En la misma figura se muestran las coordenadas internas adecuadas para este sistema, que son las distancias de enlace r_i .

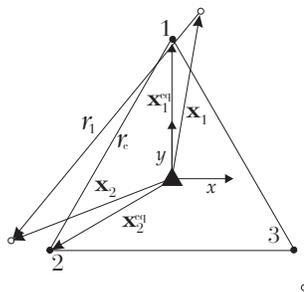


Figura 3.1: Posición relativa entre el sistema de coordenadas (x, y) y el sistema de coordenadas internas

Como se explicó en este capítulo, se suelen usar coordenadas, tanto Cartesianas como internas, de desplazamiento. Éstas se refieren a las posiciones y distancias de equilibrio, designadas por el subíndice e y el superíndice eq respectivamente.

$$\Delta \mathbf{x}_i = \mathbf{x}_i - \mathbf{x}_i^{eq}, \quad (3.37)$$

$$\Delta r_i = r_i - r_e, \quad i = 1, 2, 3. \quad (3.38)$$

Los vectores de desplazamiento $\Delta \mathbf{x}_i$ se pueden proyectar sobre sistemas Cartesianos con origen en las posiciones de equilibrio. Por cuestiones de simetría, es útil colocarlos como se indica en la figura 3.2. De esta manera se obtiene el vector \mathbf{q}^\dagger (3.1), con la particularidad de que sólo tiene seis componentes. Cada componente incluye ya el factor de la raíz de la masa m , que en este caso es igual para todos ellos.

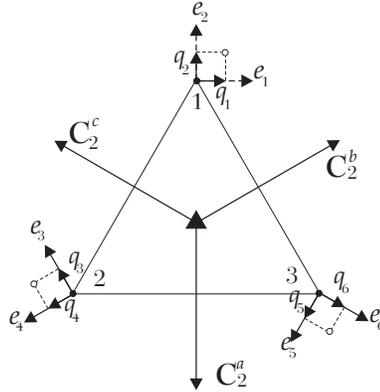


Figura 3.2: Vectores base \mathbf{e}_j seleccionados para describir los vectores de desplazamiento $\Delta \mathbf{x}_i$.

Al escoger el sistema Cartesiano, la descripción de la energía cinética es muy sencilla

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^6 \dot{q}_i^2. \quad (3.39)$$

Por su parte, la energía potencial contiene, según la ecuación (3.4), 36 términos. Es decir, la matriz \mathbf{F} de constantes de fuerza es de 6×6 y la única información que se tiene sobre ella es que es simétrica. En principio hay que encontrar los valores de 21 constantes de fuerza aparentemente independientes entre sí. Aparentemente, puesto que en estas coordenadas las constantes de fuerza no tienen directamente un significado físico que justifique algunas relaciones entre ellas.

Para continuar con la elección de coordenadas normales como combinación lineal de las Cartesianas, una opción sería definir un potencial en coordenadas internas, que tuviera sentido físico, y después encontrar esas coordenadas internas en función de las Cartesianas. Este potencial se encuentra al suponer, como se ha venido haciendo, que existe una interacción armónica entre los tres pares de núcleos, con lo cual el potencial toma la forma simple esperada

$$V = \frac{1}{2}k(\Delta r_1^2 + \Delta r_2^2 + \Delta r_3^2), \quad (3.40)$$

donde k es la única constante de fuerza. Clásicamente, este potencial equivale a un sistema de tres partículas unidas mediante resortes que obedecen la ley de Hook, con la misma constante de fuerza ya que los tres enlaces son equivalentes. Al comparar con la ecuación (3.3), se puede observar que se han despreciado las constantes de fuerza cruzadas f_{ij} , para lograr la simplicidad de este ejemplo.

La otra opción sería plantear el Hamiltoniano en coordenadas internas de desplazamiento (3.29), en donde en este caso, las componentes del vector \mathbf{t} son las coordenadas Δr_i y el potencial es directamente (3.40). La matriz \mathbf{F} es constante, es decir, $\mathbf{F} = k\mathbf{1}$. Por el otro lado, la expresión para la nueva energía cinética implicaría obtener la matriz \mathbf{G} (3.28), es decir, la relación entre las coordenadas Δr_i con las coordenadas cartesianas.

Como se puede observar, ambas opciones llevan a buscar esta relación entre unas coordenadas y otras. Por ejemplo, con un trabajo geométrico largo pero sencillo, se obtiene la siguiente relación [33]

$$\Delta r_1 = \sqrt{\left(\frac{r_e}{2} + \frac{1}{2}q_3 + \frac{\sqrt{3}}{2}q_4 + q_1\right)^2 + \left(-\frac{\sqrt{3}}{2}r_e + \frac{\sqrt{3}}{2}q_3 - \frac{1}{2}q_4 - q_2\right)^2} - r_e. \quad (3.41)$$

Es notorio que la relación no es lineal y de hecho su introducción, ya sea en (3.40) o en (3.28), conduciría a un Hamiltoniano y un Lagrangiano que no son de segundo orden, como se había planteado. Por lo tanto, basta con tomar la aproximación lineal de la relación (3.41). Las aproximaciones conducen a las expresiones

$$\Delta r_1 \simeq \frac{1}{\sqrt{m}} \left\{ \frac{\sqrt{3}}{2}(q_2 + q_4) + \frac{1}{2}(q_1 - q_3) \right\}, \quad (3.42a)$$

$$\Delta r_2 \simeq \frac{1}{\sqrt{m}} \left\{ \frac{\sqrt{3}}{2}(q_4 + q_6) + \frac{1}{2}(q_3 - q_5) \right\}, \quad (3.42b)$$

$$\Delta r_3 \simeq \frac{1}{\sqrt{m}} \left\{ \frac{\sqrt{3}}{2}(q_2 + q_6) + \frac{1}{2}(q_5 - q_1) \right\}. \quad (3.42c)$$

Si se escoge la primera opción, sigue sustituir (3.42) en (3.40) y el resultado en (3.4) para obtener el Lagrangiano

$$L = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^6 \dot{q}_i^2 - \frac{k}{2m} \cdot \frac{1}{4} \left\{ [\sqrt{3}(q_2 + q_4) + (q_1 - q_3)]^2 + [\sqrt{3}(q_4 + q_6) + (q_3 - q_5)]^2 + [\sqrt{3}(q_2 + q_6) + (q_5 - q_1)]^2 \right\}, \quad (3.43)$$

y en forma matricial

$$L = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{q}}^\dagger \mathbf{q} - \frac{1}{2} \mathbf{q}^\dagger \mathbf{F} \mathbf{q}. \quad (3.44)$$

La matriz de constantes de fuerza \mathbf{F} está dada por

$$\mathbf{F} = \frac{k}{4m} \begin{bmatrix} 2 & 0 & -1 & \sqrt{3} & -1 & -\sqrt{3} \\ & 6 & -\sqrt{3} & 3 & \sqrt{3} & 3 \\ & & 2 & 0 & -1 & \sqrt{3} \\ & & & 6 & -\sqrt{3} & 3 \\ & & & & 2 & 0 \\ & & & & & 6 \end{bmatrix}, \quad (3.45)$$

la cual es simétrica, de ahí que no se haya incluido la parte inferior.

De la diagonalización de esta matriz se obtienen unos valores y vectores propios. Los valores propios son

$$\Lambda = \left\{ 3\frac{k}{m}, \frac{3k}{2m}, \frac{3k}{2m}, 0, 0, 0 \right\}. \quad (3.46)$$

El segundo valor propio y el tercero son iguales, se dice que los vectores propios asociados están degenerados. Cualquier combinación de vectores propios degenerados sigue siendo vector propio. Con ayuda de la simetría, se eligen los vectores propios que al sustituirlos en (3.11) definen las coordenadas normales

$$\begin{aligned} Q_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}}(q_2 + q_4 + q_6) & \left(\lambda = 3\frac{k}{m} \right) \\ Q_2 &= -\frac{q_2}{\sqrt{3}} + \frac{1}{2}\left(q_3 + \frac{q_4}{\sqrt{3}}\right) + \frac{1}{2}\left(-q_5 + \frac{q_6}{\sqrt{3}}\right) & \left(\lambda = \frac{3k}{2m} \right) \\ Q_3 &= -\frac{q_1}{\sqrt{3}} + \frac{1}{2}\left(\frac{q_3}{\sqrt{3}} - q_4\right) + \frac{1}{2}\left(\frac{q_5}{\sqrt{3}} + q_6\right) & \left(\lambda = \frac{3k}{2m} \right) \\ Q_4 &= \frac{1}{\sqrt{3}}(q_1 + q_3 + q_5) & (\lambda = 0) \\ Q_5 &= -\frac{q_2}{\sqrt{3}} + \frac{1}{2}\left(-q_3 + \frac{q_4}{\sqrt{3}}\right) + \frac{1}{2}\left(q_5 + \frac{q_6}{\sqrt{3}}\right) & (\lambda = 0) \\ Q_6 &= \frac{q_1}{\sqrt{3}} - \frac{1}{2}\left(\frac{q_3}{\sqrt{3}} + q_4\right) - \frac{1}{2}\left(\frac{q_5}{\sqrt{3}} - q_6\right) & (\lambda = 0) \end{aligned} \quad (3.47)$$

Las tres coordenadas normales que tienen valor propio 0, corresponden a las traslaciones y rotaciones.

Si se elige la alternativa de transformar la energía cinética a coordenadas internas, se debe obtener la matriz \mathbf{G} a través de la definición de sus elementos (3.28)

$$\mathbf{G} = \frac{1}{m} \begin{pmatrix} 2 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & 2 & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 2 \end{pmatrix}, \quad (3.48)$$

la cual se puede invertir.

Para obtener las coordenadas normales como combinación lineal de las internas se debe diagonalizar la matriz

$$\mathbf{GF} = \frac{k}{m} \begin{pmatrix} 2 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & 2 & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 2 \end{pmatrix}, \quad (3.49)$$

procedimiento del cual se obtienen los siguientes valores y vectores propios

Valor propio	Vector propio
$\lambda = 3\frac{k}{m}$	$(1, 1, 1)$
$\lambda = \frac{3}{2}\frac{k}{m}$	$(-1, 0, 1)$
$\lambda = \frac{3}{2}\frac{k}{m}$	$(-1, 1, 0)$

(3.50)

En este resultado todavía existen ciertos grados de libertad. Unos provienen del hecho de que se puede cambiar la norma de los vectores sin que dejen de ser vectores propios, y otros de que se pueden hacer combinaciones lineales de los vectores degenerados, en este caso $\frac{3}{2}\frac{k}{m}$. Con el manejo de estos grados de libertad, se pueden imponer las condiciones (3.36). Esta imposición lleva a unos vectores propios de los cuales se obtienen los coeficientes para definir las coordenadas normales

$$Q_1 = \frac{\sqrt{m}}{3}(r_1 + r_2 + r_3) \quad , \quad (3.51a)$$

$$Q_2 = \frac{\sqrt{m}}{3}(-r_1 + 2r_2 - r_3) \quad , \quad (3.51b)$$

$$Q_3 = \sqrt{\frac{m}{2}}(-r_1 + r_3) \quad , \quad (3.51c)$$

las cuales corresponden a las tres primeras coordenadas normales (3.47) o a múltiplos de ellas. Las rotaciones y traslaciones quedaron excluidas al seleccionar las coordenadas internas.

Para el caso de las moléculas piramidales y las moléculas planas de tipo AB_3 , este procedimiento es aún más largo y las matrices a diagonalizar son más grandes. Para hacerlo viable, se toma ventaja de la simetría de los sistemas con ayuda de la teoría de grupos. Haciendo esto, las matrices a diagonalizar se reducen a matrices diagonales en bloques. Además, al utilizar la teoría de grupos, las coordenadas normales se pueden etiquetar con la notación usual. Esto se muestra explícitamente en el capítulo 6.

3.4. Hamiltoniano Local-Normal

Se observa entonces cómo en el marco de las coordenadas internas también se pueden definir coordenadas normales, lo cual vuelve a facilitar la formulación cuántica. Una vez que se tiene el conjunto de estados normales puros, se puede usar como base para diagonalizar un Hamiltoniano más completo. Se espera que dicho Hamiltoniano contenga términos o interacciones que mezclan los estados normales puros. En algunos casos, cuando las interacciones necesarias para una buena descripción son pequeñas, se dice que el comportamiento de la molécula es normal o que se puede describir bien en un esquema normal.

En general, para llevar a cabo la descripción vibracional de una molécula en el esquema local, es necesario adicionar interacciones entre los osciladores asociados a las coordenadas internas, de tal forma que el Hamiltoniano toma la forma general

$$\hat{H}^{local} = \sum_{i=1}^{3N-6} \hat{H}_i^{local} + \hat{V}_{int}(\mathbf{t}), \quad (3.52)$$

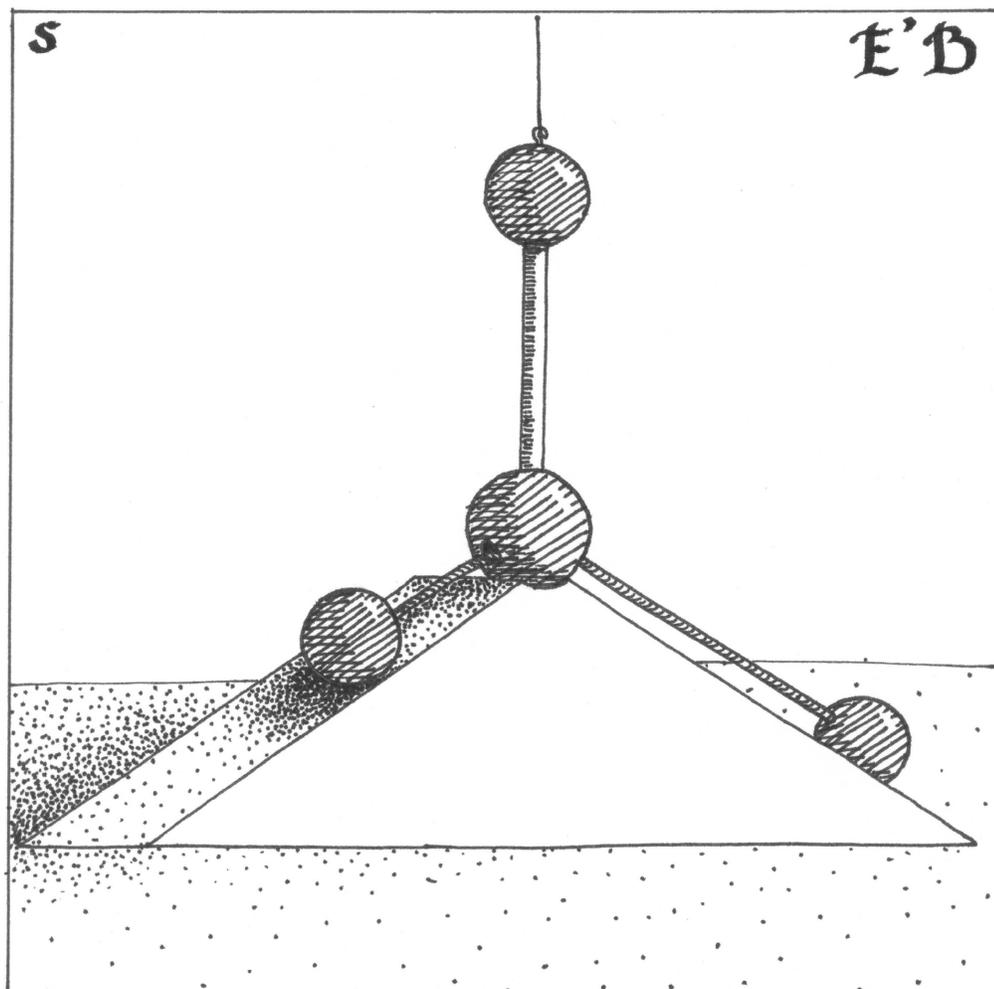
en donde \hat{H}_i^{local} es el Hamiltoniano asociado al oscilador correspondiente a la i -ésima coordenada interna. Si se selecciona una base normal, se tiene una forma similar para el Hamiltoniano

$$\hat{H}^{normal} = \sum_{i=1}^{3N-6} \hat{H}_i^{O.A.} + \hat{V}_{int}(\mathbf{Q}), \quad (3.53)$$

donde en este caso el Hamiltoniano a orden cero corresponde a la suma de Hamiltonianos armónicos dado por (3.19). Es posible obtener una correspondencia, aunque aproximada entre los Hamiltonianos (3.52) y (3.53). Un número pequeño de interacciones en el esquema local implica un número mayor en el esquema normal, aunque con restricciones, como se verificará en el capítulo 5. Algo similar sucede en el caso inverso, cuando (3.53) demanda un número reducido de interacciones, en (3.52) aparece una mayor cantidad de interacciones, aunque restringidas de alguna manera.

Capítulo 4

REPRESENTACIÓN ALGEBRAICA



Para ciertas moléculas se sabe qué interacciones son las más relevantes, es decir, qué estados son los que se mezclan. Sin embargo, cuando se incluyen términos de mayor orden en el Hamiltoniano, expresados en coordenadas y momentos, como se ha sugerido en el capítulo anterior, no es posible aislar las interacciones de interés.

Este problema se resuelve encontrando una representación algebraica para las coordenadas y momentos, lo que equivale a introducir operadores de creación y aniquilación asociados a las funciones a considerar a orden cero.

En este capítulo se desarrolla la descripción algebraica de tres potenciales: El de oscilador armónico, el de oscilador de Morse y el de Pöschl-Teller. Para una dimensión, que es el caso que se analizará, la forma de los potenciales es la que se muestra en la figura 4.1.

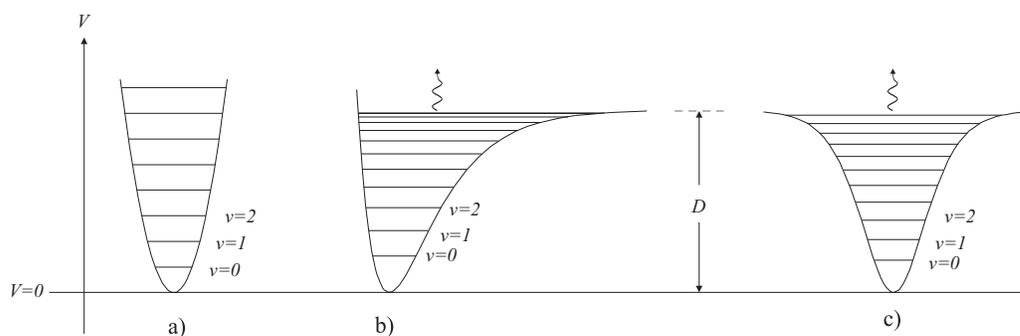


Figura 4.1: a) Potencial armónico. b) Potencial de Morse. c) Potencial de Pöschl-Teller

Cualitativamente se puede observar que, a diferencia del oscilador armónico, los potenciales (b) y (c) tienen un número finito de niveles que se van acercando a medida que aumenta la energía hasta llegar a un umbral hacia el continuo. Por su parte, la principal diferencia entre estos dos últimos potenciales es la simetría.

Por razones prácticas, el valor de la energía $V = 0$ se ha colocado en el mínimo de cada potencial. El uso y significado de los parámetros indicados en la figura, se explicará más adelante.

4.1. Oscilador Armónico

El oscilador armónico unidimensional se utilizará para introducir el concepto de la representación algebraica. Para ello se considerará el Hamiltoniano (3.19) correspondiente a un potencial de oscilador armónico unidimensional (OA), pero con coordenada q . Se trata de una coordenada interna de desplazamiento, de manera que el mínimo del potencial, es decir la

posición de equilibrio, corresponde a $q = 0$. Así se tiene

$$\hat{H}^{OA} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dq^2} + \frac{1}{2} \mu \omega q^2, \quad (4.1)$$

donde ω es la frecuencia del oscilador y μ la masa reducida. La ecuación de valores propios toma la forma

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dq^2} + \frac{1}{2} \mu \omega q^2 \right] \phi(q) = E \phi(q). \quad (4.2)$$

Con la intención de que el Hamiltoniano se vea más sencillo, se suelen usar observables adimensionales, para lo cual se sustituyen q y \hat{p} por X y \hat{P} , definidas como

$$X = \sqrt{\frac{\mu\omega}{\hbar}} q, \quad (4.3a)$$

$$\hat{P} = \frac{1}{\sqrt{\mu\omega\hbar}} p = -\frac{i\hbar}{\sqrt{\mu\omega\hbar}} \frac{d}{dq}, \quad (4.3b)$$

de manera que

$$[X, \hat{P}] = i. \quad (4.4)$$

Al hacer la sustitución en (4.1), se obtiene

$$\hat{H}^{OA} = \frac{\hbar\omega}{2} (X^2 + \hat{P}^2). \quad (4.5)$$

Escrito de esta manera, parece que se puede factorizar

$$(X^2 + \hat{P}^2) \rightarrow (X + i\hat{P})(X - i\hat{P}), \quad (4.6)$$

pero esto sólo sería cierto si X y \hat{P} conmutaran. De cualquier modo, esta factorización, en la que un factor es el adjunto del otro, da la idea de definir los operadores

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}} (X + i\hat{P}) \quad (4.7)$$

y

$$\hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} (X - i\hat{P}). \quad (4.8)$$

El conmutador de estos operadores es fácil de calcular tomando en cuenta (4.4),

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1. \quad (4.9)$$

El Hamiltoniano se puede escribir en términos de estos operadores como [38]

$$\hat{H}^{OA} = \frac{\hbar\omega}{2} (\hat{a}^\dagger \hat{a} + \hat{a} \hat{a}^\dagger). \quad (4.10)$$

Si ahora se define un nuevo operador

$$\hat{N} = \hat{a}^\dagger \hat{a} \quad (4.11)$$

y se utiliza la relación (4.9), el Hamiltoniano se puede escribir de manera más sencilla [38]

$$\hat{H}^{OA} = \hat{N} + \frac{1}{2}. \quad (4.12)$$

Escrito de esta forma se observa que los valores propios y las funciones propias son iguales tanto para \hat{H} como para \hat{N} , por lo tanto basta resolver la ecuación

$$\hat{N}|\gamma\rangle = \gamma|\gamma\rangle, \quad (4.13)$$

para obtener los valores propios de \hat{H} . En la ecuación (4.13) se han designado a las funciones propias ϕ_γ con los kets $|\gamma\rangle$. Suponiendo que las funciones están normalizadas y haciendo uso de los conmutadores

$$[\hat{N}, \hat{a}] = -\hat{a}, \quad (4.14a)$$

$$[\hat{N}, \hat{a}^\dagger] = \hat{a}^\dagger, \quad (4.14b)$$

se demuestran las siguientes propiedades [38, 40]:

(i) Los valores propios γ de \hat{N} son positivos o nulos. Esto se puede demostrar utilizando la propiedad del producto interno

$$\langle \hat{a}\gamma | \hat{a}\gamma \rangle \geq 0. \quad (4.15)$$

Ahora se busca ver que la parte izquierda de la desigualdad es precisamente γ . Multiplicando la ecuación (4.13) por el bra $\langle \gamma |$ se despeja γ ,

$$\gamma = \langle \gamma | \hat{N} | \gamma \rangle = \langle \gamma | \hat{a}^\dagger \hat{a} | \gamma \rangle = \langle \hat{a}\gamma | \hat{a}\gamma \rangle. \quad (4.16)$$

La igualdad $\gamma = 0$ se cumple sólo si $|\hat{a}\gamma\rangle = 0$, es decir $\hat{a}|0\rangle = 0$.

(ii) Si $\gamma > 0$, entonces el ket $\hat{a}|\gamma\rangle$ es un vector propio de \hat{N} con valor propio $\gamma - 1$. Para demostrarlo, se aplica el operador \hat{N} a dicho ket, recordando (4.14),

$$\hat{N}\hat{a}|\gamma\rangle = (\hat{a}\hat{N} - \hat{a})|\gamma\rangle = (\gamma - 1)\hat{a}|\gamma\rangle. \quad (4.17)$$

(iii) $\hat{a}^\dagger|\gamma\rangle$ es un vector propio de \hat{N} con valor propio $\gamma + 1$. Se demuestra de manera similar a (ii),

$$\hat{N}\hat{a}^\dagger|\gamma\rangle = (\hat{a}^\dagger\hat{N} + \hat{a}^\dagger)|\gamma\rangle = (\gamma + 1)\hat{a}^\dagger|\gamma\rangle. \quad (4.18)$$

Además, $\hat{a}^\dagger|\gamma\rangle$ siempre es diferente de cero. Si fuera cero, la norma dada por

$$\langle \hat{a}^\dagger\gamma | \hat{a}^\dagger\gamma \rangle = \langle \gamma | \hat{a} \hat{a}^\dagger | \gamma \rangle = \langle \gamma | \hat{N} + 1 | \gamma \rangle = \gamma + 1, \quad (4.19)$$

también lo sería, lo cual es una contradicción ya que se está suponiendo que $\gamma \geq 0$.

Las propiedades (ii) y (iii) se pueden generalizar, para obtener

$$\hat{N}(\hat{a})^n|\gamma\rangle = (\gamma - n)(\hat{a})^n|\gamma\rangle, \quad (4.20a)$$

$$\hat{N}(\hat{a}^\dagger)^n|\gamma\rangle = (\gamma + n)(\hat{a}^\dagger)^n|\gamma\rangle. \quad (4.20b)$$

Los operadores \hat{a}^\dagger y \hat{a} reciben el nombre de operadores de creación y aniquilación, respectivamente. Esto se debe a que al aplicarlos sobre un estado, se relacionan con el estado siguiente o anterior en el espectro. Es posible encontrar los factores de proporcionalidad y conocer exactamente la acción de los operadores de creación y aniquilación sobre el estado γ :

$$\hat{a}^\dagger|\gamma\rangle = \sqrt{\gamma+1}|\gamma+1\rangle, \quad (4.21a)$$

$$\hat{a}|\gamma\rangle = \sqrt{\gamma}|\gamma-1\rangle. \quad (4.21b)$$

A partir del primer estado $|0\rangle$, se pueden generar una infinidad de estados al aplicar \hat{a}^\dagger un número n entero de veces. La pregunta que surge es si existen más estados propios de \hat{N} , además de los que se pueden generar de esta manera. A continuación se demostrará que no existen. Cualquier γ se puede expresar como $\gamma = n + s$, donde n es entero y $0 < s \leq 1$. Entonces se puede construir el estado

$$|s\rangle = (\hat{a})^n |n+s\rangle. \quad (4.22)$$

De hecho, es posible volver a aplicar el operador \hat{a} y generar el vector propio de $\hat{a}|s\rangle$, cuyo valor propio sería $(s-1)$. El único valor de s para el cual el valor propio es no negativo, como debe ser según (i), es $s=1$. Por lo tanto se puede asegurar que los valores propios de \hat{N} son enteros, es decir, $\gamma = n$.

Se han encontrado los valores propios del operador \hat{N} . Ahora hay que recordar la ecuación (4.12) para encontrar las energías para el Hamiltoniano de oscilador armónico,

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right). \quad (4.23)$$

Una conclusión importante es que para cualquier Hamiltoniano en el espacio de coordenadas y momentos, se puede encontrar una representación algebraica, utilizando las relaciones inversas a (4.7) y (4.8).

4.2. Oscilador de Morse

Con el potencial de Morse se pueden describir los grados de libertad de tensión, caracterizados por ser asimétricos y por presentar disociación.

La ecuación de Schrödinger asociada con el potencial de Morse es [41]

$$\hat{H}^M |\Psi_{j,v}^M\rangle = E_v^M |\Psi_{j,v}^M\rangle. \quad (4.24)$$

\hat{H}^M es el Hamiltoniano de Morse, que escrito en términos de la variable

$$y = 1 - e^{-\beta q}, \quad (4.25)$$

toma la forma

$$H^M = \frac{g_{qq}^o}{2} \hat{p}^2 + Dy^2 = \frac{g_{qq}^o}{2} \hat{p}^2 + \frac{f_{qq}}{2\beta^2} y^2, \quad (4.26)$$

donde q es la coordenada interna de desplazamiento, $f_{qq} = 2D\beta^2$ es la segunda derivada del potencial respecto a q evaluada en $q = 0$, D es la profundidad del pozo y, junto con el parámetro β indica el alcance del potencial.

La solución a la ecuación (4.24) se conoce y es [41]

$$\Psi_{j,v}^M(z) = N_v^j e^{-\frac{z}{2}} z^{j-v} L_v^{2(j-v)}(z) \quad (4.27)$$

donde se ha cambiado a la variable natural z dada por

$$z = (2j + 1)e^{-\beta q}, \quad (4.28)$$

mientras que la constante de normalización es

$$N_v^j = \sqrt{\frac{2\beta(j-v)\Gamma(v+1)}{\Gamma(2j-v+1)}}, \quad (4.29)$$

$L_v^{2(j-v)}(z)$ es el polinomio asociado de Laguerre [37] y j y v están relacionadas con la profundidad del pozo y la energía de la siguiente manera

$$\kappa = 2j + 1 = \sqrt{\frac{8\mu D}{\beta^2 \hbar^2}}, \quad s = j - v = \sqrt{\frac{-2\mu E}{\beta^2 \hbar^2}}. \quad (4.30)$$

Las energías correspondientes son [41]

$$E_M(v) = \hbar\omega \left[\left(v + \frac{1}{2}\right) - \frac{1}{\kappa} \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \right], \quad (4.31)$$

donde

$$\omega = \sqrt{\frac{f_{qq}}{\mu}}. \quad (4.32)$$

La representación algebraica se obtiene de forma similar que en el oscilador armónico, introduciendo los operadores de creación y aniquilación \hat{b}^\dagger , \hat{b} y \hat{v} cuya acción sobre las funciones de Morse [42] es

$$\hat{b}^\dagger |\Psi_{j,v}^M\rangle = k_+(v) |\Psi_{j,v+1}^M\rangle, \quad (4.33a)$$

$$\hat{b} |\Psi_{j,v}^M\rangle = k_-(v) |\Psi_{j,v-1}^M\rangle, \quad (4.33b)$$

con

$$k_+(v) = \sqrt{(v+1) \left(1 - \frac{(v+1)}{\kappa}\right)}, \quad (4.34a)$$

$$k_-(v) = \sqrt{v \left(1 - \frac{v}{\kappa}\right)}. \quad (4.34b)$$

Sin embargo, estos operadores no son suficientes, sino que dependen del número de cuantos v de las funciones $|\Psi_{j,v}^M\rangle$ sobre la cual actúan [42]. Por lo tanto, es necesario definir el operador diagonal

$$\hat{v} |\Psi_{j,v}^M\rangle = v |\Psi_{j,v}^M\rangle. \quad (4.35)$$

Los tres operadores $\{\hat{b}^\dagger, \hat{b}, \hat{v}\}$ tienen las relaciones de conmutación

$$[\hat{b}, \hat{b}^\dagger] = 1 - \frac{2\hat{v} + 1}{\kappa}, \quad (4.36a)$$

$$[\hat{v}, \hat{b}^\dagger] = \hat{b}^\dagger, \quad (4.36b)$$

$$[\hat{v}, \hat{b}] = -\hat{b}, \quad (4.36c)$$

las cuales coinciden con las conocidas relaciones de conmutación del grupo $SU(2)$ [18, 19, 20, 42], al hacer la identificación [34]

$$\hat{b}^\dagger = \frac{\hat{J}_-}{\sqrt{\kappa}}, \quad \hat{b} = \frac{\hat{J}_+}{\sqrt{\kappa}} \quad y \quad \hat{v} = j - \hat{J}_0. \quad (4.37)$$

Es importante notar que en el límite cuando $\kappa \rightarrow \infty$, los conmutadores (4.36) se reducen a los de oscilador armónico. En el espacio algebraico las funciones propias toman la forma

$$|\Psi_v^j\rangle = \mathcal{N}_v^j (\hat{b}^\dagger)^v |\Psi_0^j\rangle \quad (4.38)$$

con constante de normalización

$$\mathcal{N}_v^j = \sqrt{\kappa^v \frac{(2j - v)!}{v!(2j)!}}. \quad (4.39)$$

Dado que $su(2)$ es el álgebra dinámica de los estados ligados del potencial de Morse [18, 42], se puede obtener una realización para las coordenadas [43] y momentos [20] de la siguiente manera

$$\frac{y}{\beta} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega\mu}} \left\{ f_v \hat{b}^\dagger + \hat{b} f_v + \frac{1}{\sqrt{\kappa}} (f_v^d + g_v \hat{b}^\dagger \hat{b}^\dagger + \hat{b} \hat{b} g_v) + O(1/\kappa) \right\} \quad (4.40a)$$

$$\hat{p} = \frac{i}{2} \sqrt{2\hbar\omega\mu} \left\{ f_v \hat{b}^\dagger - \hat{b} f_v + \frac{1}{\sqrt{\kappa}} (g_v \hat{b}^\dagger \hat{b}^\dagger - \hat{b} \hat{b} g_v) + O(1/\kappa) \right\} \quad (4.40b)$$

donde

$$f_v = \sqrt{\frac{(\kappa - 2v - 1)(\kappa - 2v + 1)}{(\kappa - v)^2}}, \quad (4.41a)$$

$$g_v = -\sqrt{\frac{\kappa^2(\kappa - 2v - 1)(\kappa - 2v + 3)}{(\kappa - v)^2(\kappa - v + 1)^2}}, \quad (4.41b)$$

$$f_v^d = 1 + 2v. \quad (4.41c)$$

En el límite armónico, las funciones f_v y g_v van a la unidad. Este hecho permite identificar los de-sarrollos (4.40) como serie de potencias de $\frac{1}{\sqrt{\kappa}}$.

Haciendo una aproximación lineal se tienen expresiones sencillas para las coordenadas y momentos

$$\frac{y}{\beta} \simeq \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega\mu}} [\hat{b}^\dagger + \hat{b}], \quad (4.42a)$$

$$\hat{p} \simeq \frac{i}{2} \sqrt{2\hbar\omega\mu} [\hat{b}^\dagger - \hat{b}]. \quad (4.42b)$$

Por supuesto que se espera que esta aproximación sea válida para valores grandes de κ y números de cuantos pequeños en relación a la profundidad del pozo. La sustitución de (4.42) en el Hamitoniano de Morse (4.26) conduce a la realización algebraica

$$\hat{H}^M = \frac{\hbar\omega}{2} (\hat{b}^\dagger \hat{b} + \hat{b} \hat{b}^\dagger) + \frac{1}{2\kappa}, \quad (4.43)$$

donde se ha agregado el término $1/(2\kappa)$, para obtener exactamente el espectro de energías (4.31). Es notable la similitud de (4.10) con (4.43).

4.3. Oscilador de Pöschl-Teller

El potencial de Pöschl-Teller se caracteriza por tener simetría bien definida y profundidad finita. El Hamiltoniano, la energía y las funciones se designarán con el superíndice (PT), de manera que la ecuación de Schrödinger asociada es

$$\hat{H}^{PT} |\Psi_{j,v}^{PT}\rangle = E_v^{PT} |\Psi_{j,v}^{PT}\rangle. \quad (4.44)$$

Escogiendo la variable natural $u = \tanh(\alpha q)$, la energía potencial adquiere la forma simple

$$V^{PT} = -\frac{D}{\cosh^2(\alpha q)} = \frac{f_{qq}}{2\alpha^2} (u^2 - 1). \quad (4.45)$$

Las soluciones de (4.44) en términos de esta coordenada son [44]

$$\Psi_{j,v}^{PT}(u) = N_v^j (1 - u^2)^{\frac{s}{2}} C_v^{s+\frac{1}{2}}(u), \quad (4.46)$$

con constante de normalización

$$N_v^j = \sqrt{\frac{\alpha v!(j - v - \frac{1}{2})!(2(j - v))!}{\pi^{\frac{1}{2}}(j - v - 1)!(2j - v)!}}. \quad (4.47)$$

$C_v^{s+\frac{1}{2}}(u)$ son los polinomios de Gegenbauer [37]. De nuevo j y v están relacionadas con la profundidad del pozo y la energía. En este caso v sólo puede tomar valores enteros no negativos.

La variable s está definida de la misma manera que en el potencial de Morse en (4.30), pero κ es un poco diferente,

$$\kappa = 2j + 1 = \sqrt{\frac{8\mu D}{\alpha^2 \hbar^2} + 1}. \quad (4.48)$$

El espectro de energías generado es igual al de las energías del potencial de Morse (4.31), con la única diferencia de que en este caso

$$\omega = \sqrt{\frac{f_{qq}}{\mu} + \frac{\hbar^2 \alpha^4}{4\mu^2}}, \quad (4.49)$$

donde $f_{qq} = 2D\alpha^2$.

Al igual que en los casos anteriores, se pueden encontrar representaciones algebraicas para las funciones propias en términos de operadores de creación y aniquilación, que en este caso también se pueden identificar con los generadores de $SU(2)$. La acción de estos operadores sobre las funciones de PT es [21, 28]

$$\hat{b}^\dagger |\Psi_{j,v}^{PT}\rangle = \sqrt{(v+1) \left(1 - \frac{v+1}{\kappa}\right)} |\Psi_{j,v+1}^{PT}\rangle, \quad (4.50a)$$

$$\hat{b} |\Psi_{j,v}^{PT}\rangle = \sqrt{v \left(1 - \frac{v}{\kappa}\right)} |\Psi_{j,v-1}^{PT}\rangle, \quad (4.50b)$$

$$\hat{v} |\Psi_{j,v}^{PT}\rangle = v |\Psi_{j,v}^{PT}\rangle. \quad (4.50c)$$

Esta acción es idéntica a la del caso de Morse (4.33).

Las funciones en el espacio algebraico son de nuevo (4.38), ya que los operadores $\{\hat{b}^\dagger, \hat{b}, \hat{v}\}$ satisfacen las mismas reglas de conmutación (4.36). La realización del momento en términos de los generadores está dada por

$$\hat{p} = \frac{i}{2} \sqrt{2\hbar\mu\omega} [g_v^{(1)} \hat{b}^\dagger + \frac{1}{\kappa} g_v^{(3)} (\hat{b}^\dagger)^3 + \frac{1}{\kappa^2} g_v^{(5)} (\hat{b}^\dagger)^5 + O\left(\frac{1}{\kappa^3}\right) - H.c.], \quad (4.51)$$

donde $H.c.$ quiere decir Hermitiano conjugado. Mientras que para la coordenada

$$\frac{u}{\alpha} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}} [f_v^{(1)} \hat{b}^\dagger + \frac{1}{\kappa} f_v^{(3)} (\hat{b}^\dagger)^3 + \frac{1}{\kappa^2} f_v^{(5)} (\hat{b}^\dagger)^5 + O\left(\frac{1}{\kappa^3}\right) + H.c.]. \quad (4.52)$$

Para el PT, las funciones $g_v^{(i)}$ and $f_v^{(i)}$ son más complicadas [45] que las funciones definidas en el desarrollo de la variable de Morse, sin embargo en el límite armónico también son constantes

$$\lim_{\kappa \rightarrow \infty} g_v^{(1)} = \lim_{\kappa \rightarrow \infty} f_v^{(1)} = 1, \quad (4.53a)$$

$$\lim_{\kappa \rightarrow \infty} g_v^{(3)} = \lim_{\kappa \rightarrow \infty} f_v^{(3)} = -\frac{1}{2}, \quad (4.53b)$$

$$\lim_{\kappa \rightarrow \infty} g_v^{(5)} = \lim_{\kappa \rightarrow \infty} f_v^{(5)} = \frac{3}{8}. \quad (4.53c)$$

De esta manera se pueden identificar u y \hat{p} como series en términos de $1/\kappa$, así que para valores grandes de κ o pequeñas energías, se puede proponer de igual manera la aproximación lineal

$$\hat{p} \approx \frac{i}{2} \sqrt{2\hbar\mu\omega} [\hat{b}^\dagger - \hat{b}], \quad (4.54a)$$

$$\frac{u}{\alpha} \approx \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}} [\hat{b}^\dagger + \hat{b}]. \quad (4.54b)$$

La ventaja de obtener expresiones tan parecidas para las coordenadas y momentos, es que se pueden incluir diferentes potenciales para las coordenadas internas de una molécula y ser tratados en forma unificada en términos del álgebra $su(2)$. La diferencia radica en la identificación de los parámetros espectroscópicos.

4.4. Representación Algebraica del Hamiltoniano Local

De manera similar a (3.52), el Hamiltoniano algebraico en el esquema local se puede escribir como

$$\hat{H} = \sum_i \hat{H}_i(\hat{d}_i^\dagger, \hat{d}_i) + \hat{V}_{int} \quad (4.55)$$

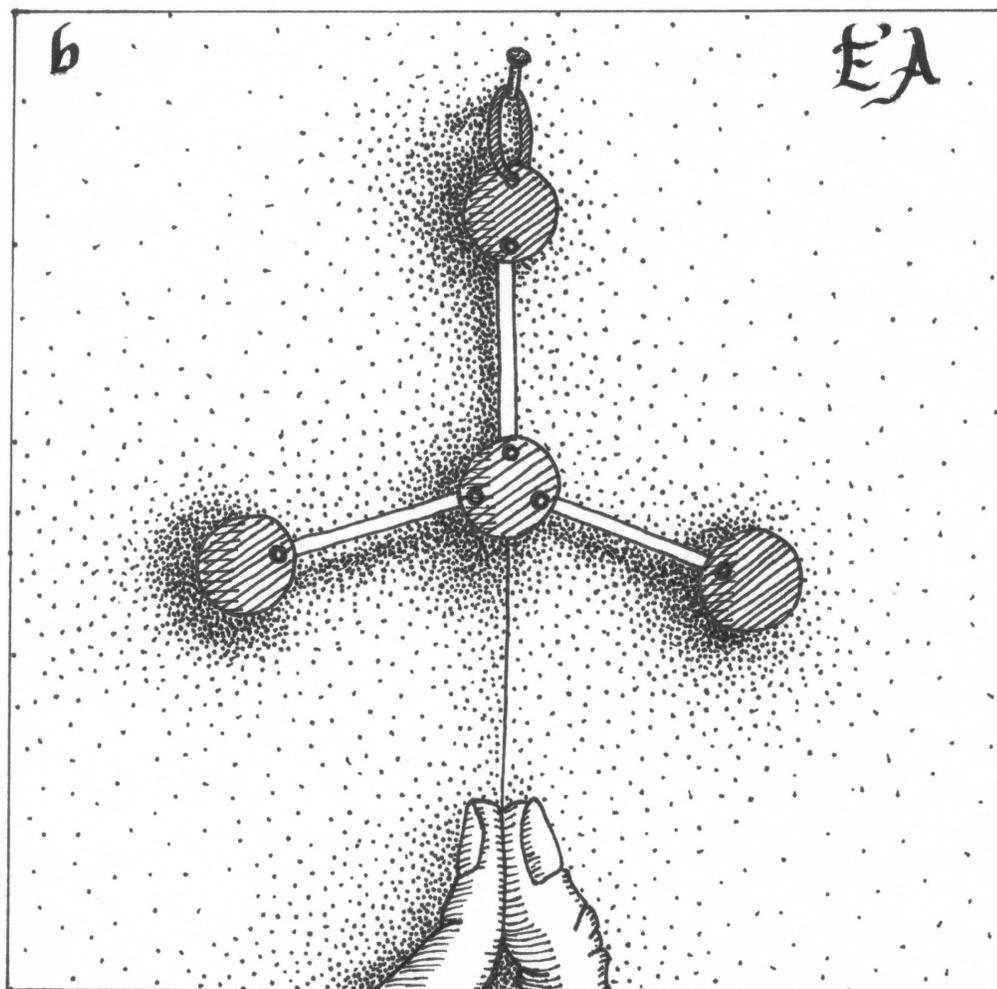
donde d puede ser un operador de cualquier tipo de oscilador. $\hat{H}_i(\hat{d}_i^\dagger, \hat{d}_i)$ son los Hamiltonianos independientes de cada oscilador, mientras que \hat{V}_{int} depende de los operadores asociados a todas las coordenadas internas. En \hat{V}_{int} se pueden identificar fácilmente

- Correcciones anarmónicas.
- Interacciones de Darling-Dennison.
- Interacciones de Fermi.

Estas interacciones generalmente están caracterizadas por conservar la poliada. La poliada es un pseudonúmero cuántico que establece subespacios de funciones conectadas con las interacciones más relevantes. Kellman se refiere a ella como una “constante de movimiento aproximada” [46]. La poliada, como se verá en los siguientes capítulos, es fundamental tanto desde el punto de vista práctico como físico.

Capítulo 5

MOLÉCULAS PIRAMIDALES



En este capítulo se presentará a manera de ejemplo el análisis vibracional de las moléculas piramidales, y específicamente el ajuste de energías de las moléculas AsH_3 y SbH_3 . Estas moléculas son del tipo XH_3 similares a las que se proponen en el título de la tesis, pero el hecho de que en el equilibrio no sean planas, simplifica considerablemente el modelo y los cálculos. Se trata de un par de moléculas piramidales, con un amplio espectro experimental y que presentan claramente un comportamiento local, como se explicará más adelante.

Las moléculas que aquí se estudian ya han sido analizadas con anterioridad dentro del esquema de osciladores locales interactuantes. El método más simple para abordar este estudio consiste en asociar a las tensiones osciladores de Morse y a las flexiones osciladores armónicos. Además se considera el límite armónico para las interacciones entre tensiones. Esta aproximación se conoce como el modelo de osciladores anarmónicos con interacción armónica y fue desarrollado por Child [9, 13] y posteriormente aplicado por Halonen [51, 55] a las moléculas en cuestión. Recientemente se efectuó su estudio dentro del marco del modelo $u(4) \times u(4)$, desarrollado inicialmente por Michelot [50] y reformulado por Álvarez [22].

El trabajo que se presenta en este capítulo consiste en considerar un conjunto de osciladores anarmónicos interactuantes para todos los grados de libertad, lo cual representa una extensión al esquema de Halonen. Se efectúa en una representación algebraica, lo cual resulta fundamental para establecer la correspondencia local-normal mencionada en la introducción. Así pues, este modelo representa un procedimiento sistemático para el análisis de vibraciones moleculares que puede ser aplicado a cualquier sistema, pero que resulta crucial cuando hay aparición de redundancias, como se verá en el siguiente capítulo.

5.1. Hamiltoniano en Coordenadas Internas

En la figura 5.1 se muestra la asignación de las coordenadas (r_i , $i = 1, 2, 3$.) que corresponden al espacio de tensión (s) y las coordenadas (θ_i , $i = 4, 5, 6$.) que corresponden al espacio de flexión (b).

Para efectos prácticos, se suelen utilizar las siguientes coordenadas internas de desplazamiento para escribir el Hamiltoniano

$$q_i = \Delta r_i, \quad i = 1, 2, 3; \quad q_j = r_e \Delta \theta_j, \quad j = 4, 5, 6, \quad (5.1)$$

donde r_e es la distancia de equilibrio $X - H$. A cada una de las seis coordenadas internas se le asigna un oscilador de Morse, de manera que las soluciones independientes proporcionan una base local

$$|\kappa_s, \kappa_b; v_1, v_2, v_3, v_4, v_5, v_6\rangle, \quad (5.2)$$

donde κ_s y κ_b están definidas según (4.30), para un oscilador de tensión o de flexión según el subíndice. En estos sistemas los tres osciladores de tensión son equivalentes entre sí, igual que los tres de flexión, por eso se necesita un solo valor κ para cada subespacio. Nuevamente los tres primeros números cuánticos v_i corresponden al subespacio de tensión y los otros tres al de

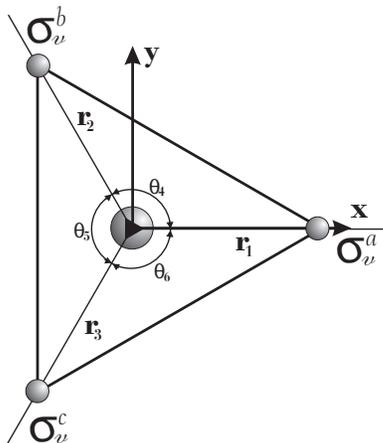


Figura 5.1: Proyección en el plano de las coordenadas internas que describen las vibraciones de una molécula piramidal.

flexión. Además, para la construcción del Hamiltoniano se ha de considerar la conservación de la poliada [46]

$$P = 2(v_1 + v_2 + v_3) + v_4 + v_5 + v_6, \quad (5.3)$$

la cual para este tipo de moléculas corresponde a la poliada física, como se verá más adelante (ver sección 5.6).

Por su parte, la aproximación armónica provee de una base completa en términos de las coordenadas normales que pueden diagonalizar el Hamiltoniano del tipo (3.19). En la notación usual, esta base se etiqueta como [47]

$$|\nu_1 \nu_2 \nu_3^l \nu_4^l\rangle, \quad (5.4)$$

donde ν_1 y ν_3 corresponden a los modos de tensión simétrico y degenerado respectivamente, etiquetados según el grupo de simetría C_{3v} como A_1 y E , mientras que ν_2 y ν_4 corresponden a los modos de flexión que también portan las representaciones A_1 y E , respectivamente.

En el Hamiltoniano, que se considerará hasta cuarto orden, se pueden distinguir tres contribuciones. La primera de pura tensión, la segunda de pura flexión y una última de interacción entre la tensión y la flexión.

$$\hat{H} = \hat{H}_s + \hat{H}_b + \hat{H}_{sb}. \quad (5.5)$$

Las contribuciones \hat{H}_s y \hat{H}_b incluyen únicamente términos cuadráticos y de cuarto orden, por la imposición de conservación de la poliada. Cada una de estas contribuciones es, a su vez, de la forma (3.52), donde los elementos de la matriz \mathbf{G} se encuentran en ref. [48]. A continuación se presentan las expresiones explícitas para las tres contribuciones. Existe una manera sistemática de obtener estas expresiones, dado que las constantes de fuerza son equivalentes para diferentes combinaciones de coordenadas internas que se conectan por alguna operación de simetría. Debido a esta sistematización, se pudo elaborar un programa de Mathematica para obtener las

expresiones. Para tensión se tiene

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_s &= \sum_{i=1}^3 \hat{H}_i^M + g_{rr'}^o \sum_{i>j=1}^3 \hat{p}_i \hat{p}_j + \frac{f_{rr'}}{\beta_s^2} \sum_{i>j=1}^3 y_i y_j \\
 &+ \frac{1}{4!} F_{q_1 q_1 q_1 q_1} \sum_{i=1}^3 y_i^4 \\
 &+ \frac{4}{4!} F_{q_1 q_1 q_1 q_2} [y_1^3 (y_2 + y_3) + y_2^3 (y_1 + y_3) + y_3^3 (y_1 + y_2)] \\
 &+ \frac{3}{4!} F_{q_1 q_1 q_2 q_2} [y_1^2 (y_2^2 + y_3^2) + y_2^2 (y_3^2 + y_1^2) + y_3^2 (y_1^2 + y_2^2)] \\
 &+ \frac{12}{4!} F_{q_1 q_1 q_2 q_3} [y_1^2 y_2 y_3 + y_2^2 y_1 y_3 + y_3^2 y_1 y_2]. \tag{5.6}
 \end{aligned}$$

Se observa que no hay términos de cuarto orden provenientes de la energía cinética, ya que los elementos de matriz g_{rr} y $g_{rr'}$ son independientes de las mismas coordenadas de tensión. Para la contribución de flexión, el Hamiltoniano tiene la forma

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_b &= \sum_{i=4}^6 \hat{H}_i^M + g_{q_4 q_5}^o \sum_{i>j=4}^6 \hat{p}_i \hat{p}_j + \frac{f_{\theta\theta'}}{\beta_b^2} \sum_{i>j=4}^6 y_i y_j \\
 &+ \frac{1}{4} \left[\left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_4}}{\partial q_4^2} \right)_0 + \left(\frac{\partial g_{q_4 q_4}}{\partial q_4} \right)_0 \beta_b \right] \beta_b^{-2} [p_4 y_4^2 p_4 + p_5 y_5^2 p_5 + p_6 y_6^2 p_6] \\
 &+ \frac{1}{4} \left[\left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_5}}{\partial q_4^2} \right)_0 + \left(\frac{\partial g_{q_4 q_5}}{\partial q_4} \right)_0 \beta_b \right] \beta_b^{-2} [(p_4 y_4^2 + p_6 y_6^2) p_5 + (p_5 y_5^2 + p_6 y_6^2) p_4 \\
 &\quad + (p_4 y_4^2 + p_5 y_5^2) p_6 + H.c.] \\
 &+ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_5}}{\partial q_4 \partial q_5} \right)_0 \beta_b^{-2} [p_4 y_4 y_5 p_5 + p_6 y_6 y_5 p_5 + p_4 y_4 y_6 p_6 + H.c.] \\
 &+ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_6}}{\partial q_4 \partial q_5} \right)_0 \beta_b^{-2} [p_4 y_4 y_5 p_6 + p_6 y_6 y_5 p_4 + p_5 y_5 y_4 p_6 + p_4 y_4 y_6 p_5 \\
 &\quad + p_5 y_5 y_6 p_4 + p_6 y_6 y_4 p_5 + H.c.] \\
 &+ \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_6}}{\partial q_5^2} \right)_0 + \left(\frac{\partial g_{q_4 q_6}}{\partial q_5} \right)_0 \beta_b \right] \beta_b^{-2} [p_4 y_5^2 p_6 + p_5 y_4^2 p_6 + p_5 y_6^2 p_4 + H.c.] \\
 &+ \frac{1}{4!} F_{q_4 q_4 q_4 q_4} \sum_{i=4}^6 y_i^4, \\
 &+ \frac{4}{4!} F_{q_4 q_4 q_4 q_5} [y_4^3 (y_5 + y_6) + y_5^3 (y_4 + y_6) + y_6^3 (y_4 + y_5)] \\
 &+ \frac{3}{4!} F_{q_4 q_4 q_5 q_5} [y_4^2 (y_5^2 + y_6^2) + y_5^2 (y_4^2 + y_6^2) + y_6^2 (y_4^2 + y_5^2)] \\
 &+ \frac{12}{4!} F_{q_4 q_4 q_5 q_6} [y_4^2 y_5 y_6 + y_5^2 y_4 y_6 + y_6^2 y_4 y_5]. \tag{5.7}
 \end{aligned}$$

En cuanto a la interacción tensión-flexión, aparecen términos que conservan la poliada tanto de tercer (\hat{H}_{sbb}) como de cuarto (\hat{H}_{ssbb}) orden. Las primeras son llamadas interacciones de Fermi,

puesto que Fermi encontró que estas interacciones son relevantes [49]. Ahora el término se ha generalizado al intercambio de diferente número de cuantos de un subespacio a otro, según la poliada. Explícitamente, son

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_{sbb} &= \frac{1}{2} \left(\frac{\partial g_{q_1 q_4}}{\partial q_4} \right)_0 \beta_b^{-1} [p_1 y_4 p_4 + p_1 y_6 p_6 + p_2 y_4 p_4 + p_2 y_5 p_5 + p_3 y_5 p_5 + p_3 y_6 p_6 + H.c.] \\
 &+ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial g_{q_1 q_5}}{\partial q_4} \right)_0 \beta_b^{-1} 2[p_1 y_4 p_5 + p_1 y_6 p_5 + p_2 y_4 p_6 + p_2 y_5 p_6 + p_3 y_5 p_4 + p_3 y_6 p_4] \\
 &+ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial g_{q_1 q_5}}{\partial q_5} \right)_0 \beta_b^{-1} [p_1 y_5 p_5 + p_2 y_6 p_6 + p_3 y_4 p_4 + H.c.] \\
 &+ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial g_{q_4 q_4}}{\partial q_1} \right)_0 \beta_s^{-1} [p_4 y_1 p_4 + p_4 y_2 p_4 + p_5 y_2 p_5 + p_5 y_3 p_5 + p_6 y_1 p_6 + p_6 y_3 p_6] \\
 &+ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial g_{q_4 q_5}}{\partial q_1} \right)_0 \beta_s^{-1} 2[p_4 y_1 p_5 + p_4 y_2 p_6 + p_5 y_2 p_6 + p_5 y_3 p_4 + p_6 y_1 p_5 + p_6 y_3 p_4] \\
 &+ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial g_{q_4 q_6}}{\partial q_1} \right)_0 \beta_s^{-1} 2[p_4 y_1 p_6 + p_4 y_2 p_5 + p_5 y_3 p_6] \\
 &+ \frac{1}{3!} F_{q_1 q_4 q_4} 3[y_4^2(y_1 + y_2) + y_5^2(y_2 + y_3) + y_6^2(y_1 + y_3)] \\
 &+ \frac{1}{3!} F_{q_1 q_4 q_5} 6[y_1 y_4 y_5 + y_1 y_6 y_5 + y_2 y_4 y_6 + y_2 y_5 y_6 + y_3 y_5 y_4 + y_3 y_6 y_4] \\
 &+ \frac{1}{3!} F_{q_1 q_4 q_6} 6[y_1 y_4 y_6 + y_2 y_4 y_5 + y_3 y_5 y_6] \\
 &+ \frac{1}{3!} F_{q_1 q_5 q_5} 3[y_1 y_5^2 + y_2 y_6^2 + y_3 y_4^2]. \tag{5.8}
 \end{aligned}$$

La parte de las interacciones de cuarto orden que preserva la poliada es

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_{ssbb} &= \frac{1}{4} \left(\frac{\partial^2 g_{q_1 q_4}}{\partial q_2 \partial q_4} \right)_0 \beta_s^{-1} \beta_b^{-1} 2[(p_1 y_2 + p_2 y_1) y_4 p_4 + (p_1 y_3 + p_3 y_1) y_6 p_6 \\
 &\quad + (p_2 y_3 + p_3 y_2) y_5 p_5 + H.c] \\
 &+ \frac{1}{4} \left(\frac{\partial^2 g_{q_1 q_5}}{\partial q_2 \partial q_4} \right)_0 \beta_s^{-1} \beta_b^{-1} 4[p_1 y_2 y_4 p_5 + p_1 y_3 y_6 p_5 + p_3 y_2 y_5 p_4 + p_2 y_1 y_4 p_6 \\
 &\quad + p_2 y_3 y_5 p_6 + p_3 y_1 y_6 p_4] \\
 &+ \frac{1}{4} \left(\frac{\partial^2 g_{q_1 q_5}}{\partial q_2 \partial q_5} \right)_0 \beta_s^{-1} \beta_b^{-1} 2[(p_1 y_2 + p_1 y_3) y_5 p_5 + (p_3 y_2 + p_3 y_1) y_4 p_4 \\
 &\quad + (p_2 y_1 + p_2 y_3) y_6 p_6 + H.c] \\
 &+ \frac{1}{4} \left(\frac{\partial^2 g_{q_1 q_5}}{\partial q_2 \partial q_6} \right)_0 \beta_s^{-1} \beta_b^{-1} 4[p_1 y_2 y_6 p_5 + p_1 y_3 y_4 p_5 + p_3 y_2 y_6 p_4 + p_2 y_1 y_5 p_6 \\
 &\quad + p_2 y_3 y_4 p_6 + p_3 y_1 y_5 p_4] \\
 &+ \frac{1}{4} \left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_4}}{\partial q_1 \partial q_2} \right)_0 \beta_s^{-2} 2 [p_4^2 y_1 y_2 + p_5^2 y_2 y_3 + p_6^2 y_1 y_3]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \frac{1}{4} \left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_5}}{\partial q_1 \partial q_2} \right)_0 \beta_s^{-2} 4 [(p_4 p_5 + p_4 p_6) y_1 y_2 + (p_4 p_6 + p_5 p_6) y_1 y_3 \\
 & \qquad \qquad \qquad + (p_4 p_5 + p_5 p_6) y_2 y_3] \\
 & + \frac{1}{4} \left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_5}}{\partial q_1 \partial q_3} \right)_0 \beta_s^{-2} 4 [y_1 y_2 p_5 p_6 + y_2 y_3 p_4 p_6 + y_1 y_3 p_4 p_5] \\
 & + \frac{1}{4} \left[\left(\frac{\partial^2 g_{q_1 q_2}}{\partial q_4^2} \right)_0 + \left(\frac{\partial g_{q_1 q_2}}{\partial q_4} \right)_0 \beta_b \right] \beta_b^{-2} 2 [p_1 p_2 y_4^2 + p_1 p_3 y_6^2 + p_2 p_3 y_5^2] \\
 & + \frac{1}{4} \left[\left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_4}}{\partial q_1^2} \right)_0 + \left(\frac{\partial g_{q_4 q_4}}{\partial q_1} \right)_0 \beta_s \right] \beta_s^{-2} [y_1^2 (p_4^2 + p_6^2) + y_2^2 (p_4^2 + p_5^2) + y_3^2 (p_5^2 + p_6^2)] \\
 & + \frac{1}{4} \left[\left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_5}}{\partial q_1^2} \right)_0 + \left(\frac{\partial g_{q_4 q_5}}{\partial q_1} \right)_0 \beta_s \right] \beta_s^{-2} 2 [y_1^2 (p_4 p_5 + p_6 p_5) \\
 & \qquad \qquad \qquad + y_2^2 (p_4 p_6 + p_5 p_6) + y_3^2 (p_5 p_4 + p_6 p_4)] \\
 & + \frac{1}{4} \left[\left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_6}}{\partial q_1^2} \right)_0 + \left(\frac{\partial g_{q_4 q_6}}{\partial q_1} \right)_0 \beta_s \right] \beta_s^{-2} 2 [y_1^2 p_4 p_6 + y_2^2 p_4 p_5 + y_3^2 p_5 p_6] \\
 & + \frac{1}{4!} F_{q_1 q_1 q_4 q_4} 6 [y_1^2 (y_4^2 + y_6^2) + y_2^2 (y_4^2 + y_5^2) + y_3^2 (y_5^2 + y_6^2)] \\
 & + \frac{1}{4!} F_{q_1 q_1 q_4 q_5} 12 [y_1^2 y_5 (y_4 + y_6) + y_2^2 y_6 (y_4 + y_5) + y_3^2 y_4 (y_5 + y_6)] \\
 & + \frac{1}{4!} F_{q_1 q_1 q_4 q_6} 12 [y_1^2 y_4 y_6 + y_2^2 y_4 y_5 + y_3^2 y_5 y_6] \\
 & + \frac{1}{4!} F_{q_1 q_1 q_5 q_5} 6 [y_1^2 y_5^2 + y_3^2 y_4^2 + y_2^2 y_6^2] \\
 & + \frac{1}{4!} F_{q_1 q_2 q_6 q_6} 12 [y_4^2 y_1 y_2 + y_5^2 y_2 y_3 + y_6^2 y_1 y_3] \\
 & + \frac{1}{4!} F_{q_1 q_2 q_5 q_6} 24 [y_1 y_2 y_4 (y_5 + y_6) + y_1 y_3 y_6 (y_4 + y_5) + y_2 y_3 y_5 (y_4 + y_6)] \\
 & + \frac{1}{4!} F_{q_1 q_2 q_5 q_5} 12 [y_5^2 y_1 (y_2 + y_3) + y_4^2 y_3 (y_2 + y_1) + y_6^2 y_2 (y_1 + y_3)] \\
 & + \frac{1}{4!} F_{q_1 q_2 q_5 q_6} 24 [y_1 y_2 y_5 y_6 + y_1 y_3 y_4 y_5 + y_2 y_3 y_4 y_6]. \tag{5.9}
 \end{aligned}$$

En estas ecuaciones se han escrito algunas constantes de fuerza con mayúscula, las cuales tienen la definición general

$$\begin{aligned}
 F_{q_1 q_j q_k q_i} & = \beta_i^{-1} \beta_k^{-1} \beta_j^{-1} \beta_l^{-1} \{ (\beta_i \delta_{il} + \beta_j \delta_{jl} + \beta_k \delta_{kl}) [(\beta_j \delta_{jk} + \beta_i \delta_{ik}) f_{q_j q_i} \\
 & \quad + \beta_i \delta_{ik} f_{q_k q_i} + f_{q_k q_j q_i}] \\
 & \quad + (\beta_j \delta_{jk} + \beta_i \delta_{ik}) (\beta_i \delta_{ij} f_{q_1 q_i} + f_{q_1 q_j q_i}) + \beta_i \delta_{ij} f_{q_1 q_k q_i} + f_{q_i q_j q_k q_i} \}. \tag{5.10}
 \end{aligned}$$

Para comparar con la notación de *Lukka et al* [51], se deben tomar en cuenta la correspondencia establecida en la figura (5.1) y las definiciones (5.1), por ejemplo

$$\begin{aligned}
 F_{q_1 q_1 q_4 q_5} & = (\beta_s f_{q_1 q_4 q_5} + f_{q_1 q_1 q_4 q_5}) \beta_s^{-2} \beta_b^{-2} \\
 & = \left(\beta_s \frac{f_{r\theta\theta'}}{r_e^2} + \frac{f_{rr\theta\theta'}}{r_e^2} \right) \beta_s^{-2} \beta_b^{-2}. \tag{5.11}
 \end{aligned}$$

5.2. Hamiltoniano Algebraico

Una vez obtenido el Hamiltoniano en coordenadas, se llevan a cabo las sustituciones (4.42) en (5.6), (5.7), (5.8) y (5.9) para obtener un Hamiltoniano algebraico. Al hacer la sustitución, se agrega un subíndice a cada operador de creación o aniquilación según el oscilador del que proviene. Después de despreciar los términos que no conservan poliada, el Hamiltoniano se puede escribir de la siguiente manera

$$\begin{aligned} \frac{\hat{H}_s}{hc} &= \tilde{\omega}_s \sum_{i=1}^3 \hat{H}_i^M + \lambda_s \sum_{i \neq j=1}^3 \hat{b}_i^\dagger \hat{b}_j + \alpha_1^s \hat{I}_{n_1^2} + \alpha_2^s \hat{I}_{11/12} \\ &+ \alpha_3^s (2\hat{I}_{11/33} + 8\hat{I}_{n_1 n_2}) + \alpha_4^s (\hat{I}_{11/23} + 2\hat{I}_{n_1 3/2}), \end{aligned} \quad (5.12a)$$

$$\begin{aligned} \frac{\hat{H}_b}{hc} &= \tilde{\omega}_b \sum_{i=4}^6 \hat{H}_i^M + \lambda_b \sum_{i \neq j=4}^6 \hat{b}_i^\dagger \hat{b}_j + \alpha_1^b \hat{I}_{n_4^2} + \alpha_2^b \hat{I}_{44/45} + \alpha_3^b (2\hat{I}_{44/55} + 8\hat{I}_{n_4 n_5}) \\ &+ \alpha_4^b (\hat{I}_{44/56} + 2\hat{I}_{n_4 6/5}) + \gamma_1^b \hat{I}_{44/55} + \gamma_2^b \hat{I}_{44/56} + \gamma_3^b (\hat{I}_{44/56} - 2\hat{I}_{n_4 6/5}), \end{aligned} \quad (5.12b)$$

$$\frac{\hat{H}_{sbb}}{hc} = \zeta_1 \hat{f}_{1/44} + \zeta_2 \hat{f}_{1/55} + \zeta_3 \hat{f}_{1/45} + \zeta_4 \hat{f}_{1/46}, \quad (5.12c)$$

$$\begin{aligned} \frac{\hat{H}_{ssbb}}{hc} &= \eta_1 \hat{O}_{n_1 n_4} + \eta_2 \hat{O}_{n_1 4/6} + \eta_3 [\hat{O}_{14/36} + \hat{O}_{14/26}] + \eta_4 [\hat{O}_{14/35} + \hat{O}_{15/34}] \\ &+ \eta_5 \hat{O}_{n_4 1/2} + \eta_6 \hat{O}_{n_1 n_5} + \eta_7 \hat{O}_{n_1 4/5} + \eta_8 \hat{O}_{n_4 1/3} \\ &+ \gamma_1 \hat{O}_{14/36} + \gamma_2 \hat{O}_{14/26} + \gamma_3 \hat{O}_{14/35} + \gamma_4 \hat{O}_{15/34}, \end{aligned} \quad (5.12d)$$

donde se ha introducido una serie de interacciones locales I y O para simplificar la expresión. Estas interacciones están multiplicadas por unos coeficientes que corresponden a los parámetros espectroscópicos. Explícitamente las interacciones son, para el Hamiltoniano de tensión

$$\hat{I}_{n_1^2} = \sum_{i=1}^3 (\hat{b}_i^\dagger \hat{b}_i)^2 = \sum_{i=1}^3 \hat{n}_i^2, \quad (5.13a)$$

$$\hat{I}_{n_1 n_2} = \hat{n}_1 \hat{n}_2 + \hat{n}_1 \hat{n}_3 + \hat{n}_2 \hat{n}_3, \quad (5.13b)$$

$$\hat{I}_{11/12} = \hat{b}_1^{\dagger 2} \hat{b}_1 (\hat{b}_2 + \hat{b}_3) + \hat{b}_2^{\dagger 2} \hat{b}_2 (\hat{b}_1 + \hat{b}_3) + \hat{b}_3^{\dagger 2} \hat{b}_3 (\hat{b}_2 + \hat{b}_1) + H.c., \quad (5.13c)$$

$$\hat{I}_{n_1 3/2} = \hat{n}_1 \hat{b}_3^\dagger \hat{b}_2 + \hat{n}_2 \hat{b}_1^\dagger \hat{b}_3 + \hat{n}_3 \hat{b}_2^\dagger \hat{b}_1 + H.c., \quad (5.13d)$$

$$\hat{I}_{11/33} = \hat{b}_1^{\dagger 2} \hat{b}_2^2 + \hat{b}_1^{\dagger 2} \hat{b}_3^2 + \hat{b}_2^{\dagger 2} \hat{b}_3^2 + H.c., \quad (5.13e)$$

$$\hat{I}_{11/23} = \hat{b}_1^{\dagger 2} \hat{b}_2 \hat{b}_3 + \hat{b}_2^{\dagger 2} \hat{b}_1 \hat{b}_3 + \hat{b}_3^{\dagger 2} \hat{b}_1 \hat{b}_2 + H.c., \quad (5.13f)$$

donde los operadores de número se definen en este caso como

$$\hat{n}_i = \hat{b}_i^\dagger \hat{b}_i, \quad (5.14)$$

que en el límite armónico corresponden al operador (4.11). De manera muy similar se definen las interacciones del Hamiltoniano de flexión, haciendo las sustituciones $s, 1, 2, 3 \rightarrow b, 4, 5, 6$, respectivamente.

Las interacciones provenientes de la contribución de Fermi son

$$\hat{f}_{1/44} = \hat{b}_1^\dagger \hat{b}_4 \hat{b}_4 + \hat{b}_1^\dagger \hat{b}_6 \hat{b}_6 + \hat{b}_3^\dagger \hat{b}_6 \hat{b}_6 + \hat{b}_3^\dagger \hat{b}_5 \hat{b}_5 + \hat{b}_2^\dagger \hat{b}_4 \hat{b}_4 + \hat{b}_2^\dagger \hat{b}_5 \hat{b}_5 + H.c., \quad (5.15a)$$

$$\hat{f}_{1/45} = \hat{b}_1^\dagger \hat{b}_4 \hat{b}_5 + \hat{b}_1^\dagger \hat{b}_6 \hat{b}_5 + \hat{b}_3^\dagger \hat{b}_4 \hat{b}_6 + \hat{b}_3^\dagger \hat{b}_4 \hat{b}_5 + \hat{b}_2^\dagger \hat{b}_4 \hat{b}_6 + \hat{b}_2^\dagger \hat{b}_6 \hat{b}_5 + H.c., \quad (5.15b)$$

$$\hat{f}_{1/46} = \hat{b}_1^\dagger \hat{b}_4 \hat{b}_6 + \hat{b}_3^\dagger \hat{b}_5 \hat{b}_6 + \hat{b}_2^\dagger \hat{b}_4 \hat{b}_5 + H.c., \quad (5.15c)$$

$$\hat{f}_{1/55} = \hat{b}_1^\dagger \hat{b}_5 \hat{b}_5 + \hat{b}_3^\dagger \hat{b}_4 \hat{b}_4 + \hat{b}_2^\dagger \hat{b}_6 \hat{b}_6 + H.c., \quad (5.15d)$$

mientras que las de tensión-flexión de cuarto orden se definen como

$$\hat{O}_{n_1 n_4} = \hat{n}_1 (\hat{n}_4 + \hat{n}_6) + \hat{n}_2 (\hat{n}_4 + \hat{n}_5) + \hat{n}_3 (\hat{n}_5 + \hat{n}_6), \quad (5.16a)$$

$$\hat{O}_{n_1 n_5} = \hat{n}_1 \hat{n}_5 + \hat{n}_2 \hat{n}_6 + \hat{n}_3 \hat{n}_4, \quad (5.16b)$$

$$\hat{O}_{n_1 4/5} = \hat{b}_1^\dagger \hat{b}_4^\dagger \hat{b}_1 \hat{b}_5 + \hat{b}_2^\dagger \hat{b}_5^\dagger \hat{b}_2 \hat{b}_6 + \hat{b}_3^\dagger \hat{b}_6^\dagger \hat{b}_3 \hat{b}_4 + \hat{b}_1^\dagger \hat{b}_6^\dagger \hat{b}_1 \hat{b}_5 + \hat{b}_3^\dagger \hat{b}_5^\dagger \hat{b}_3 \hat{b}_4 + \hat{b}_2^\dagger \hat{b}_4^\dagger \hat{b}_2 \hat{b}_6 + H.c., \quad (5.16c)$$

$$\hat{O}_{n_1 4/6} = \hat{b}_1^\dagger \hat{b}_4^\dagger \hat{b}_1 \hat{b}_6 + \hat{b}_2^\dagger \hat{b}_5^\dagger \hat{b}_2 \hat{b}_4 + \hat{b}_3^\dagger \hat{b}_6^\dagger \hat{b}_3 \hat{b}_5 + H.c., \quad (5.16d)$$

$$\hat{O}_{n_4 1/2} = \hat{b}_1^\dagger \hat{b}_4^\dagger \hat{b}_2 \hat{b}_4 + \hat{b}_2^\dagger \hat{b}_5^\dagger \hat{b}_3 \hat{b}_5 + \hat{b}_3^\dagger \hat{b}_6^\dagger \hat{b}_1 \hat{b}_6 + H.c., \quad (5.16e)$$

$$\hat{O}_{14/36} = \hat{b}_1^\dagger \hat{b}_4^\dagger \hat{b}_3 \hat{b}_6 + \hat{b}_2^\dagger \hat{b}_5^\dagger \hat{b}_1 \hat{b}_4 + \hat{b}_3^\dagger \hat{b}_6^\dagger \hat{b}_2 \hat{b}_5 + \hat{b}_1^\dagger \hat{b}_6^\dagger \hat{b}_2 \hat{b}_4 + \hat{b}_3^\dagger \hat{b}_5^\dagger \hat{b}_1 \hat{b}_6 + \hat{b}_2^\dagger \hat{b}_4^\dagger \hat{b}_3 \hat{b}_5 + H.c., \quad (5.16f)$$

$$\hat{O}_{14/26} = \hat{b}_1^\dagger \hat{b}_4^\dagger \hat{b}_2 \hat{b}_6 + \hat{b}_2^\dagger \hat{b}_5^\dagger \hat{b}_3 \hat{b}_4 + \hat{b}_3^\dagger \hat{b}_6^\dagger \hat{b}_1 \hat{b}_5 + \hat{b}_1^\dagger \hat{b}_6^\dagger \hat{b}_3 \hat{b}_4 + \hat{b}_3^\dagger \hat{b}_5^\dagger \hat{b}_2 \hat{b}_6 + \hat{b}_2^\dagger \hat{b}_4^\dagger \hat{b}_1 \hat{b}_5 + H.c., \quad (5.16g)$$

$$\hat{O}_{n_4 1/3} = \hat{b}_1^\dagger \hat{b}_4^\dagger \hat{b}_3 \hat{b}_4 + \hat{b}_2^\dagger \hat{b}_5^\dagger \hat{b}_1 \hat{b}_5 + \hat{b}_3^\dagger \hat{b}_6^\dagger \hat{b}_2 \hat{b}_6 + \hat{b}_1^\dagger \hat{b}_6^\dagger \hat{b}_2 \hat{b}_6 + \hat{b}_3^\dagger \hat{b}_5^\dagger \hat{b}_1 \hat{b}_5 + \hat{b}_2^\dagger \hat{b}_4^\dagger \hat{b}_3 \hat{b}_4 + H.c., \quad (5.16h)$$

$$\hat{O}_{15/34} = \hat{b}_1^\dagger \hat{b}_5^\dagger \hat{b}_3 \hat{b}_4 + \hat{b}_2^\dagger \hat{b}_6^\dagger \hat{b}_1 \hat{b}_5 + \hat{b}_3^\dagger \hat{b}_4^\dagger \hat{b}_2 \hat{b}_6 + H.c., \quad (5.16i)$$

$$\hat{O}_{14/35} = \hat{b}_1^\dagger \hat{b}_4^\dagger \hat{b}_3 \hat{b}_5 + \hat{b}_2^\dagger \hat{b}_5^\dagger \hat{b}_1 \hat{b}_6 + \hat{b}_3^\dagger \hat{b}_6^\dagger \hat{b}_2 \hat{b}_4 + H.c. \quad (5.16j)$$

Los parámetros espectroscópicos mencionados, se pueden escribir en términos de las constantes de fuerza. Es importante esta conexión no sólo para mantener el significado físico de las

interacciones, sino con el propósito de poder obtener una superficie de energía potencial que permita predecir espectros de especies isotópicas. La conexión para los parámetros de tensión es

$$\begin{aligned}
 hc \tilde{\omega}_s &= \hbar\omega_s + \frac{12}{4!}(F_{q_1q_1q_1q_1} + 2F_{q_1q_1q_2q_2})\frac{\hbar^2\beta_s^4}{4\omega_s^2\mu_s^2} \\
 &+ \frac{12}{4!}(2F_{q_1q_1q_4q_4} + F_{q_1q_1q_5q_5})\frac{\hbar^2\beta_s^2\beta_b^2}{4\omega_s\mu_s\omega_b\mu_b} \\
 &+ \frac{\hbar^2}{4}\left[\left(\frac{\partial^2 g_{q_4q_4}}{\partial q_1^2}\right)_0 + \left(\frac{\partial g_{q_4q_4}}{\partial q_1}\right)_0\beta_s\right]\left(\frac{\omega_b\mu_b}{\omega_s\mu_s}\right), \tag{5.17a}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 hc \lambda_s &= \frac{\hbar\omega_s\mu_s}{2}g_{rr'}^o + \frac{\hbar}{2\omega_s\mu_s}f_{rr'} + \frac{12}{4!}(F_{q_1q_1q_2q_3} + 2F_{q_1q_1q_1q_2})\frac{\hbar^2\beta_s^4}{4\omega_s^2\mu_s^2} + \\
 &+ \frac{12}{4!}(2F_{q_1q_2q_5q_5} + F_{q_1q_2q_4q_4})\frac{\hbar^2\beta_s^2\beta_b^2}{4\omega_s\mu_s\omega_b\mu_b} \tag{5.17b}
 \end{aligned}$$

$$+ \frac{\hbar^2}{4}\frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial^2 g_{q_1q_2}}{\partial q_4^2}\right)_0 + \left(\frac{\partial g_{q_1q_2}}{\partial q_4}\right)_0\beta_s\right]\left(\frac{\omega_s\mu_s}{\omega_b\mu_b}\right) \tag{5.17c}$$

$$+ \frac{\hbar^2}{4}\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 g_{q_4q_4}}{\partial q_1\partial q_2}\right)_0\left(\frac{\omega_b\mu_b}{\omega_s\mu_s}\right), \tag{5.17d}$$

$$hc \alpha_1^s = \frac{6}{4!}\frac{\hbar^2\beta_s^4}{4\omega_s^2\mu_s^2}F_{q_1q_1q_1q_1}, \tag{5.17e}$$

$$hc \alpha_2^s = \frac{4}{4!}\frac{1}{2}\frac{\hbar^2\beta_s^4}{4\omega_s^2\mu_s^2}F_{q_1q_1q_1q_2}, \tag{5.17f}$$

$$hc \alpha_3^s = \frac{3}{4!}\frac{1}{2}\frac{\hbar^2\beta_s^4}{4\omega_s^2\mu_s^2}F_{q_1q_1q_2q_2}, \tag{5.17g}$$

$$hc \alpha_4^s = \frac{12}{4!}\frac{1}{6}\frac{\hbar^2\beta_s^4}{4\omega_s^2\mu_s^2}F_{q_1q_1q_2q_3}, \tag{5.17h}$$

mientras que para los parámetros de flexión se tiene

$$\begin{aligned}
 hc \tilde{\omega}_b &= \hbar\omega_b + \frac{12}{4!}(F_{q_4q_4q_4q_4} + 2F_{q_4q_4q_5q_5})\frac{\hbar^2\beta_b^4}{4\omega_b^2\mu_b^2} + \\
 &+ \frac{12}{4!}(2F_{q_1q_1q_4q_4} + F_{q_1q_1q_5q_5})\frac{\hbar^2\beta_s^2\beta_b^2}{4\omega_s\mu_s\omega_b\mu_b} \\
 &+ \frac{\hbar^2}{4}\left[\left(\frac{\partial^2 g_{q_4q_4}}{\partial q_4^2}\right)_0 + \left(\frac{\partial g_{q_4q_4}}{\partial q_4}\right)_0\beta_b\right] \\
 &+ \frac{\hbar^2}{4}\left[\left(\frac{\partial^2 g_{q_4q_4}}{\partial q_1^2}\right)_0 + \left(\frac{\partial g_{q_4q_4}}{\partial q_1}\right)_0\beta_s\right]\left(\frac{\omega_b\mu_b}{\omega_s\mu_s}\right), \tag{5.18a}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 hc \lambda_b &= \frac{\hbar\omega_b\mu_b}{2}g_{q_4q_5}^o + \frac{\hbar}{2\omega_b\mu_b}\frac{1}{r_e^2}f_{\theta\theta'} + \frac{12}{4!}(2F_{q_4q_4q_4q_5} + F_{q_4q_4q_5q_6})\frac{\hbar^2\beta_b^4}{4\omega_b^2\mu_b^2} + \\
 &+ \frac{12}{4!}(2F_{q_1q_1q_4q_5} + F_{q_1q_1q_4q_6})\frac{\hbar^2\beta_s^2\beta_b^2}{4\omega_s\mu_s\omega_b\mu_b}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \frac{\hbar^2}{4} \left[\left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_5}}{\partial q_4^2} \right)_0 + \left(\frac{\partial g_{q_4 q_5}}{\partial q_4} \right)_0 \beta_b \right] \\
 & + \frac{\hbar^2}{4} \left[\left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_5}}{\partial q_1^2} \right)_0 + \left(\frac{\partial g_{q_4 q_5}}{\partial q_1} \right)_0 \beta_s \right] \left(\frac{\omega_b \mu_b}{\omega_s \mu_s} \right) \\
 & + \frac{\hbar^2}{4} \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_5}}{\partial q_6^2} \right)_0 + \left(\frac{\partial g_{q_4 q_5}}{\partial q_6} \right)_0 \beta_b \right] \\
 & + \frac{\hbar^2}{4} \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_5}}{\partial q_1^2} \right)_0 + \left(\frac{\partial g_{q_4 q_5}}{\partial q_1} \right)_0 \beta_s \right] \left(\frac{\omega_b \mu_b}{\omega_s \mu_s} \right), \tag{5.18b}
 \end{aligned}$$

$$hc \alpha_1^b = \frac{\hbar^2}{8} \left[\left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_4}}{\partial q_4^2} \right)_0 + \left(\frac{\partial g_{q_4 q_4}}{\partial q_4} \right)_0 \beta_b \right] + \frac{6}{4!} \frac{\hbar^2 \beta_b^4}{4 \omega_b^2 \mu_b^2} F_{q_4 q_4 q_4 q_4}, \tag{5.18c}$$

$$hc \alpha_2^b = \frac{\hbar^2}{8} \left[\left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_5}}{\partial q_4^2} \right)_0 + \left(\frac{\partial g_{q_4 q_5}}{\partial q_4} \right)_0 \beta_b \right] + \frac{12}{4!} \frac{\hbar^2 \beta_b^4}{4 \omega_b^2 \mu_b^2} F_{q_4 q_4 q_4 q_5}, \tag{5.18d}$$

$$hc \alpha_3^b = \frac{3}{4!} \frac{\hbar^2 \beta_b^4}{4 \omega_b^2 \mu_b^2} F_{q_4 q_4 q_5 q_5}, \tag{5.18e}$$

$$hc \alpha_4^b = \frac{12}{4!} \frac{\hbar^2 \beta_b^4}{4 \omega_b^2 \mu_b^2} F_{q_4 q_4 q_5 q_6}, \tag{5.18f}$$

$$hc \gamma_1^b = \frac{\hbar^2}{4} \left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_5}}{\partial q_4 \partial q_5} \right)_0, \tag{5.18g}$$

$$hc \gamma_2^b = \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_6}}{\partial q_4 \partial q_5} \right)_0, \tag{5.18h}$$

$$hc \gamma_3^b = -\frac{\hbar^2}{8} \left[\left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_6}}{\partial q_5^2} \right)_0 + \left(\frac{\partial g_{q_4 q_6}}{\partial q_5} \right)_0 \beta_b \right]. \tag{5.18i}$$

La conexión entre los parámetros de tensión-flexión de Fermi se encuentra mediante

$$\begin{aligned}
 hc \zeta_1 & = \frac{\hbar}{4} \left(\frac{\partial g_{q_1 q_4}}{\partial q_4} \right)_0 \sqrt{2\hbar\omega_s\mu_s} - \frac{\hbar}{4} \left(\frac{\partial g_{q_4 q_4}}{\partial q_4} \right)_0 \omega_b \mu_b \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_s\mu_s}} \\
 & + \frac{\hbar}{4\omega_b\mu_b} \left(\beta_b \frac{f_{r\theta'}}{r_e} + \frac{f_{r\theta'\theta'}}{r_e^2} \right) \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_s\mu_s}}, \tag{5.19a}
 \end{aligned}$$

$$hc \zeta_2 = \frac{\hbar}{4} \left(\frac{\partial g_{q_1 q_5}}{\partial q_5} \right)_0 \sqrt{2\hbar\omega_s\mu_s} + \frac{\hbar}{4\omega_b\mu_b} \left(\beta_b \frac{f_{r\theta}}{r_e} + \frac{f_{r\theta\theta}}{r_e^2} \right) \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_s\mu_s}}, \tag{5.19b}$$

$$\begin{aligned}
 hc \zeta_3 & = \frac{\hbar}{4} \left(\frac{\partial g_{q_1 q_5}}{\partial q_4} \right)_0 \sqrt{2\hbar\omega_s\mu_s} - \frac{\hbar}{4} \left(\frac{\partial g_{q_4 q_5}}{\partial q_4} \right)_0 \omega_b \mu_b \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_s\mu_s}} \\
 & + \frac{\hbar}{2\omega_b\mu_b} \frac{f_{r\theta\theta'}}{r_e^2} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_s\mu_s}}, \tag{5.19c}
 \end{aligned}$$

$$hc \zeta_2 = \frac{\hbar}{4} \left(\frac{\partial g_{q_4 q_6}}{\partial q_4} \right)_0 \omega_b \mu_b \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_s\mu_s}} + \frac{\hbar}{2\omega_b\mu_b} \frac{f_{r\theta'\theta''}}{r_e^2} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_s\mu_s}}, \tag{5.19d}$$

y en los parámetros de las interacciones de cuarto orden a través de

$$hc \eta_1 = \left[\left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_4}}{\partial q_1^2} \right)_0 + \left(\frac{\partial g_{q_4 q_4}}{\partial q_1} \right)_0 \beta_s \right] \frac{\hbar^2 \mu_b \omega_b}{4 \mu_s \omega_s} + \frac{24}{4!} \frac{\hbar^2 \beta_s^2 \beta_b^2}{4 \mu_s \omega_s \mu_b \omega_b} F_{q_1 q_1 q_4 q_4}, \quad (5.20a)$$

$$hc \eta_2 = \left[\left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_5}}{\partial q_2^2} \right)_0 + \left(\frac{\partial g_{q_4 q_5}}{\partial q_2} \right)_0 \beta_s \right] \frac{\hbar^2 \mu_b \omega_b}{4 \mu_s \omega_s} + \frac{24}{4!} \frac{\hbar^2 \beta_s^2 \beta_b^2}{4 \mu_s \omega_s \mu_b \omega_b} F_{q_1 q_1 q_4 q_6}, \quad (5.20b)$$

$$hc \eta_3 = \frac{24}{4!} \frac{\hbar^2 \beta_s^2 \beta_b^2}{4 \mu_s \omega_s \mu_b \omega_b} F_{q_1 q_2 q_4 q_5}, \quad (5.20c)$$

$$hc \eta_4 = \frac{24}{4!} \frac{\hbar^2 \beta_s^2 \beta_b^2}{4 \mu_s \omega_s \mu_b \omega_b} F_{q_1 q_2 q_5 q_6}, \quad (5.20d)$$

$$hc \eta_5 = \left[\left(\frac{\partial^2 g_{q_1 q_2}}{\partial q_4^2} \right)_0 + \left(\frac{\partial g_{q_1 q_2}}{\partial q_4} \right)_0 \beta_s \right] \frac{\hbar^2 \mu_b \omega_b}{4 \mu_s \omega_s} + 2 \frac{\hbar^2}{4} \left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_4}}{\partial q_1 \partial q_2} \right)_0 \frac{\mu_b \omega_b}{\mu_s \omega_s} + \frac{24}{4!} \frac{\hbar^2 \beta_s^2 \beta_b^2}{4 \mu_s \omega_s \mu_b \omega_b} F_{q_1 q_2 q_4 q_4}, \quad (5.20e)$$

$$hc \eta_6 = \frac{24}{4!} \frac{\hbar^2 \beta_s^2 \beta_b^2}{4 \mu_s \omega_s \mu_b \omega_b} F_{q_1 q_1 q_5 q_5}, \quad (5.20f)$$

$$hc \eta_7 = \left[\left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_5}}{\partial q_1^2} \right)_0 + \left(\frac{\partial g_{q_4 q_5}}{\partial q_1} \right)_0 \beta_s \right] \frac{\hbar^2 \mu_b \omega_b}{4 \mu_s \omega_s} + \frac{24}{4!} \frac{\hbar^2 \beta_s^2 \beta_b^2}{4 \mu_s \omega_s \mu_b \omega_b} F_{q_1 q_1 q_4 q_5}, \quad (5.20g)$$

$$hc \eta_8 = \frac{24}{4!} \frac{\hbar^2 \beta_s^2 \beta_b^2}{4 \mu_s \omega_s \mu_b \omega_b} F_{q_1 q_2 q_5 q_5}, \quad (5.20h)$$

$$hc \gamma_1 = \left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_5}}{\partial q_1 \partial q_2} \right)_0 \frac{\hbar^2 \mu_b \omega_b}{4 \mu_s \omega_s} + \frac{\hbar^2}{4} \left(\frac{\partial^2 g_{q_1 q_5}}{\partial q_2 \partial q_4} \right)_0, \quad (5.20i)$$

$$hc \gamma_2 = \left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_5}}{\partial q_1 \partial q_2} \right)_0 \frac{\hbar^2 \mu_b \omega_b}{4 \mu_s \omega_s} - \frac{\hbar^2}{4} \left(\frac{\partial^2 g_{q_1 q_5}}{\partial q_2 \partial q_4} \right)_0, \quad (5.20j)$$

$$hc \gamma_3 = \left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_5}}{\partial q_1 \partial q_3} \right)_0 \frac{\hbar^2 \mu_b \omega_b}{4 \mu_s \omega_s} + 2 \frac{\hbar^2}{4} \left(\frac{\partial^2 g_{q_1 q_5}}{\partial q_2 \partial q_6} \right)_0, \quad (5.20k)$$

$$hc \gamma_4 = \left(\frac{\partial^2 g_{q_4 q_5}}{\partial q_1 \partial q_3} \right)_0 \frac{\hbar^2 \mu_b \omega_b}{4 \mu_s \omega_s} - 2 \frac{\hbar^2}{4} \left(\frac{\partial^2 g_{q_1 q_5}}{\partial q_2 \partial q_6} \right)_0. \quad (5.20l)$$

Las masas reducidas están dadas por

$$\mu_s = \frac{1}{g_{rr}^0}; \quad \mu_b = \frac{1}{g_{q_4 q_4}^0} = \frac{1}{r_e^2 g_{\theta\theta}^0}. \quad (5.21)$$

El Hamiltoniano obtenido se puede diagonalizar en la base local (5.2) o bien en una base adaptada por simetría, lo cual simplifica los cálculos en forma considerable. La obtención de esta base se explicará más adelante, tras obtener la representación normal del Hamiltoniano.

En este trabajo se propone encontrar el conjunto de parámetros espectroscópicos que mejor reproduzca las energías experimentales disponibles tanto para la arsina (AsH_3) como para la estibina (SbH_3) [52]. Los parámetros se optimizan por el método de mínimos cuadrados.

Las energías experimentales no son suficientes para ajustar todos los parámetros involucrados en el Hamiltoniano (5.12a-5.12d), es decir, que a algunas interacciones les corresponden muy pocas transiciones experimentales y se vuelven inestables al intentar ajustar su parámetro espectroscópico respectivo. Sin embargo, se pueden lograr muy buenos resultados seleccionando solamente algunos de los parámetros, los que correspondan a las interacciones más relevantes. La selección de los parámetros se basa en tres criterios: (a) El orden de la interacción, (b) el análisis estadístico y (c) el sentido físico.

A continuación se presenta el Hamiltoniano simplificado y los parámetros obtenidos para cada una de las moléculas mencionadas.

5.3. Arsina

La configuración de equilibrio de la arsina es piramidal con parámetros estructurales $r_e = 1,51106 \text{ \AA}$ y $\angle HAsH = 92,069^\circ$ [51]. El Hamiltoniano simplificado que se ha considerado es

$$\begin{aligned}
 \frac{\hat{H}}{hc} = & \tilde{\omega}_s \sum_{i=1}^3 \hat{H}_i^M + \lambda_s \sum_{i \neq j=1}^3 \hat{b}_i^\dagger \hat{b}_j + \alpha_1^s \hat{I}_{n_1^2} \\
 & + \tilde{\omega}_b \sum_{i=4}^6 \hat{H}_i^M + \lambda_b \sum_{i \neq j=4}^6 \hat{b}_i^\dagger \hat{b}_j + \alpha_1^b I_{n_4^2} + \alpha_2^b \hat{I}_{44/45} \\
 & + \zeta_1 \hat{f}_{1/44} + \zeta_2 \hat{f}_{1/55} + \zeta_3 \hat{f}_{1/45} + \zeta_4 \hat{f}_{1/46} + \eta_1 \hat{I}_{n_1 n_4}. \tag{5.22}
 \end{aligned}$$

Al despreciar algunos términos del Hamiltoniano, se simplifican las expresiones para algunos parámetros espectroscópicos $\tilde{\omega}_s, \lambda_s, \tilde{\omega}_b, \lambda_b$, el resto de ellos tienen la definición antes escrita.

Se observa que en el Hamiltoniano están incluidas interacciones de Fermi. Estas interacciones son importantes, pero no hay suficientes energías para determinar los parámetros correspondientes. Por esta razón, sus valores se han obtenido a partir de las constantes de fuerza a primeros principios.

Para poder diagonalizar (5.22) se deben determinar las constantes κ relacionadas con la profundidad del pozo de los potenciales de Morse, tanto para la tensión como para la flexión. Éstas se determinaron haciendo ajustes para el subespacio de energías de tensión y energías de flexión por separado, involucrando diferentes valores para κ_s y κ_b , en cada caso. Para la arsina, los valores que resultaron dar el mejor ajuste fueron $\kappa_s = 56$ y $\kappa_b = 200$. Una vez determinadas estas constantes, se realizó un ajuste con todas las energías disponibles hasta poliada $P = 10$, que son 33 y otro ajuste hasta poliada $P = 12$, con las 35 energías reportadas en [51, 53].

Poliada	Estado (normal)	Contribución (normal)	Estado (local)	Contribución (local)	Energías		
					Exp.[51, 53]	Teor.	ΔE
Simetría A_1							
1	2 ₁	1.00	000100	1.00	906.752	906.738	0.0
2	2 ₂	0.99	000110	0.64	1806.15	1808.08	-1.9
2	4 ₂	0.99	000200	0.63	1991.0	1994.62	-3.6
2	1 ₁	0.99	100000	0.99	2115.16	2114.33	0.8
3	1 ₁ 2 ₁	0.97	100100	0.71	3013.0	3014.36	-1.4
4	3 ₂	0.52	200000	0.95	4166.77	4165.41	1.4
4	1 ₂	0.52	110000	0.96	4237.7	4236.02	0.7
5	2 ₁ 3 ₂	0.57	200100	0.74	5057.0	5054.18	2.8
5	1 ₂ 2 ₁	0.56	110100	0.39	5128.0	5126.79	1.2
5	1 ₁ 3 ₁ 4 ₁	0.69	200010	0.76	5158.0	5159.41	-1.4
6	1 ₁ 3 ₂	0.54	300000	0.79	6136.34	6138.4	-2.1
6	1 ₃	0.69	210000	0.93	6275.83	6275.83	0.4
6	3 ₃	0.55	111000	0.97	6365.95	6365.67	0.3
8	1 ₂ 3 ₂	0.26	400000	0.56	8028.98	8029.32	0.3
8	1 ₄	0.34	310000	0.83	8249.51	8252.79	-3.3
10	1 ₃ 3 ₄	0.15	500000	0.43	9841.4	9840.69	0.7
Simetría E							
1	4 ₁	1.00	000010	1.00	999.225	1001.13	-1.9
2	2 ₁ 4 ₁	0.99	000020	0.71	1904.12	1901.04	3.1
2	4 ₂	0.99	000101	0.71	2003.48	1998.8	4.7
2	3 ₁	0.99	100000	0.99	2126.42	2125.1	1.3
3	1 ₁ 4 ₁	0.85	001010	0.86	3102.0	3104.45	-2.4
4	1 ₁ 3 ₁	0.70	200000	0.97	4167.94	4166.48	1.5
4	3 ₂	0.72	011000	0.99	4247.52	4246.74	0.8
5	1 ₁ 2 ₁ 3 ₁	0.66	200100	0.75	5057.0	5054.47	2.5
5	2 ₁ 3 ₂	0.69	011010	0.40	5128.0	5133.37	-5.4
5	1 ₁ 3 ₁ 4 ₁	0.37	200010	0.75	5158.0	5158.69	-0.7
6	1 ₂ 3 ₁	0.31	300000	0.81	6136.7	6138.42	-1.7
6	1 ₂ 3 ₁	0.56	012000	0.96	6282.35	6282.14	0.2
6	3 ₃	0.65	120000	0.98	6294.71	6293.9	0.8
8	1 ₁ 3 ₃	0.24	400000	0.56	8028.97	8029.33	-0.4
8	1 ₃ 3 ₁	0.43	310000	0.77	8257.27	8254.35	2.9
8	1 ₂ 3 ₂	0.41	130000	0.85	8258.37	8260.61	-2.2
10	1 ₂ 3 ₃	0.17	500000	0.43	9841.4	9840.7	0.7

Tabla 5.1: Energías de la arsina ajustadas hasta $P = 10$ con un rms de 2.34 cm^{-1} . Para el ajuste se utilizaron los valores de $\kappa_s = 56$ y $\kappa_b = 200$.

En el primer ajuste se obtuvo un rms de 2.34 cm^{-1} . Fue necesario hacer $\alpha_1^b = \alpha_2^b = 0$, los demás parámetros se muestran en la tabla 5.2 en la columna llamada “Ajuste 1”. Las energías ajustadas se muestran en la tabla 5.1

Aunque éste es un buen ajuste, la predicción de las siguientes energías asociadas a la poliada $P = 12$ resulta ser muy mala. Por esta razón se hizo un segundo ajuste hasta $P = 12$, en el cual se tuvieron que incluir los parámetros α_1^b y α_2^b para obtener un rms razonable. El rms fue de 3.07 cm^{-1} , con los parámetros que se muestran en la misma tabla 5.2, bajo “Ajuste 2”.

Parámetro	Arsina		Estibina
	Ajuste 1	Ajuste 2	
$\tilde{\omega}_e^s$	2197,87	2196,98	1961,78
λ_s	-4,591	-4,548	-2,031
α_1^s	0,751	1,229	3,678
$\tilde{\omega}_e^b$	979,45	976,40	826,571
λ_b	-31,620	-31,821	-16,140
α_1^b	-	2,081	-3,419
α_2^b	-	1,352	-
ζ_1	7,915 ^a	7,808 ^a	5,927 ^a
ζ_2	1,670 ^a	1,706 ^a	1,272 ^a
ζ_3	5,529 ^a	5,531 ^a	3,769 ^a
ζ_4	3,627 ^a	3,754 ^a	3,050 ^a
η	-16,021	-15,241	-20,237

Tabla 5.2: Parámetros espectroscópicos optimizados para los dos ajustes de energía de la arsina y el de la estibina.

Con los valores encontrados para los parámetros, se pueden obtener las constantes de fuerza y compararse con las constantes publicadas en trabajos anteriores con otros modelos e incluso con los valores obtenidos a primeros principios. Esta comparación se incluye en la tabla 5.3, para la arsina.

Constante	Ajuste 1	Ajuste 2	Sánchez et al	Lukka et al	Ab initio
$\beta_s(\text{Å}^{-1})$	1.527	1.526	-	-	-
$\beta_b(\text{Å}^{-1})$	0.383	0.381	-	-	-
$f_{rr}(aJ\text{Å}^{-2})$	2.868	2.861	2.862	2.876	2.829
$f_{rr'}(aJ\text{Å}^{-2})$	-0.0105	-0.0104	-0.0092	-0.0099	-0.0097
$f_{rrr}(aJ\text{Å}^{-3})$	-13.14 ^a	-13.10 ^a	-	-	-
$f_{rrrr}(aJ\text{Å}^{-4})$	47.82 ^b	48.30 ^b	-51.443	46.323	54.40
$f_{\theta\theta}(aJ)$	0.6627	0.6251	0.647	0.647	0.642
$f_{\theta\theta'}(aJ)$	-0.0341	-0.0377	-0.033	-0.033	-0.027
$f_{\theta\theta\theta}(aJ)$	-	-1.128 ^a	-	-	-
$f_{\theta\theta\theta\theta}(aJ)$	-	2.249 ^b	-	-	-
$f_{\theta\theta\theta\theta'}(aJ)$	-	0.2625 ^c	-	-	-
$f_{r\theta}(aJ\text{Å}^{-1})$	0.0147 ^d	-	-	-	0.0147
$f_{r\theta'}(aJ\text{Å}^{-1})$	0.0617 ^d	-	-	-	0.0617
$f_{r\theta\theta}(aJ\text{Å}^{-1})$	0.0403 ^d	0.0403 ^d	0.0403 ^d	0.0403 ^d	0.0403
$f_{r\theta\theta'}(aJ\text{Å}^{-1})$	-0.2341 ^d	-0.2341 ^d	-0.2341 ^d	-0.2341 ^d	-0.2341
$f_{r\theta\theta\theta}(aJ\text{Å}^{-1})$	0.0662 ^d	0.0662 ^d	0.0662 ^d	0.0662 ^d	0.0662
$f_{r\theta\theta\theta'}(aJ\text{Å}^{-1})$	0.0686 ^d	0.0686 ^d	0.0686 ^d	0.0686 ^d	0.0686
$f_{rrr\theta\theta'}(aJ\text{Å}^{-2})$	-2.683 ^e	-2.520	-2.809	-3.634	-
$F_{q_1 q_1 q_1 q_1}(aJ)$	0.1872	0.3063	-	-	-
$F_{q_4 q_4 q_4 q_4}(aJ)$	-	6.617	-	-	-
$F_{q_4 q_4 q_4 q_5}(aJ)$	-	2.149	-	-	-
$F_{q_1 q_1 q_4 q_4}(aJ)$	-3.822	-3.647	-	-	-

Tabla 5.3: Constantes de fuerza calculadas a partir de los parámetros de la tabla 5.2, correspondientes a la arsina. Los parámetros Sánchez se tomaron de Ref. [48], la superficie de Lukka de Ref. [51], mientras que los valores a primeros principios fueron tomados de Ref. [51] según [54].

- a) Calculado con los parámetros de Morse κ_x y β_x , $x = s, b$.
- b) Obtenido de (5.10) con la estimación de los parámetros de tercer orden.
- c) Calculado con (5.10) despreciando $f_{\theta\theta\theta'}$.
- d) Valor restringido durante la optimización.
- e) Calculado con (5.10) despreciando $f_{rr\theta'}$.

En la tabla 5.4 se muestran las energías experimentales y las energías calculadas para el segundo ajuste de la arsina.

Poliada	Estado (normal)	Contribución (normal)	Estado (local)	Contribución (local)	Energías		
					Exp.[51, 53]	Teor.	ΔE
Simetría A_1							
1	2 ₁	1.00	000100	1.00	906.752	905.377	1.4
2	2 ₂	0.99	000110	0.65	1806.15	1810.37	-4.2
2	4 ₂	0.99	000200	0.64	1991.0	1992.15	-1.1
2	1 ₁	0.99	100000	0.99	2115.16	2114.01	1.1
3	1 ₁ 2 ₁	0.97	100100	0.70	3013	3013.66	-0.7
4	3 ₂	0.52	200000	0.95	4166.77	4165.5	1.3
4	1 ₂	0.52	110000	0.96	4237.7	4236.28	1.4
5	2 ₁ 3 ₂	0.57	200100	0.73	5057.0	5054.76	2.2
5	1 ₂ 2 ₁	0.56	110100	0.39	5128.0	5126.28	1.7
5	1 ₁ 3 ₁ 4 ₁	0.69	200010	0.75	5158.0	5159.03	-1.0
6	1 ₁ 3 ₂	0.53	300000	0.80	6136.34	6139.63	-3.3
6	1 ₃	0.69	210000	0.94	6275.83	6276.1	-0.3
6	3 ₃	0.55	111000	0.97	6365.95	6364.45	1.5
8	1 ₂ 3 ₂	0.30	400000	0.76	8028.98	8030.4	-1.4
8	1 ₄	0.34	310000	0.83	8249.51	8253.91	-4.4
10	1 ₃ 3 ₄	0.24	500000	0.41	9841.4	9844.36	-3.0
12	1 ₂ 3 ₄	0.12	600000	0.35	11576.3	11571.9	4.4
Simetría E							
1	4 ₁	1.00	000010	1.00	999.225	1001.36	-1.1
2	2 ₁ 4 ₁	0.99	000020	0.71	1904.12	1903.52	0.6
2	4 ₂	0.99	000101	0.70	2003.48	1996.76	6.7
2	3 ₁	0.99	100000	0.99	2126.42	2124.64	1.8
3	1 ₁ 4 ₁	0.86	001010	0.86	3102	3103.98	-2.0
4	1 ₁ 3 ₁	0.70	200000	0.97	4167.94	4166.55	1.4
4	3 ₂	0.72	011000	0.99	4247.52	4245.88	1.6
5	1 ₁ 2 ₁ 3 ₁	0.65	200100	0.74	5057.0	5054.94	2.1
5	2 ₁ 3 ₂	0.69	011010	0.39	5128.0	5132.37	-4.4
5	1 ₁ 3 ₁ 4 ₁	0.37	200010	0.74	5158.0	5158.35	-0.3
6	1 ₂ 3 ₁	0.30	300000	0.80	6136.7	6139.65	-2.9
6	1 ₂ 3 ₁	0.56	012000	0.96	6282.35	6281.92	0.4
6	3 ₃	0.65	120000	0.98	6294.71	6293.39	1.2
8	1 ₁ 3 ₃	0.33	400000	0.64	8028.97	8030.43	-1.5
8	1 ₃ 3 ₁	0.44	310000	0.82	8257.27	8254.74	2.0
8	1 ₂ 3 ₂	0.40	130000	0.86	8258.37	8261.57	-3.2
10	1 ₂ 3 ₃	0.25	500000	0.67	9841.4	9844.37	-3.0
12	1 ₃ 3 ₃	0.12	600000	0.48	11576.3	11570.2	6.1

Tabla 5.4: Energías en cm^{-1} para la arsina hasta poliada 12, obtenidas con el ajuste 2 con $rms = 3.07 \text{ cm}^{-1}$, utilizando $\kappa_s = 56$ y $\kappa_b = 200$.

5.4. Estibina

La configuración de equilibrio de la estibina es también piramidal pero con parámetros estructurales $r_e = 1.7 \text{ \AA}$ y $\angle HSBH = 91.54^\circ$ [55]. Se utilizó el mismo Hamiltoniano (5.22), pero con un parámetro menos, $\alpha_2^b = 0$. La determinación de los parámetros κ arrojó los valores $\kappa_s = 54$ y $\kappa_b = 200$. El ajuste se realizó para todas las energías [55] hasta $P = 14$ y se obtuvo un *rms* de 1.18 cm^{-1} , el cual es un valor comparable al obtenido en ref. [56] y mucho mejor a los reportados en [57, 58]. Los valores para los parámetros espectroscópicos se enlistan en la tabla 5.2, mientras que las constantes de fuerza se comparan con las obtenidas en otros trabajos en la tabla 5.5.

Como se observa en todas las tablas 5.1, 5.4 y 5.6 además de energías, hay columnas tituladas Estado y Contribución, tanto para el esquema normal como para el local. El estado del sistema es en realidad una combinación lineal de todas las funciones base, sin embargo, se etiqueta según la función base que tenga el mayor coeficiente en esa combinación. La Contribución es precisamente el cuadrado de ese coeficiente simetrizado. El hecho de que se puedan obtener tanto las etiquetas normales como las locales se explica por la forma en que se construye la base adaptada por simetría, como se verá más adelante. Además, esto permite comparar la asignación de estados con otros trabajos, por ejemplo con ref. [55].

Parámetro	Estibina	Amezcu et al	Lummila et al	Ab initio
$\beta_s(\text{\AA}^{-1})$	1.473	-	-	-
$\beta_b(\text{\AA}^{-1})$	0.355	-	-	-
$f_{rr}(aJ\text{\AA}^{-2})$	2.297	2.310	2.293	2.243
$f_{rr'}(aJ\text{\AA}^{-2})$	-0.0042	-0.0049	-0.0042	-0.0037
$f_{rrr}(aJ\text{\AA}^{-3})$	-10.010 ^a	-	-9.656	-9.887
$f_{rrrr}(aJ\text{\AA}^{-4})$	38.87 ^b	-36.92	31.62	35.20
$f_{\theta\theta}(aJ)$	0.621	0.6170	0.5797	0.5703
$f_{\theta\theta'}(aJ)$	-0.0174	-0.0171	-0.0161	-0.0117
$f_{\theta\theta\theta}(aJ)$	-1.125 ^a	-	-	-
$f_{\theta\theta\theta\theta}(aJ)$	0.1338 ^b	-2.985	-	-
$f_{r\theta}(aJ\text{\AA}^{-1})$	0.0137 ^c	-	-	0.0137
$f_{r\theta'}(aJ\text{\AA}^{-1})$	0.0407 ^c	-	-	0.0407
$f_{r\theta\theta}(aJ\text{\AA}^{-1})$	0.0308 ^c	0.0308 ^c	0.0308 ^c	0.0308
$f_{r\theta'\theta'}(aJ\text{\AA}^{-1})$	-0.2001 ^c	-0.2001 ^c	-0.2001 ^c	-0.2001
$f_{r\theta\theta'}(aJ\text{\AA}^{-1})$	0.0504 ^c	0.0504 ^c	0.0504 ^c	0.0504
$f_{r\theta'\theta''}(aJ\text{\AA}^{-1})$	0.0562 ^c	0.0562 ^c	0.0562 ^c	0.0562
$f_{rr\theta'\theta'}(aJ\text{\AA}^{-2})$	-3.291 ^d	-3.899	-2.936	-
$F_{q_1 q_1 q_1 q_1}(aJ)$	0.852	-	-	-
$F_{q_4 q_4 q_4 q_4}(aJ)$	-10.87	-	-	-
$F_{q_1 q_1 q_4 q_4}(aJ)$	-4.476	-	-	-

Tabla 5.5: Constantes de fuerza calculadas a partir de los parámetros de la tabla 5.2. Los valores de la columna de Amezcua se toamron de Ref. [56], la de Lummila se tomó de Ref. [55], mientras que los valores a primeros principios provienen de Ref. [55] según [54].

a) Calculado con los parámetros de Morse κ_x y β_x , $x = s, b$.

b) Obtenido de (5.10) con la estimación de los parámetros de tercer orden.

c) Calculado con (5.10) despreciando $f_{\theta\theta\theta'}$.

d) Valor restringido durante la optimización.

e) Calculado con (5.10) despreciando $f_{rr\theta'}$.

En la tabla 5.6 se muestran las energías experimentales y las energías calculadas para la estibina, en cm^{-1} .

Poliada	Estado (normal)	Contribución (normal)	Estado (local)	Contribución (local)	Energías		
					Exp. ^[55]	Teor.	ΔE
Simetría A_1							
1	2 ₁	1.00	000100	1.00	782.24	782.80	-0.6
2	2 ₂	0.99	000110	0.59	1559.0	1559.03	0.0
2	4 ₂	0.99	000200	0.59	1652.7	1652.22	0.5
2	1 ₁	0.99	100000	0.99	1890.5	1890.09	0.4
3	1 ₁ 2 ₁	0.97	100100	0.79	2661.0	2660.46	0.5
4	3 ₂	0.58	200000	0.99	3719.93	3720.17	-0.2
5	1 ₁ 3 ₁ 4 ₁	0.67	200010	0.87	4545.0	4543.47	1.5
6	1 ₁ 3 ₂	0.66	300000	0.99	5480.29	5480.9	-0.6
6	1 ₃	0.70	210000	0.98	5607.0	5608.59	-1.6
8	1 ₂ 3 ₂	0.45	400000	0.98	7173.79	7174.12	0.3
12	1 ₂ 3 ₄	0.33	600000	0.90	10358.0	10357.7	0.3
12	1 ₄ 3 ₂	0.37	510000	0.97	10691.5	10690.5	1.0
14	1 ₃ 3 ₄	0.23	700000	0.79	11843.5	11844.1	-0.6
Simetría E							
1	4 ₁	1.00	000010	1.00	827.85	830.979	-3.1
2	3 ₁	1.0	100000	1.00	1894.5	1894.82	-0.3
3	1 ₁ 4 ₁	0.65	001001	0.98	2705.0	2703.69	1.3
4	1 ₁ 3 ₁	0.70	200000	0.99	3719.86	3720.41	-0.5
5	3 ₂ 4 ₁	0.45	002010	0.99	4513.0	4513.15	-0.2
6	1 ₂ 3 ₁	0.35	300000	0.99	5480.0	5480.92	-0.9
8	1 ₁ 3 ₃	0.43	400000	0.95	7173.78	7174.13	-0.3
12	1 ₂ 3 ₄	0.20	600000	0.90	10358.0	10357.7	0.3
12	1 ₄ 3 ₂	0.18	510000	0.97	10691.5	10690.5	1.0
14	1 ₃ 3 ₄	0.23	700000	0.80	11843.5	11844.1	-0.6

Tabla 5.6: Energías para el ajuste de la estibina hasta $P = 14$, con el que se obtuvo un rms de 1.18 cm^{-1} . Se han utilizado los valores $\kappa_s = 54$ y $\kappa_b = 200$.

5.5. Comportamiento local

En la siguiente discusión se hará hincapié en las características que permiten reconocer el comportamiento local de una molécula [9, 10, 11].

- En primer lugar se anticipa un comportamiento local cuando la diferencia entre las masas de los átomos es grande. Por ser el antimonio más pesado que el arsénico, se espera que la estibina sea más local.
- Una característica muy notoria en un espectro local es que los niveles de energía presentan degeneración sistemática accidental. En la tabla 5.6 se puede observar que las energías con simetría A_1 son comparables una a una con las de simetría E . Esta degeneración indica la independencia o poca interacción entre los diferentes osciladores.
- Otro detalle que se debe observar es la separación entre los niveles de energía. En un espectro normal la separación entre niveles de energía consecutivos es constante. Por

el contrario, en un espectro local la distancia entre niveles de energía se va acortando mientras crece la energía. Como ejemplo se puede ver la sucesión de diferencias entre las energías de los sobretonos de un oscilador de tensión de la estibina. De acuerdo a la etiqueta local, las diferencias de energía son

$$1829, 1760, 1693, - , - , 1485.$$

(No se tiene energía experimental para el estado $|500000\rangle$).

- Por último, hay que hacer notar que las componentes de los estados locales son mayores a las de los estados normales. Incluso se puede observar que las componentes locales son mayores en la estibina que en la arsina.

En el siguiente capítulo se hará el análisis de las moléculas planas de tipo AB_3 , para el que se ha de considerar como ejemplo el trifloruro de bromo. La poca diferencia entre las masas de los átomos involucrados indica un comportamiento normal, que tendrá características opuestas a las mencionadas.

5.6. Representación Normal del Hamiltoniano Algebraico

El comportamiento local de estos sistemas indica que la forma natural de describirlos es a través de una representación local del Hamiltoniano, como se ha hecho. Sin embargo, es posible también plantear la representación normal del Hamiltoniano del tipo (3.53) en el que el Hamiltoniano a orden cero es diagonal en la base (5.4).

La traducción de la poliada (5.3) a este esquema es

$$P = 2(\nu_1 + \nu_3) + \nu_2 + \nu_4. \quad (5.23)$$

De las tablas de energías 5.4 y 5.6 se puede observar que se satisfacen las aproximaciones

$$\nu_3 \approx 2\nu_4, \quad \nu_1 \approx 2\nu_2 \approx 2\nu_4, \quad (5.24)$$

lo cual justifica que las poliadas (5.3) y (5.23) sean llamadas poliadas físicas.

Con el fin de obtener la representación algebraica del Hamiltoniano en un esquema normal, se definen unos tensores adaptados por simetría, cuyos coeficientes se obtienen proyectando, de manera semejante a la que se explica en el capítulo 6. Para el subespacio s se tienen los tensores

$$\hat{T}_s^{\dagger A_1} = \frac{1}{\sqrt{3}}(\hat{b}_1^\dagger + \hat{b}_2^\dagger + \hat{b}_3^\dagger), \quad (5.25a)$$

$$\hat{T}_s^{\dagger E, A'} = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\hat{b}_1^\dagger - \hat{b}_2^\dagger - \hat{b}_3^\dagger), \quad (5.25b)$$

$$\hat{T}_s^{\dagger E, A''} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{b}_2^\dagger - \hat{b}_3^\dagger), \quad (5.25c)$$

$$(5.25d)$$

mientras que para el subespacio b se tienen

$$\hat{T}_b^{\dagger A_1} = \frac{1}{\sqrt{3}}(\hat{b}_4^\dagger + \hat{b}_5^\dagger + \hat{b}_6^\dagger), \quad (5.25e)$$

$$\hat{T}_b^{\dagger E, A'} = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\hat{b}_5^\dagger - \hat{b}_4^\dagger - \hat{b}_6^\dagger), \quad (5.25f)$$

$$\hat{T}_b^{\dagger E, A''} = -\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{b}_4^\dagger - \hat{b}_6^\dagger), \quad (5.25g)$$

Para etiquetarlos se ha utilizado la cadena

$$\mathcal{C}_{3v} \supset \mathcal{C}_s^a; \quad \mathcal{C}_s^a = \{E, \sigma_v^a\}. \quad (5.26)$$

Los elementos de simetría están indicados en la figura 5.1. Los tensores (5.25) constituyen un ingrediente básico para construir tanto el Hamiltoniano como la base.

A continuación se introduce un conjunto de operadores de segundo orden, a través de acoplamientos tensoriales, como se define a continuación:

$$\hat{\nu}_1 = [\hat{T}_s^{\dagger A_1} \times \hat{T}_s^{A_1}]^{A_1}, \quad (5.27a)$$

$$\hat{\nu}_2 = [\hat{T}_b^{\dagger A'_1} \times \hat{T}_b^{A'_1}]^{A_1}, \quad (5.27b)$$

$$\hat{\nu}_3 = \sqrt{2} [\hat{T}_s^{\dagger E} \times \hat{T}_s^E]^{A_1}, \quad (5.27c)$$

$$\hat{\nu}_4 = \sqrt{2} [\hat{T}_b^{\dagger E} \times \hat{T}_b^E]^{A_1}, \quad (5.27d)$$

donde el símbolo \times designa acoplamientos que se efectúan de forma explícita mediante los coeficientes de Clebsch-Gordan [63].

Estos operadores en el límite armónico van a operadores de número (4.11)

$$\hat{N}_\Gamma^x = \lim_{\kappa \rightarrow \infty} \sqrt{n_\Gamma} [\hat{T}_x^{\dagger \Gamma} \times \hat{T}_x^\Gamma]^{A_1}, \quad (5.28)$$

lo cual explica que en las definiciones (5.27) la notación utilizada sea la de los modos normales. Los operadores cuadráticos derivados de (5.27) corresponden a las anarmonicidades del Hamiltoniano normal.

Con acoplamientos sucesivos de los tensores (5.25), se puede reproducir el Hamiltoniano (5.5). Para poder escribirlo en forma compacta, son necesarias las definiciones de los acoplamientos de tensores para las diferentes contribuciones. En primer lugar están los acoplamientos de

segundo orden que se definieron en (5.27), junto con unos operadores relacionados con el momento angular vibracional

$$\hat{l}_x = -i\sqrt{2} \left[\hat{T}_x^{\dagger E} \times \hat{T}_x^E \right]^{A_2}. \quad (5.29)$$

Si bien estos operadores por sí solos no forman parte del Hamiltoniano, algunos acoplamientos entre ellos generan interacciones de mayor orden.

Ahora se establecerán los acoplamientos de tercer y cuarto orden de una manera sistemática. Exis-ten, para las contribuciones de un solo subespacio, seis interacciones de cuarto orden tipo Darling-Dennison, término que se ha extendido a todas las interacciones que trasfieren cuantos en un mismo subespacio. De las seis, tres se identifican con los operadores anarmónicos y otro con el momento angular vibracional. Éstos se pueden escribir en términos de los acoplamientos de segundo orden

$$\hat{\nu}_1^2, \quad \hat{\nu}_3^2, \quad \frac{1}{2}(\hat{\nu}_1\hat{\nu}_3 + \hat{\nu}_3\hat{\nu}_1), \quad \hat{l}_s^2. \quad (5.30a)$$

Los otros dos, para el espacio de tensión se definen como

$$\hat{D}_{11/33} = \left[\left[\hat{T}_s^{\dagger A_1} \times \hat{T}_s^{\dagger A_1} \right]^{A_1} \times \left[\hat{T}_s^E \times \hat{T}_s^E \right]^{A_1} \right]^{A_1} + H.c. \quad (5.30b)$$

$$\hat{D}_{13/33} = \left[\left[\hat{T}_s^{\dagger A_1} \times \hat{T}_s^{\dagger E} \right]^E \times \left[\hat{T}_s^E \times \hat{T}_s^E \right]^E \right]^{A_1} + H.c. \quad (5.30c)$$

Para el espacio de flexión se tienen

$$\hat{\nu}_2^2, \quad \hat{\nu}_4^2, \quad \frac{1}{2}(\hat{\nu}_2\hat{\nu}_4 + \hat{\nu}_4\hat{\nu}_2), \quad \hat{l}_b^2 \quad (5.31a)$$

y en forma similar

$$\hat{D}_{22/44} = \left[\left[\hat{T}_b^{\dagger A_1} \times \hat{T}_b^{\dagger A_1} \right]^{A_1} \times \left[\hat{T}_b^E \times \hat{T}_b^E \right]^{A_1} \right]^{A_1} + H.c. \quad (5.31b)$$

$$\hat{D}_{24/44} = \left[\left[\hat{T}_b^{\dagger A_1} \times \hat{T}_b^{\dagger E} \right]^E \times \left[\hat{T}_b^E \times \hat{T}_b^E \right]^E \right]^{A_1} + H.c. \quad (5.31c)$$

En estas ecuaciones se enfatiza que los operadores de número asociados al mismo subespacio no conmutan.

Ahora se definen los acoplamientos para interacciones entre distintos subespacios. Para tercer orden los acoplamientos corresponden a interacciones tipo Fermi

$$\hat{F}_{1/22} = \left[\hat{T}_s^{\dagger A_1} \times \left[\hat{T}_b^{A_1} \times \hat{T}_b^{A_1} \right]^{A_1} \right]^{A_1} + H.c. \quad (5.32a)$$

$$\hat{F}_{1/44} = \left[\hat{T}_s^{\dagger A_1} \times \left[\hat{T}_b^E \times \hat{T}_b^E \right]^{A_1} \right]^{A_1} + H.c. \quad (5.32b)$$

$$\hat{F}_{3/24} = \left[\hat{T}_s^{\dagger E} \times \left[\hat{T}_b^{A_1} \times \hat{T}_b^E \right]^E \right]^{A_1} + H.c. \quad (5.32c)$$

$$\hat{F}_{3/44} = \left[\hat{T}_s^{\dagger E} \times \left[\hat{T}_b^E \times \hat{T}_b^E \right]^E \right]^{A_1} + H.c. \quad (5.32d)$$

Para cuarto orden se tienen, al igual que en las interacciones tipo Darling-Dennison, anarmonicidades representadas por productos de operadores de número y productos de operadores de momento angular

$$\hat{\nu}_1\hat{\nu}_2, \hat{\nu}_1\hat{\nu}_4, \hat{\nu}_3\hat{\nu}_2, \hat{\nu}_3\hat{\nu}_4, \hat{l}_s \cdot \hat{l}_b, \quad (5.33a)$$

además de otros acoplamientos independientes a los anteriores

$$\hat{N}_{12/34} = \left[[\hat{T}_s^{\dagger A_1} \times \hat{T}_b^{\dagger A_1}]^{A_1} \times [\hat{T}_s^E \times \hat{T}_b^E]^{A_1} \right]^{A_1} + H.c. \quad (5.33b)$$

$$\hat{N}_{34/34} = \left[[\hat{T}_s^{\dagger E} \times \hat{T}_b^{\dagger E}]^{A_1} \times [\hat{T}_s^E \times \hat{T}_b^E]^{A_1} \right]^{A_1} + H.c. \quad (5.33c)$$

$$\hat{N}_{14/32} = \left[[\hat{T}_s^{\dagger A_1} \times \hat{T}_b^{\dagger E}]^E \times [\hat{T}_s^E \times \hat{T}_b^{A_1}]^E \right]^{A_1} + H.c. \quad (5.33d)$$

$$\hat{N}_{14/34} = \left[[\hat{T}_s^{\dagger A_1} \times \hat{T}_b^{\dagger E}]^E \times [\hat{T}_s^E \times \hat{T}_b^E]^E \right]^{A_1} + H.c. \quad (5.33e)$$

$$\hat{N}_{32/34} = \left[[\hat{T}_s^{\dagger E} \times \hat{T}_b^{\dagger A_1}]^E \times [\hat{T}_s^E \times \hat{T}_b^E]^E \right]^{A_1} + H.c. \quad (5.33f)$$

Así pues, el Hamiltoniano en el esquema normal se puede escribir de la siguiente forma familiar

$$\begin{aligned} \frac{\hat{H}_s}{hc} &= \omega_1\hat{\nu}_1 + \omega_3\hat{\nu}_3 + x_{11}\hat{\nu}_1^2 + x_{33}\hat{\nu}_3^2 + x_{13}\frac{1}{2}(\hat{\nu}_1\hat{\nu}_3 + \hat{\nu}_3\hat{\nu}_1) \\ &+ K_{1133} \hat{D}_{11/33}^s + K_{1333} \hat{D}_{13/33}^s + g_s \hat{l}_s^2, \end{aligned} \quad (5.34a)$$

$$\begin{aligned} \frac{\hat{H}_b}{hc} &= \omega_5\hat{\nu}_5 + \omega_4\hat{\nu}_4 + x_{55}\hat{\nu}_5^2 + x_{44}\hat{\nu}_4^2 + x_{54}\frac{1}{2}(\hat{\nu}_5\hat{\nu}_4 + \hat{\nu}_4\hat{\nu}_5) \\ &+ K_{5544} \hat{D}_{55/44}^s + K_{5444} \hat{D}_{54/44}^s + g_b \hat{l}_b^2, \end{aligned} \quad (5.34b)$$

$$\frac{\hat{H}_{sbb}}{hc} = \mathcal{F}_{155} \hat{F}_{1/55} + \mathcal{F}_{144} \hat{F}_{1/44} + \mathcal{F}_{354} \hat{F}_{3/54} + \mathcal{F}_{344} \hat{F}_{3/44}, \quad (5.34c)$$

$$\begin{aligned} \frac{\hat{H}_{ssbb}}{hc} &= x_{15}\hat{\nu}_1\hat{\nu}_5 + x_{14}\hat{\nu}_1\hat{\nu}_4 + x_{35}\hat{\nu}_3\hat{\nu}_5 + x_{34}\hat{\nu}_3\hat{\nu}_4, \\ &+ K_{1534} \hat{N}_{15/34} + K_{3434} \hat{N}_{34/34} + K_{1435} \hat{N}_{14/35} + K_{1434} \hat{N}_{14/34} + K_{3534} \hat{N}_{35/34} \\ &+ g_{sb} \hat{l}_s \cdot \hat{l}_b. \end{aligned} \quad (5.34d)$$

Hasta ahora se podría diagonalizar este Hamiltoniano independientemente del resultado del ajuste local. Sin embargo, se tendrían que tomar en cuenta todas las interacciones normales, pues se desconoce cuáles de ellas son las más importantes.

5.7. Relación Local-Normal

Lo que se puede hacer para encontrar los parámetros normales, usando la información obtenida en la diagonalización en el esquema local, es buscar una relación entre las interacciones

locales y las normales [59, 60, 61, 62]. Esto se logra desarrollando los productos tensoriales en términos de los operadores de creación y aniquilación. La relación entre las interacciones es la misma que mantienen los parámetros entre sí. De esta manera se obtiene la relación matricial general

$$\mathbf{N} = \mathbf{L} \mathbf{M}, \quad (5.35)$$

donde los vectores de parámetros normales se definen para cada contribución

$$\mathbf{N}_s = \{\omega_1, \omega_3, x_{11}, x_{33}, x_{13}, K_{1133}, K_{1333}, g_s\}, \quad (5.36a)$$

$$\mathbf{N}_b = \{\omega_5, \omega_4, x_{55}, x_{44}, x_{54}, K_{5544}, K_{5444}, g_b\}, \quad (5.36b)$$

$$\mathbf{N}_{sbb} = \{\mathcal{F}_{155}, \mathcal{F}_{144}, \mathcal{F}_{354}, \mathcal{F}_{344}\}, \quad (5.36c)$$

$$\mathbf{N}_{ssbb} = \{x_{15}, x_{14}, x_{35}, x_{34}, K_{1534}, K_{3434}, K_{1435}, K_{1434}, K_{3534}, g_{sb}\}, \quad (5.36d)$$

y para los vectores que involucran a los parámetros locales

$$\mathbf{L}_s = \{\tilde{\omega}^s, \lambda^s, \alpha_1^s, 8\alpha_3^s, \alpha_2^s, 4\alpha_4^s, \alpha_3^s, \alpha_4^s\}, \quad (5.37a)$$

$$\mathbf{L}_b = \{\tilde{\omega}^b, \lambda^b, \alpha_1^b, 8\alpha_3^b, \alpha_2^b, 4\alpha_4^b - 2\delta_3^b, \alpha_3^b + \delta_1^b, \alpha_4^b + \delta_2^b + \delta_3^b\}, \quad (5.37b)$$

$$\mathbf{L}_{sbb} = \{\zeta_1^{sb}, \zeta_2^{sb}, \zeta_3^{sb}, \zeta_4^{sb}\}, \quad (5.37c)$$

$$\mathbf{L}_{ssbb} = \{\eta_1^{sb}, \eta_2^{sb}, \eta_3^{sb}, \eta_4^{sb}, \eta_5^{sb}, \eta_6^{sb} + \delta_1^{sb}, \eta_6^{sb} + \delta_2^{sb}, \eta_7^{sb}, \eta_8^{sb} + \delta_4^{sb}, \eta_8^{sb} + \delta_3^{sb}\}, \quad (5.37d)$$

mientras que las matrices de transformación correspondientes son

$$\mathbf{M}_s = \mathbf{M}_b = \begin{pmatrix} \frac{1}{3} & \frac{1}{3} & \frac{1}{9} & \frac{4}{9} & \frac{2}{9} & \frac{4}{9} & \frac{1}{9} & \frac{2}{9} \\ \frac{2}{3} & -\frac{1}{3} & \frac{4}{9} & \frac{10}{9} & -\frac{4}{9} & -\frac{2}{9} & \frac{1}{9} & \frac{2}{9} \\ 0 & 0 & \frac{2}{9} & \frac{2}{9} & \frac{1}{9} & -\frac{1}{9} & -\frac{1}{9} & -\frac{2}{9} \\ 0 & 0 & \frac{2\sqrt{2}}{9} & -\frac{4\sqrt{2}}{9} & \frac{\sqrt{2}}{9} & -\frac{4\sqrt{2}}{9} & \frac{2\sqrt{2}}{9} & \frac{\sqrt{2}}{9} \\ 0 & 0 & -\frac{2\sqrt{2}}{9} & \frac{4\sqrt{2}}{9} & \frac{1}{9\sqrt{2}} & -\frac{2\sqrt{2}}{9} & \frac{\sqrt{2}}{9} & -\frac{\sqrt{2}}{9} \\ \frac{2}{3} & -\frac{1}{3} & 0 & \frac{2}{3} & 0 & -\frac{2}{3} & -\frac{1}{3} & \frac{2}{3} \end{pmatrix} \quad (5.38a)$$

$$\mathbf{M}_{sbb} = \begin{pmatrix} \frac{1}{3\sqrt{3}} & \frac{2}{3\sqrt{3}} & \frac{2}{3\sqrt{3}} & \frac{1}{3\sqrt{3}} \\ \frac{\sqrt{\frac{2}{3}}}{3} & -\frac{\sqrt{\frac{2}{3}}}{3} & -\frac{\sqrt{\frac{2}{3}}}{3} & \frac{\sqrt{\frac{2}{3}}}{3} \\ -\frac{1}{3\sqrt{6}} & \frac{1}{3\sqrt{6}} & -\frac{\sqrt{\frac{2}{3}}}{3} & \frac{\sqrt{\frac{2}{3}}}{3} \\ -\frac{1}{3\sqrt{6}} & -\frac{\sqrt{\frac{2}{3}}}{3} & \frac{2\sqrt{\frac{2}{3}}}{3} & \frac{\sqrt{\frac{2}{3}}}{3} \end{pmatrix} \quad (5.38b)$$

$$\mathbf{M}_{ssbb} = \begin{pmatrix}
 \frac{1}{9} & \frac{1}{9} \\
 \frac{2}{9} & \frac{2}{9} & -\frac{1}{9} & -\frac{1}{9} & \frac{2}{9} & -\frac{1}{9} & -\frac{1}{9} & \frac{2}{9} & -\frac{1}{9} & -\frac{1}{9} \\
 \frac{2}{9} & \frac{2}{9} & \frac{2}{9} & \frac{2}{9} & -\frac{1}{9} & -\frac{1}{9} & -\frac{1}{9} & -\frac{1}{9} & -\frac{1}{9} & -\frac{1}{9} \\
 \frac{4}{9} & \frac{4}{9} & -\frac{2}{9} & -\frac{2}{9} & -\frac{2}{9} & \frac{1}{9} & \frac{1}{9} & -\frac{2}{9} & \frac{1}{9} & \frac{1}{9} \\
 -\frac{\sqrt{2}}{9} & \frac{2\sqrt{2}}{9} & \frac{1}{9\sqrt{2}} & -\frac{\sqrt{2}}{9} & -\frac{\sqrt{2}}{9} & -\frac{\sqrt{2}}{9} & \frac{1}{9\sqrt{2}} & \frac{1}{9\sqrt{2}} & \frac{2\sqrt{2}}{9} & -\frac{\sqrt{2}}{9} \\
 \frac{1}{9} & \frac{4}{9} & -\frac{2}{9} & \frac{1}{9} & \frac{1}{9} & \frac{1}{9} & -\frac{2}{9} & -\frac{2}{9} & \frac{4}{9} & \frac{1}{9} \\
 -\frac{\sqrt{2}}{9} & \frac{2\sqrt{2}}{9} & \frac{1}{9\sqrt{2}} & -\frac{\sqrt{2}}{9} & -\frac{\sqrt{2}}{9} & \frac{1}{9\sqrt{2}} & -\frac{\sqrt{2}}{9} & \frac{1}{9\sqrt{2}} & -\frac{\sqrt{2}}{9} & \frac{2\sqrt{2}}{9} \\
 \frac{\sqrt{2}}{9} & -\frac{2\sqrt{2}}{9} & \frac{\sqrt{2}}{9} & -\frac{2\sqrt{2}}{9} & \frac{\sqrt{2}}{9} & -\frac{1}{9\sqrt{2}} & -\frac{1}{9\sqrt{2}} & -\frac{1}{9\sqrt{2}} & \frac{\sqrt{2}}{9} & \frac{\sqrt{2}}{9} \\
 -\frac{\sqrt{2}}{9} & \frac{2\sqrt{2}}{9} & \frac{1}{9\sqrt{2}} & -\frac{\sqrt{2}}{9} & \frac{2\sqrt{2}}{9} & \frac{1}{9\sqrt{2}} & \frac{1}{9\sqrt{2}} & -\frac{\sqrt{2}}{9} & -\frac{\sqrt{2}}{9} & -\frac{\sqrt{2}}{9} \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{3} & -\frac{1}{3} & 0 & \frac{1}{3} & -\frac{1}{3}
 \end{pmatrix} \quad (5.38c)$$

Como se propuso anteriormente, el hecho de que se necesiten pocas interacciones en el Hamiltoniano local usado para la arsina y la estibina, crea ciertas restricciones entre los parámetros normales. A estas restricciones se les conoce como relaciones x, K [61, 62] y se obtienen utilizando las transformaciones (5.38). Además, de esta manera se obtiene la relación entre los parámetros normales y las constantes de fuerza.

Específicamente, para la estibina se obtienen las relaciones

$$x_{11} = \frac{2}{3}x_{33} = \frac{1}{4}x_{13} = -\frac{1}{\sqrt{2}}K_{1133} = -\frac{1}{2\sqrt{2}}K_{1333} = -2g_s \quad (5.39)$$

para los parámetros de tensión y unas muy similares para los de flexión, mientras que para los parámetros de interacción de cuarto orden se obtienen

$$x_{12} = x_{32} = \frac{4}{5}x_{34} = \sqrt{2}K_{1234} = -2K_{4343} = -\sqrt{2}K_{1432} = -\sqrt{2}K'_{1432} = \sqrt{2}K_{3234} = -4g_{sb}. \quad (5.40)$$

Por otra parte, para la arsina se obtienen las mismas relaciones (5.39) y (5.40), sólo difieren de la estibina en las relaciones de los parámetros de flexión, por la interacción que se agregó. Estas relaciones son

$$g_b = -\frac{4}{3}x_{44}, \quad (5.41a)$$

$$x_{24} = 2x_{22} + \frac{4}{3}x_{44}, \quad (5.41b)$$

$$K_{2244} = \frac{1}{\sqrt{2}}x_{22} + \frac{\sqrt{2}}{3}x_{44}, \quad (5.41c)$$

$$K_{2444} = -\frac{1}{\sqrt{2}}(x_{22} + 2x_{44}). \quad (5.41d)$$

5.8. Funciones Base

Tanto la representación local como la normal del Hamiltoniano (5.5) pueden diagonalizarse en la base local (5.2). Sin embargo, establecer una base adaptada por simetría resulta muy útil desde el punto de vista computacional. Además permite etiquetar las funciones en el esquema normal [26, 27].

Un método general para obtener las nuevas funciones es diagonalizando primeramente el conjunto completo de operadores que conmutan [63] en la base (5.2). Las funciones así obtenidas portan la representación irreducible Γ del grupo \mathcal{C}_{3v} y su componente γ asociada al subgrupo \mathcal{C}_s^a . Ésta es una manera eficiente de obtener las funciones adaptadas por simetría, ya que el espacio de toda la base (5.2) se puede dividir en subespacios invariantes caracterizados por el número total de cuantos v_x en cada subespacio x . Tras la proyección, se obtienen funciones que son combinaciones lineales de las funciones base originales (5.2)

$$|\{\kappa_x\}\{v_x\}; q\Gamma, \gamma\rangle = \sum_{v_i} A_{\{v_i\}}^{\{v_x\}, \Gamma, \gamma} |\{\kappa_x\}; \{v_i\}\rangle, \quad (5.42)$$

donde q es un índice de multiplicidad que indica que puede haber repetición de representaciones.

La base adaptada por simetría (5.42) no es suficiente para identificar las funciones normales (5.4), pues no hay un número cuántico asociado a los modos de vibración. Por lo tanto, es conveniente establecer una nueva transformación. Para ello se deben tomar en cuenta los operadores de número (5.28). Lo que se hace es diagonalizar simultáneamente la matriz de representación de los operadores \hat{N}_Γ^x junto con el cuadrado de los operadores (5.29) en el límite armónico de la base (5.42) [27]. Esta diagonalización da como resultado un conjunto de funciones caracterizadas por los seis modos. La relación entre la numeración del 1 – 4 y las etiquetas x, Γ es equivalente a la usada para las definiciones (5.27).

$$|\{\kappa_x\}, \{v_x\}; n_1, n_2, n_3^{l_3}, n_4^{l_4}; \Gamma, \gamma\rangle = \sum_q B_{\{v_i, l_j\}, q}^{\{v_x\}, \Gamma, \gamma} |\{\kappa\}\{v_x\}; q\Gamma, \gamma\rangle, \quad (5.43)$$

con

$$\hat{N}_i |\{\kappa_x\}, \{v_x\}; n_1, n_2, n_3^{l_3}, n_4^{l_4}; \Gamma, \gamma\rangle = n_i |\{\kappa_x\}, \{v_x\}; n_1, n_2, n_3^{l_3}, n_4^{l_4}; \Gamma, \gamma\rangle \quad (5.44)$$

y

$$\hat{l}_i |\{\kappa_x\}, \{v_x\}; n_1, n_2, n_3^{l_3}, n_4^{l_4}; \Gamma, \gamma\rangle = l_i |\{\kappa_x\}, \{v_x\}; n_1, n_2, n_3^{l_3}, n_4^{l_4}; \Gamma, \gamma\rangle. \quad (5.45)$$

Hay que hacer notar que las bases (5.43) y (5.4) son isomorfas y no iguales porque los tensores están caracterizados por un solo subespacio, mientras que una base normal, en general,

involucra varios subespacios. A pesar de eso, casi siempre domina la contribución de uno de los subespacios y se puede establecer el isomorfismo.

Después de este procedimiento se debe llevar a cabo la sustitución $\hat{a}^\dagger \rightarrow \hat{b}^\dagger$ ($\hat{v}_i \rightarrow \bar{v}_i$) para obtener finalmente la base anarmónica [26, 27]

$$|\{\kappa_x\}, \{v_x\}; \bar{v}_1, \bar{v}_2, \bar{v}_3^{l_3}, \bar{v}_4^{l_4}; \Gamma, \gamma\rangle = \sum_q B_{\{\bar{v}_i, l_j\}, q}^{\{v_x\}\Gamma, \gamma} |\{\kappa\}\{v_x\}; q\Gamma, \gamma\rangle \quad (5.46)$$

la cual también es isomorfa a (5.4).

Utilizando esta base para diagonalizar el Hamiltoniano, se obtienen unas funciones propias que son combinaciones lineales de la forma

$$|\psi_j\rangle_\gamma^\Gamma = \sum_{\{v_x, \bar{v}_i, l_j\}} C_{\{v_x, \bar{v}_i, l_j\}}^{j, \Gamma, \gamma} |\{\kappa_x\}, \{v_x\}; \bar{v}_1, \bar{v}_2, \bar{v}_3^{l_3}, \bar{v}_4^{l_4}; \Gamma, \gamma\rangle. \quad (5.47)$$

La componente mayoritaria de este desarrollo provee de la etiqueta normal de los estados. La etiqueta local se puede recuperar encontrando la máxima componente D al sustituir (5.46) en (5.47)

$$|\psi_j\rangle_\gamma^\Gamma = \sum_{\{v_x, v_i\}} D_{\{v_x, v_i\}}^{j, \Gamma, \gamma} |\{\kappa\}; \{v_i\}\rangle, \quad (5.48)$$

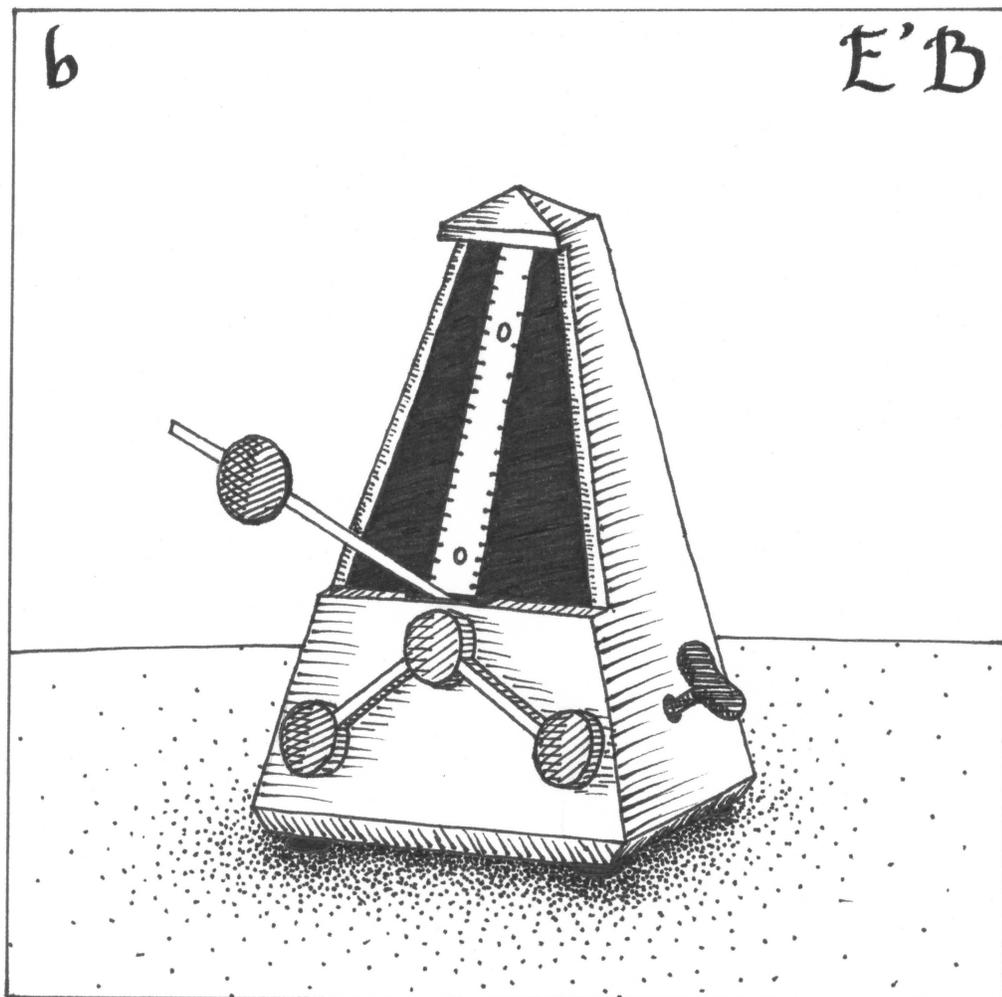
con

$$D_{\{v_x, v_i\}}^{j, \Gamma, \gamma} = \sum_{q, \{\bar{v}_i, l_i\}} C_{\{v_x, \bar{v}_i, l_j\}}^{j, \Gamma, \gamma} B_{\{\bar{v}_i, l_j\}, q}^{\{v_x\}\Gamma, \gamma} A_{\{v_i\}}^{\{v_x\}, q\Gamma, \gamma}. \quad (5.49)$$

Teniendo estas relaciones es posible poner etiquetas locales y normales aproximadas, aunque se estén considerando osciladores locales anarmónicos. Además, como se verá en el siguiente capítulo, este procedimiento es indispensable para eliminar de la base los estados espurios, cuando éstos se presentan.

Capítulo 6

MOLÉCULAS PLANAS DE TIPO AB₃



En este capítulo se analizará la descripción de las excitaciones vibracionales de las moléculas planas de tipo AB_3 . Estos sistemas tienen un comportamiento totalmente diferente al caso de las moléculas piramidales presentadas, no solamente por la relación entre las masas de sus constituyentes, sino por la aparición de redundancias en las coordenadas internas. Se verá cómo hacer el análisis de estas moléculas a través de un Hamiltoniano efectivo y también se pondrán métodos para establecer la conexión con el Hamiltoniano local en coordenadas para obtener las constantes de fuerza, en forma análoga a los sistemas piramidales.

En la figura 6.1 se muestra el conjunto de coordenadas internas usual para describir las vibraciones de estas moléculas. Se pueden distinguir tres subespacios. El conjunto de coordenadas (r_i , $i = 1, 2, 3$) corresponde al espacio de tensión (s), el segundo conjunto (θ_i , $i = 4, 5, 6$) pertenece al espacio de flexión (b), mientras que el tercero (γ_i , $i = 7, 8, 9$) está asociado con los ángulos fuera del plano (γ). Un sistema tetratómico tiene en total 12 grados de libertad espaciales, de los cuales únicamente 6 corresponden a vibraciones, por lo que se deduce que en el conjunto de 9 coordenadas internas propuesto hay 3 redundancias. Se sabe de antemano que deben pertenecer a los espacios b y γ debido a que estas coordenadas son dependientes entre sí. Es imprescindible, sin embargo, establecer estas redundancias con precisión, para lo cual se recurre a la teoría de grupos.

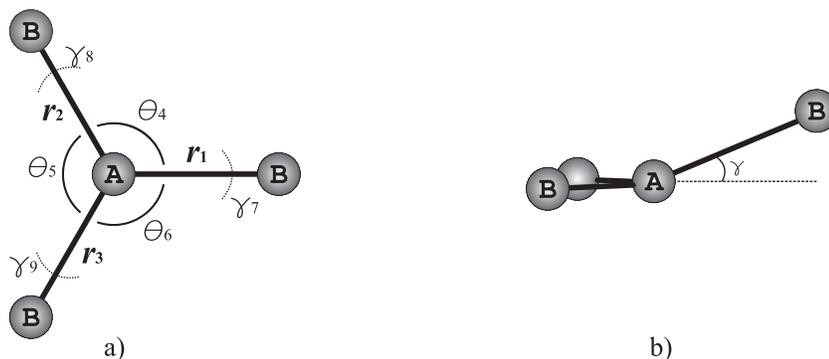


Figura 6.1: a) Conjunto de coordenadas internas para una molécula plana tipo AB_3 . b) Ángulos γ fuera del plano.

6.1. Simetría

La simetría de una molécula de este tipo es D_{3h} . Las representaciones irreducibles (irreps) del grupo son $A'_1, A'_2, E', A''_1, A''_2$ y E'' . En la figura 6.2 se presenta el diagrama de elementos de simetría respecto a un sistema de coordenadas Cartesianas. Si cada átomo tiene asignado un sistema Cartesiano, se pueden identificar claramente dos subespacios invariantes, el de las coordenadas que están sobre el plano (xy) y el de las coordenadas que salen de éste (z). Utilizando el diagrama 6.2 se obtiene la representación reducible Γ_j generada por la acción de los operadores sobre cada subespacio j cuyas reducciones conducen a

$$\Gamma_{xy} = A'_1 \oplus A'_2 \oplus 3E', \quad (6.1a)$$

$$\Gamma_z = 2A''_2 \oplus E''. \quad (6.1b)$$

De una tabla de caracteres es posible apreciar qué representaciones generan las traslaciones y las rotaciones (tR). De estas funciones, las que están asociadas al plano son las traslaciones en x y en y ,

y las rotaciones en el eje z , R_z . Éstas generan la representación

$$\Gamma_{xy}^{tR} = A'_2 \oplus E', \quad (6.2)$$

mientras que la molécula sale del plano al rotar en x y en y con las funciones R_x , R_y y al trasladarse en z . Estas funciones generan a

$$\Gamma_z^{tR} = A''_2 \oplus E''. \quad (6.3)$$

Por lo tanto, las representaciones que deben portar los grados de libertad vibracionales en el plano y fuera de él son

$$\Gamma_{xy}^{vib} = A'_1 \oplus 2E', \quad (6.4a)$$

$$\Gamma_z^{vib} = A''_2. \quad (6.4b)$$

La suma de las dimensiones de estas representaciones es, como se esperaba, 6. Para identificar las redundancias, es necesario observar qué representaciones porta cada subespacio.

$$\Gamma_s = A'_1 \oplus E', \quad (6.5a)$$

$$\Gamma_b = A'_1 \oplus E', \quad (6.5b)$$

$$\Gamma_\gamma = A''_2 \oplus E''. \quad (6.5c)$$

Es claro entonces que las coordenadas redundantes están relacionadas con la simetría A'_1 del espacio de b y con la simetría E'' de γ .

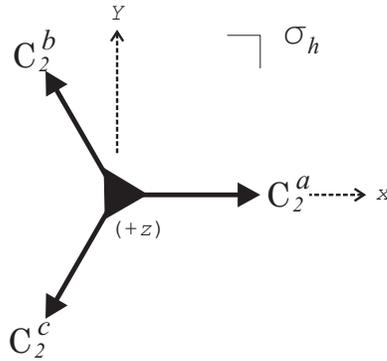


Figura 6.2: Diagrama de elementos de simetría del grupo puntual D_{3h} , respecto a un sistema de coodenadas Cartesianas.

Toda proyección que se haga más adelante en el capítulo, para obtener alguna función adaptada por simetría, se hará diagonalizando un conjunto completo de operadores que conmutan tipo II (C_{II}) [63]. Para obtener el C_{II} se necesita seleccionar una cadena de grupos, que en este caso puede ser

$$\mathcal{D}_{3h} \supset C_2^a. \quad (6.6)$$

A partir de las clases algebraicas se obtiene

$$C_{II} = 3C_2^a + C_2^b + C_2^c + \sigma_h. \quad (6.7)$$

6.2. Representación Normal del Hamiltoniano Algebraico

Como se hizo notar en el capítulo 5, la representación normal del Hamiltoniano se puede construir de manera independiente a su representación local y viceversa. En este capítulo se construirá primeramente un Hamiltoniano normal efectivo y una base adaptada por simetría similar a (5.46). La razón radica en que, como las redundancias están relacionadas con ciertos modos normales, en este esquema son muy sencillas de identificar. Debido a la similitud entre las moléculas piramidales y las moléculas planas de tipo AB_3 , se construirá el Hamiltoniano normal bajo el mismo procedimiento con el que se construyó en la sección 5.5.

Se asignarán osciladores de Morse a los espacios s y b , y osciladores de Pöschl-Teller al espacio γ ya que los ángulos fuera del plano γ son simétricos respecto a ese plano, al cual pertenecen en la posición de equilibrio. Se deben definir, para este último espacio, los tensores adaptados por simetría

$$\hat{T}_\gamma^{\dagger A_2''} = \frac{1}{\sqrt{3}}(\hat{b}_7^\dagger + \hat{b}_8^\dagger + \hat{b}_9^\dagger), \quad (6.8a)$$

$$\hat{T}_\gamma^{\dagger E'',A} = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\hat{b}_7^\dagger - \hat{b}_8^\dagger - \hat{b}_9^\dagger), \quad (6.8b)$$

$$\hat{T}_\gamma^{\dagger E'',B} = -\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{b}_8^\dagger - \hat{b}_9^\dagger), \quad (6.8c)$$

y los operadores de número

$$\hat{\nu}_2 = [\hat{T}_\gamma^{\dagger A_2''} \times \hat{T}_\gamma^{A_2''}]^{A_1'}, \quad (6.9a)$$

$$\hat{\nu}_6 = \sqrt{2} [\hat{T}_\gamma^{\dagger E''} \times \hat{T}_\gamma^{E''}]^{A_1'}. \quad (6.9b)$$

Para la numeración se ha seguido la que es usual en estos sistemas [47]

$$|\nu_1 \nu_2 \nu_3 \nu_4\rangle, \quad (6.10)$$

muy parecida a la base (5.4), sólo que en este caso ν_2 corresponde al modo fuera del plano A_2'' , por lo que hay que redefinir el operador de número relacionado al modo totalmente simétrico de flexión

$$\hat{\nu}_5 = [\hat{T}_b^{\dagger A_1'} \times \hat{T}_b^{A_1'}]^{A_1'}, \quad (6.11)$$

de manera que los primeros cuatro operadores son los físicos y los operadores $\hat{\nu}_5$ y $\hat{\nu}_6$ están relacionados con los modos espurios. Cabe mencionar que en las definiciones de $\hat{\nu}_1$, $\hat{\nu}_3$ y $\hat{\nu}_4$ se les debe agregar una prima (') a las etiquetas de las irreps, por la inducción del grupo \mathcal{C}_{3v} al \mathcal{D}_{3h} , y deben cambiarse las componentes A' y A'' por A y B respectivamente.

El operador relacionado con el momento angular vibracional para el espacio γ es

$$\hat{l}_\gamma = -i\sqrt{2} [\hat{T}_\gamma^{\dagger E''} \times \hat{T}_\gamma^{E''}]^{A_2'}. \quad (6.12)$$

Para construir el Hamiltoniano se considerará la siguiente poliada para construir el Hamiltoniano

$$P = 2(\nu_1 + \nu_3) + \nu_5 + \nu_4 + \nu_2 + \nu_6, \quad (6.13)$$

la cual es útil para establecer matrices de transformación entre las representaciones local y normal, de manera análoga a como se hizo para las moléculas piramidales. La poliada física se presentará más adelante.

El Hamiltoniano se puede escribir como la suma de varias contribuciones

$$\hat{H} = \hat{H}_s + \hat{H}_b + \hat{H}_\gamma + \hat{H}_{sb} + \hat{H}_{s\gamma} + \hat{H}_{b\gamma}. \quad (6.14)$$

Las contribuciones en las que el espacio γ no está involucrado, son iguales a las que se obtuvieron en el capítulo 5, en (5.34), con la condición de que se realice la sustitución de los subíndices $2 \rightarrow 5$. De manera semejante se obtiene el Hamiltoniano para puras flexiones fuera del plano

$$\hat{\nu}_2^2, \hat{\nu}_6^2, \frac{1}{2}(\hat{\nu}_2\hat{\nu}_6 + \hat{\nu}_6\hat{\nu}_2), \hat{l}_\gamma^2, \quad (6.15a)$$

$$\hat{D}_{22/66} = \left[\left[\hat{T}_\gamma^{\dagger A''_2} \times \hat{T}_\gamma^{\dagger A''_2} \right]^{A'_1} \times \left[\hat{T}_\gamma^{E''} \times \hat{T}_\gamma^{E''} \right]^{A'_1} \right]^{A'_1} + H.c. \quad (6.15b)$$

$$\hat{D}_{26/66} = \left[\left[\hat{T}_\gamma^{\dagger A''_2} \times \hat{T}_\gamma^{\dagger E''} \right]^{E'} \times \left[\hat{T}_\gamma^{E''} \times \hat{T}_\gamma^{E''} \right]^{E'} \right]^{A'_1} + H.c. \quad (6.15c)$$

Las interacciones de Fermi para $s - \gamma$ corresponden a

$$\hat{F}_{1/22} = \left[\hat{T}_s^{\dagger A'_1} \times \left[\hat{T}_\gamma^{A''_2} \times \hat{T}_\gamma^{A''_2} \right]^{A'_1} \right]^{A'_1} + H.c. \quad (6.16a)$$

$$\hat{F}_{1/66} = \left[\hat{T}_s^{\dagger A'_1} \times \left[\hat{T}_\gamma^{E''} \times \hat{T}_\gamma^{E''} \right]^{A'_1} \right]^{A'_1} + H.c. \quad (6.16b)$$

$$\hat{F}_{3/26} = \left[\hat{T}_s^{\dagger E'} \times \left[\hat{T}_\gamma^{A''_2} \times \hat{T}_\gamma^{E''} \right]^{E'} \right]^{A'_1} + H.c. \quad (6.16c)$$

$$\hat{F}_{3/66} = \left[\hat{T}_s^{\dagger E'} \times \left[\hat{T}_\gamma^{E''} \times \hat{T}_\gamma^{E''} \right]^{E'} \right]^{A'_1} + H.c., \quad (6.16d)$$

y para orden cuártico están los operadores anarmónicos y el momento angular

$$\hat{\nu}_1\hat{\nu}_2, \hat{\nu}_1\hat{\nu}_6, \hat{\nu}_3\hat{\nu}_2, \hat{\nu}_3\hat{\nu}_6, \hat{l}_s \cdot \hat{l}_\gamma, \quad (6.17a)$$

y cinco acoplamientos más

$$\hat{N}_{12/36} = \left[\left[\hat{T}_s^{\dagger A'_1} \times \hat{T}_\gamma^{\dagger A''_2} \right]^{A''_2} \times \left[\hat{T}_s^{E'} \times \hat{T}_\gamma^{E''} \right]^{A''_2} \right]^{A'_1} + H.c. \quad (6.17b)$$

$$\hat{N}_{36/36} = \left[\left[\hat{T}_s^{\dagger E'} \times \hat{T}_\gamma^{\dagger E''} \right]^{A''_2} \times \left[\hat{T}_s^{E'} \times \hat{T}_\gamma^{E''} \right]^{A''_2} \right]^{A'_1} + H.c. \quad (6.17c)$$

$$\hat{N}_{16/32} = \left[\left[\hat{T}_s^{\dagger A'_1} \times \hat{T}_\gamma^{\dagger E''} \right]^{E''} \times \left[\hat{T}_s^{E'} \times \hat{T}_\gamma^{A''_2} \right]^{E''} \right]^{A'_1} + H.c. \quad (6.17d)$$

$$\hat{N}_{16/36} = \left[\left[\hat{T}_s^{\dagger A'_1} \times \hat{T}_\gamma^{\dagger E''} \right]^{E''} \times \left[\hat{T}_s^{E'} \times \hat{T}_\gamma^{E''} \right]^{E''} \right]^{A'_1} + H.c. \quad (6.17e)$$

$$\hat{N}_{32/36} = \left[\left[\hat{T}_s^{\dagger E'} \times \hat{T}_\gamma^{\dagger A''_2} \right]^{E''} \times \left[\hat{T}_s^{E'} \times \hat{T}_\gamma^{E''} \right]^{E''} \right]^{A'_1} + H.c. \quad (6.17f)$$

En seguida se definen los acoplamientos de cuarto orden necesarios para escribir el Hamiltoniano de interacción $b - \gamma$ además de

$$\hat{\nu}_5 \hat{\nu}_2, \hat{\nu}_5 \hat{\nu}_6, \hat{\nu}_4 \hat{\nu}_2, \hat{\nu}_4 \hat{\nu}_6, \hat{l}_b \cdot \hat{l}_\gamma, \quad (6.18a)$$

éstos son

$$\hat{N}_{52/46} = \left[\left[\hat{T}_b^{\dagger A'_1} \times \hat{T}_\gamma^{\dagger A''_2} \right]^{A''_2} \times \left[\hat{T}_b^{E'} \times \hat{T}_\gamma^{E''} \right]^{A''_2} \right]^{A'_1} + H.c. \quad (6.18b)$$

$$\hat{N}_{46/46} = \left[\left[\hat{T}_b^{\dagger E'} \times \hat{T}_\gamma^{\dagger E''} \right]^{A''_2} \times \left[\hat{T}_b^{E'} \times \hat{T}_\gamma^{E''} \right]^{A''_2} \right]^{A'_1} + H.c. \quad (6.18c)$$

$$\hat{N}_{56/42} = \left[\left[\hat{T}_b^{\dagger A'_1} \times \hat{T}_\gamma^{\dagger E''} \right]^{E''} \times \left[\hat{T}_b^{E'} \times \hat{T}_\gamma^{A''_2} \right]^{E''} \right]^{A'_1} + H.c. \quad (6.18d)$$

$$\hat{N}_{56/46} = \left[\left[\hat{T}_b^{\dagger A'_1} \times \hat{T}_\gamma^{\dagger E''} \right]^{E''} \times \left[\hat{T}_b^{E'} \times \hat{T}_\gamma^{E''} \right]^{E''} \right]^{A'_1} + H.c. \quad (6.18e)$$

$$\hat{N}_{42/46} = \left[\left[\hat{T}_b^{\dagger E'} \times \hat{T}_\gamma^{\dagger A''_2} \right]^{E''} \times \left[\hat{T}_b^{E'} \times \hat{T}_\gamma^{E''} \right]^{E''} \right]^{A'_1} + H.c. \quad (6.18f)$$

y

$$\hat{N}_{55/22} = \left[\left[\hat{T}_b^{\dagger A'_1} \times \hat{T}_b^{\dagger A'_1} \right]^{A'_1} \times \left[\hat{T}_\gamma^{A''_2} \times \hat{T}_\gamma^{A''_2} \right]^{A'_1} \right]^{A'_1} + H.c. \quad (6.18g)$$

$$\hat{N}_{55/66} = \left[\left[\hat{T}_b^{\dagger A'_1} \times \hat{T}_b^{\dagger A'_1} \right]^{A'_1} \times \left[\hat{T}_\gamma^{E''} \times \hat{T}_\gamma^{E''} \right]^{A'_1} \right]^{A'_1} + H.c. \quad (6.18h)$$

$$\hat{N}_{44/22} = \left[\left[\hat{T}_b^{\dagger E'} \times \hat{T}_b^{\dagger E'} \right]^{A'_1} \times \left[\hat{T}_\gamma^{A''_2} \times \hat{T}_\gamma^{A''_2} \right]^{A'_1} \right]^{A'_1} + H.c. \quad (6.18i)$$

$$\hat{N}_{44/66} = \left[\left[\hat{T}_b^{\dagger E'} \times \hat{T}_b^{\dagger E'} \right]^{A'_1} \times \left[\hat{T}_\gamma^{E''} \times \hat{T}_\gamma^{E''} \right]^{A'_1} \right]^{A'_1} + H.c. \quad (6.18j)$$

$$\hat{N}_{54/26} = \left[\left[\hat{T}_b^{\dagger A'_1} \times \hat{T}_b^{\dagger E'} \right]^{E'} \times \left[\hat{T}_\gamma^{A''_2} \times \hat{T}_\gamma^{E''} \right]^{E'} \right]^{A'_1} + H.c. \quad (6.18k)$$

$$\hat{N}_{54/66} = \left[\left[\hat{T}_b^{\dagger A'_1} \times \hat{T}_b^{\dagger E'} \right]^{E'} \times \left[\hat{T}_\gamma^{E''} \times \hat{T}_\gamma^{E''} \right]^{E'} \right]^{A'_1} + H.c. \quad (6.18l)$$

$$\hat{N}_{44/26} = \left[\left[\hat{T}_b^{\dagger E'} \times \hat{T}_b^{\dagger E'} \right]^{E'} \times \left[\hat{T}_\gamma^{A''_2} \times \hat{T}_\gamma^{E''} \right]^{E'} \right]^{A'_1} + H.c. \quad (6.18m)$$

$$\hat{N}_{44/66} = \left[\left[\hat{T}_b^{\dagger E'} \times \hat{T}_b^{\dagger E'} \right]^{E'} \times \left[\hat{T}_\gamma^{E''} \times \hat{T}_\gamma^{E''} \right]^{E'} \right]^{A'_1} + H.c. \quad (6.18n)$$

Escrito con todos los acoplamientos linealmente independientes, el Hamiltoniano normal es

$$\begin{aligned} \frac{\hat{H}_s}{hc} &= \omega_1 \hat{\nu}_1 + \omega_3 \hat{\nu}_3 + x_{11} \hat{\nu}_1^2 + x_{33} \hat{\nu}_3^2 + x_{13} \frac{1}{2} (\hat{\nu}_1 \hat{\nu}_3 + \hat{\nu}_3 \hat{\nu}_1) \\ &+ K_{1133} \hat{D}_{11/33}^s + K_{1333} \hat{D}_{13/33}^s + g_s \hat{l}_s^2, \end{aligned} \quad (6.19a)$$

$$\begin{aligned} \frac{\hat{H}_b}{hc} &= \omega_5 \hat{\nu}_5 + \omega_4 \hat{\nu}_4 + x_{55} \hat{\nu}_5^2 + x_{44} \hat{\nu}_4^2 + x_{54} \frac{1}{2} (\hat{\nu}_5 \hat{\nu}_4 + \hat{\nu}_4 \hat{\nu}_5) \\ &+ K_{5544} \hat{D}_{55/44}^s + K_{5444} \hat{D}_{54/44}^s + g_b \hat{l}_b^2, \end{aligned} \quad (6.19b)$$

$$\frac{\hat{H}_\gamma}{hc} = \omega_2 \hat{\nu}_2 + \omega_6 \hat{\nu}_6 + x_{22} \hat{\nu}_2^2 + x_{66} \hat{\nu}_6^2 + x_{26} \frac{1}{2} (\hat{\nu}_2 \hat{\nu}_6 + \hat{\nu}_6 \hat{\nu}_2)$$

$$+ K_{2266} \hat{D}_{22/66}^s + K_{2666} \hat{D}_{26/66}^s + g_\gamma \hat{l}_\gamma^2, \quad (6.19c)$$

$$\frac{\hat{H}_{sbb}}{hc} = \mathcal{F}_{155} \hat{F}_{1/55} + \mathcal{F}_{144} \hat{F}_{1/44} + \mathcal{F}_{354} \hat{F}_{3/54} + \mathcal{F}_{344} \hat{F}_{3/44}, \quad (6.19d)$$

$$\frac{\hat{H}_{s\gamma\gamma}}{hc} = \mathcal{F}_{122} \hat{F}_{1/22} + \mathcal{F}_{166} \hat{F}_{1/66} + \mathcal{F}_{326} \hat{F}_{3/26} + \mathcal{F}_{366} \hat{F}_{3/66}, \quad (6.19e)$$

$$\begin{aligned} \frac{\hat{H}_{ssbb}}{hc} &= x_{15} \hat{\nu}_1 \hat{\nu}_5 + x_{14} \hat{\nu}_1 \hat{\nu}_4 + x_{35} \hat{\nu}_3 \hat{\nu}_5 + x_{34} \hat{\nu}_3 \hat{\nu}_4, \\ &+ K_{1534} \hat{N}_{15/34} + K_{3434} \hat{N}_{34/34} + K_{1435} \hat{N}_{14/35} + K_{1434} \hat{N}_{14/34} + K_{3534} \hat{N}_{35/34} \\ &+ g_{sb} \hat{l}_s \cdot \hat{l}_b, \end{aligned} \quad (6.19f)$$

$$\begin{aligned} \frac{\hat{H}_{ss\gamma\gamma}}{hc} &= x_{12} \hat{\nu}_1 \hat{\nu}_2 + x_{16} \hat{\nu}_1 \hat{\nu}_6 + x_{32} \hat{\nu}_3 \hat{\nu}_2 + x_{36} \hat{\nu}_3 \hat{\nu}_6, \\ &+ K_{1236} \hat{N}_{12/36} + K_{6363} \hat{N}_{63/63} + K_{1632} \hat{N}_{16/32} + K_{1636} \hat{N}_{16/36} + K_{3236} \hat{N}_{32/36} \\ &+ g_{s\gamma} \hat{l}_s \cdot \hat{l}_\gamma, \end{aligned} \quad (6.19g)$$

$$\begin{aligned} \frac{\hat{H}_{bb\gamma\gamma}}{hc} &= x_{52} \hat{\nu}_5 \hat{\nu}_2 + x_{56} \hat{\nu}_5 \hat{\nu}_6 + x_{42} \hat{\nu}_4 \hat{\nu}_2 + x_{46} \hat{\nu}_4 \hat{\nu}_6, \\ &+ K_{5246} \hat{N}_{52/46} + K_{6464} \hat{N}_{64/64} + K_{5642} \hat{N}_{56/42} + K_{5646} \hat{N}_{56/46} + K_{4246} \hat{N}_{42/46} \\ &+ g_{b\gamma} \hat{l}_b \cdot \hat{l}_\gamma, \end{aligned} \quad (6.19h)$$

$$\begin{aligned} \frac{\hat{H}'_{bb\gamma\gamma}}{hc} &= K_{5522} \hat{N}_{55/22} + K_{5566} \hat{N}_{55/66} + K_{4422} \hat{N}_{44/22} + K_{4466} \hat{N}_{44/66} + K_{5426} \hat{N}_{54/26} \\ &+ K_{5466} \hat{N}_{54/66} + K_{4426} \hat{N}_{44/26} + K_{4466} \hat{N}_{44/66}. \end{aligned} \quad (6.19i)$$

En (6.19) están incluidas las interacciones que involucran etiquetas relacionadas con los grados de libertad espurios, éstas se deben excluir para obtener un Hamiltoniano normal físico de la siguiente forma

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \sum_{i=1}^4 \omega_i \hat{\nu}_i + \sum_{i \geq j} x_{ij} \frac{1}{2} (\hat{\nu}_i \hat{\nu}_j + \hat{\nu}_j \hat{\nu}_i) + \mathcal{F}_{144} \hat{F}_{1/44} + \mathcal{F}_{344} \hat{F}_{3/44} + \mathcal{F}_{122} \hat{F}_{1/22} \\ &+ K_{1133} \hat{D}_{11/33}^s + K_{1333} \hat{D}_{13/33}^s + K_{1434} \hat{N}_{14/34} + K_{34/34} \hat{N}_{34/34} + K_{4422} \hat{N}_{44/22} \\ &+ K_{4422} \hat{N}_{44/22} + g_b \hat{l}_b^2 + g_s \hat{l}_s^2 + g_{sb} \hat{l}_s \cdot \hat{l}_b. \end{aligned} \quad (6.20)$$

6.3. Funciones base

Para construir una base similar a (5.46) e isomorfa a (6.10) se diagonaliza primeramente el C_{II} en la base local construida a partir de las soluciones independientes, como en (5.2)

$$|\kappa_s, \kappa_b, \kappa_\gamma; v_1, v_2, v_3, v_4, v_5, v_6, v_7, v_8, v_9\rangle \equiv |\{\kappa_x\}; \{v_i\}\rangle, \quad (6.21)$$

donde se puede observar que los estados espurios son difíciles de identificar. Las funciones así obtenidas portan la irrep Γ del grupo \mathcal{D}_{3h} y su componente γ asociada al subgrupo \mathcal{C}_2^a .

Ahora la diagonalización simultánea de los seis operadores N_{Γ}^x junto con el cuadrado de los operadores de momento angular en el límite armónico de la base (5.42) da como resultado un conjunto

de funciones caracterizadas por los seis modos físicos y los tres espurios.

$$|\{\kappa_x\}, \{v_x\}; n_1, n_2, n_3^{l_3}, n_4^{l_4}; n_5, n_6^{l_6}; \Gamma, \gamma\rangle = \sum_q B_{\{\nu_i, l_j\}, q}^{\{v_x\}\Gamma, \gamma} |\{\kappa\}\{v_x\}; q\Gamma, \gamma\rangle. \quad (6.22)$$

Esta base incluye números cuánticos tanto físicos como espurios. Para obtener una base física isomorfa a la normal, se deben tomar $n_5 = n_6 = 0$

$$|\{\kappa_x\}, \{v_x\}; n_1, n_2, n_3^{l_3}, n_4^{l_4}; 0, 0^0; \Gamma, \gamma\rangle \approx |\nu_1 \nu_2 \nu_3^{l_3} \nu_4^{l_4}\rangle. \quad (6.23)$$

Al llevar a cabo la sustitución $\hat{a}^\dagger \rightarrow \hat{b}^\dagger$ ($\hat{v}_i \rightarrow \bar{\nu}_i$) se obtiene la base

$$|\{\kappa_x\}, \{v_x\}; \bar{\nu}_1, \bar{\nu}_2, \bar{\nu}_3^{l_3}, \bar{\nu}_4^{l_4}; 0, 0^0; \Gamma, \gamma\rangle = \sum_q B_{\{\bar{\nu}_i, l_j\}, q}^{\{v_x\}\Gamma, \gamma} |\{\kappa\}\{v_x\}; q\Gamma, \gamma\rangle. \quad (6.24)$$

6.4. Trifluoruro de Boro

Los trihalogenuros de boro son ejemplos de moléculas planas. Recientemente se han estudiado los espectros infrarrojo y Raman de alta resolución del $^{11}\text{BF}_3$ de 400 a 4600 cm^{-1} [64, 65, 66, 67, 68]. Anteriormente se habían hecho investigaciones en esta región, aunque con menor resolución [69]. En estos estudios, el análisis de las combinaciones y los sobretonos llevó a la asignación de 25000 transiciones. Se llevó a cabo un análisis detallado de la estructura rotacional para cada transición vibracional, permitiendo determinar las constantes rotacionales correspondientes. Sin embargo, la cantidad de energías puramente vibracionales se reduce a únicamente 25.

El trifluoruro de boro es un gas incoloro altamente tóxico que forma humos blancos en ambientes húmedos, pues se hidroliza para formar fluoruro de hidrógeno, ácido fluorobórico y ácido bórico. Es utilizado en la industria para la fabricación de semiconductores, donde se alimenta este gas para crear especies de boro en los implantadores de iones. El BF_3 también es frecuentemente utilizado como catalizador en muchas reacciones químicas debido a que se comporta como un ácido fuerte de Lewis.

La similitud entre las masas atómicas del Flúor y el Boro sugiere un comportamiento normal, lo cual significa que la representación normal constituye el esquema adecuado para construir tanto el Hamiltoniano como la base. Por lo tanto, el hamiltoniano normal (6.20) parece ser el adecuado para describir el sistema. En realidad, la escasa lista de energías experimentales disponibles obliga a tomar un Hamiltoniano más sencillo, por ejemplo un desarrollo de Dunham

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^4 \omega_i \hat{\nu}_i + \sum_{i \geq j} x_{ij} \frac{1}{2} (\hat{\nu}_i \hat{\nu}_j + \hat{\nu}_j \hat{\nu}_i). \quad (6.25)$$

A pesar de que incluye sólo interacciones diagonales, hay efectos anarmónicos presentes, considerando el hecho de que el modelo está dado en términos de osciladores locales anarmónicos interactuantes.

La distancia $B - F$ de equilibrio es $r_e = 1.3070 \text{ \AA}$ [68]. Como el operador dipolar porta representaciones A_2'' y E' , solamente el modo de vibración ν_1 es inactivo en el infrarrojo, los otros tres fundamentales son activos. Muchas combinaciones y sobretonos son inactivos si se consideran como transiciones directas desde el estado base. Sin embargo, dichos estados pueden encontrarse en el espectro infrarrojo como bandas calientes provenientes de la transición de estados poblados térmicamente [66]. Los estados fundamentales del $^{11}\text{BF}_3$ son, en cm^{-1} ,

$$\nu_1 = 885,84 \quad \nu_2 = 691,21, \quad \nu_3 = 1453,96, \quad \nu_4 = 479,35, \quad (6.26)$$

de donde se identifican las siguientes resonancias permitidas

$$\nu_1 \approx 2\nu_4, \quad \nu_3 \approx 3\nu_4, \quad 2\nu_2 \approx 3\nu_4. \quad (6.27)$$

La primera resonancia está considerada en el hamiltoniano normal (6.20) por la interacción de Fermi $\hat{F}_{1/44}$. Las otras dos no se habían considerado por que no conservan la poliada (6.13). Para incluirlas, debe de establecerse una nueva poliada física, la cual puede definirse como

$$P = 4\nu_1 + 3\nu_2 + 6\nu_3 + 2\nu_4. \quad (6.28)$$

Una diferencia notoria entre (6.13) y (6.28) es que esta última no se puede traducir a una poliada local, ya que los coeficientes de los modos que corresponden al mismo subespacio s son distintos.

Esta nueva poliada permite incluir en el Hamiltoniano interacciones asociadas a las otras dos resonancias y eliminar la interacción D_{1133} que no la conserva. El operador explícito que toma en cuenta la resonancia $\nu_3 \approx 3\nu_4$ en términos de los acoplamientos tensoriales está dado por la interacción de Fermi

$$\hat{F}_{3/444} = \left[\hat{T}_s^{\dagger E'_1} \times \left[\left[\hat{T}_b^{E'_1} \times \hat{T}_b^{E'_1} \right]^{A'_1} \times \hat{T}_b^{E'_1} \right]^{E'_1} \right]^{A'_1} + H.c., \quad (6.29)$$

mientras que para $2\nu_3 \approx 3\nu_4$ se tiene

$$\hat{F}_{22/444} = \hat{T}_\gamma^{\dagger A''_2} \times \hat{T}_\gamma^{\dagger A''_2} \times \left[\left[\hat{T}_b^{E'_1} \times \hat{T}_b^{E'_1} \right]^{E'_1} \times \hat{T}_b^{E'_1} \right]^{A'_1} + H.c. \quad (6.30)$$

El Hamiltoniano que conserva la poliada (6.28) toma la forma

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \sum_{i=1}^4 \omega_i \hat{\nu}_i + \sum_{i \geq j} x_{ij} \frac{1}{2} (\hat{\nu}_i \hat{\nu}_j + \hat{\nu}_j \hat{\nu}_i) + K_{3434} \hat{N}_{34/34} \\ &+ f_1 \hat{F}_{1/44} + f_2 \hat{F}_{3/444} + f_3 \hat{F}_{22/444} \\ &+ g_b \hat{l}_b^2 + g_s \hat{l}_s^2 + g_{sb} \hat{l}_s \cdot \hat{l}_b. \end{aligned} \quad (6.31)$$

Este Hamiltoniano es el más general tomando en cuenta las interacciones importantes. Todas estas interacciones se toman en cuenta para la descripción rovibracional en las refs [66, 68], aunque en una base armónica.

Cabe señalar que de los elementos de matriz no diagonales, los más relevantes se deben a una interacción de Fermi, $\nu_3 \approx 3\nu_4$, y una resonancia, r_{34} , que tiene que ver con la transferencia de dos cuantos entre los momentos angulares l de los modos bidimensionales. Esta resonancia está definida por los elementos de matriz

$$r_{34} = \langle \nu_1 \nu_2 \nu_3^{l_3} \nu_4^{l_4} | \hat{H} / hc | \nu_1 \nu_2 \nu_3^{l_3 \pm 2} \nu_4^{l_4 \mp 2} \rangle. \quad (6.32)$$

En el límite armónico, la interacción definida como $\hat{N}_{34/34}$ coincide con r_{34}

$$r_{34} = \langle \nu_1 \nu_2 \nu_3^{l_3} \nu_4^{l_4} | \lim_{k \rightarrow \infty} \hat{N}_{34/34} | \nu_1 \nu_2 \nu_3^{l_3 \pm 2} \nu_4^{l_4 \mp 2} \rangle. \quad (6.33)$$

Este resultado se puede comprobar sencillamente reescribiendo la interacción $N_{34/34}$ en términos de tensores esféricos

$$\hat{N}_{34/34} = T_b^{\dagger E^-} T_\gamma^{\dagger E^+} T_b^{E^+} T_\gamma^{E^-} + H.c., \quad (6.34)$$

los cuales se definen en función de los tensores Cartesianos obtenidos a partir de la cadena $\mathcal{D}_{3h} \supset \mathcal{C}_2^a$

$$T^{E'\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(T^{E',A} \pm iT^{E',B} \right). \quad (6.35)$$

Por su parte, la interacción $\hat{F}_{3/444}$ que involucra un cambio de cuatro cuantos vibracionales, normalmente es ignorado. La ref. [66] señala que el término es necesario para la descripción roto-vibracional.

Aunque el Hamiltoniano (6.31) involucra 21 parámetros, no todos se pueden determinar con las 25 energías experimentales disponibles en la ref. [68]. A través de diferentes ajustes se obtuvieron los parámetros mostrados en la tabla 6.1. Primero se fijaron los parámetros $\kappa_s = 50$, $\kappa_b = 170$ y $\kappa_\gamma = 180$, pues fueron los valores que minimizaron el *rms* de un ajuste utilizando un Hamiltoniano que incluye únicamente las contribuciones armónicas ω_i y anarmónicas x_{ij} (6.25). El *rms* de este primer ajuste, el “ajuste 1”, fue de 0.73 cm^{-1} y las energías están enlistadas en la tabla 6.2. Éste es un muy buen ajuste y es difícil de mejorarlo agregando interacciones no diagonales. Sin embargo existen interacciones relevantes, incluidas en (6.31), que merecen ser analizadas mediante su incorporación al ajuste. En el “ajuste 2” se ha tomado en cuenta la resonancia $\hat{N}_{34/34}$. Cuando esta interacción se incluye, el *rms* disminuye a 0.52 cm^{-1} . Los parámetros espectroscópicos obtenidos para este ajuste también se encuentran en la tabla 6.1.

Parámetro	Ajuste 1	Ajuste 2	Ajuste 3	Ajuste 4
ω_1	924,658	924,767	924,576	884,24
ω_2	693,783	693,77	693,714	689,366
ω_3	1501,15	1501,41	1501,49	1469,86
ω_4	482,631	482,725	483,445	485,208
x_{11}	6,08552	6,12819	6,12671	-0,835309
x_{22}	2,60392	2,60923	2,63097	1,47684
x_{33}	9,67929	9,5917	9,54774	-10,5353
x_{44}	1,61515	1,5998	1,20867	-2,8267
x_{12}	-2,96887	-3,11468	-2,88352	-0,351849
x_{13}	33,6942	33,3574	33,521	-1,4432
x_{14}	-3,83433	-4,09775	-4,01713	-3,46031
x_{23}	-5,55297	-5,71811	-5,75339	-10,4887
x_{24}	0,854033	0,810645	0,626134	-0,724476
x_{34}	-2,31298	-1,67352	-2,20974	-9,77815
g_s	0	0.	0.	0.
g_b	0	0.	0.	0.
g_{sb}	0	0.	0.	0.
K_{3434}	0	-1,15495	-1,12071	-1,12455
f_1	0	0.	0.	0.
f_2	0	0.	0,458169	0.
f_3	0	0.	0.	0.

Tabla 6.1: Parámetros espectroscópicos normales ajustados para el $^{11}\text{BF}_3$.

Si se intenta introducir la interacción de Fermi $F_{1/44}$, el cálculo se vuelve inestable. Lo mismo ocurre con los operadores de momento angular, lo cual se explica por la falta de energías que involucren desdoblamiento de niveles debido a momento angular. Una situación semejante se presenta para el caso de la interacción $\hat{F}_{22/444}$, por lo que no se puede determinar el parámetro asociado.

Un criterio para evaluar el modelo utilizado consiste en realizar una comparación con una descripción equivalente en el límite armónico. Realizando un ajuste con los mismos parámetros que

en el ajuste 2, pero tomando valores muy grandes para los parámetros κ se obtiene un ajuste con un rms de 4.69 cm^{-1} . Las diferencias de los niveles de energía del ajuste armónico se encuentran en la tabla 6.2, bajo la columna “ajuste 4”. La comparación de este ajuste con el modelo anarmónico lleva a la conclusión de que con el modelo de osciladores locales anarmónicos interactuantes se obtiene, en efecto, una mejor descripción.

La forma del Hamiltoniano propuesto no mezcla funciones, lo cual permite resaltar el carácter normal del sistema. Debido a esto, en la tabla 6.2 no se ha escrito la componente mayoritaria de los estados, pues todas son prácticamente 1. Aunque la inclusión de más interacciones no mejora la descripción previa, éstas se pueden incluir con el fin de obtener el parámetro espectroscópico asociado. Así se hizo en el llamado “ajuste 3”, introduciendo la interacción $\hat{F}_{3/444}$. La desviación obtenida fue $rms = 0.59 \text{ cm}^{-1}$. Si se logran obtener las constantes de fuerza a través de los parámetros ajustados, puede resultar que esta interacción sirva para mejorar la predicción del espectro de algún isotópomo.

Poliada	Estado	Exp. ^[68]	Ajuste 1	Ajuste 2	Ajuste 3	Ajuste 4
Simetría A_1'						
4	1 ₁	885,84	0,5	0,4	0,6	2,4
4	4 ₂	959,31	1.	0,9	1.	0,2
6	2 ₂	1384,96	0.	0.	0.	0,3
8	3 ₁ 4 ₁	1929,68	-1,4	0	0.	0
Simetría E'						
2	4 ₁	479,35	-0,1	-0,2	-0,5	-3.
4	4 ₂	959,69	-0,5	-0,7	-0,5	0,6
6	1 ₁ 4 ₁	1361,32	0,2	0,2	0	-1.
6	3 ₁	1453,96	0,2	0.	0.	-5,4
8	1 ₁ 4 ₂	1837,73	-0,5	-0,2	-0,1	2,1
8	2 ₂ 4 ₁	1866,12	0.	0.	0.	0,5
8	3 ₁ 4 ₁	1931,92	0,8	0.	0.	0
10	1 ₂ 4 ₁	2240,94	0.	0,1	0	0,3
10	1 ₁ 3 ₁	2336,2	-0,7	-0,7	-0,7	-5,1
12	1 ₁ 3 ₁ 4 ₁	2810,7	0,1	-0,3	-0,3	0,3
12	3 ₂	2905,36	0,7	0,5	0,5	7,8
14	1 ₃ 4 ₁	3118,2	-0,1	-0,1	-0,1	1.
14	1 ₂ 3 ₁	3216,32	-0,2	-0,1	0.	-5,3
16	1 ₂ 3 ₁ 4 ₁	3687,14	0,5	0,4	0,4	-0,1
16	1 ₁ 3 ₂	3783,84	0.	0,3	0,2	5,7
18	3 ₃	4310,26	-0,2	-0,3	-0,4	-4,5
Simetría A_2''						
3	2 ₁	691,21	0	0	0.	0,4
7	1 ₁ 2 ₁	1573,73	0	0	0	-0,2
9	2 ₃	2081,12	0.	0.	0.	-0,3
Simetría E''						
5	2 ₁ 4 ₁	1171,49	0.	0.	-0,2	-1.
9	2 ₁ 3 ₁	2139,68	0	0	0.	0

Tabla 6.2: Diferencias entre las energías experimentales [68] y calculadas para los cuatro ajustes del $^{11}BF_3$.

6.5. Representación Local del Hamiltoniano

La desventaja de escribir el Hamiltoniano en el esquema normal es que al parecer se ha perdido la conexión con las constantes de fuerza, sin embargo, esta conexión se puede recuperar, y es aquí donde adquiere sentido el comentario “la eliminación de los estados espurios se convierte en un problema al introducir anarmonicidades”.

En el capítulo 5 se encontró una transformación entre el Hamiltoniano normal y el local algebraico desarrollando los acoplamiento tensoriales en términos de los operadores de creación y aniquilación. Aunque en las moléculas piramidales ya se tenían definidas las interacciones locales, esto no es un requisito para poder establecer la transformación. En forma análoga, para las moléculas planas se puede obtener una transformación entre el Hamiltoniano normal (6.19) que contiene las redundancias y uno local del tipo

$$\hat{H} = \sum_j \alpha_j \hat{I}_j. \quad (6.36)$$

En las moléculas piramidales se tenía de antemano la relación de los parámetros locales α_j con las constantes de fuerza, pero como en este caso todavía no se obtiene, en principio todas los parámetros locales son independientes. Por supuesto que en el Hamiltoniano (6.36) están incluidas las redundancias, por estar conectado con (6.19).

Como se ha mencionado, la poliada (6.13) no corresponde a la poliada física del BF_3 . Sin embargo, es muy útil como herramienta para establecer subespacios de transformación. La misma poliada (6.13) escrita en términos de los números cuánticos definidos en (6.21) toma la forma

$$P = 2(v_1 + v_2 + v_3) + \sum_{i=4}^9 v_i. \quad (6.37)$$

Gracias a que el Hamiltoniano normal (6.19) fue construido considerando una poliada de este tipo, en la que los coeficientes de diferentes modos de un mismo subespacio son iguales, se puede establecer la transformación a un Hamiltoniano local construyendo matrices de transformación para cada contribución, como se hizo para las piramidales.

Sin embargo, el Hamiltoniano que se usó para el ajuste del $^{11}BF_3$ no fue precisamente (6.19), sino (6.31) en el cual se considera la poliada física. Para encontrar la transformación de los parámetros asociados a las dos resonancias que no estaban involucradas, $F_{3/444}$ y $F_{22/444}$, se debe buscar una poliada con las características de (6.13) que coincida con estas resonancias. Podría ser, por ejemplo

$$P = 6(\nu_1 + \nu_3) + 3\nu_2 + 2\nu_4. \quad (6.38)$$

Con esta poliada se pueden encontrar las matrices de transformación del subespacio de interacciones tanto locales como normales generado para cada resonancia.

6.6. Redundancias en las Coordenadas y Momentos

Para los sistemas piramidales el Hamiltoniano se construyó con coordenadas internas de desplazamiento, en términos de las cuales se obtuvo la matriz \mathbf{G} . Sin embargo, si se siguiera el mismo método para el sistema en cuestión, la matriz \mathbf{G} sería singular debido a las redundancias. Por este motivo, se introducen las coordenadas adaptadas por simetría S_α y sus momentos conjugados \mathcal{P}_α . Como estas nuevas variables portan las irreps, pueden distinguirse las físicas de las redundantes. Las coordenadas S_α son combinaciones lineales de las coordenadas internas de desplazamiento q_i definidas por (5.1) además de las que se definen para el espacio γ

$$q_k = r_e \Delta \gamma_k, \quad k = 7, 8, 9. \quad (6.39)$$

La forma matricial general de las coordenadas S_α es

$$\mathbf{S} = \mathbf{M} \mathbf{q}. \quad (6.40)$$

donde

$$\mathbf{S} = \{S_{A'_1}^s, S_{A'_2}^\gamma, S_{E'A}^s, S_{E'B}^s, S_{E'A}^b, S_{E'B}^b; S_{A'_1}^b, S_{E''A}^\gamma, S_{E''B}^\gamma\} \quad (6.41)$$

incluye las coordenadas espurias (colocadas al final) y la matriz \mathbf{M} es cuadrada. Los elementos de \mathbf{M} se conocen, pues son los mismos que se utilizaron para definir los tensores en función de los operadores de creación y aniquilación.

Si sólo se consideran las coordenadas físicas, la transformación toma la forma

$$\mathbf{S}' = \mathbf{M}' \mathbf{q}, \quad (6.42)$$

con

$$\mathbf{S}' = \{S_{A'_1}^s, S_{A'_2}^\gamma, S_{E'A}^s, S_{E'B}^s, S_{E'A}^b, S_{E'B}^b\} \quad (6.43)$$

y \mathbf{M}' sólo incluye las primeras seis columnas de \mathbf{M} , por lo tanto no es cuadrada. La transformación inversa a (6.42) para las coordenadas internas que involucran redundancias no es lineal, en general es de la forma

$$q_i = \sum_{\alpha} V_{\alpha}^i S_{\alpha} + \frac{1}{2} V_{\alpha\beta}^i S_{\alpha} S_{\beta} + \dots \quad (6.44)$$

Esto ocurre debido a que además de (6.40) se deben satisfacer las llamadas condiciones de redundancia, que tampoco suelen ser lineales sino de la forma

$$\sum_i \phi_i q_i + \sum_{i,j} \phi_{ij} q_i q_j + \dots = 0. \quad (6.45)$$

Así pues, los coeficientes V_{α}^i y $V_{\alpha\beta}^i$ de (6.44) se obtienen al sustituir (6.44) en (6.42) y (6.45), demandando la igualdad para las diferentes potencias de las variables, en este caso las coordenadas S_{α} [70].

En el caso particular del subespacio s sólo aparecen términos lineales, puesto que no hay redundancias. Para los subespacios b y γ se deben encontrar las condiciones de redundancia para obtener la inversión de (6.42), es decir, los coeficientes involucrados en (6.44). Para establecer las condiciones de redundancia en este caso, se consideran tres vectores unitarios ($\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3$) a lo largo de los enlaces. Cuando la molécula se encuentra sobre el plano, los tres vectores son linealmente dependientes

$$\sum_i \xi_i \mathbf{e}_i = 0. \quad (6.46)$$

La imposición de esta igualdad conduce a la ecuación [2]

$$\frac{1}{\sqrt{3}} \sum_{i=4}^6 \Delta\theta_i = 0. \quad (6.47)$$

Con estas expresiones se calculan los coeficientes V de (6.44), pero resulta que los términos cuadráticos se anulan, mientras que los términos lineales son equivalentes a haber transpuesto \mathbf{M}' . También debe

observarse que la ecuación de redundancia es la coordenada espuria igualada a cero.

Por otro lado, cuando la molécula vibra fuera del plano, se tienen las relaciones vectoriales

$$(\mathbf{e}_1 \times \mathbf{e}_2) \cdot \mathbf{e}_3 = (\mathbf{e}_3 \times \mathbf{e}_1) \cdot \mathbf{e}_2 = (\mathbf{e}_2 \times \mathbf{e}_3) \cdot \mathbf{e}_1, \quad (6.48)$$

las cuales conducen a las ecuaciones de redundancia

$$\frac{\sqrt{3}}{2}(\Delta\gamma_9 - \Delta\gamma_8) - \frac{1}{2}(\Delta\theta_4\Delta\gamma_9 - \Delta\theta_6\Delta\gamma_8) + \dots = 0, \quad (6.49a)$$

$$\frac{\sqrt{3}}{2}(2\Delta\gamma_7 - \Delta\gamma_8 - \Delta\gamma_9) - \frac{1}{2}(2\Delta\theta_5\Delta\gamma_7 - \Delta\theta_6\Delta\gamma_8 - \Delta\theta_4\Delta\gamma_9) + \dots = 0. \quad (6.49b)$$

Aunque aquí los términos cuadráticos no se eliminan, el hecho de que sean cruzados los hace muy incómodos, de manera que se tomará también una aproximación lineal justificada por la gran armonicidad de los espacios b y γ . Sin los términos cuadráticos, las ecuaciones (6.49) equivalen a igualar a cero las otras dos coordenadas espurias $S_{E''A}^\gamma$ y $S_{E''B}^\gamma$.

Los momentos conjugados \mathcal{P}_α se obtienen en términos de los momentos p_i conjugados a q_i a través de su definición

$$\mathcal{P}_\alpha = \frac{\partial T}{\partial S_\alpha} = \sum_i \frac{\partial q_i}{\partial S_\alpha} \frac{\partial T}{\partial q_i} = \sum_i \frac{\partial q_i}{\partial S_\alpha} p_i, \quad (6.50)$$

donde se observa que es necesaria la relación inversa (6.44), a menos que se tome la aproximación lineal en las redundancias, lo cual conduce a

$$\mathcal{P} = \tilde{\mathbf{M}}' \mathbf{p}, \quad (6.51)$$

que se justifica con los argumentos antes expuestos.

6.7. Hamiltoniano en Coordenadas

Con el propósito de escribir un Hamiltoniano en coordenadas internas siguiendo el mismo procedimiento con el que se construyó (5.6-5.9) en las piramidales, se propondrán dos métodos. El primero, como se verá, es simplemente una reconsideración, tomando en cuenta los resultados de la sección anterior.

En términos de las coordenadas y momentos adaptados por simetría, el Hamiltoniano toma la forma

$$\hat{T} = \frac{1}{2} \tilde{\mathcal{P}} \mathcal{G}(\mathbf{q}) \mathcal{P} + \mathbf{V}(\mathbf{S}). \quad (6.52)$$

La energía cinética está dada en términos de \mathcal{P} , que es el vector de los momentos conjugados a las coordenadas adaptadas por simetría y de

$$\mathcal{G}(\mathbf{q}) = \mathbf{M}'^\dagger \mathbf{G}(\mathbf{q}) \mathbf{M}'. \quad (6.53)$$

En esta ecuación ya se han excluido las componentes espurias de la matriz \mathcal{G} . Usando la aproximación (6.51) de \mathcal{P}_α , se puede regresar a la expresión de la energía cinética en términos de las coordenadas internas

$$\hat{T} = \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{p}} \mathbf{G}'(\mathbf{q}) \mathbf{p}, \quad (6.54)$$

sólo que ahora

$$\mathbf{G}'(\mathbf{q}) = \mathbf{M}'\mathbf{M}'^\dagger \mathbf{G}(\mathbf{q})\mathbf{M}'\mathbf{M}'^\dagger. \quad (6.55)$$

Una situación similar se presenta para la energía potencial. Si $F_{\alpha\beta\dots}$ con las constantes de fuerza referidas a las coordenadas adaptadas por simetría, entonces las constantes $f_{ij\dots}$ asociadas a las coordenadas internas son

$$f'_{ij\dots} = \sum_{\alpha\beta\dots=1}^6 m_{i\alpha}m_{j\beta}\dots F_{\alpha\beta\dots}. \quad (6.56)$$

De manera que si se define

$$V'(\mathbf{q}) = \frac{1}{2} \sum f'_{ij}q_iq_j + \frac{1}{3!} \sum f'_{ijk}q_iq_jq_k + \dots, \quad (6.57)$$

entonces se tiene un Hamiltoniano

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{p}}\mathbf{G}'(\mathbf{q})\mathbf{p} + V'(\mathbf{q}) \quad (6.58)$$

con la misma forma que uno local, como (6.59), pero con la ventaja de que las redundancias ya han sido eliminadas, al menos en forma aproximada.

Otra posibilidad para encontrar la relación entre el Hamiltoniano en el espacio de configuraciones y el algebraico es tomar directamente el Hamiltoniano local

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{p}}\mathbf{G}(\mathbf{q})\mathbf{p} + V(\mathbf{q}) \quad (6.59)$$

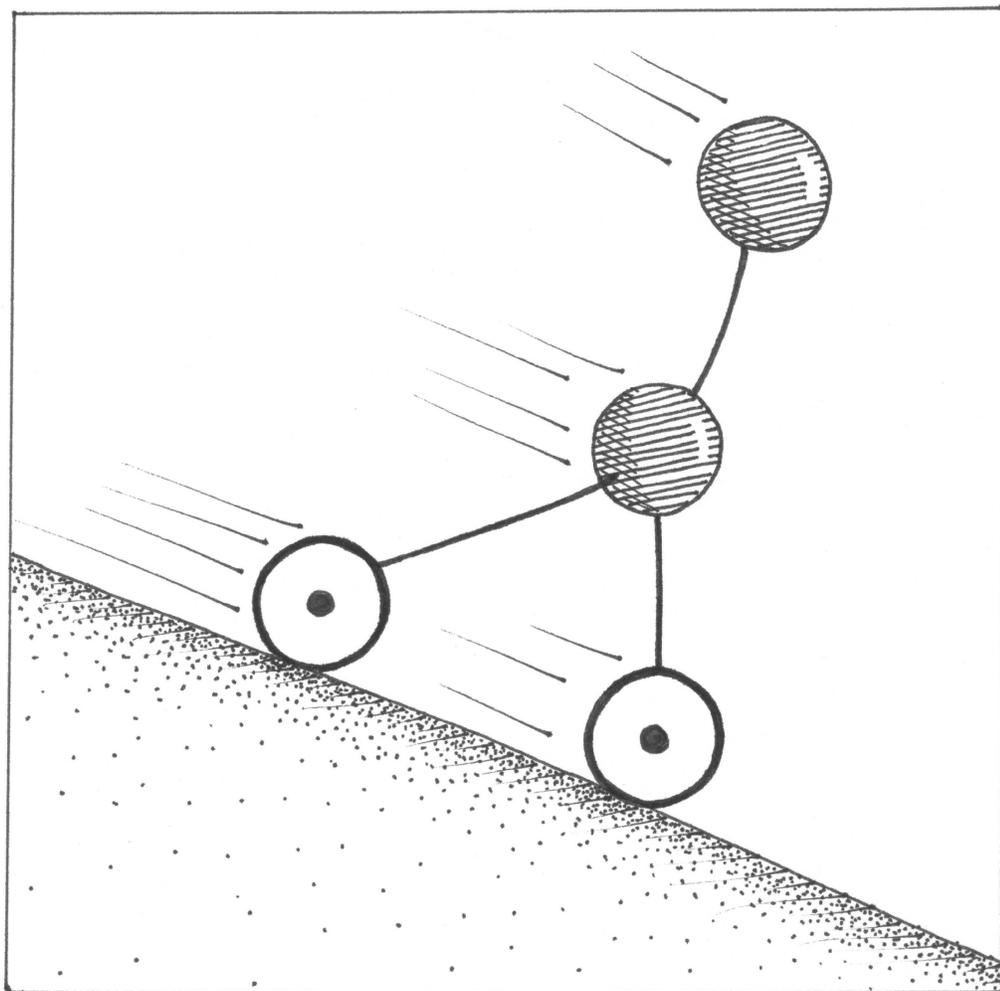
y obtener su representación algebraica en términos de los operadores locales, tal y como se hizo para las moléculas piramidales. En este caso es a través de la transformación a una representación normal que es posible eliminar las redundancias. Esto se hace igualando a cero todos los parámetros espectroscópicos normales que están relacionados con algún tensor espurio. Esta imposición debe establecer relaciones equivalentes a (6.56) entre las constantes de fuerza.

Una vez que se tenga el Hamiltoniano en coordenadas internas se podrá encontrar la relación entre las constantes de fuerza y los parámetros espectroscópicos locales, los cuales a su vez están relacionados con los parámetros normales ajustados.

Ambos métodos involucran una serie de aproximaciones, por lo que a simple vista no se puede juzgar cuál es mejor. Una forma de evaluar la calidad del método es prediciendo el espectro del isotópomo $^{10}BF_3$, con las constantes de fuerza calculadas en los dos casos, puesto que éstas son independientes de la masa.

Capítulo 7

CONCLUSIONES



En este trabajo se presentaron distintas formas de estudiar las excitaciones vibracionales de un sistema molecular. A manera de ejemplo se presentó un modelo local algebraico para los sistemas piramidales, además de su relación con la representación en coordenadas y con el esquema normal. La conexión entre el modelo local algebraico y el modelo local en el espacio de configuraciones se pudo establecer gracias a la realización algebraica de las coordenadas de Morse y sus momentos asociados en términos de operadores de creación y aniquilación, los cuales a su vez son generadores de un grupo dinámico isomorfo a $SU(2)$.

Para empezar, se expresó el Hamiltoniano en coordenadas internas, lo cual es un trabajo extenso y debe ser muy ordenado para no excluir ningún término. En relación a este punto, se programó en Mathematica un algoritmo general que reprodujera el Hamiltoniano en coordenadas locales. Esto permitió estudiar las moléculas piramidales y establecer las bases para abordar el problema en moléculas de tipo AB_3 . El programa da como resultado un Hamiltoniano mucho más extenso que (5.6-5.9), pues en éstos se ha simplificado la energía cinética, eliminando en el desarrollo todas las derivadas que de antemano se sabe que son cero.

Después viene la sustitución de las coordenadas y momentos por la aproximación lineal de la realización algebraica, restringida a la conservación de una poliada dada. Para esto se desarrolló otro programa. Esta sustitución da dos resultados importantes, el Hamiltoniano algebraico y la relación entre los parámetros espectroscópicos y las constantes de estructura y de fuerza.

Debido al comportamiento local de la arsina y la estibina, fue posible realizar un ajuste incluyendo sólo las interacciones más relevantes en la representación local. Los ajustes fueron bastante buenos, sin embargo, fue necesario fijar los parámetros espectroscópicos asociados a las interacciones de Fermi debido a la falta de energías experimentales. Esto se llevó a cabo usando constantes de fuerza obtenidas a primeros principios. Para el caso de la arsina se realizaron dos ajustes, uno hasta poliada 10 con un rms de $2.34cm^{-1}$ ajustando 6 parámetros. Un intento de incluir las siguientes energías de poliada 12 daba un rms de $4.78cm^{-1}$, para mejorar el segundo ajuste se tuvieron que incluir dos parámetros más de flexión, con lo cual se obtuvo un rms de $3.07cm^{-1}$. Para la estibina se ajustaron las energías hasta poliada 14 utilizando 7 parámetros, lo que dio un rms de $1.18cm^{-1}$. Hasta ahora estos ajustes son los mejores reportados usando este y otros modelos. Para los tres casos se obtuvieron las constantes de fuerza.

Por su parte, la relación entre los esquemas local y normal se logró desarrollando el Hamiltoniano normal por medio de productos de tensores adaptados por simetría. Los acoplamientos de estos tensores en términos de los operadores de creación y aniquilación provee de matrices de transformación entre las interacciones normales y locales, que corresponden a la misma transformación entre los parámetros espectroscópicos. Para hacer este trabajo de manera eficiente, también se hizo uso de la programación.

Tras haber estudiado los esquemas normal y local en las moléculas piramidales, se prosiguió con el análisis de las excitaciones vibracionales de las moléculas planas de tipo AB_3 . Estas moléculas, en especial los trihalogenuros de boro presentan un comportamiento normal. Pero lo que más las distingue del ejemplo anterior, es la aparición de coordenadas redundantes, las cuales se pueden identificar con ciertos modos normales dando lugar a su fácil eliminación. Por estas dos características, la forma natural de describir los sistemas de este tipo, es a través de un Hamiltoniano normal. Así se hizo y se tomó como ejemplo el espectro del BF_3 . El ajuste de las 25 energías se logró con 15 parámetros

que corresponden a las 14 interacciones correspondientes al desarrollo de Dunham y la resonancia en l . El rms obtenido fue de 0.52cm^{-1} .

Para obtener las constantes de fuerza a partir de los parámetros ajustados es necesario conectar este modelo con el esquema local, primero algebraico y luego en el espacio de configuraciones. Podría pensarse que con los programas desarrollados todo el trabajo está hecho, sin embargo, la eliminación de las redundancias en un modelo local anarmónico implica algunas aproximaciones. Se propuso explorar varios métodos para eliminarlas.

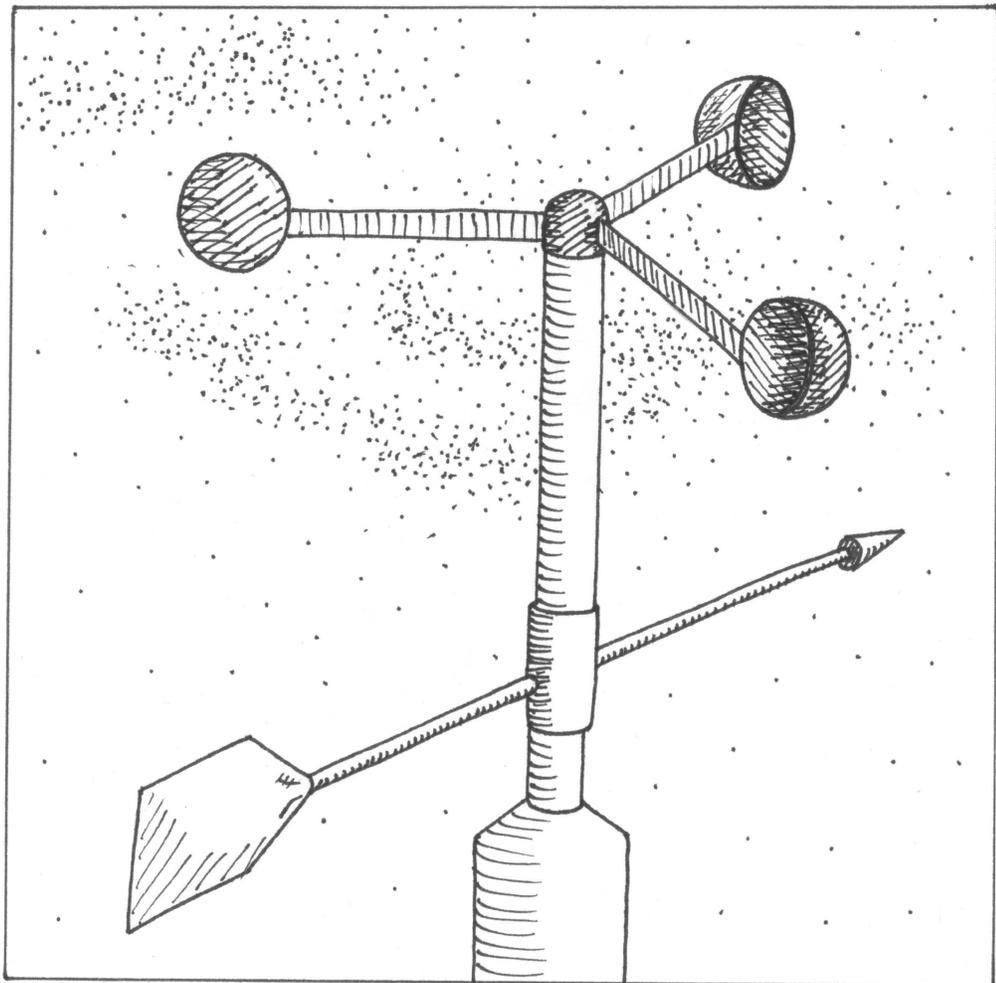
Una opción es construir un Hamiltoniano en coordenadas adaptadas por simetría, eliminando las coordenadas espurias, y establecer desde el principio las condiciones de redundancia, o en su caso, aproximaciones lineales o cuadráticas de ellas. Esto se propuso en el capítulo 6. Sin embargo, aunque se conoce la matriz \mathbf{G} , la cual se calculó y se muestra en el apéndice, no se han analizado los elementos de la matriz transformada \mathbf{G}' . Al desarrollar en series \mathbf{G}' , como se hizo con la \mathbf{G} , habrá algunas derivadas que se anulan. Escribir el Hamiltoniano con todas las derivadas resultaría contraproducente, pues se supone que las redundancias deberían simplificar el Hamiltoniano. Tampoco se ha estudiado la relación entre las constantes de fuerza adaptadas por simetría y las constantes de fuerza provenientes de las derivadas del potencial respecto a las coordenadas internas.

Otro método consistiría en encontrar los parámetros locales, por medio de las matrices de transformación que ya se obtuvieron, tomando como cero todos los parámetros relacionados a las interacciones espurias. Esto implicaría automáticamente relaciones entre las constantes de fuerza $f_{ij}\dots$. Se necesita explorar lo que sucede al hacer esto y determinar cuántas constantes de fuerza se pueden obtener.

De cualquier forma, con algunas de las constantes de fuerza determinadas con el ajuste de tan pocas energías, se puede intentar predecir el espectro de un isotopómero $^{10}\text{BF}_3$, lo cual sería una forma de evaluar los métodos que se han propuesto, en los que ya se está trabajando [71].

Capítulo 8

APÉNDICE



En este apéndice se presentan los elementos de la matriz $\mathbf{G}(\mathbf{q})$ para las moléculas planas de tipo AB_3 , considerando las coordenadas internas de desplazamiento (5.1) y (6.39), según la numeración mostrada en la figura 6.1. De la definición (3.28) se obtienen directamente

$$g_{q_1 q_1} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}, \quad (8.1a)$$

$$g_{q_1 q_2} = \frac{1}{m_A} \cos \theta_4, \quad (8.1b)$$

$$g_{q_1 q_4} = -\frac{1}{m_A} \frac{r_e}{r_2} \sin \theta_4, \quad (8.1c)$$

$$g_{q_1 q_5} = -\frac{1}{m_A} \frac{r_e}{\sin \theta_5} \left[\frac{\cos \theta_4}{r_3} + \frac{\cos \theta_6}{r_2} - \cos \theta_5 \left(\frac{\cos \theta_4}{r_2} + \frac{\cos \theta_6}{r_3} \right) \right], \quad (8.1d)$$

$$g_{q_4 q_4} = r_e^2 \left[\frac{1}{m_A} \left(\frac{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \theta_4}{r_1^2 r_2^2} \right) + \frac{1}{m_B} \left(\frac{1}{r_1^2} + \frac{1}{r_2^2} \right) \right], \quad (8.1e)$$

$$g_{q_4 q_5} = \frac{r_e^2}{m_A \sin \theta_4 \sin \theta_5} \left\{ \cos \theta_6 \left(\frac{1}{r_2^2} - \frac{\cos \theta_4}{r_1 r_2} - \frac{\cos \theta_5}{r_3 r_2} + \frac{\cos \theta_4 \cos \theta_5}{r_1 r_3} \right) \right. \\ \left. + \cos \theta_4 \cos \theta_5 \left(\frac{\cos \theta_4}{r_1 r_2} + \frac{\cos \theta_5}{r_2 r_3} - \frac{1}{r_2^2} \right) \right. \\ \left. + \frac{1}{r_1 r_3} - \frac{\cos^2 \theta_4}{r_1 r_3} - \frac{\cos^2 \theta_5}{r_1 r_3} \right\} \\ + \frac{r_e^2}{m_B r_2^2 \sin \theta_4 \sin \theta_5} \left(\cos \theta_6 - \cos \theta_4 \cos \theta_5 \right), \quad (8.1f)$$

$$g_{q_1 q_7} = \frac{r_e \tan \gamma_7}{m_A \sin^2 \theta_5} \left\{ \cos \theta_5 \left(\frac{\cos \theta_4}{r_3} + \frac{\cos \theta_6}{r_2} \right) - \left(\frac{\cos \theta_4}{r_2} + \frac{\cos \theta_6}{r_3} \right) \right\} \\ g_{q_2 q_7} = -\frac{r_e \tan \gamma_7}{m_A r_1} \cos \theta_4, \quad (8.1g)$$

$$g_{q_4 q_7} = \frac{r_e^2 \tan \gamma_7}{\sin \theta_4 \sin^2 \theta_5} \left\{ \frac{1}{m_A} \left[\frac{\sin^2 \theta_5 \cos \theta_4}{r_1} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{\cos \theta_4}{r_2} \right) + \right. \right. \\ \left. \left. \left(\frac{1}{r_2} - \frac{\cos \theta_4}{r_1} \right) \left(\frac{\cos \theta_4 - \cos \theta_5 \cos \theta_6}{r_2} + \frac{\cos \theta_6 - \cos \theta_5 \cos \theta_4}{r_3} \right) \right] \right. \\ \left. + \frac{1}{m_B} \left[\frac{\sin^2 \theta_5 \cos \theta_4}{r_1^2} + \frac{\cos \theta_4 - \cos \theta_5 \cos \theta_6}{r_2^2} \right] \right\} \\ (8.1h)$$

$$g_{q_5 q_7} = \frac{r_e^2 \tan \gamma_7}{m_A r_1 \sin \theta_5} \left\{ \left(\frac{\cos \theta_4}{r_3} + \frac{\cos \theta_6}{r_2} \right) - \cos \theta_5 \left(\frac{\cos \theta_4}{r_2} + \frac{\cos \theta_6}{r_3} \right) \right\} \\ (8.1i)$$

$$g_{q_7 q_7} = \frac{r_e^2}{m_B} \left\{ \frac{1}{r_1^2} + \frac{1}{\cos^2 \gamma_7 \sin^2 \theta_5} \left(\frac{-\sin^2 \gamma_7 + \sin^2 \theta_4}{r_3^2} + \frac{-\sin^2 \gamma_7 + \sin^2 \theta_6}{r_2^2} \right) \right\} \\ + \frac{r_e^2}{m_A} \left\{ \frac{1}{r_1^2} + \frac{1}{\cos^2 \gamma_7 \sin^2 \theta_5} \left(\frac{-\sin^2 \gamma_7 + \sin^2 \theta_4}{r_3^2} + \frac{-\sin^2 \gamma_7 + \sin^2 \theta_6}{r_2^2} \right) \right\} \\ + \frac{2}{\sin^2 \theta_5} \left(\frac{\cos \theta_5 \cos \theta_4 - \cos \theta_6}{r_1 r_3} + \frac{\cos \theta_5 \cos \theta_6 - \cos \theta_4}{r_1 r_2} \right. \\ \left. + \frac{1}{r_2 r_3} \left(\frac{\cos \theta_4 \cos \theta_6}{\cos^2 \gamma_7} - \cos \theta_5 \right) \right\}, \quad (8.1j)$$

$$g_{q_7 q_8} = r_e^2 \tan \gamma_7 \tan \gamma_8 \left\{ \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \left(\frac{\csc^2 \gamma_7 - \csc^2 \theta_6}{r_1^2} + \frac{\csc^2 \gamma_8 - \csc^2 \theta_5}{r_2^2} \right) \right. \\ \left. + \frac{2}{\sin^2 \theta_5} \left(\frac{\cos \theta_5 \cos \theta_4 - \cos \theta_6}{r_1 r_3} + \frac{\cos \theta_5 \cos \theta_6 - \cos \theta_4}{r_1 r_2} \right) \right\} \\ (8.1k)$$

$$\begin{aligned}
 & + \frac{1}{r_3^2} \left(\csc^2 \gamma_9 + \frac{\cos \theta_5 \cos \theta_4 \cos \theta_6 - 1}{\sin^2 \theta_5 \sin^2 \theta_6} \right) \\
 & + \frac{1}{m_A} \left[\left(-\frac{2}{v} + \frac{1}{\sin^2 \theta_5 \sin^2 \theta_6} \right) \right. \\
 & \quad \left(\frac{\cos \theta_5 - \cos \theta_4 \cos \theta_6}{r_2 r_3} + \frac{\cos \theta_4 - \cos \theta_5 \cos \theta_6}{r_1 r_2} + \frac{\cos \theta_6 - \cos \theta_5 \cos \theta_4}{r_1 r_3} \right) \\
 & \quad \left. + \frac{\cos \theta_5 \csc^2 \theta_5}{r_2 r_3} + \frac{\cos \theta_6 \csc^2 \theta_6}{r_1 r_3} + \frac{\cos \theta_4}{r_1 r_2} \right] \Bigg\}, \tag{8.1m}
 \end{aligned}$$

donde se ha definido

$$v = \sin \theta_5 \sin \theta_6 \sin \gamma_7 \sin \gamma_8, \tag{8.2}$$

además m_A y m_B son las masas de los átomos A y B respectivamente.

Bibliografía

- [1] E. B. Wilson, Jr., J. C. Decius, and P. C. Cross, *Molecular Vibrations*. Dover, New York, 1995.
- [2] S. Califano, *Vibrational States*. Wiley, New York, 1976.
- [3] J. Michael Hollas, *High Resolution Molecular Spectroscopy*. John Wiley & Sons, Inc. Second Edition, 1998.
- [4] D. Papousek and M. R. Aliev, *Molecular Vibrational-Rotational Spectra*. Elsevier, Amsterdam, 1982.
- [5] William G. Harter, *Principles of Symmetry, Dynamics and Spectroscopy*. John Wiley & Sons, Inc. 1993.
- [6] P. R. Bunker and P. Jensen, *Molecular Symmetry and Spectroscopy*. Ottawa: NRC Research Press, Second Edition, 1998.
- [7] Lauri Halonen *J. Chem. Phys.* **106** (3), (1997) 831-845.
- [8] M. L. Sage, J. Jortner, *Adv. Chem. Phys.* **47** (1981) 293-322.
- [9] M. S. Child and L. Halonen, *Adv. Chem. Phys.* **1** (1984) 1-57.
- [10] L. Halonen, *Adv. Chem. Phys.* **104** (1998) 41-179.
- [11] P. Jensen, *Mol. Phys.* **98** (2000) 1253-1285.
- [12] R. Mecke and R. Ziegler, *Z. Phys.* **101** (1936) 405-417.
- [13] M. Child and R. T. Lawton, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **71** (1981) 273-289.
- [14] B. T. Darling and D. M. Dennison, *Phys. Rev.* **79** (1940) 128-139.
- [15] W. Siebrand and D. F. Williams, *J. Chem. Phys.* **49** (1968) 1860.
- [16] M. E. Kellman, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **46** (1995) 395-421.
- [17] F. Iachello and R. D. Levine, *Algebraic Theory of Molecules*. Oxford University Press, 1995.
- [18] A. Frank and P. Van Isacker, *Algebraic Methods in Molecular and Nuclear Structure Physics*. Wiley, New York, 1994.
- [19] A. Frank, R. Lemus, M. Carvajal, C. Jung and E. Ziemniak, *Chem. Phys. Lett.* **308** (1999) 91-98.
- [20] M. Carvajal, R. Lemus, A. Frank, C. Jung and E. Ziemniak, *Chem. Phys.* **260** (2000) 105-123.

- [21] R.Lemus and R.Bernal , *Chem. Phys.* **283** (2002) 401-417.
- [22] O.Álvarez-Bajo, M.Sánchez-Castellanos, and R.Lemus, *J. Mol. Spectrosc.* **236** (2006) 134-146.
- [23] O.Álvarez-Bajo, M.Sánchez-Castellanos, C.A.Amezcuca-Eccius, and R.Lemus *J. Mol. Spectrosc.* **237** (2006) 247-258.
- [24] P.Ring and P.Suck, *The Nuclear Many Body Problem*. Springer-Verlag, Berlin, 1980.
- [25] F.Iachello and S.Oss, *J. Chem. Phys.* **99** (1993) 7337-7349.
- [26] A.Frank, R.Lemus, F.Pérez-Bernal and R.Bijker, *J. Mol. Spectrosc.* **196** (1999) 329-334.
- [27] R.Lemus, *Mol. Phys.* **101** (2003) 2511-2528.
- [28] R.Bernal and R.Lemus *J. Mol. Spectrosc.* **235** (2006) 218-234.
- [29] R.Lemus *J. Mol. Spectrosc.* **225** (2004) 73-92.
- [30] Born, M. y Huang K, *Dynamical Theory of Chrystal Lattices*. Oxford Uneversity Press, New York, 1954.
- [31] P.Bunker y P.Jensen, “The Born-Oppenheimer Approximation”. *Computational Molecular Spectroscopy*. Editado por P.Jensen y P.Bunker Pag.3.
- [32] S. N. Suchard, *Spectroscopic Data*, Volume 1, “Heteronuclear Diatomic Molecules”. The Aerospace Corporation. California.
- [33] R. Lemus C. *Introducción a la Teoría de Grupos con Aplicaciones a Sistemas Cristalinos*. Notas, 2004.
- [34] M. E. Rose, *Elementary Theory of Angular Momentum*. Dover, New York, 1995.
- [35] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Mechanics*. Butterworth-Heinemann, 1993.
- [36] James D. Louck, *J. Mol. Spectrosc.* **61** (1976) 107-137.
- [37] George B. Arfken , Hans J. Weber. *Mathematical Methods for Physicists*. Academic Press, 5^o ed. USA, 2001.
- [38] Cohen-Tannoudji, Claude, Din Bernard y Lalöe Franck. *Quantum Mechanics*. John Wiley & Sons, 1977.
- [39] L.Halonen, “Highly excited states and local modes”. *Computational Molecular Spectroscopy*. Editado por P.Jensen y P.Bunker, Pag.325.
- [40] F.S.Levine, *An Introduction to Quantum Theory*. Cambridge University Press, 2002.
- [41] P.M.Morse, *Phys.Rev.* **34** 57-64 (1929).
- [42] S.H.Dong, R.Lemus and A.Frank *Int. J. Quant. Chem.* **86** (2002) 433-439.
- [43] R.Lemus and A.Frank, *Chem. Phys. Lett.* **349** (2001) 471-476.
- [44] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Quantum Mechanics*. Pergamon Press, 1977.

-
- [45] J.Gómez-Camacho, R.Lemus and J.M.Arias *J. Phys. A: Math. Gen.* **37** (2004) 5237-5242.
- [46] M.E.Kellman, *J. Chem. Phys.* **93** (1990) 6630-6635.
- [47] G.H. Herzberg, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*. Krieger Publishing Company, Florida, 1991.
- [48] M.Sánchez-Castellanos, O.Álvarez-Bajo, C.A.Amezcuca-Eccius and R.Lemus *J. Mol. Spectrosc.* **240** (2006) 81-92.
- [49] E.Fermi, *Z.Phys.* **71** (1931) 250.
- [50] C.Leroy and Michelot *J. Mol. Spectrosc.* **151** (1992) 71-96.
- [51] T.Lukka, E.Kauppi and L.Halonen, *J. Chem. Phys.* **102** (1995) 5200-5206.
- [52] M.Sánchez-Castellanos, C.A.Amezcuca-Eccius, O.Álvarez-Bajo and R.Lemus, *A local-normal description of vibrational excitations of pyramidal molecules in terms of Morse oscillators*. Enviado a *J.Mol.Spectrosc.*
- [53] H.Lin, O.N.Ulenikov, S.Yurchinko, X-G. Wang and Q-S Zhu, *J. Mol. Spectrosc.* **187** (1998) 89-96.
- [54] J.Breidung and W.Thiel, *J. Mol. Spectrosc.* **169** (1995) 166-180.
- [55] J.Lummila, T.Lukka, L.Halonen, H.Burger and O.Polanz *J. Chem. Phys.* **104** (1996) 488-498.
- [56] C.A.Amezcuca-Eccius, O.Álvarez-Bajo, M.Sánchez-Castellanos, and R.Lemus *J. Mol. Spectrosc.* **240** (2006) 164-173.
- [57] L.Pluchart, C.Leroy, N.Sanzharov, F.Michellot, E.Bekhtereva and O.Ulenikov *J. Mol. Spectrosc.* **232** (2005) 107-124.
- [58] H. Xi-Wen, *Chin. Phys. Lett.* **21** (2004) 1508-1511.
- [59] J.E.Baggott, *Mol.Phys.* **65** (1988) 739-749.
- [60] M.M.Law and J.L.Duncan, *Mol. Phys.* **83** (1994) 757-770.
- [61] K.K.Lehmann, *J. Chem. Phys.* **84** (1986) 6524-6525.
- [62] R.G.Della Valle, *Mol. Phys.* **63** (1988) 611-621.
- [63] J.Q. Chen, *Group Representation Theory for Physicists*. World Scientific, Singapore, 1989.
- [64] A.Maki, T.Masiello, T.A.Blake, *J. Mol. Structure* **742** (2005) 3-20.
- [65] T.Masiello, A.Maki, T.A.Blake, *J. Mol. Spectrosc.* **234** (2005) 122-136.
- [66] A.Maki, J.K.G.Watson, T.Masiello, T.A.Blake, *J.Mol. Structure* **238** (2006) 135-144.
- [67] R.Kirkpatrick, T.Masiello, A.Weber, J.W.Nibler, *J. Mol. Spectrosc.* **237** (2006) 97-103.
- [68] T.Masiello, A.Maki, T.A.Blake, *J.Mol. Spectrosc.* **237** (2007) 16-31.
- [69] C.W.Brown, J.Overend, *Spectrochim Acta* **25A** (1969) 1535-1546.

BIBLIOGRAFÍA

- [70] A.R.Hoy, I.M.Mills y G.Strey, *Mol.Phys.* **24** (1972) 1265-1290.
- [71] C.A.Amezcuca-Eccius and R.Lemus, *Vibrational Description of Planar Molecules of Type AB₃*.
Trabajo en proceso.