



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

ESPECTROSCOPIA EN EL INFRARROJO LEJANO
DE LA MOLÉCULA DE OXÍGENO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICO

P R E S E N T A:

HERMENEGILDO BARCEINAS CRUZ



DIRECTOR DE TESIS:
DR. JESÚS FLORES MIJANGOS

2011



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Hoja de Datos del Jurado

1. Datos del alumno

Barceinas

Cruz

Hermenegildo

Tel. 55 30 67 28

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Ciencias

Física

No. Cuenta 404005432

2. Datos del tutor

Dr.

Jesús

Flores

Mijangos

3. Datos del sinodal 1

Dr.

Michel

Grutter

De la Mora

4. Datos del sinodal 2

Dra.

Irene Antonia

Cruz-González

Espinosa

5. Datos del sinodal 3

Dra.

Beatriz Elizabeth

Fuentes

Madariaga

6. Datos del sinodal 4

Dr.

José

Ocotlán

Flores Flores

7. Datos del trabajo escrito

Espectroscopia en el infrarrojo lejano de la molécula de oxígeno

67 p

2011

Índice general

Índice general	3
1. Introducción	5
1.1. La importancia del O_2 en la naturaleza	5
1.2. El O_2 como modelo para otras moléculas diatómicas	6
1.3. Antecedentes sobre el estudio de O_2	6
2. Desarrollo	9
2.1. Dinámica y estructura de la molécula de oxígeno.	9
2.2. Hamiltoniano efectivo	11
2.3. Tensores esféricos y cálculo de elementos de matriz	12
2.4. Correcciones al hamiltoniano por efectos centrífugos	17
2.5. Probabilidades de transición entre estados rotacionales	18
2.6. Ensanchamiento Doppler e intensidad transmitida	21
2.7. Programa ox2fir.f	24
3. Resultados y Discusión	27
3.1. Predicción del espectro de absorción	27
3.1.1. Poblaciones de los estados rotacionales	29
3.1.2. Energía de los niveles rotacionales	30
3.1.3. El espectro de absorción en las microondas	37
3.1.4. El espectro de absorción en el infrarrojo lejano	43
3.2. Comparación con resultados experimentales	44
4. Conclusiones	57
A. Tablas de valores calculados por ox2fir.f	59
Bibliografía	67

Capítulo 1

Introducción

1.1. La importancia del O_2 en la naturaleza

El oxígeno es uno de los elementos más abundantes en la naturaleza. Es un gas diatómico, incoloro, inodoro, insípido y muy reactivo, se combina fácilmente con varios elementos para formar óxidos, sales, ácidos, bases y varios compuestos orgánicos. Se encuentra formando parte del aire y el agua, dos sustancias de suma importancia para la vida de este planeta. También es un constituyente importante de la corteza terrestre, ya que forma parte de los silicatos y carbonatos que la componen en gran medida. Además, después del hidrógeno y el helio, el oxígeno es el tercer elemento más abundante en nuestra galaxia y en el medio interestelar en general.

Junto con el carbono, hidrógeno, nitrógeno, fósforo y azufre, el oxígeno es uno de los elementos fundamentales para la química de los seres vivos. Además de constituir una gran variedad de compuestos bioquímicos, la presencia de el oxígeno juega un papel fundamental en el proceso de respiración aerobia, ya que sin la presencia de éste en su forma molecular diatómica no se podrían llevar a cabo los procesos de oxidación de lípidos y carbohidratos mediante los cuales una gran variedad de seres vivos obtienen la energía necesaria para que su organismo realice todas sus funciones. De hecho, se cree que fue gracias a la aparición de microorganismos capaces de emitir O_2 como desecho metabólico que los mares y la atmósfera se saturaron de oxígeno, haciendo posible la aparición de el gran número de formas de vida que han poblado la Tierra hasta nuestros días.

Por lo tanto, el estudio exhaustivo de las propiedades físicas y químicas del oxígeno es de gran importancia debido a la abundancia de este elemento en el universo, a la vital presencia de éste en la atmósfera terrestre, y a las implicaciones de su descubrimiento en el medio interestelar.

Tabla 1.1: Abundancia relativa de los elementos en distintos medios, expresada en porcentaje sobre la masa total y destacando presencia del oxígeno [1]

Medio Interestelar	Tierra	Parte externa de la Tierra	Seres vivos
H 73.5	Fe 39.78	O 49.4	O 65.1
He 26.4	O 27.71	Si 25.69	C 18.0
O 8.2x10⁻³	Si 14.53	Al 7.5	H 9.9
C 2.6x10 ⁻³	Mg 8.69	Fe 4.71	N 3.0
N 9.3x10 ⁻⁴	Ni 3.16	Ca 3.69	Ca 1.9

1.2. El O_2 como modelo para otras moléculas diatómicas

El estado electrónico base que presenta la molécula de oxígeno, ${}^3\Sigma_g^-$, también puede describir los estados electrónicos de algunas otras moléculas. Entonces, el estudio del modelo propuesto en el presente trabajo, y la comprobación de su capacidad para describir acertadamente el espectro infrarrojo lejano del O_2 , lo convierte en un modelo útil para estudiar a otras moléculas diatómicas homonucleares cuya configuración electrónica sea la misma que la de la molécula de oxígeno.

La configuración electrónica que presenta el oxígeno en su estado base se debe principalmente a que en su última capa electrónica se encuentran dos electrones con orbitales moleculares del tipo π . Por lo cual, la descripción que se hace en este trabajo puede aplicarse a cualquier otro sistema con estado electrónico $|\pi^2, {}^3\Sigma_g^- \rangle$, a partir de los parámetros moleculares correspondientes para cada molécula homonuclear que se desee estudiar.

Algunas otras moléculas que cumplen con esta condición son B_2 , C_2 , Si_2 , S_2 , Ca_2 , Fe_2 , entre otras. Aunque la mayoría de estas moléculas son químicamente inestables y por lo tanto no se encuentran en la naturaleza, nuestro modelo puede ser aplicado satisfactoriamente. Además, existen otras moléculas diatómicas homonucleares cuyo estado base no corresponde al ${}^3\Sigma$; sin embargo, estas moléculas pueden describirse como ${}^3\Sigma$ en estados excitados, como es el caso de N_2 , el cual tiene el estado electrónico $B^3\Sigma_g^-$.

1.3. Antecedentes sobre el estudio de O_2

Sobre el O_2 se han realizado una gran variedad de estudios y actualmente existe una amplia literatura donde se abordan diferentes aspectos relacionados con sus propiedades, tanto físicas como químicas; en particular los estudios relativos a su estructura electrónica han requerido el uso de diversas técnicas experimentales, de las cuales las espectroscópicas resultan ser las más detalladas. Diversos espectroscopios han sido empleados tanto para estudiar su espectro de absorción como de emisión en diferentes intervalos del espectro electromagnético.

Los estudios relacionados con su estructura rotacional se efectuaron con radiación de microondas y a partir del desarrollo de las técnicas láser fue posible complementar los estudios anteriores, explorando su espectro de absorción en el infrarrojo lejano donde dos técnicas han sido de gran relevancia: la espectroscopia TuFIR (entonamiento en el infrarrojo lejano) y la espectroscopia LMR (resonancia magnética láser). En ambas técnicas se aborda el problema de describir la dinámica rotacional de los núcleos, incluyendo la estructura fina e hiperfina resultantes de la posible interacción de los espines involucrados en este sistema. La estructura fina proviene de las interacciones del ímpetu angular rotacional y el espín electrónico; mientras que la estructura hiperfina incluye todas aquellas interacciones donde está involucrado el espín nuclear.

Capítulo 2

Desarrollo

2.1. Dinámica y estructura de la molécula de oxígeno.

El estado estacionario de una molécula, en el cual se expresan las interacciones que rigen su dinámica y estructura se expresa de la forma

$$|\eta, |\Lambda|_t^s \rangle |v\rangle |J, \Omega, M; S, \Sigma\rangle. \quad (2.1)$$

En la que los *kets* representan el estado electrónico en el que se encuentra la molécula $|\eta, |\Lambda|_t^s \rangle$, el estado vibracional $|v\rangle$ y el estado rotacional y de espín en el esquema de acoplamiento del caso a) de Hund $|J, \Omega, M; S, \Sigma\rangle$.

Con respecto a la parte electrónica, η y $|\Lambda|_t^s$ representan la configuración electrónica y el término molecular que ocupan los electrones. Λ representa la suma de las proyecciones en el eje internuclear del momento angular orbital de los electrones, el subíndice t nos da información sobre la simetría de los orbitales en los que se encuentran esos electrones respecto a la simetría nuclear, y el superíndice s se usa para indicar la paridad de los estados tipo Σ .

Para empezar el estudio de los niveles energéticos de la molécula de O_2 primero describimos su configuración electrónica base, la cual es

$$(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u 2s)^2 (\sigma_g 2p)^2 (\pi_u 2p)^4 (\pi_g 2p)^2. \quad (2.2)$$

Esto quiere decir que en la última capa, la que no está completa, se tienen dos electrones en el orbital molecular $\pi_g 2p$, lo cual nos indica que cada electrón tiene un momento angular orbital $|\lambda| = 1$, de lo cual resultan dos posibles valores para el momento angular orbital total $|\Lambda| = 0, 2$; además cada uno tiene un espín $s = \frac{1}{2}$, por lo que $S = 0, 1$. Entonces, tomando en cuenta el principio de exclusión de Pauli, podemos construir tres niveles electrónicos: $^1\Sigma_g^+$, $^1\Delta_g$, y $^3\Sigma_g^-$. Tomando en cuenta la regla de Hund de máxima multiplicidad, el estado de menor energía es el triplete.

Por lo tanto, la forma de representar el estado electrónico base de la molécula es $X^3\Sigma_g^-$, lo cual representa a una molécula con espín electrónico total $S = 1$, e ímpetu angular orbital total nulo (Σ) $\Lambda = 0$.

Con respecto al estado vibracional, la molécula de oxígeno tiene un solo modo de vibración, ya que es diatómica. Estos son representados por $|v\rangle$, en el cual v puede tomar los valores de $0,1,2,\dots$, etc. Cabe mencionar que en este trabajo únicamente se estudiarán los estados vibracionales de la molécula $v = 0$ y 1 .

Con respecto al estado rotacional, se tiene que los números cuánticos para describir el sistema dentro del esquema de acoplamiento para el caso a) de Hund son el de ímpetu total J , el de spin electrónico total S y la proyección del espín electrónico total en la dirección del eje internuclear Σ , el cual toma los valores:

$$\Sigma = S, S - 1, \dots, -S. \quad (2.3)$$

Además, si consideramos que estamos trabajando en el caso (a) de Hund, se tiene que la suma del momento angular electrónico y la proyección del spin en la dirección del eje internuclear es otro número cuántico necesario para describir el sistema, por lo cual es conveniente usar el número cuántico Ω , asociado a la proyección total del ímpetu angular orbital más el espinorial a lo largo del eje internuclear.

$$\Omega = \Lambda + \Sigma. \quad (2.4)$$

Para el estado electrónico sobre el cual estamos trabajando tenemos que $\Lambda = 0$, por lo que en este caso se cumple

$$\Omega = \Sigma. \quad (2.5)$$

Entonces se tiene que para cada valor de J tendremos tres estados diferentes en los cuales $S = 1$ y $\Omega = \Sigma = 1, 0, -1$, los cuales representamos de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} &|J, \Omega = 1, M_J\rangle |S = 1, \Sigma = 1\rangle \\ &|J, \Omega = 0, M_J\rangle |S = 1, \Sigma = 0\rangle \\ &|J, \Omega = -1, M_J\rangle |S = 1, \Sigma = -1\rangle \end{aligned} \quad (2.6)$$

El número cuántico M_J representa las proyecciones de J en la dirección Z del sistema de coordenadas del espacio fijo.

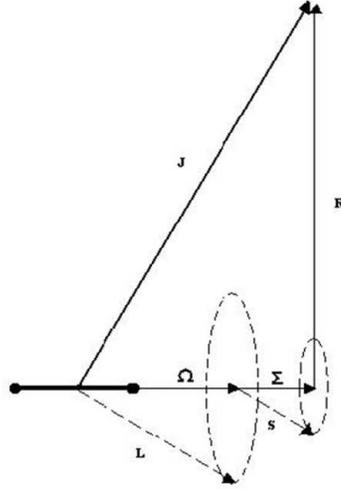


Figura 2.1: Caso a) de Hund

2.2. Hamiltoniano efectivo

Las principales interacciones a considerar para describir el sistema son la energía rotacional (*rot*), la interacción rotación-espín (RS) y la interacción espín-espín (SS), por lo que el hamiltoniano efectivo se puede escribir como:

$$\mathbf{H}_{ef} = \mathbf{H}_{rot} + \mathbf{H}_{RS} + \mathbf{H}_{SS}. \quad (2.7)$$

Donde:

$$\mathbf{H}_{rot} = B_v \mathbf{R}^2 \quad (2.8)$$

$$\mathbf{H}_{RS} = \gamma_v \mathbf{R} \cdot \mathbf{S} \quad (2.9)$$

$$\mathbf{H}_{SS} = \frac{2}{3} \lambda_v (3\mathbf{S}_z^2 - \mathbf{S}^2). \quad (2.10)$$

El operador \mathbf{R} es el ímpetu rotacional de la molécula que se expresa en términos del ímpetu angular total \mathbf{J} , el ímpetu angular orbital \mathbf{L} y el espín \mathbf{S} de la forma $\mathbf{R} = \mathbf{J} - \mathbf{L} - \mathbf{S}$; por lo que, tomando en cuenta que el momento angular orbital total para este estado electrónico es $L = 0$, podemos reescribir los dos primeros términos del hamiltoniano efectivo como:

$$B_v \mathbf{R}^2 = B_v (\mathbf{J}^2 - 2\mathbf{J} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{S}^2) \quad (2.11)$$

$$\gamma_v \mathbf{R} \cdot \mathbf{S} = \gamma_v (\mathbf{J} \cdot \mathbf{S} - \mathbf{S}^2). \quad (2.12)$$

Con lo cual podemos reescribir el hamiltonia efectivo como:

$$\mathbf{H}_{ef} = B_v \mathbf{J}^2 + (\gamma_v - 2B_v) \mathbf{J} \cdot \mathbf{S} + (B_v - \gamma_v) \mathbf{S}^2 + \frac{2}{3} \lambda_v (3\mathbf{S}_z^2 - \mathbf{S}^2). \quad (2.13)$$

2.3. Tensores esféricos y cálculo de elementos de matriz

Para calcular los elementos de matriz del hamiltoniano reescribiremos los términos de éste en la formulación de tensores esféricos, en la cual un operador \mathbf{A} se puede expresar como un tensor esférico de rango k , $T^k(\mathbf{A})$, cuyas componentes son $T_q^k(\mathbf{A})$, en donde $q = -k, \dots, k$. Y un producto tensorial entre dos operadores de ímpetu angular, de rangos k_1 y k_2 , se expresa como

$$T_q^k(\mathbf{A}, \mathbf{B}) = (-1)^{k_1 - k_2 + q} \sqrt{2k + 1} \sum_{q_1} \sum_{q_2} \begin{pmatrix} k_1 & k_2 & k \\ q_1 & q_2 & -q \end{pmatrix} T_{q_1}^{k_1}(\mathbf{A}) T_{q_2}^{k_2}(\mathbf{B}) \quad (2.14)$$

En donde el rango del producto tensorial puede tomar los valores de

$$k = k_1 + k_2, k_1 + k_2 - 1, \dots, |k_1 - k_2| \quad (2.15)$$

y

$$q_1 + q_2 = q \quad (2.16)$$

De esta forma, podemos escribir a los operadores de ímpetu angular \mathbf{J} y \mathbf{S} como tensores esféricos de la forma $T^1(\mathbf{J})$ y $T^1(\mathbf{S})$, y a los operadores de ímpetu angular que componen al hamiltoniano efectivo como un producto tensorial entre ellos de la siguiente forma:

$$\mathbf{J}^2 = -\sqrt{3} T_0^0(\mathbf{J}, \mathbf{J}) \quad (2.17)$$

$$\mathbf{J} \cdot \mathbf{S} = -\sqrt{3} T_0^0(\mathbf{J}, \mathbf{S}) \quad (2.18)$$

$$\mathbf{S}^2 = -\sqrt{3} T_0^0(\mathbf{S}, \mathbf{S}) \quad (2.19)$$

$$3\mathbf{S}_z^2 - \mathbf{S}^2 = -\sqrt{6} T_0^2(\mathbf{S}, \mathbf{S}) \quad (2.20)$$

Usando el teorema de Wigner-Eckart

$$\langle \gamma, J, M_J | T_p^k(A) | \gamma', J', M_J' \rangle = (-1)^{J - M_J} \begin{pmatrix} J & k & J' \\ -M_J & p & M_J' \end{pmatrix} \langle \gamma, J || T^k(A) || \gamma', J' \rangle \quad (2.21)$$

y calculando los valores para los símbolos $3 - j$ (que están tabulados en [2] y [3]), podemos calcular de una manera más sencilla los elementos de matriz de los operadores de momento

angular de nuestro hamiltoniano efectivo, obteniendo los siguientes términos para cada uno:

$$\langle J', \Omega', M'_J | \langle S', \Sigma' | T_0^0(\mathbf{J}, \mathbf{J}) | J, \Omega, M_J \rangle | S, \Sigma \rangle = -\frac{1}{\sqrt{3}} \delta_{JJ'} \delta_{\Omega\Omega'} \delta_{M_J M'_J} \delta_{SS'} \delta_{\Sigma\Sigma'} J(J+1) \quad (2.22)$$

$$\begin{aligned} \langle J', \Omega', M'_J | \langle S', \Sigma' | T_0^0(\mathbf{J}, \mathbf{S}) | J, \Omega, M_J \rangle | S, \Sigma \rangle &= -\frac{1}{\sqrt{3}} \delta_{JJ'} \delta_{M_J M'_J} \delta_{SS'} \\ \times \left[\delta_{\Omega'\Omega-1} \delta_{\Sigma'\Sigma-1} \sqrt{\frac{(J+\Omega)(J-\Omega+1)}{2}} \sqrt{\frac{(S+\Sigma)(S-\Sigma+1)}{2}} + \delta_{\Omega\Omega'} \delta_{\Sigma\Sigma'} \Omega\Sigma \right. \\ \left. + \delta_{\Omega'\Omega+1} \delta_{\Sigma'\Sigma+1} \sqrt{\frac{(J-\Omega)(J+\Omega+1)}{2}} \sqrt{\frac{(S-\Sigma)(S+\Sigma+1)}{2}} \right] \end{aligned} \quad (2.23)$$

$$\langle J', \Omega', M'_J | \langle S', \Sigma' | T_0^0(\mathbf{S}, \mathbf{S}) | J, \Omega, M_J \rangle | S, \Sigma \rangle = -\frac{1}{\sqrt{3}} \delta_{JJ'} \delta_{\Omega\Omega'} \delta_{M_J M'_J} \delta_{SS'} \delta_{\Sigma\Sigma'} S(S+1) \quad (2.24)$$

$$\langle J', \Omega', M'_J | \langle S', \Sigma' | T_0^2(\mathbf{S}, \mathbf{S}) | J, \Omega, M_J \rangle | S, \Sigma \rangle = -\frac{1}{\sqrt{6}} \delta_{JJ'} \delta_{\Omega\Omega'} \delta_{M_J M'_J} \delta_{SS'} \delta_{\Sigma\Sigma'} [3\Sigma^2 - S(S+1)] \quad (2.25)$$

Ahora que sabemos cómo son los elementos de matriz de cada operador podemos calcular los del hamiltoniano efectivo. Usando los 3 estados que consideramos anteriormente construimos una matriz con dimensiones de 3x3 de la siguiente manera:

$$\begin{pmatrix} \langle J, 1, M_J | \langle 1, 1 | \mathbf{H} | J, 1, M_J \rangle | 1, 1 \rangle & \langle J, 1, M_J | \langle 1, 1 | \mathbf{H} | J, 0, M_J \rangle | 1, 0 \rangle & \langle J, 1, M_J | \langle 1, 1 | \mathbf{H} | J, -1, M_J \rangle | 1, -1 \rangle \\ \langle J, 0, M_J | \langle 1, 0 | \mathbf{H} | J, 1, M_J \rangle | 1, 1 \rangle & \langle J, 0, M_J | \langle 1, 0 | \mathbf{H} | J, 0, M_J \rangle | 1, 0 \rangle & \langle J, 0, M_J | \langle 1, 0 | \mathbf{H} | J, -1, M_J \rangle | 1, -1 \rangle \\ \langle J, -1, M_J | \langle 1, -1 | \mathbf{H} | J, 1, M_J \rangle | 1, 1 \rangle & \langle J, -1, M_J | \langle 1, -1 | \mathbf{H} | J, 0, M_J \rangle | 1, 0 \rangle & \langle J, -1, M_J | \langle 1, -1 | \mathbf{H} | J, -1, M_J \rangle | 1, -1 \rangle \end{pmatrix} \quad (2.26)$$

Asignamos etiquetas M_{ij} a cada una de las entradas de la matriz para facilitar su manejo.

$$\begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} & M_{13} \\ M_{21} & M_{22} & M_{23} \\ M_{31} & M_{32} & M_{33} \end{pmatrix} \quad (2.27)$$

en donde

$$M_{11} = M_{33} = B_v J(J+1) - \gamma_v + \frac{2}{3}\lambda_v \quad (2.28)$$

$$M_{22} = B_v J(J+1) + 2(B_v - \gamma_v) - \frac{4}{3}\lambda_v \quad (2.29)$$

$$M_{12} = M_{21} = M_{23} = M_{32} = (\gamma_v - 2B_v)\sqrt{\frac{1}{2}J(J+1)} \quad (2.30)$$

$$M_{13} = M_{31} = 0 \quad (2.31)$$

Entonces vemos que la matriz tiene la estructura

$$\begin{pmatrix} a_v & c_v & 0 \\ c_v & b_v & c_v \\ 0 & c_v & a_v \end{pmatrix} \quad (2.32)$$

Lo cual nos facilita el manejo de los elementos de matriz del Hamiltoniano, reduciendo éstas a tres funciones que dependen únicamente del número cuántico rotacional J y de los parámetros moleculares B_v, γ_v y λ_v .

$$a_v = B_v J(J+1) - \gamma_v + \frac{2}{3}\lambda_v$$

$$b_v = B_v J(J+1) + 2(B_v - \gamma_v) - \frac{4}{3}\lambda_v \quad (2.33)$$

$$c_v = (\gamma_v - 2B_v)\sqrt{\frac{1}{2}J(J+1)}$$

Pero también es importante tomar en cuenta la paridad de los estados que describen al sistema en relación con la operación de inversión E^* . Por lo que necesitamos encontrar una base con paridad definida en la cual podamos trabajar. Esta base se puede construir a partir de la base que venimos usando, al construir una matriz con ésta y el operador de inversión E^* , el cual opera de la siguiente forma sobre la base [4]

$$E^*|J, M, \Omega; S, \Sigma\rangle = (-1)^{J-S-s}|J, M, -\Omega; S, -\Sigma\rangle \quad (2.34)$$

donde, para la configuración electrónica de nuestra molécula $^3\Sigma^-$ sabemos que $S = 1$ y $s = -1$.

Al diagonalizar la matriz se obtienen los estados propios del operador de inversión E^* y sus respectivos valores propios. Estos estados, que constituyen una nueva base con paridad definida, son los siguientes:

$$\Psi_J^+(M_J) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|J, \Omega, M_J\rangle |S, \Sigma\rangle + (-1)^J |J, -\Omega, M_J\rangle |S, -\Sigma\rangle \right]_{|\Sigma|=1} \quad (2.35)$$

cuyo valor propio es 1, lo cual nos indica que tiene paridad par.

$$\Psi_J^-(M_J) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|J, \Omega, M_J\rangle |S, \Sigma\rangle - (-1)^J |J, -\Omega, M_J\rangle |S, -\Sigma\rangle \right]_{|\Sigma|=1} \quad (2.36)$$

con valor propio -1, que quiere decir que tiene paridad impar.

$$\Psi_J^0(M_J) = |J, \Omega, M_J\rangle |S, \Sigma\rangle_{\Sigma=0} \quad (2.37)$$

cuyo valor propio es $(-1)^J$, por lo cual su paridad variará con el valor de J , tendrá paridad par cuando se trate de valores de J pares, e impar cuando J tenga valores impares.

Con estos tres vectores podemos construir una nueva base sobre la cual opere nuestro Hamiltoniano efectivo. De esta forma tomamos en cuenta que únicamente tenemos mezclas entre estados con la misma paridad. Así construimos una matriz, cuyos elementos quedan escritos en términos de las ecuaciones 2.33, de la siguiente forma

$$\begin{array}{c|ccc} \mathbf{H}_{ef} & |\Psi_J^+(M_J)\rangle & |\Psi_J^0(M_J)\rangle & |\Psi_J^-(M_J)\rangle \\ \hline \langle\Psi_J^+(M_J)| & a_v & \frac{1}{\sqrt{2}}[c_v + (-1)^J c_v] & 0 \\ \langle\Psi_J^0(M_J)| & \frac{1}{\sqrt{2}}[c_v + (-1)^J c_v] & b_v & \frac{1}{\sqrt{2}}[c_v - (-1)^J c_v] \\ \langle\Psi_J^-(M_J)| & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}}[c_v - (-1)^J c_v] & a_v \end{array} \quad (2.38)$$

En donde podemos ver que la matriz tendrá una estructura diferente dependiendo del valor de J , sea éste par o impar.

Para J par la matriz resultante es

$$\begin{pmatrix} a_v & \sqrt{2}c_v & 0 \\ \sqrt{2}c_v & b_v & 0 \\ 0 & 0 & a_v \end{pmatrix} \quad (2.39)$$

en donde se mezclan los estados $\Psi_J^+(M_J)$ y $\Psi_J^0(M_J)$, ambos de paridad positiva, dando como resultado los siguientes valores propios para la matriz del hamiltoniano efectivo

$$\varepsilon_+ = \frac{a_v + b_v + \sqrt{(a_v + b_v)^2 - 4(a_v b_v - 2c_v^2)}}{2} \quad (2.40)$$

$$\varepsilon_- = \frac{a_v + b_v - \sqrt{(a_v + b_v)^2 - 4(a_v b_v - 2c_v^2)}}{2} \quad (2.41)$$

Cuyos vectores propios son respectivamente

$$A|\Psi_J^+(M_J)\rangle - B|\Psi_J^0(M_J)\rangle \quad (2.42)$$

y

$$B|\Psi_J^+(M_J)\rangle + A|\Psi_J^0(M_J)\rangle \quad (2.43)$$

En donde los coeficientes A y B se expresan en términos de a_v , b_v y c_v de la siguiente forma

$$\begin{aligned} A &= \left[1 - \frac{a_v - b_v - \sqrt{(a_v - b_v)^2 + 8c_v^2}}{a_v - b_v + \sqrt{(a_v - b_v)^2 + 8c_v^2}} \right]^{-1/2} \\ B &= \left[1 - \frac{a_v - b_v + \sqrt{(a_v - b_v)^2 + 8c_v^2}}{a_v - b_v - \sqrt{(a_v - b_v)^2 + 8c_v^2}} \right]^{-1/2} \end{aligned} \quad (2.44)$$

Y quedando solo, con paridad negativa, el estado $\Psi_J^-(M_J)$. Cuyo valor propio es el elemento de matriz del hamiltoniano efectivo a_v .

Mientras que para el caso de J impar, la matriz tiene la forma

$$\begin{pmatrix} a_v & 0 & 0 \\ 0 & b_v & \sqrt{2}c_v \\ 0 & \sqrt{2}c_v & a_v \end{pmatrix} \quad (2.45)$$

Entonces, para este caso el estado que queda solo es $\Psi_J^+(M_J)$, con paridad positiva, y cuyo valor propio es elemento de matriz del hamiltoniano efectivo a_v .

Y los estados que ahora quedan mezclados son $\Psi_J^-(M_J)$ y $\Psi_J^0(M_J)$, ambos de paridad negativa, dando como resultado los mismos valores propios ε_+ y ε_- para la matriz del hamiltoniano efectivo.

Con los siguientes vectores propios que diagonalizan la matriz

$$A|\Psi_J^-(M_J)\rangle - B|\Psi_J^0(M_J)\rangle \quad (2.46)$$

y

$$B|\Psi_J^-(M_J)\rangle + A|\Psi_J^0(M_J)\rangle \quad (2.47)$$

En donde A y B son los mismos coeficientes que se presentan en la ecuación 2.44.

Para facilitar el posterior manejo de los estados propios de \mathbf{H}_{ef} con paridad definida usaremos los *kets* $|J_\varepsilon^\pm, M\rangle$ en los cuales se representa el valor de J con un superíndice que representa la paridad del estado y un subíndice que indica la energía asociada al estado, el cual puede ser ε_+ , ε_- o a_v . De tal forma que J par tiene los estados

$$\begin{aligned} |J_{\varepsilon_+}^+, M\rangle &= A|\Psi_J^+(M_J)\rangle - B|\Psi_J^0(M_J)\rangle \\ |J_{\varepsilon_-}^+, M\rangle &= B|\Psi_J^+(M_J)\rangle + A|\Psi_J^0(M_J)\rangle \\ |J_a^-, M\rangle &= |\Psi_J^-(M_J)\rangle \end{aligned} \quad (2.48)$$

A los cuales se les asocian los niveles energéticos $\varepsilon_+(J)$, $\varepsilon_-(J)$ y $\varepsilon_a(J)$, respectivamente. Mientras que para los valores de J impares se tienen los estados

$$\begin{aligned} |J_{\varepsilon_+}^-, M\rangle &= A|\Psi_J^-(M_J)\rangle - B|\Psi_J^0(M_J)\rangle \\ |J_{\varepsilon_-}^-, M\rangle &= B|\Psi_J^-(M_J)\rangle + A|\Psi_J^0(M_J)\rangle \\ |J_a^+, M\rangle &= |\Psi_J^+(M_J)\rangle \end{aligned} \quad (2.49)$$

A los cuales se les asocian de la misma manera los niveles energéticos $\varepsilon_+(J)$, $\varepsilon_-(J)$ y $\varepsilon_a(J)$, respectivamente.

Además se presenta un caso particular cuando $J = 0$, ya que, en vez de existir un triplete, sólo hay un singlete representado por el estado

$$|J = 0, \Omega = 0, M = 0\rangle |S = 1, \Sigma = 0\rangle \quad (2.50)$$

cuyo valor propio para \mathbf{H}_{ef} es

$$M_{22} = 2(B_v - \gamma_v - \frac{2}{3}\lambda_v) \quad (2.51)$$

2.4. Correcciones al hamiltoniano por efectos centrífugos

Debido a que la molécula no es un rotor rígido, es necesario considerar la ocurrencia de efectos centrífugos en ella, los cuales se deben incluir en el Hamiltoniano efectivo para que éste describa la dinámica de la molécula lo más acertadamente posible. El Hamiltoniano de corrección por efectos centrífugos

$$\mathbf{H}_{cc} = -D\mathbf{R}^4 + \gamma_D\mathbf{R}^2\mathbf{R} \cdot \mathbf{S} + \frac{2}{3}\lambda_D\frac{1}{2}\{\mathbf{R}^2, 3\mathbf{S}_z^2 - \mathbf{S}^2\} \quad (2.52)$$

se puede expresa en términos de los operadores \mathbf{J} , \mathbf{S} y $3\mathbf{S}_z^2 - \mathbf{S}^2$ de la siguiente forma

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{cc} = & -D\left[\mathbf{J}^4 + \mathbf{S}^4 + 2\mathbf{J}^2\mathbf{S}^2 - 4\mathbf{J} \cdot \mathbf{S}(\mathbf{J}^2 + \mathbf{S}^2) + 4(\mathbf{J} \cdot \mathbf{S})^2\right] \\ & + \gamma_D\left[-\mathbf{S}^4 - \mathbf{J}^2\mathbf{S}^2 + \mathbf{J} \cdot \mathbf{S}(\mathbf{J}^2 + 3\mathbf{S}^2) - 2(\mathbf{J} \cdot \mathbf{S})^2\right] \\ & + \frac{2}{3}\lambda_D\left[(\mathbf{J}^2 + \mathbf{S}^2)(3\mathbf{S}_z^2 - \mathbf{S}^2) - \{\mathbf{J} \cdot \mathbf{S}, 3\mathbf{S}_z^2 - \mathbf{S}^2\}\right] \end{aligned}$$

La cual podemos reescribir como

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{cc} = & -D\mathbf{J}^4 - (D + \gamma_D)\mathbf{S}^4 - (2D + \gamma_D)\mathbf{J}^2\mathbf{S}^2 + (4D + \gamma_D)\mathbf{J}^2\mathbf{J} \cdot \mathbf{S} + (4D + 3\gamma_D)\mathbf{S}^2\mathbf{J} \cdot \mathbf{S} \\ & - (4D + 2\gamma_D)(\mathbf{J} \cdot \mathbf{S})^2 + \frac{2}{3}\lambda_D\mathbf{J}^2(3\mathbf{S}_z^2 - \mathbf{S}^2) + \frac{2}{3}\lambda_D\mathbf{S}^2(3\mathbf{S}_z^2 - \mathbf{S}^2) - \frac{2}{3}\lambda_D[\mathbf{J} \cdot \mathbf{S}(3\mathbf{S}_z^2 - \mathbf{S}^2) + (3\mathbf{S}_z^2 - \mathbf{S}^2)\mathbf{J} \cdot \mathbf{S}] \end{aligned}$$

Y la matriz que se construye con este Hamiltoniano en la base de paridad definida tiene la misma estructura que la matriz de \mathbf{H}_{ef} con esta misma base

$$\begin{pmatrix} a_{cc} & c_{cc} & 0 \\ c_{cc} & b_{cc} & 0 \\ 0 & 0 & a_{cc}^* \end{pmatrix} \quad (2.53)$$

en donde los elementos de matriz toman los siguientes valores

$$\begin{aligned} a_{cc} &= -DJ^2(J+1)^2 + (-4D - 3\gamma_D + \frac{2}{3}\lambda_D)J(J+1) \\ b_{cc} &= -DJ^2(J+1)^2 - (8D + 4\gamma_D + \frac{4}{3}\lambda_D)J(J+1) - 4D - 4\gamma_D - \frac{8}{3}\lambda_D \\ a_{cc}^* &= -DJ^2(J+1)^2 + (-\gamma_D + \frac{2}{3}\lambda_D)J(J+1) \\ c_{cc} &= \sqrt{J(J+1)}\left[(4D + \gamma_D)J(J+1) + 4D + 4\gamma_D + \frac{2}{3}\lambda_D\right] \end{aligned} \quad (2.54)$$

De esta forma se tiene un hamiltoniano que considera los efectos centrífugos en la molécula

$$\mathbf{H}'_{ef} = \mathbf{H}_{ef} + \mathbf{H}_{cc} \quad (2.55)$$

cuya matriz es de la forma

$$\begin{pmatrix} a'_1 & c' & 0 \\ c' & b' & 0 \\ 0 & 0 & a'_2 \end{pmatrix} \quad (2.56)$$

en donde

$$\begin{aligned} a'_1 &= a_v + a_{cc} \\ b' &= b_v + b_{cc} \\ a'_2 &= a_v + a_{cc}^* \\ c' &= c_v + c_{cc} \end{aligned} \quad (2.57)$$

Sustituyendo los valores de a_v , b_v y c_v (expresados en las ecuaciones 2.33) y los de las ecuaciones 2.54 en las ecuaciones 2.57 obtenemos los elementos de matriz de \mathbf{H}'_{ef} reescritos en términos de los parámetros moleculares y los de corrección a efectos centrífugos, de la siguiente forma:

$$a'_1 = -DJ^2(J+1)^2 + (B_v - 4D - 3\gamma_D + \frac{2}{3}\lambda_D)J(J+1) - \gamma_v + \frac{2}{3}\lambda_v$$

$$b' = -DJ^2(J+1)^2 + (B_v - 8D - 4\gamma_D - \frac{4}{3}\lambda_D)J(J+1) + 2B_v - 2\gamma_v - \frac{4}{3}\lambda_v - 4D - 4\gamma_D - \frac{8}{3}\lambda_D$$

$$a'_2 = -DJ^2(J+1)^2 + (B_v - \gamma_D + \frac{2}{3}\lambda_D)J(J+1) - \gamma_v + \frac{2}{3}\lambda_v$$

$$c' = \sqrt{J(J+1)} \left[(4D + \gamma_D)J(J+1) - 2B_v + \gamma_v + 4D + 4\gamma_D + \frac{2}{3}\lambda_D \right] \quad (2.58)$$

Y la energía de los estados propios está dada por

$$\begin{aligned} \varepsilon_+(J) &= \frac{a'_1 + b' + \sqrt{(a'_1 - b')^2 + 4c'^2}}{2} \\ \varepsilon_-(J) &= \frac{a'_1 + b' - \sqrt{(a'_1 - b')^2 + 4c'^2}}{2} \end{aligned} \quad (2.59)$$

$$\varepsilon_a(J) = a'_2$$

2.5. Probabilidades de transición entre estados rotacionales

El hamiltoniano que describe la interacción magnética, expresado en el sistema de referencia de la molécula (q) es:

$$\mathbf{H}_z = g_s \mu_B T^1(\mathbf{B}) \cdot T^1(\mathbf{S}) + g_l^e \mu_B \sum_{q=\pm 1} (-1)^q T_q^1(\mathbf{B}) T_{-q}^1(\mathbf{S}) + \mu_B \Delta g T_0^1(\mathbf{B}) T_0^1(\mathbf{S}) - g_r \mu_B T^1(\mathbf{B}) \cdot T^1(\mathbf{R}) \quad (2.60)$$

en donde el primer término representa la interacción de la componente magnética de la radiación con el espín electrónico; el segundo, una contribución anisotrópica; el tercero, una pequeña corrección diamagnética; y el cuarto, la interacción del campo magnético con la rotación.

Pero en el esquema de acoplamiento en el caso a) de Hund $\mathbf{R} = \mathbf{J} - \mathbf{S}$, por lo que al tomar en cuenta esto, se reescribe a \mathbf{H}_z en términos de \mathbf{J} y \mathbf{S} de la siguiente manera:

$$\mathbf{H}_z = g'_s \mu_B T^1(\mathbf{B}) \cdot T^1(\mathbf{S}) + g'_l \mu_B \sum_{q=\pm 1} (-1)^q T_q^1(\mathbf{B}) T_{-q}^1(\mathbf{S}) + \mu_B \Delta g T_0^1(\mathbf{B}) T_0^1(\mathbf{S}) - g_r \mu_B T^1(\mathbf{B}) \cdot T^1(\mathbf{J}) \quad (2.61)$$

en donde $g'_s = g_s + g_r$.

Ocupando la formulación de tensores esféricos para calcular los elementos de matriz de H_z para cada uno de los términos que lo conforman.

$$\begin{aligned} \langle J', M'; S, \Sigma' | T^1(\mathbf{B}) \cdot T^1(\mathbf{S}) | J, M; S, \Sigma \rangle &= \sum_p (-1)^p T_p^1(\mathbf{B}) \sqrt{(2J'+1)(2J+1)} (-1)^{J'-M'} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -M' & -p & M \end{pmatrix} \\ &\times \sum_q (-1)^{J'-\Sigma'} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -\Sigma' & -q & \Sigma \end{pmatrix} (-1)^{S-\Sigma'} \sqrt{S(S+1)(2S+1)} \begin{pmatrix} S & 1 & S \\ -\Sigma' & -q & \Sigma \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.62)$$

$$\begin{aligned} \sum_{q=\pm 1} \langle J', M'; S, \Sigma' | T_q^1(\mathbf{B}) T_{-q}^1(\mathbf{S}) | J, M; S, \Sigma \rangle &= \sum_p (-1)^p T_p^1(\mathbf{B}) \sqrt{(2J'+1)(2J+1)} (-1)^{J'-M'} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -M' & -p & M \end{pmatrix} \\ &\times \sum_{q=\pm 1} (-1)^{J'-\Sigma'} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -\Sigma' & -q & \Sigma \end{pmatrix} (-1)^{S-\Sigma'} \sqrt{S(S+1)(2S+1)} \begin{pmatrix} S & 1 & S \\ -\Sigma' & -q & \Sigma \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.63)$$

$$\begin{aligned} \langle J', M'; S, \Sigma' | T_0^1(\mathbf{B}) T_0^1(\mathbf{S}) | J, M; S, \Sigma \rangle &= \sum_p (-1)^p T_p^1(\mathbf{B}) \sqrt{(2J'+1)(2J+1)} (-1)^{J'-M'} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -M' & -p & M \end{pmatrix} \\ &\times (-1)^{J'-\Sigma'} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -\Sigma' & 0 & \Sigma \end{pmatrix} (-1)^{S-\Sigma'} \sqrt{S(S+1)(2S+1)} \begin{pmatrix} S & 1 & S \\ -\Sigma' & 0 & \Sigma \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.64)$$

$$\langle J', M'; S, \Sigma' | T^1(\mathbf{B}) \cdot T^1(\mathbf{J}) | J, M; S, \Sigma \rangle = \frac{\delta_{J'J}}{2J+1} \sum_p (-1)^p T_p^1(\mathbf{B}) \sqrt{(2J'+1)(2J+1)} (-1)^{J'-M'} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -M' & -p & M \end{pmatrix} \quad (2.65)$$

Por lo que los elementos de matriz del H_z son

$$\begin{aligned}
\langle J', M'; S, \Sigma' | H_z | J, M; S, \Sigma \rangle &= \mu_B \sum_p (-1)^p T_p^1(\mathbf{B}) \sqrt{(2J'+1)(2J+1)} (-1)^{J'-M'} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -M' & -p & M \end{pmatrix} \\
&\times \left[g'_s \sum_q (-1)^{J'-\Sigma'} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -\Sigma' & -q & \Sigma \end{pmatrix} (-1)^{S-\Sigma'} \sqrt{S(S+1)(2S+1)} \begin{pmatrix} S & 1 & S \\ -\Sigma' & -q & \Sigma \end{pmatrix} \right. \\
&+ g'_l \sum_{q=\pm 1} (-1)^{J'-\Sigma'} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -\Sigma' & -q & \Sigma \end{pmatrix} (-1)^{S-\Sigma'} \sqrt{S(S+1)(2S+1)} \begin{pmatrix} S & 1 & S \\ -\Sigma' & -q & \Sigma \end{pmatrix} \\
&\left. + \Delta g (-1)^{J'-\Sigma'} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -\Sigma' & 0 & \Sigma \end{pmatrix} (-1)^{S-\Sigma'} \sqrt{S(S+1)(2S+1)} \begin{pmatrix} S & 1 & S \\ -\Sigma' & 0 & \Sigma \end{pmatrix} - g_r \frac{\delta_{J'J}}{2J+1} \right]
\end{aligned} \tag{2.66}$$

Una vez que conocemos los elementos de matriz de H_z en la base $|J, M; S, \Sigma\rangle$, pasamos a la base con paridad definida y calculamos los elementos de matriz. Para esto resulta de mucha utilidad considerar la paridad de los estados, ya que sabemos que sólo hay mezclas entre estados con la misma paridad; lo cual reduce la operación a calcular tres tipos básicos de elementos de matriz:

$$\begin{aligned}
\langle J'_{\varepsilon_+}, M' | H_z | J_a^{\pm}, M \rangle &= \mu_B \sum_p (-1)^p T_p^1(\mathbf{B}) \sqrt{(2J'+1)(2J+1)} (-1)^{J'-M'} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -M' & -p & M \end{pmatrix} \\
&\times \left[-A_{J'}(g'_s + \Delta g) (-1)^{J'} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ 1 & 0 & -1 \end{pmatrix} - \sqrt{2} B_{J'}(g'_s + g'_l) (-1)^{J'} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ 0 & 1 & -1 \end{pmatrix} \right]
\end{aligned} \tag{2.67}$$

$$\begin{aligned}
\langle J'_{\varepsilon_-}, M' | H_z | J_a^{\pm}, M \rangle &= \mu_B \sum_p (-1)^p T_p^1(\mathbf{B}) \sqrt{(2J'+1)(2J+1)} (-1)^{J'-M'} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -M' & -p & M \end{pmatrix} \\
&\times \left[B_{J'}(g'_s + \Delta g) (-1)^{J'} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ 1 & 0 & -1 \end{pmatrix} - \sqrt{2} A_{J'}(g'_s + g'_l) (-1)^{J'} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ 0 & 1 & -1 \end{pmatrix} \right]
\end{aligned} \tag{2.68}$$

$$\begin{aligned}
\langle J'_{\varepsilon_+}, M' | H_z | J_{\varepsilon_-}^{\pm}, M \rangle &= \mu_B \sum_p (-1)^p T_p^1(\mathbf{B}) (2J+1) (-1)^{J-M'} \begin{pmatrix} J & 1 & J \\ -M' & -p & M \end{pmatrix} \\
&\times \left[A_J B_J (g'_s + \Delta g) (-1)^J \begin{pmatrix} J & 1 & J \\ 1 & 0 & -1 \end{pmatrix} + \sqrt{2} (B_J^2 - A_J^2) \left((g'_s + g'_l) (-1)^J \begin{pmatrix} J & 1 & J \\ 0 & 1 & -1 \end{pmatrix} + \frac{g_r}{2J+1} \right) \right]
\end{aligned} \tag{2.69}$$

Lo que nos interesa obtener son las probabilidades de transición entre niveles. Para los casos en que $\Delta J = \pm 1$, tenemos que la probabilidad de transición de un nivel con J' a otro con J está dado por

$$\begin{aligned} Prob(J'_{\varepsilon_+} \leftrightarrow J_a) &\simeq \sum_{M'M} |\langle J'_{\varepsilon_+}, M' | H_z | J_a^{\pm}, M \rangle|^2 \\ &= \frac{1}{3} \mu_B |\mathbf{B}|^2 (2J' + 1)(2J + 1) \left[A_{J'}(g'_s + \Delta g) \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ 1 & 0 & -1 \end{pmatrix} + \sqrt{2} B_{J'}(g'_s + g_l^e) \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ 0 & 1 & -1 \end{pmatrix} \right]^2 \end{aligned} \quad (2.70)$$

$$\begin{aligned} Prob(J'_{\varepsilon_-} \leftrightarrow J_a) &\simeq \sum_{M'M} |\langle J'_{\varepsilon_-}, M' | H_z | J_a^{\pm}, M \rangle|^2 \\ &= \frac{1}{3} \mu_B |\mathbf{B}|^2 (2J' + 1)(2J + 1) \left[B_{J'}(g'_s + \Delta g) \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ 1 & 0 & -1 \end{pmatrix} - \sqrt{2} A_{J'}(g'_s + g_l^e) \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ 0 & 1 & -1 \end{pmatrix} \right]^2 \end{aligned} \quad (2.71)$$

Mientras que para los casos en que $\Delta J = 0$, la probabilidad de transición entre dos estados con el mismo número cuántico J es

$$\begin{aligned} Prob(J \leftrightarrow J) &\simeq \sum_{M'M} |\langle J_{\varepsilon_+}, M' | H_z | J_{\varepsilon_-}, M \rangle|^2 \\ &= \frac{1}{3} \mu_B |\mathbf{B}|^2 (2J + 1)^2 \left[A_J B_J (g'_s + \Delta g) (-1)^J \begin{pmatrix} J & 1 & J \\ 1 & 0 & -1 \end{pmatrix} \right. \\ &\quad \left. + \sqrt{2} (B_J^2 - A_J^2) \left((g'_s + g_l^e) (-1)^J \begin{pmatrix} J & 1 & J \\ 0 & 1 & -1 \end{pmatrix} + \frac{g_r}{2J + 1} \right) \right]^2 \end{aligned} \quad (2.72)$$

Los valores de g_s y g_r se han tomado de Brown [4] y Mizushima y otros [5], respectivamente. Mientras que g_l^e se calculó mediante la relación de Curl expresada por la ecuación 2.73.

$$g_l^e = -\frac{\gamma}{2B}. \quad (2.73)$$

Y Δg se calculó utilizando los valores de los factores g_{\perp} y g_z dados en [6] y la relación

$$g_z - g_{\perp} = \Delta g - g_l^e \quad (2.74)$$

2.6. Ensanchamiento Doppler e intensidad transmitida

Ahora consideremos que para ver el espectro de absorción, experimentalmente, se debe hacer incidir sobre la muestra de oxígeno molecular (comúnmente en estado gaseoso)

Tabla 2.1: Valores de los factores g de la interacción dipolar magnética.

Factor g	Valor
g_s	2.00232
g_r	-0.000122
g'_s	2.00244
g_l^e	0.00293
Δg	-0.0003

radiación electromagnética con una frecuencia y una intensidad específicas. Además, la temperatura a la que se encuentra la muestra de gas es también una variable que se debe considerar para la observación del espectro de absorción, ya que ésta determina la cantidad de moléculas distribuidas en cada nivel de energía, así como la energía cinética de las moléculas, lo cual determina la distribución de velocidades de las partículas.

Acorde con la teoría cinética de los gases, la fracción f de partículas con cierta velocidad v y a cierta temperatura T es

$$f(v, T) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left[-\frac{mv^2}{2k_B T}\right] \quad (2.75)$$

En donde m es la masa de la molécula y k_B es la constante de Boltzmann.

Ahora consideremos que mientras que la radiación se propaga en una dirección determinada, a la cual podemos asignar el eje Z ; de esta manera, aunque las partículas del gas se pueden mover en cualquier dirección, nosotros sólo necesitamos considerar la componente v_z de la velocidad. Entonces, al encontrarse la partícula con la radiación incidente, se produce el efecto Doppler debido al movimiento relativo entre la fuente y la partícula, por lo que ésta en realidad detectará una frecuencia aparente que está dada por

$$\nu = \left(1 - \frac{v_z}{c}\right)\nu_0 \quad (2.76)$$

Despejando la componente de la velocidad en la dirección de la radiación v_z , y sustituyéndola en la ecuación 2.75 obtenemos la distribución de partículas en términos de la frecuencia de la radiación absorbida

$$f(\nu, T) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left[-\frac{mc^2}{2k_B T} \left(\frac{\nu - \nu_0}{\nu_0}\right)^2\right] \quad (2.77)$$

Entonces podemos calcular el ensanchamiento de la línea de absorción debido al efecto Doppler térmico, $\delta\nu_D$, que corresponde a

$$\delta\nu_D = |\nu - \nu_0| \quad (2.78)$$

para la frecuencia ν a la cual se cumple que

$$f(\nu, T) = \frac{1}{2}f(\nu_0, T) \quad (2.79)$$

Una vez tomadas en cuenta estas consideraciones, vemos que el ensanchamiento de línea por efecto Doppler se puede calcular en términos de la frecuencia de la radiación emitida y de la temperatura, de la forma

$$\delta\nu_D = \frac{\nu_0}{c} \sqrt{\frac{2k_B T \ln 2}{m}} \quad (2.80)$$

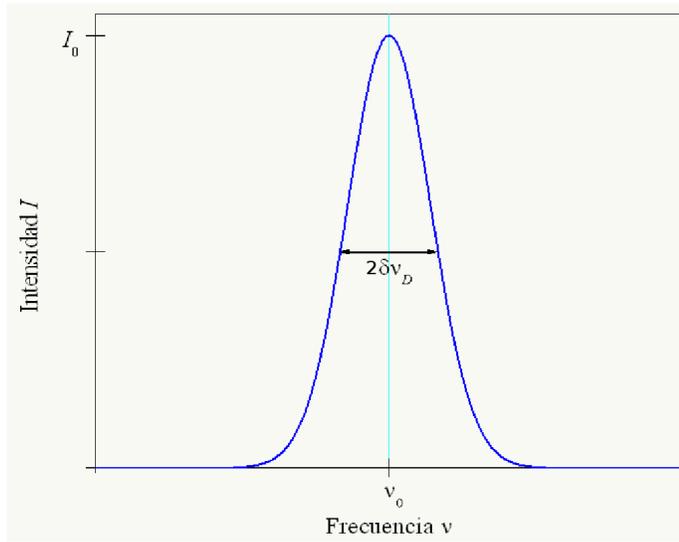


Figura 2.2: Ensanchamiento de una línea de absorción a frecuencia ν_0 debido al efecto Doppler

Por otro lado, la intensidad del haz transmitido a través de la muestra está dada por

$$I = I_0 e^{-z\alpha} \quad (2.81)$$

en donde I_0 es la intensidad de la radiación incidente, z es el ancho de la muestra y α el coeficiente de absorción, y éste va sopesado por el factor de Boltzmann de las partículas, las probabilidades de transición entre los niveles j y k , y la diferencia de poblaciones entre estos niveles, y se expresa de la siguiente forma

$$\alpha \simeq Prob_{j \rightarrow k} \left((2J_j + 1) e^{-E_j/k_B T} - (2J_k + 1) e^{-E_k/k_B T} \right) e^{-\frac{m c^2}{2k_B T} \left(\frac{\nu}{\nu_{jk}} - 1 \right)^2} \quad (2.82)$$

Tabla 2.2: Valores de los parámetros que caracterizan la dinámica de la molécula de O_2 en GHz, del espín nuclear y de la masa en Kg para cada isómero.

Parámetro	$^{16}O_2, v = 0[8]$	$^{16}O_2, v = 1[8]$	$^{17}O_2, v = 0[9]$	$^{18}O_2, v = 0[10]$	$^{18}O_2, v = 1[10]$
B_v	43.10043	42.62639	40.56135	38.31376	37.91661
γ_v	-0.252587	-0.253192	-0.237652	-0.224441	-0.224955
λ_v	59.50134	59.64607	59.49888	59.49668	59.63221
D	0.000143	0.000148	0.000132	0.000118	0.000118
γ_D	-0.245×10^{-6}	-0.253×10^{-6}	-0.218×10^{-6}	-0.193×10^{-6}	-0.192×10^{-6}
λ_D	58.305×10^{-6}	63.261×10^{-6}	54.793×10^{-6}	51.573×10^{-6}	55.611×10^{-6}
I	0		5/2	0	
m	5.344×10^{-26}		5.678×10^{-26}	6.012×10^{-26}	

2.7. Programa ox2fir.f

Para poder hacer el cálculo tanto de las energías de transición y sus probabilidades, como de la intensidad transmitida y el ensanchamiento Doppler, se diseñó un programa que permite evaluar todas estas cantidades para diferentes pares de niveles rotacionales del oxígeno diatómico, escrito en lenguaje FORTRAN y se nombró ox2fir.f.

El programa consta de tres partes, las cuales son: el bloque principal, el cual contiene información básica sobre la molécula y las constantes que rigen su dinámica, además de controlar el contador de niveles rotacionales (valores de J) y calcular la energía de los niveles rotacionales de la molécula, así como la energía de las transiciones entre estados; la subrutina PROBABILIDADES, la cual calcula justamente las probabilidades de transición, este programa recibe apoyo de las funciones S3J (que calcula el valor de los símbolos 3J) y M12, VPA, VPB y VPM (que hacen cálculos para obtener las energías de los niveles rotacionales); y la subrutina ESPECTRO, la cual calcula el ensanchamiento Doppler y el coeficiente de absorción que rige la intensidad de la radiación incidente.

Para comenzar el cálculo, el programa lee de un archivo externo los parámetros que caracterizan cada uno de los términos del hamiltoniano efectivo, los cuales son: el factor rotacional B_v , el factor de estructura fina γ_v , el factor de interacción electrónica espín-espín λ_v y los parámetros que describen la corrección debida al efecto centrífugo D , γ_D y λ_D . El archivo también contiene información relacionada con el espín nuclear de la molécula, el cual varía dependiendo del isómero con el cual se está trabajando, lo cual afecta nuestros resultados finales, ya que el programa discrimina entre transiciones de paridad par e impar debido a que las últimas no son observables en los casos en los que $I = 0$. Así mismo, el archivo contiene información sobre la masa del isótopo en cuestión, necesaria para calcular el ensanchamiento Doppler. Todos estos valores se presentan en la tabla 2.2.

Además de la información que el archivo externo, llamado constantes.txt, le proporciona al programa, éste también necesita que se le indique la temperatura a la que se tiene la muestra de oxígeno, así como el valor máximo para J hasta el cual se espera observar el espectro.

Los resultados que se obtienen se imprimen en dos archivos de salida: el primero llamado ox2MW.txt, en donde se recopilan las frecuencias de transición que pertenecen a las microondas; y el segundo ox2FIR.txt, que contiene las frecuencias de transición en el infrarrojo lejano. Ambos están ordenados en 8 columnas que presentan los datos de la siguiente forma:

J, K, EJ, EK, EJK, PROB, INT, DA

En la columna 1 está el número cuántico rotacional J del nivel inferior; en la columna 2 se indica el número cuántico rotacional K del nivel superior; en las columnas 3 y 4 se escriben las energías de los niveles correspondientes a los números cuánticos J y K , respectivamente, expresadas en términos de la frecuencia asociada en GHz. En la columna 5 está la diferencia de energías que al ser expresada en GHz nos da directamente la frecuencia asociada a esa transición. Las últimas tres columnas completan la información relacionada con la transición, pues en ellas se escriben la probabilidad, la intensidad y el ensanchamiento asociado a la línea espectral correspondiente a la transición $J \leftrightarrow K$.

Como ya se había mencionado, este programa tiene dos criterios de discriminación para ciertos resultados, que si bien el programa los puede calcular, se le indica que no presente los resultados ya que hay transiciones inexistentes, como lo son el espectro de paridad impar en el caso de los isótopos con espín nuclear $I = 0$ (^{16}O y ^{18}O). A diferencia del ^{17}O que sí admite estados de paridad impar. Otra cosa que se considera es el signo del factor α , ya que si éste es negativo indica que la población del nivel energético al que accedería la molécula es mayor que el del que procede, y por lo tanto esa transición no sería observable.

Capítulo 3

Resultados y Discusión

3.1. Predicción del espectro de absorción

A continuación se presenta el espectro correspondientes al proceso de absorción de radiación electromagnética por parte de una muestra de gas, que en este caso se trata de O_2 .

El dispositivo experimental necesario para observar las líneas de absorción consiste, a grandes rasgos, en una fuente de radiación electromagnética de frecuencia variable que emite un haz colimado de intensidad conocida, a través de un tubo hueco de metal, llamado guía de ondas, dentro del cual se encuentra la muestra de gas a baja presión (de 10 mm a 10^{-4} mm de Hg). La intensidad del haz es detectada por algún dispositivo sensible a la luz infrarroja o las microondas que la convierta en una señal eléctrica que, después de una posible amplificación, es observada mediante el uso de un medidor. Conforme la frecuencia de la radiación emitida vaya variando, se deberán detectar decaimientos en la intensidad de la señal, lo cual indica que a esa frecuencia se encuentra una línea del espectro de absorción.

Un detalle importante a considerar al momento de llevar a cabo el experimento es la pureza de la muestra con respecto al contenido de cada isómero de ésta. Entonces, es preferible contar con muestras de gas previamente purificadas, con una sola especie de isómero, para facilitar el análisis y caracterización del espectro observado; ya que cada uno posee líneas de absorción en posiciones específicas diferentes a la de los otros isómeros. En el caso de que se tuviera en la muestra una mezcla entre dos o incluso los tres posibles isómeros, en principio, se podrían observar líneas de cada uno entremezcladas en el espectro, pero dependiendo de la proporción en la que se encuentre cada especie, serían más claramente observadas las líneas de absorción de aquélla que se presente con mayor abundancia dentro de la muestra. Las abundancias relativas para cada isótopo del oxígeno son 99.76 % para el ^{16}O , 0.04 % para el ^{17}O y 0.2 % para el ^{18}O ; lo cual implica que se encontraría un amplio predominio de las líneas del $^{16}O_2$ en un espectro de absorción.

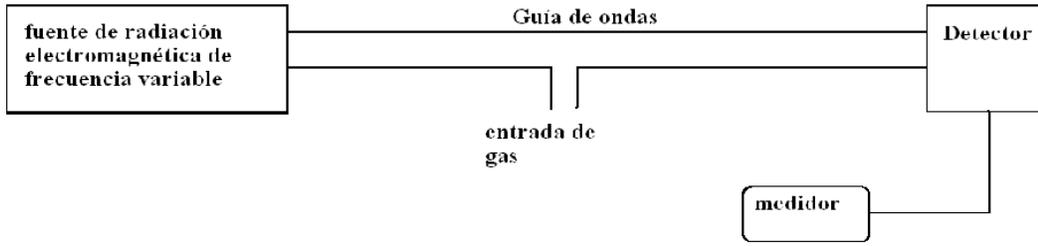


Figura 3.1: Esquema del dispositivo experimental para observar el espectro de absorción

Otros casos que se pueden tener es el de isómeros formados por dos isótopos diferentes, es decir $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ o $^{17}\text{O}^{18}\text{O}$, pero estos casos ya no conciernen a nuestro modelo debido a que en él se toman en cuenta únicamente propiedades de simetría características de sistemas homonucleares. Existen opciones teóricas para describir los sistemas heteronucleares de la molécula de oxígeno, como la que presenta Wayne (1976)[7] para los casos de NH y sus isótopos, los cuales también presentan un estado electrónico $^3\Sigma^-$; pero usando los parámetros moleculares de los isótopos del oxígeno.

También es importante tomar en cuenta que estamos pensando en la absorción de radiación por una muestra gaseosa, por eso debemos considerar las condiciones de temperatura y presión a las que se puede encontrar al oxígeno en forma de un gas diatómico. En condiciones normales de presión (1 atm) el punto de ebullición del oxígeno es 90.18 K; entonces a temperaturas por encima de ésta podemos contar con la existencia de oxígeno en estado gaseoso siempre y cuando la presión no exceda valores a los cuales se podría licuar. A temperaturas más bajas también se puede presentar en estado gaseoso, si se encuentra a la presión adecuada; el punto triple del oxígeno se da a una temperatura de 54.36 K y presión de 0.152 kPa, esto quiere decir que alrededor de esta temperatura y a presiones más bajas que la mencionada podemos encontrar gas de oxígeno diatómico. Y hacia el otro extremo, la energía de ionización de la molécula de oxígeno es de 12.2 eV, lo cual equivale a una temperatura de $\simeq 141,000$ K, entonces se puede decir que a temperaturas del orden de 10^3 K no se corre el riesgo de ionizar a la molécula y pasar a formar un plasma.

Además, para poder observar una transición se necesita que el sistema alcance la temperatura específica de transición, la cual está dada por

$$T_{jk} = \frac{h\nu_{jk}}{k_B} \quad (3.1)$$

Entonces, para transiciones del O_2 en la región de las microondas, esto es a frecuencias

de entre 55 GHz y 70 GHz, las temperaturas específicas de transición se alcanzan a los 2.63 K y 3.35 K, respectivamente. Mientras que las transiciones en el infrarrojo lejano se ubican a frecuencias de entre 0.5 THz y 7 THz, lo cual corresponde a temperaturas de entre 23.99 K y 335.93 K. Una temperatura de 100 K corresponde a una frecuencia de transición de alrededor de 2 THz, suficiente para observar varias líneas de absorción en el infrarrojo lejano; por lo que esta temperatura parece adecuada para comenzar el estudio de los espectros de absorción en ambas regiones. También, la energía de transición del estado base de la molécula al primer estado excitado $a^1\Delta_g$ es de 237.5 THz, lo cual equivale a una temperatura de 11,405.5 K; entonces, a temperaturas de entre 100 K y 1000 K no es posible llevar térmicamente a la molécula al primer estado excitado, y es más probable tenerla en el estado base $X^3\Sigma_g^-$, el cual se está estudiando en el presente trabajo.

3.1.1. Poblaciones de los estados rotacionales

Al momento de calcular el espectro de absorción es importante tomar en cuenta la temperatura y la densidad a la que se encuentra la muestra de gas, debido a que estos parámetros termodinámicos del sistema determinan la población de los niveles energéticos. La población de un nivel rotacional se puede calcular usando la distribución de Boltzmann, la cual se expresa de la forma

$$n(J) = n_o(2J + 1)exp\left[-\frac{\epsilon(J)}{kT}\right] \quad (3.2)$$

en donde ϵ es la energía del nivel y el factor $2J + 1$ es el grado de degeneración del nivel. Entonces, dependiendo de la distribución de energías y la temperatura, podemos estimar la población relativa .

Entonces, es importante considerar en el estudio de las líneas espectrales de la molécula de oxígeno que su ocurrencia depende de la población de los estados rotacionales que presenta el sistema a estudiar. Es por esto que se diseñó un programa adicional para calcular las poblaciones de cada nivel energético del sistema, en función de la temperatura a la cual se requiere efectuar la predicción del espectro.

Con el programa llamado POBLACIONES.f se obtuvieron los resultados presentados en la figura 3.2, para el $^{16}O_2$. En cada una de las gráficas se muestran tres perfiles, el perfil superior y el inferior corresponde a los niveles $\epsilon_-(J)$ y $\epsilon_+(J)$, respectivamente, con J par; mientras que el perfil intermediomedio representa a los niveles con J impar. Para el caso de $^{17}O_2$, presentado en la figura 3.3, se aprecian tres líneas de igual manera que en el caso anterior, aunque con la particularidad de que en ellas aparecen más niveles para cada J ; esto es debido a que, para este isómero, se cuenta con los estados de paridad tanto par como impar. En cambio, $^{18}O_2$ presenta una situación similar a $^{16}O_2$ en la figura 3.4. Pero en los tres casos se puede notar la clara tendencia de que para temperaturas bajas la población se concentra en los niveles con valores de J bajos, y conforme ésta aumenta se van poblando los niveles con valores de J más altos mientras se van despoblando los de valores de J bajos.

3.1.2. Energía de los niveles rotacionales

Entonces, mediante el uso del programa `ox2fir.f` se calculó la posición de las líneas del espectro de absorción en el infrarrojo lejano y las microondas, debido a transiciones entre niveles rotacionales de la molécula de oxígeno para cada uno de sus diferentes isómeros homonucleares, en el estado electrónico base ${}^3\Sigma_g^-$. El programa nos permite calcular la energía de cada nivel rotacional y la frecuencia ν a la cual suceden transiciones entre éstos debidas a la interacción dipolar magnética con un campo electromagnético, siempre y cuando se cumpla con la regla de selección $|\Delta J| \leq 1$. Y además de predecir la posición de éstas líneas, el programa también calcula el coeficiente de absorción de cada línea en función de la frecuencia y, salvo un factor de proporcionalidad, este número nos indica la variación en la intensidad del haz al ser absorbido por la muestra; esto, aunado a que el programa también calcula el ensanchamiento de las líneas debido al efecto Doppler, nos permite cuantificar el perfil del espectro de absorción que debe obtenerse en el laboratorio.

Con respecto a la energía de los nivel rotacional de cada isómero, se puede observar un acomodo particular entre ellos, el cual se muestra en las figuras 3.5, 3.6 y 3.7, para ${}^{16}\text{O}_2$, ${}^{17}\text{O}_2$ y ${}^{18}\text{O}_2$, respectivamente. Para el primer isómero observamos únicamente los niveles de los estados con paridad par, en donde podemos ver que para $J = 0$ o valores de J impar sólo se tiene un nivel, ε_a ; mientras que los valores de J par ostentan dos niveles, el superior ε_+ y el inferior ε_- . También cabe destacar que, con respecto a la diferencia de energía entre unos niveles y otros, se puede observar que se distribuyen en paquetes de tres niveles que difieren en algunas decenas de GHz, y corresponden a un $\varepsilon_+(J - 1)$, un $\varepsilon_a(J)$ y un $\varepsilon_-(J + 1)$, para cualquier J impar. Este es el comportamiento de triplete que se espera debido a los valores que toma $\Omega = 1, 0, -1$. Para el ${}^{17}\text{O}_2$ vemos que hay más niveles para cada valor de J , esto debido a que en este caso se admiten tanto estados con paridad par como impar. De tal manera que, salvo $J = 0$ que invariablemente sólo tiene un nivel, para valores de J impar se tienen dos niveles con paridad impar, el superior ε_+ y el inferior ε_- , y uno con paridad par entre ellos, ε_a ; mientras que para valores de J par se tiene la misma distribución en los niveles, con la salvedad de que ahora se encuentra la paridad de los estados de la forma contraria. Con respecto a la diferencia en energías, también se acomodan en tripletes, pero ahora los paquetes $\varepsilon_+(J - 1)$, $\varepsilon_a(J)$ y $\varepsilon_-(J + 1)$ son para cualquier valor de J .

El caso de ${}^{18}\text{O}_2$ es muy similar al de ${}^{16}\text{O}_2$, debido que ambos tienen espín nuclear nulo. Entonces podemos ver en este caso un acomodo de los niveles casi idéntico al del primer caso. Aunque con respecto a el valor de la energía de los niveles equivalentes de un isómero con el otro, es notorio que para ${}^{18}\text{O}_2$ éstos son menores a los de ${}^{16}\text{O}_2$ y ${}^{17}\text{O}_2$, y a su vez, y los de ${}^{17}\text{O}_2$ son menores que los de ${}^{16}\text{O}_2$.

Con respecto a las transiciones entre los niveles de cada isómero, éstas se ven regidas principalmente por la propiedad de paridad de los estados correspondientes, ya que sólo se admiten transiciones entre estados con la misma paridad. El otro factor a considerar es la distribución en sus valores energéticos, ya que esto determina el valor de la frecuencia

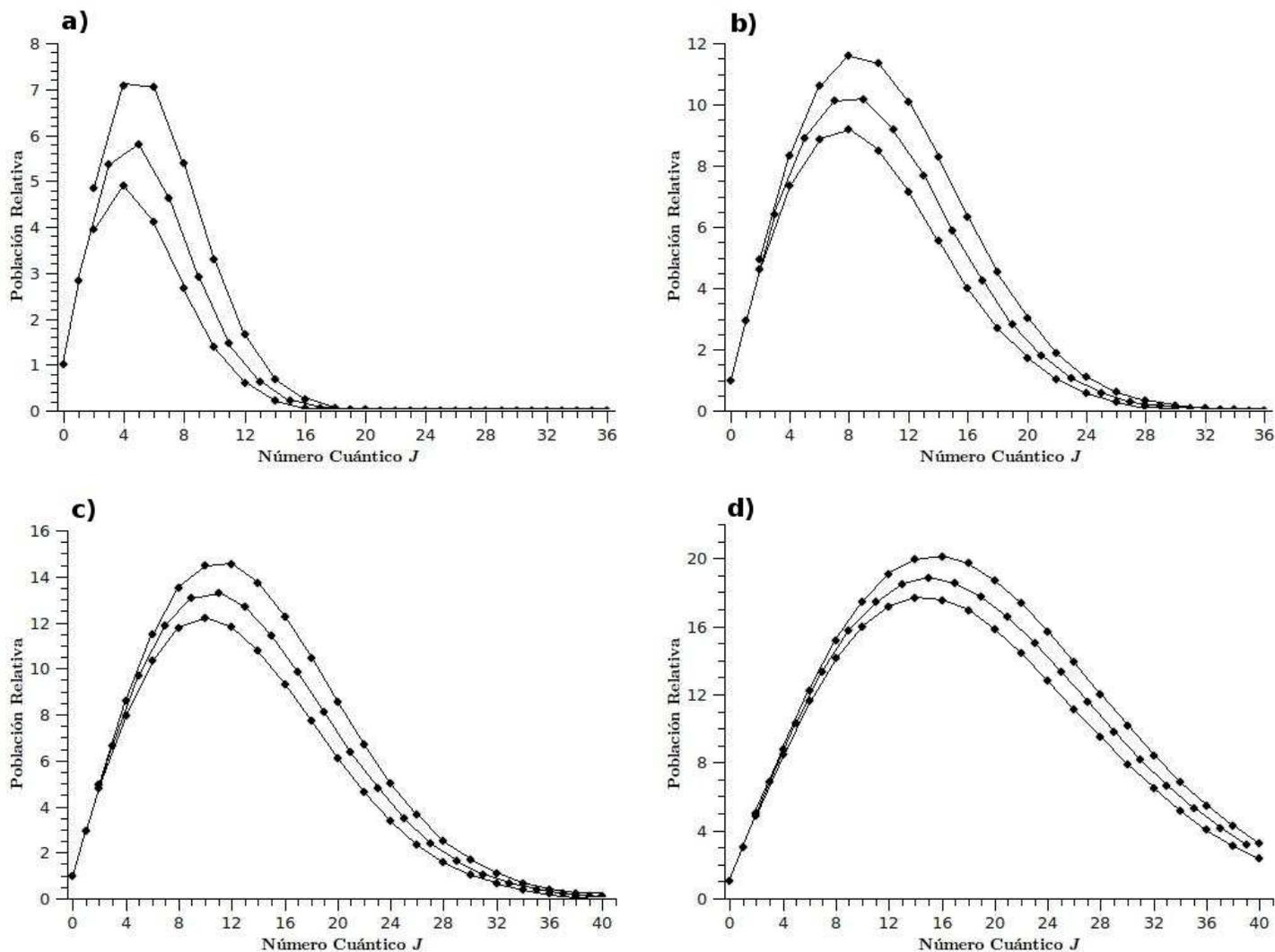


Figura 3.2: Poblaciones relativas de los niveles rotacionales del $^{16}\text{O}_2$ en función del número cuántico J , a 4 diferentes temperaturas: a) 100 K, b) 300 K, c) 500 K y d) 1000 K. En todas las gráficas el perfil superior corresponde al nivel $\varepsilon_-(J)$, el inferior al $\varepsilon_+(J)$, con J par; mientras que el intermedio representa a los niveles $\varepsilon_a(J)$ con J impar.

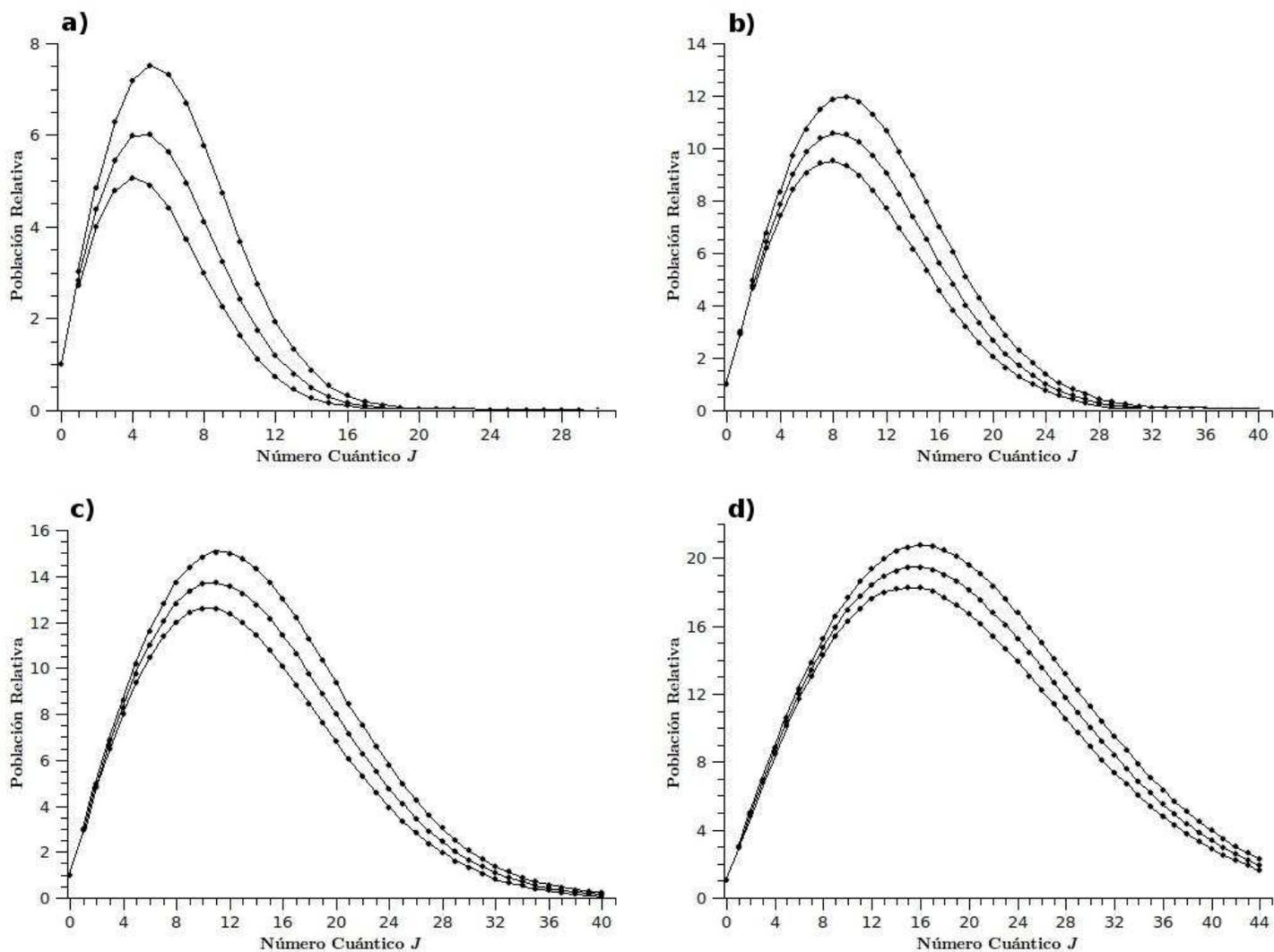


Figura 3.3: Poblaciones relativas de los niveles rotacionales del $^{17}\text{O}_2$ en función del número cuántico J , a 4 diferentes temperaturas: a) 100 K, b) 300 K, c) 500 K y d) 1000 K. En todas las gráficas el perfil superior corresponde a $\varepsilon_-(J)$ de manera alternada para J par e impar, y de igual manera el inferior a $\varepsilon_+(J)$; mientras que el intermedio representa a los niveles $\varepsilon_a(J)$ para J par e impar.

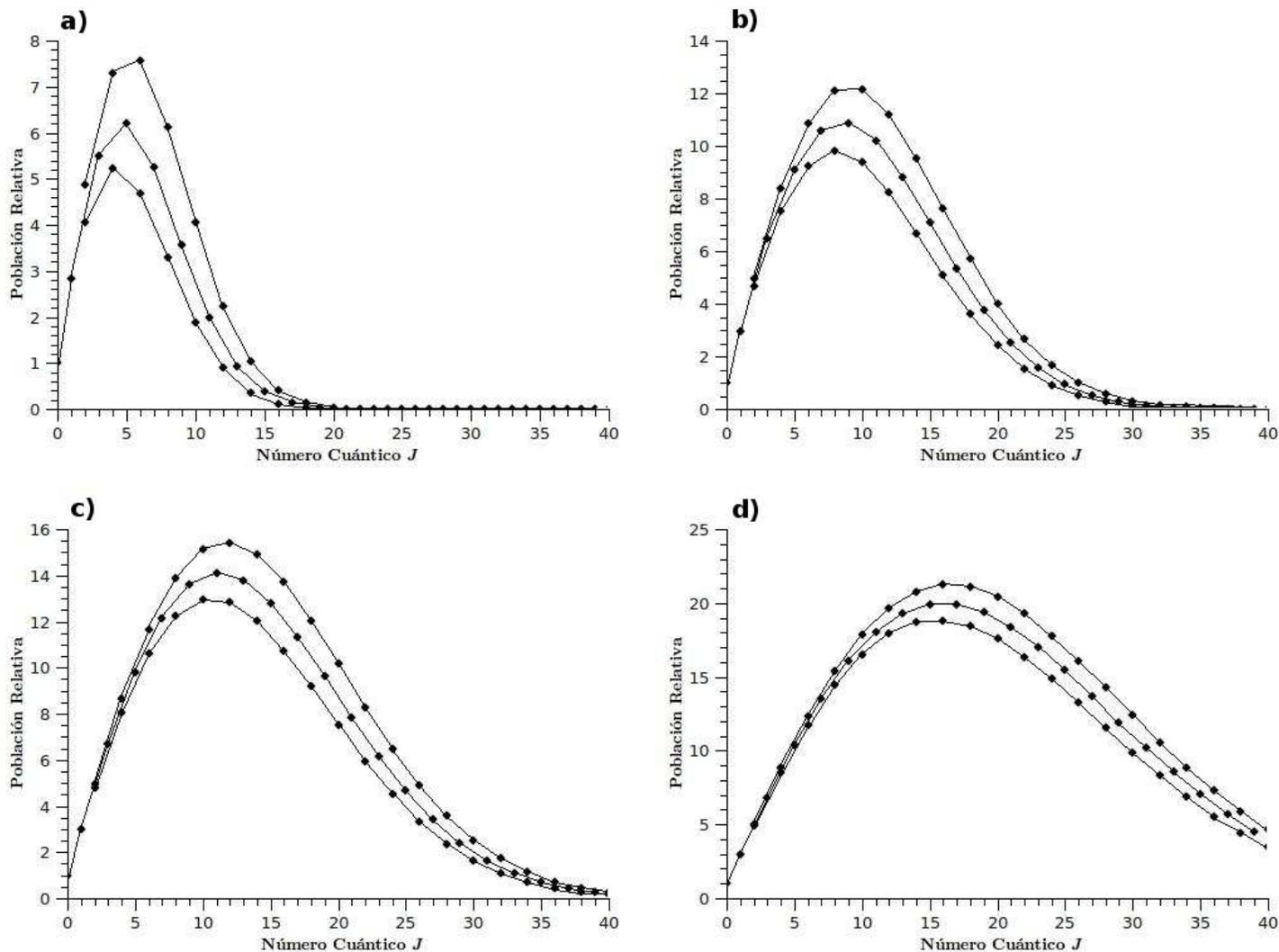


Figura 3.4: Poblaciones relativas de los niveles rotacionales del $^{18}\text{O}_2$ en función del número cuántico J , a 4 diferentes temperaturas: a) 100 K, b) 300 K, c) 500 K y d) 1000 K. En todas las gráficas el perfil superior corresponde al nivel $\varepsilon_-(J)$, el inferior al $\varepsilon_+(J)$, con J par; mientras que el intermedio representa a los niveles $\varepsilon_a(J)$ con J impar.

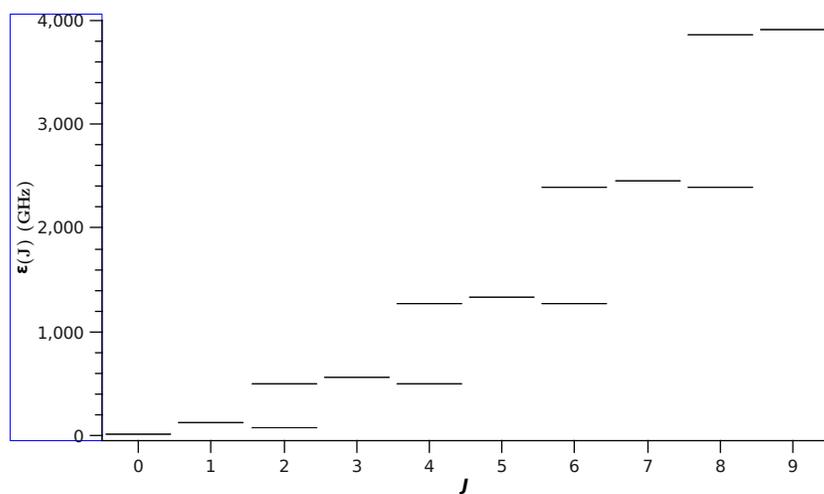


Figura 3.5: Energía de los niveles rotacionales para valores de $J=0,\dots,9$ de la molécula de $^{16}\text{O}_2$.

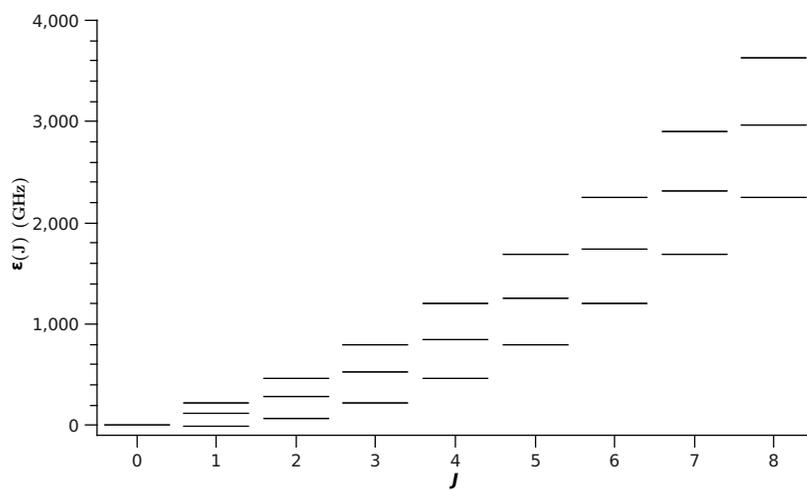


Figura 3.6: Energía de los niveles rotacionales para valores de $J=0,\dots,8$ de la molécula de $^{17}\text{O}_2$.

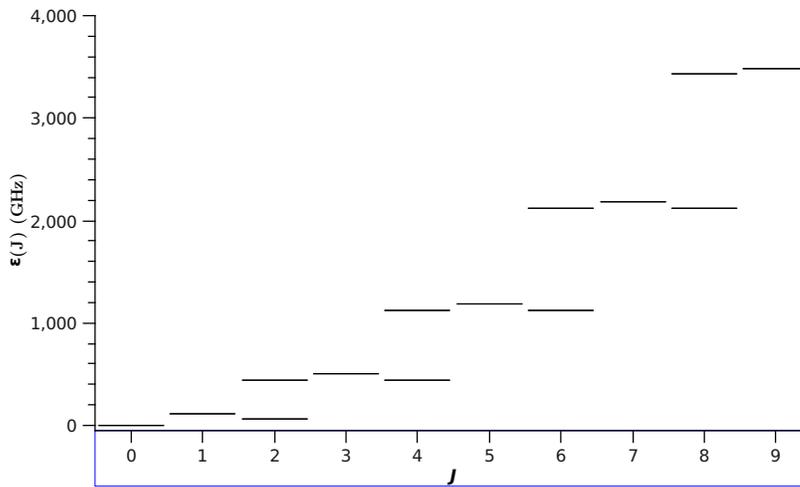


Figura 3.7: Energía de los niveles rotacionales para valores de $J=0,\dots,9$ de la molécula de $^{18}\text{O}_2$.

necesaria para que ocurra la transición y su posición en el espectro electromagnético.

De esta forma podemos observar para los casos de $^{16}\text{O}_2$ y $^{18}\text{O}_2$ (como se muestra en las figuras 3.8 y 3.9, respectivamente) que entre los niveles de una triada de valores $J - 1$, J y $J + 1$, siendo J par (por ejemplo 5, 6 y 7), se puede observar un conjunto de tres transiciones entre niveles cuya diferencia energética cae en la región del infrarrojo lejano (señaladas con flechas rojas en los diagramas), lo cual se ve como paquetes de tres líneas en un espectro de absorción. Y además se observan otras dos transiciones entre niveles cuya diferencia de energías está en la región de las microondas (señaladas con flechas verdes); aunque cabe mencionar que una de ellas (la señalada con un verde más oscuro) sólo se puede observar en el espectro de emisión debido a que las poblaciones entre estos niveles está invertida. Dando como resultado un espectro de absorción que muestra un conjunto de líneas sin agruparse en un patrón aparente.

En caso de $^{17}\text{O}_2$ (ilustrado en la figura 3.10) se pueden apreciar más transiciones, ya que hay más niveles accesibles. De tal manera que entre un par de valores de $J - 1$ y J (por ejemplo 5 y 6), se tienen tres transiciones en la región del infrarrojo lejano y dos en la de las microondas, de las cuales una sólo se observa en el espectro de emisión. Y de la misma forma entre J y $J + 1$ (digamos 6 y 7) se tienen el mismo número de transiciones; por lo que en el espectro de absorción de $^{17}\text{O}_2$ se pueden observar el doble de líneas que tienen los espectros de los otros dos isómeros, tanto en la región de las microondas como en el infrarrojo.

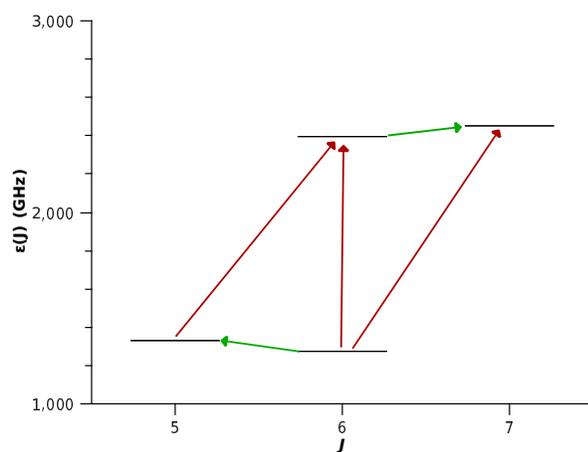


Figura 3.8: Transiciones entre los niveles de una triada de valor de J de la molécula de $^{16}\text{O}_2$. Las flechas rojas señalan las transiciones en la región del infrarrojo y las verdes en las microondas.

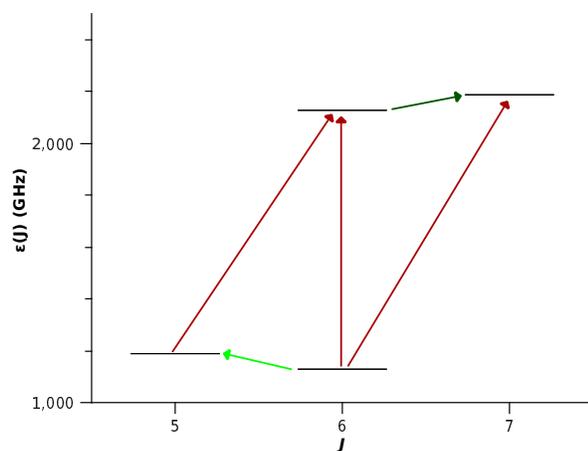


Figura 3.9: Transiciones entre los niveles de una triada de valor de J de la molécula de $^{18}\text{O}_2$. Las flechas rojas señalan las transiciones en la región del infrarrojo y las verdes en las microondas.

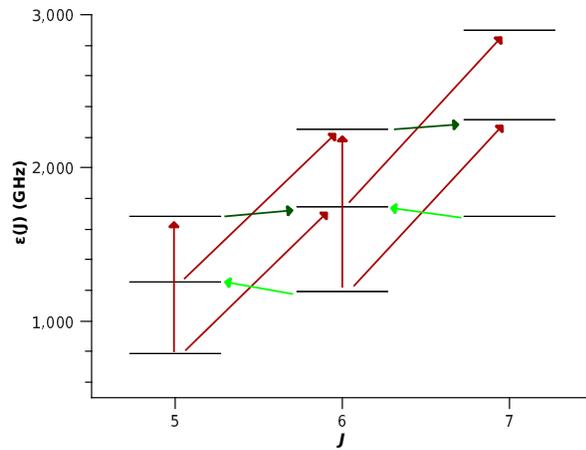


Figura 3.10: Transiciones entre los niveles de una triada de valor de J de la molécula de $^{17}\text{O}_2$. Las flechas rojas señalan las transiciones en la región del infrarrojo y las verdes en las microondas.

3.1.3. El espectro de absorción en las microondas

Se logró predecir la posición de una serie de líneas del espectro de absorción de la molécula de oxígeno en el estado electrónico $^3\Sigma_g^-$ correspondiente a la parte del espectro en la región de las microondas, entre 55 y 70 GHz. A continuación se muestran algunas gráficas en las cuales se representa la posición de las líneas espectrales dependiendo de la frecuencia a la cual suceda la transición y un coeficiente que es proporcional a la intensidad absorbida por la muestra.

Al variar la temperatura a la cual deseamos calcular el espectro se puede observar un cambio en la cantidad de líneas que aparecen y un cambio importante en el coeficiente de absorción, esto es debido a que, como ya se había mencionado, la población de cada estado rotacional está en función de la temperatura del sistema, que al ir variando se van poblando unos estados y despoblando otros, lo cual se ve reflejado en el coeficiente de absorción que presenta cada transición.

El espectro de $^{17}\text{O}_2$ presenta más líneas espectrales en el mismo intervalo de frecuencias que el espectro de los otros dos isómeros. Esto es debido a que el ^{17}O tiene un espín nuclear distinto de cero ($I = 5/2$), lo cual permite observar transiciones tanto entre los estados con paridad par como los de paridad impar. A diferencia de los casos del $^{16}\text{O}_2$ y $^{18}\text{O}_2$, cuyo espín nuclear $I = 0$, que sólo están descritos por estados con paridad par. Entonces, recordando que cada estado rotacional J presenta un triplete y que para valores de J par hay dos estados pares y uno impar, y de forma contraria para los J impares, tendremos que para los espectros de $^{16}\text{O}_2$ y $^{18}\text{O}_2$, estaremos observando las transiciones entre un nivel rotacional $\epsilon_a(J)$ a uno $\epsilon_-(J')$, en donde J es un número impar y J' es el número par que le sigue (es decir $1 \rightarrow 2$, $3 \rightarrow 4$, $5 \rightarrow 6$, etc.). Mientras que para $^{17}\text{O}_2$,

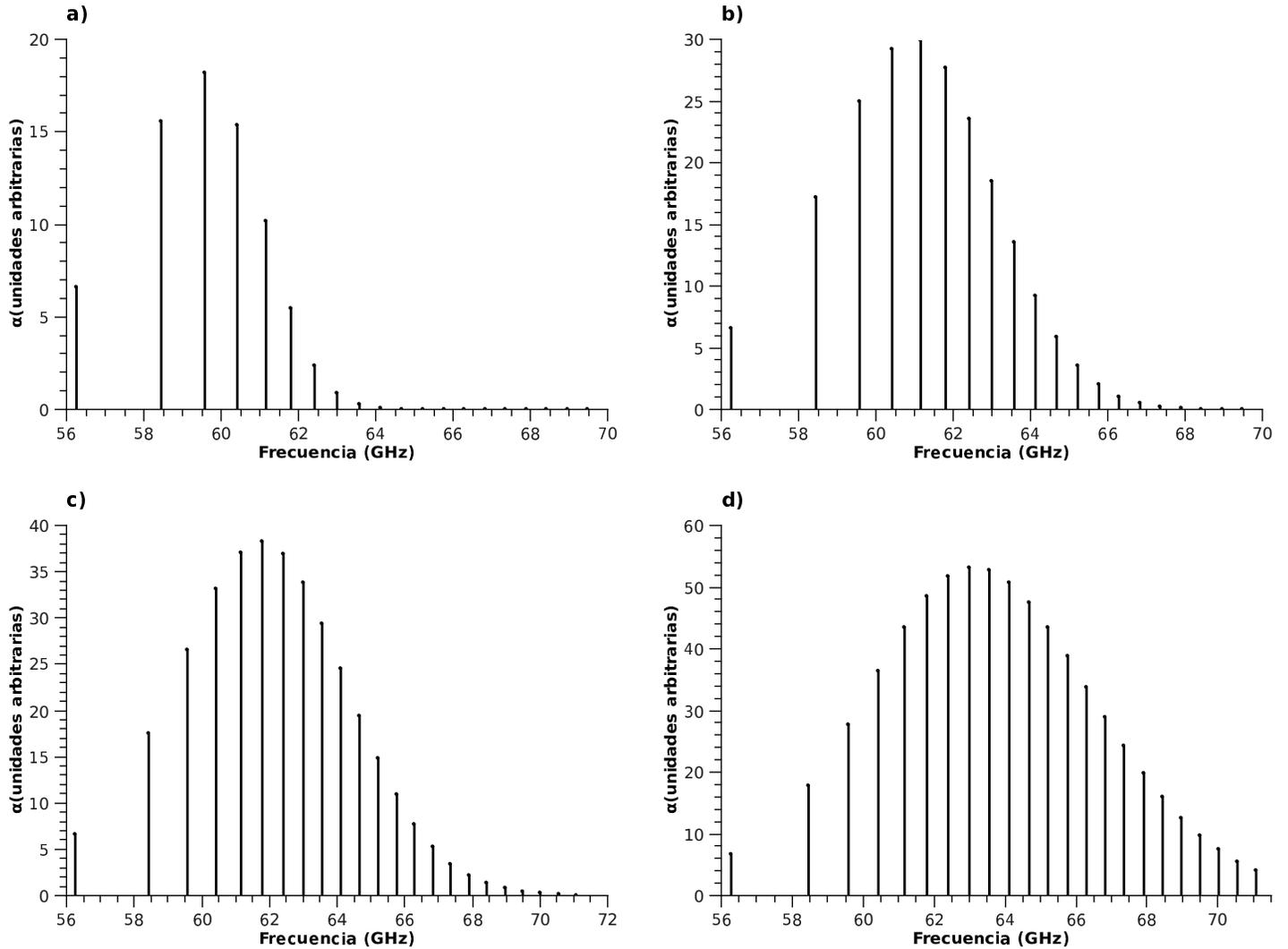


Figura 3.11: Curva de absorción para $^{16}\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-, v = 0)$ en la región de las microondas a 4 temperaturas diferentes: a) 100 K, b) 300 K, c) 500 K y d) 1000 K. Cada línea corresponde a la transición $J' \rightarrow J''$ entre un nivel $\varepsilon_+(J')$ con J' par y el nivel $\varepsilon_a(J'')$ del J'' impar inferior contiguo.

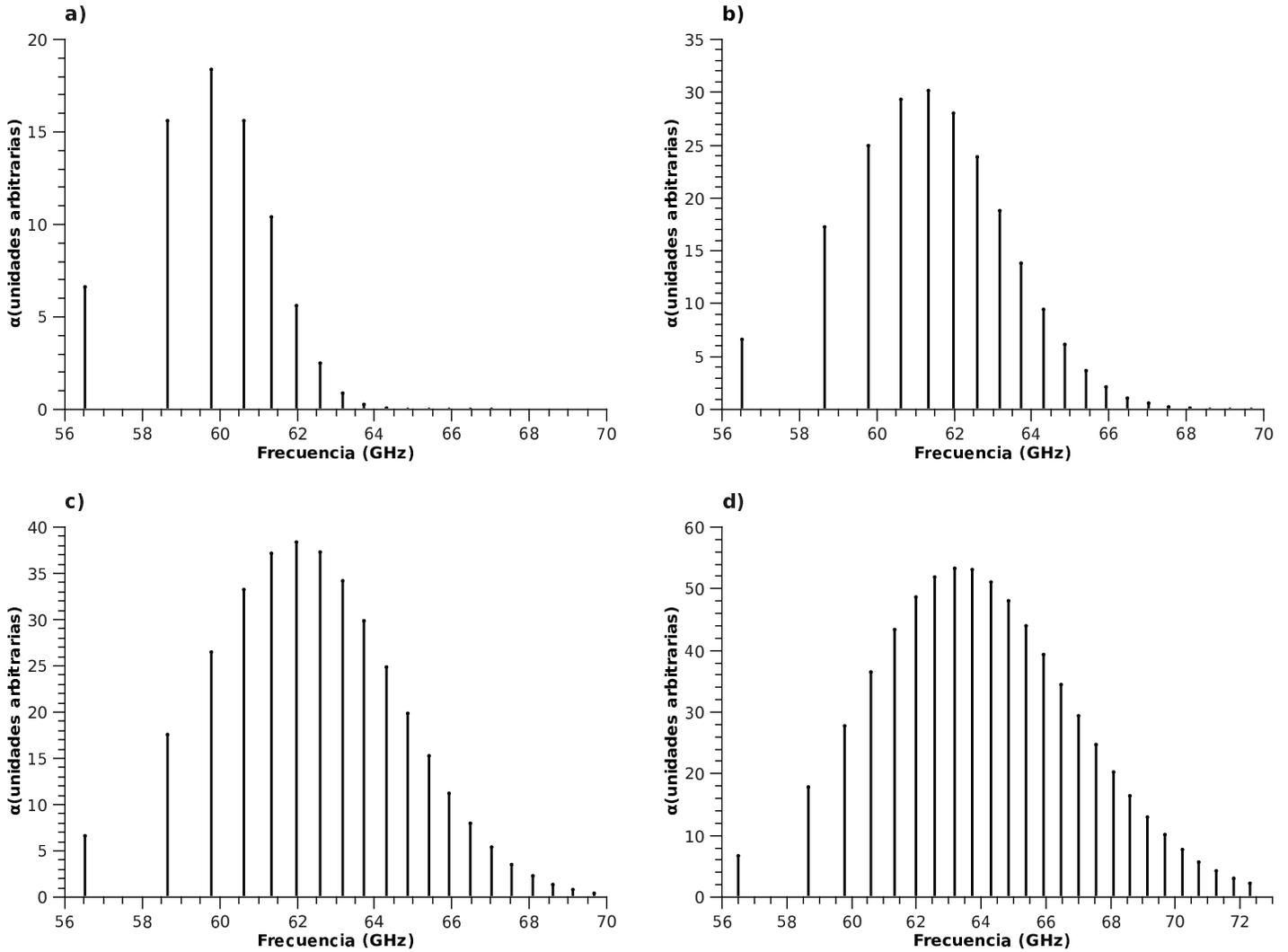


Figura 3.12: Curva de absorción para $^{16}\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-, v = 1)$ en la región de las microondas a 4 temperaturas diferentes: a) 100 K, b) 300 K, c) 500 K y d) 1000 K. Cada línea corresponde a la transición $J' \rightarrow J''$ entre un nivel $\varepsilon_+(J')$ con J' par y el nivel $\varepsilon_a(J'')$ del J'' impar inferior contiguo.

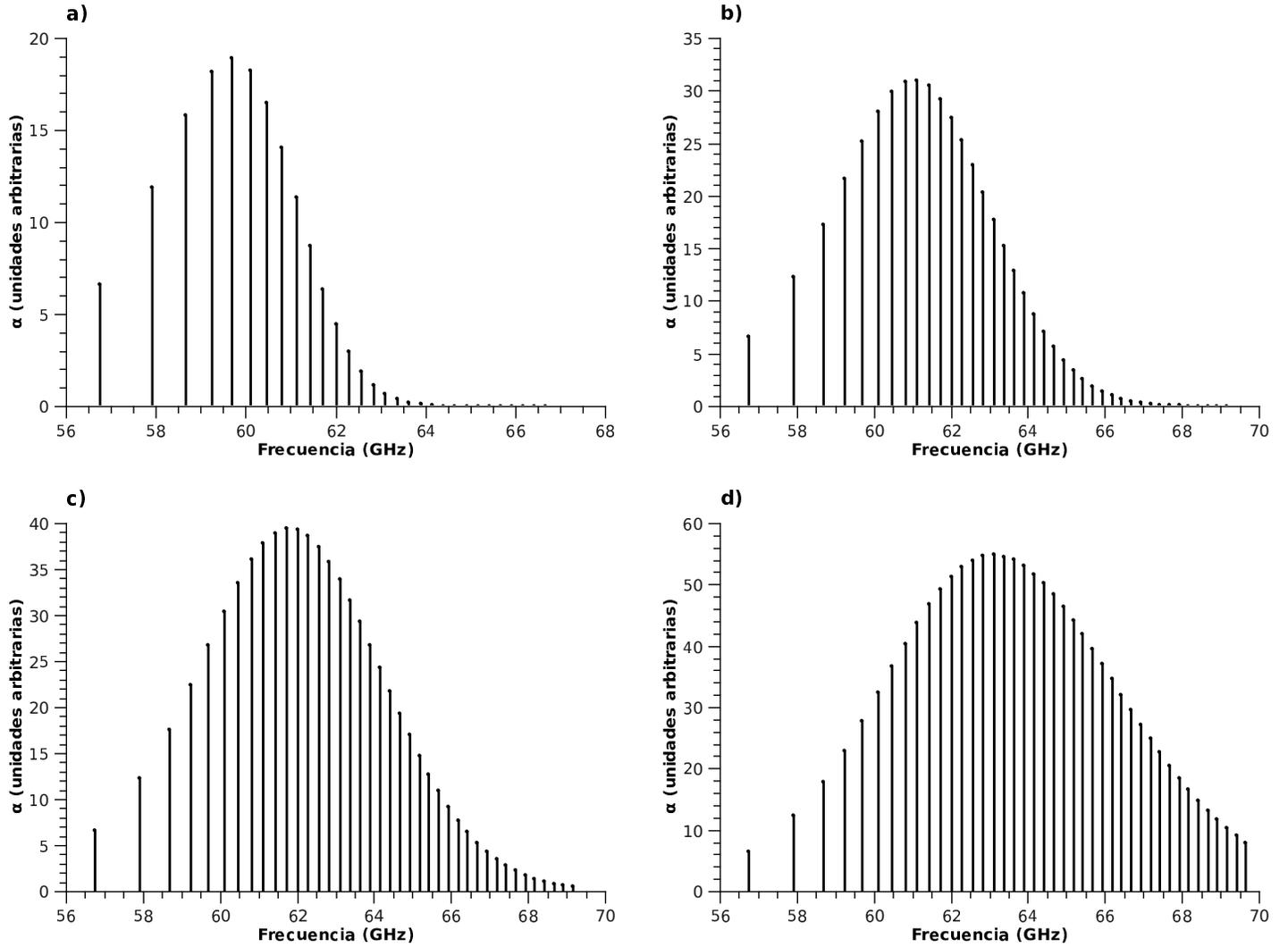


Figura 3.13: Curva de absorción para $^{17}\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-, v = 0)$ en la región de las microondas a 4 temperaturas diferentes: a) 100 K, b) 300 K, c) 500 K y d) 1000 K. Cada línea corresponde a la transición $J' \rightarrow J''$ alternadamente entre un nivel $\varepsilon_+(J')$ con J' par y el $\varepsilon_a(J'')$ del J'' impar inferior contiguo, y $\varepsilon_+(J')$ de J' impar con $\varepsilon_a(J'')$ del J'' par inferior contiguo.

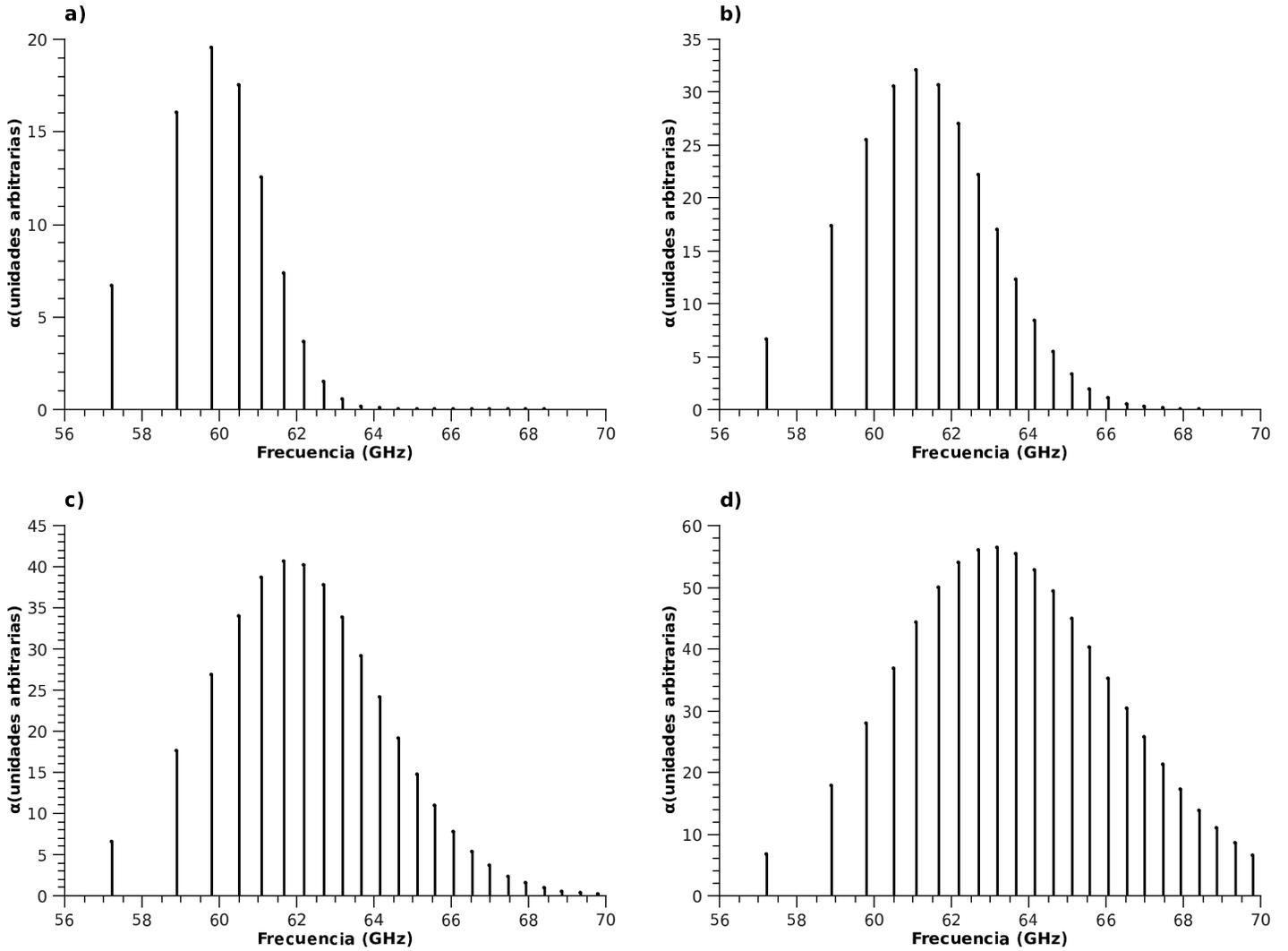


Figura 3.14: Curva de absorción para $^{18}\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-, v = 0)$ en la región de las microondas a 4 temperaturas diferentes: a) 100 K, b) 300 K, c) 500 K y d) 1000 K. Cada línea corresponde a la transición $J' \rightarrow J''$ entre un nivel $\varepsilon_+(J')$ con J' par y el nivel $\varepsilon_a(J'')$ del J'' impar inferior contiguo.

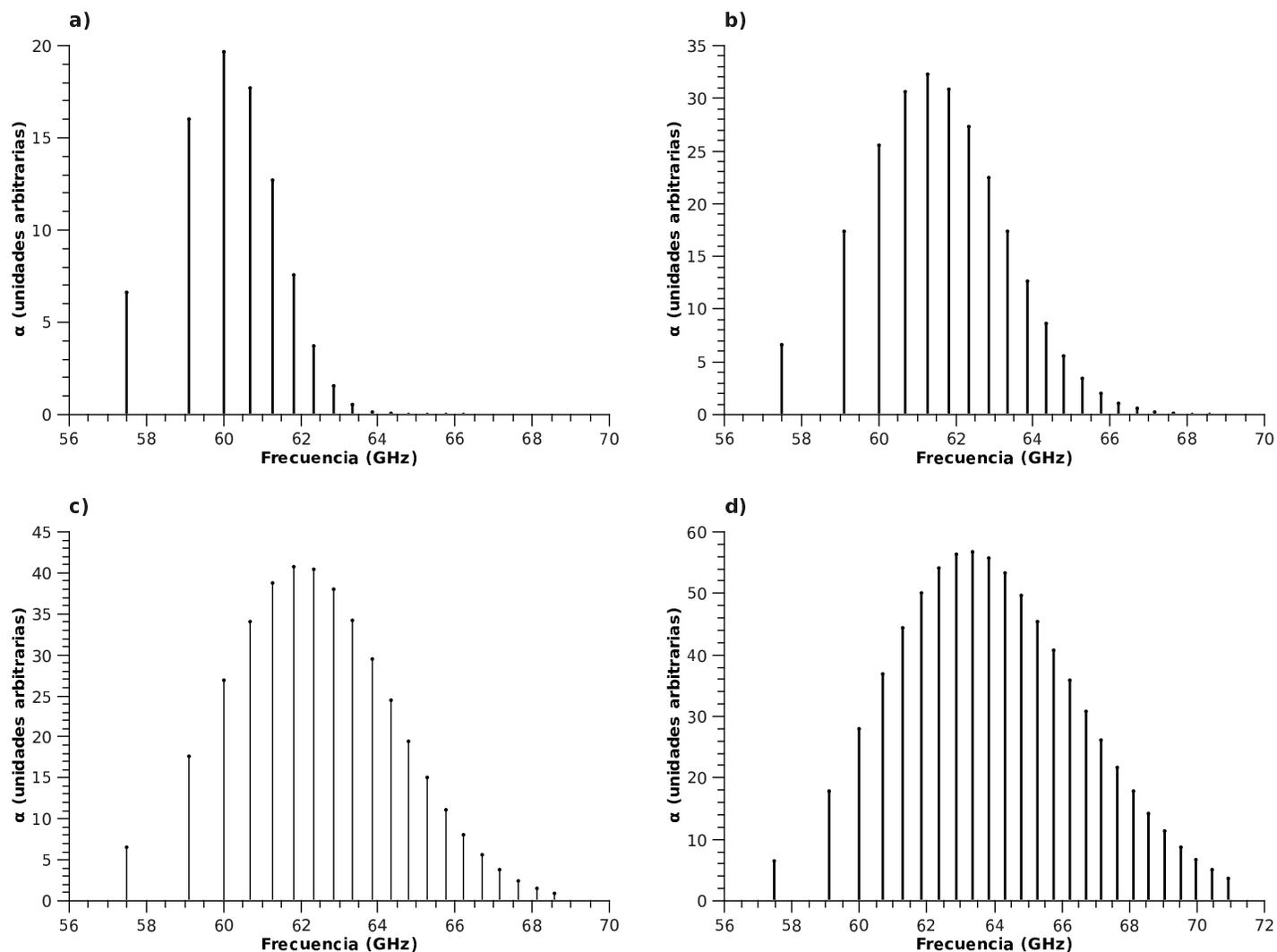


Figura 3.15: Curva de absorción para $^{18}\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-, v=1)$ en la región de las microondas a 4 temperaturas diferentes: a) 100 K, b) 300 K, c) 500 K y d) 1000 K. Cada línea corresponde a la transición $J' \rightarrow J''$ entre un nivel $\varepsilon_+(J')$ con J' par y el nivel $\varepsilon_a(J'')$ del J'' impar inferior contiguo.

además de aquellas transiciones, también se observan las correspondientes a niveles $\varepsilon_a(J')$ a $\varepsilon_-(J'')$, en donde J' es par y J'' es el impar contiguo superior.

Comparando los espectros de cada uno de los isómeros de la molécula, se observa que las líneas presentan un corrimiento isotópico; es decir, que la frecuencia de la transición entre dos niveles de un isómero es diferente a la de niveles equivalentes de otro isómero. Para el caso del O_2 se vio que las primeras líneas del $^{16}O_2$ aparecen antes que las del $^{17}O_2$, a su vez las de éste aparecen antes que las del $^{18}O_2$, es decir que se presenta un corrimiento hacia el azul conforme aumenta la masa de la molécula. Pero conforme se eleva el valor de J , la distancia entre transiciones disminuye, y este efecto es más notorio cuando se trata de un isómero más pesado; por lo que a partir de la transición $9 \rightarrow 10$ el corrimiento se invierte hacia el rojo conforme aumenta la masa de la molécula.

Con respecto a los estados vibracionales, podemos comparar los espectros de $^{16}O_2$ y $^{18}O_2$ en el estado vibracional $v = 0$ con sus respectivos en el estado vibracional $v = 1$ (presentados en las figuras 3.12 y 3.15); en ellos podemos ver que son muy parecidos, con la salvedad de que las líneas de los espectros en $v = 1$ presentan un corrimiento hacia el azul con respecto a los de $v = 0$.

3.1.4. El espectro de absorción en el infrarrojo lejano

En la parte del espectro que corresponde a las frecuencias en el infrarrojo lejano (entre 1 y 6 THz) se lograron predecir las posiciones de líneas de absorción con la respectivas variaciones en la intensidad correspondientes a un espectro de absorción. Las figuras 3.16, 3.18 y 3.19 muestran los espectros de absorción en la región del infrarrojo lejano para $^{16}O_2$, $^{17}O_2$ y $^{18}O_2$, respectivamente. Se observa que las líneas se van presentando en paquetes de tres, esto corresponde a tres tipos de transiciones: de $\varepsilon_a(J)$ a $\varepsilon_+(J')$, de $\varepsilon_-(J')$ a $\varepsilon_+(J')$ y de $\varepsilon_-(J')$ a $\varepsilon_-(J'')$, en donde J es un número impar, $J' = J + 1$ y $J'' = J + 2$, para el caso de las transiciones entre estados con paridad par; mientras que para las transiciones entre estados de paridad impar, presentes únicamente en el espectro de $^{17}O_2$, se tienen las siguientes transiciones: de $\varepsilon_a(J)$ a $\varepsilon_+(J')$, de $\varepsilon_-(J')$ a $\varepsilon_+(J')$ y de $\varepsilon_-(J')$ a $\varepsilon_a(J'')$, en donde J es un número par, $J' = J + 1$ y $J'' = J + 2$.

Para el espectro de absorción en el infrarrojo lejano también podemos notar que, dependiendo de la temperatura a la cual calculemos el espectro, aparecen unas líneas y desaparecen otras, además de que cambia el valor del coeficiente de absorción de éstas en función de la temperatura. Esto es debido a que van variando las poblaciones de los niveles con respecto a la temperatura, de tal forma que si la población del nivel al que se accedería mediante la absorción de radiación es mayor que la del nivel de procedencia, la transición no se efectúa y la línea no es observable; pero al ir variando la temperatura se pueden invertir las poblaciones de los niveles, lo cual permitiría que ocurra la transición, e incluso aumentar la diferencia entre poblaciones, lo cual implica un aumento en el coeficiente de absorción α . Es por esto que se observa en los espectros que conforme aumenta la temperaturas, las líneas que completan el triplete van dejando de ser observables, y en su

lugar dejan un conjunto de algunas líneas solitarias antes de aparecer el primer triplete.. En los espectros de $^{16}\text{O}_2$ y $^{18}\text{O}_2$, la primera línea que aparece es la transición $\varepsilon_+(2) \leftarrow \varepsilon_-(2)$. A $T = 100$ K (figuras 3.16 y 3.19(a)) el primer triplete es en $J = 3, 4, 5$, al aumentar a $T = 300$ K (figuras 3.16 y 3.19(b)) los tripletes se observan desde $J = 5, 6, 7$; en $T = 500$ K (figuras 3.16 y 3.19(c)) comienzan en $J = 7, 8, 9$; al llegar a $T = 1000$ K, el primer triplete que se observa es en $J = 11, 12, 13$ (figuras 3.16 y 3.19(d)). También se destaca que el coeficiente de absorción es mayor para las transiciones entre dos niveles con la misma J , esto también es debido a que la diferencia de poblaciones entre éstos es mayor que con respecto a los niveles de J' contigua inferior o superior.

También se puede notar la diferencia entre las posiciones de las líneas de cada isómero, pero al contrario de como sucede en la región de las microondas, en el infrarrojo lejano las líneas del $^{18}\text{O}_2$ aparecen antes que las de las transiciones equivalentes en el $^{17}\text{O}_2$, y a su vez las de éste aparecen antes que las del $^{16}\text{O}_2$. Esto quiere decir que presentan un corrimiento isotópico hacia el rojo conforme aumenta la masa de la molécula.

Con respecto a la diferencia entre posiciones de las líneas del estado vibracional $v = 0$ y las de $v = 1$ (mostradas en las figuras 3.17 y 3.20) se puede ver que éstas últimas presentan un corrimiento hacia el rojo con respecto a las primera, de manera contraria a como sucede en las transiciones de las microondas.

3.2. Comparación con resultados experimentales

Para poder conocer la discrepancia de los resultados obtenidos mediante este estudio se consultaron diversos trabajos donde se reporta el registro del espectro rotacional del O_2 publicado en varias revistas científicas.

La parte del espectro rotacional de la molécula de oxígeno sobre la cual se encontró un mayor número de estudios fue en la región de las microondas para el $^{16}\text{O}_2$, llevados a cabo mediante LMR; teniendo así, suficientes fuentes que reportan la medición de líneas de absorción ([8], [11] - [14]), con las cuales se puede hacer una comparación entre los resultados de este trabajo y los resultados experimentales de esta parte del espectro, presentada en la tabla 3.1.

Ciertamente, al hacer la comparación entre las frecuencias que han sido medidas experimentalmente en otros trabajos y las que se han calculado en este, vemos que, aunque son similares, no coinciden completamente, difieren en un orden de 10^{-4} a 10^{-1} GHz. Esto es debido a que el cálculo en primera instancia no ha tomado en cuenta correcciones debidas a efectos centrífugos en la molécula; y con respecto a esto podemos observar que las frecuencias que se calcularon en este trabajo quedan por abajo de las medidas experimentalmente, y que la diferencia va siendo cada vez mayor conforme aumenta el valor de J , debido a que los efectos centrífugos se van acentuando conforme aumenta el

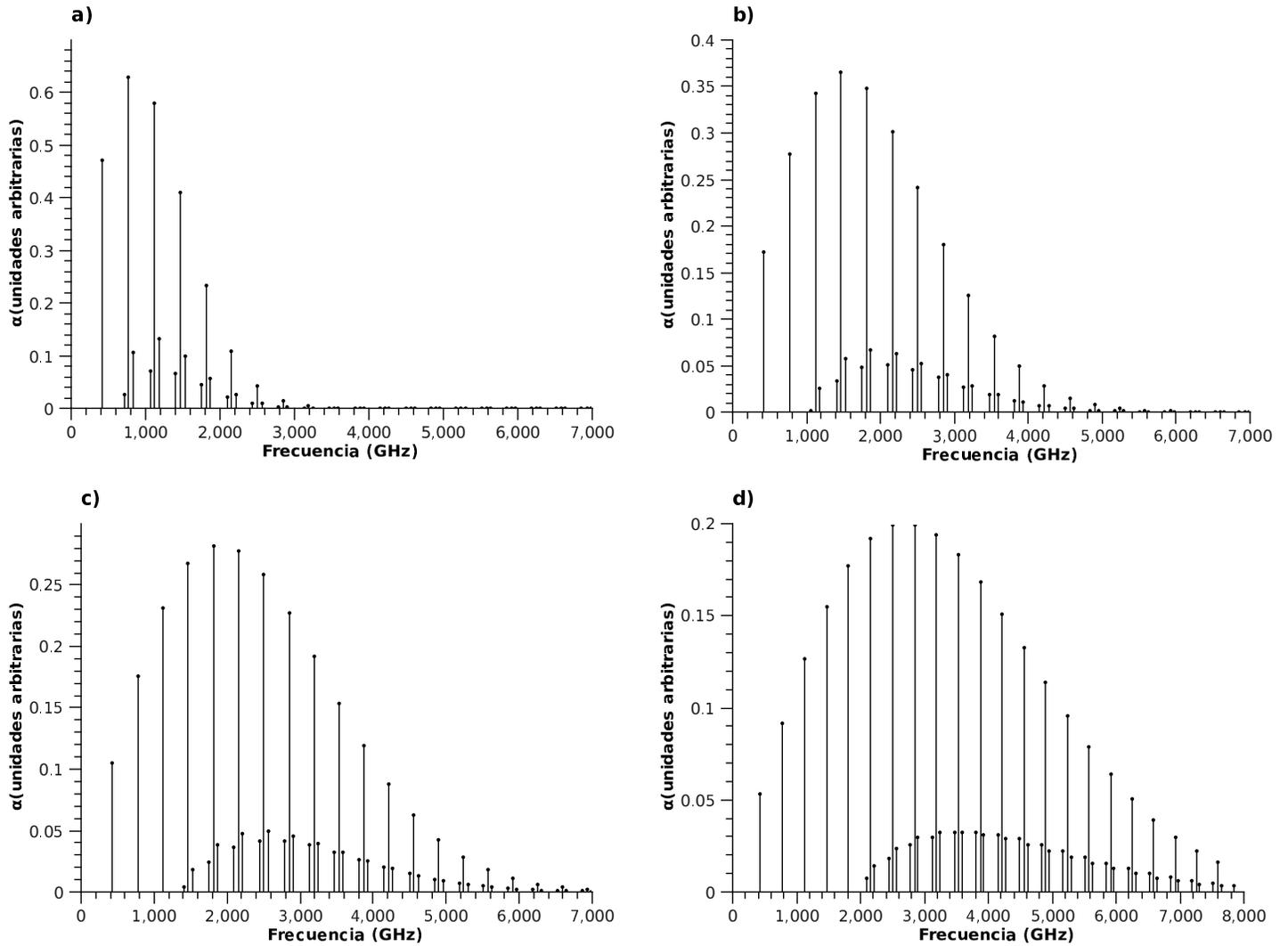


Figura 3.16: Curva de absorción para $^{16}\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-, v=0)$ en la región del infrarrojo lejano a 4 temperaturas diferentes: a) 100 K, b) 300 K, c) 500 K y d) 1000 K. Se observa la aparición de líneas en paquetes de tres los cuales corresponden a tres tipos de transiciones: $\varepsilon_a(J) \rightarrow \varepsilon_+(J')$, $\varepsilon_-(J') \rightarrow \varepsilon_+(J')$ de mayor intensidad y $\varepsilon_-(J') \rightarrow \varepsilon_a(J'')$, donde J es impar y $J'' = J' + 1 = J + 2$.

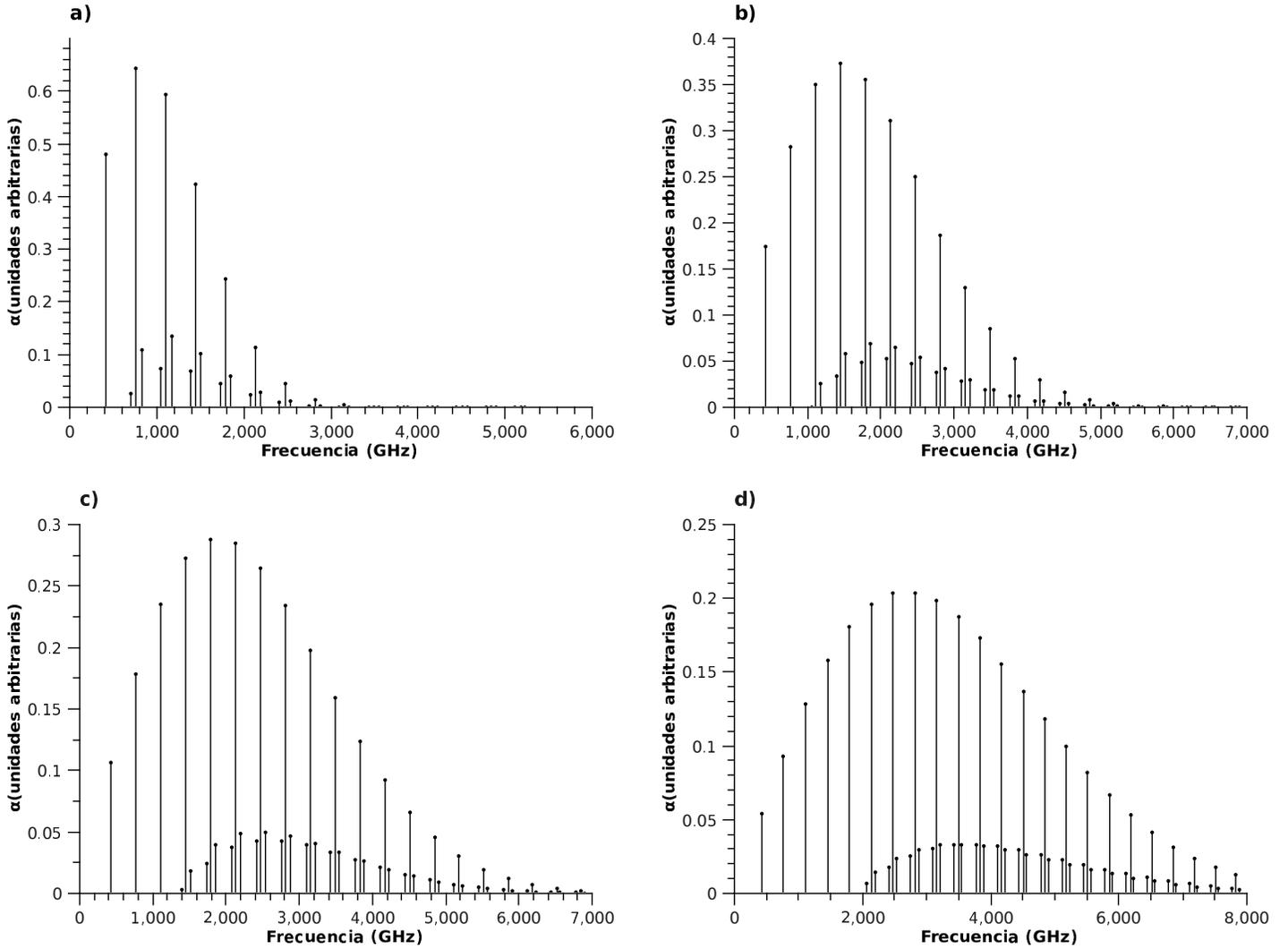


Figura 3.17: Curva de absorción para $^{16}\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-, v=1)$ en la región del infrarrojo lejano a 4 temperaturas diferentes: a) 100 K, b) 300 K, c) 500 K y d) 1000 K. Se observa la aparición de líneas en paquetes de tres los cuales corresponden a tres tipos de transiciones: $\varepsilon_a(J) \rightarrow \varepsilon_+(J')$, $\varepsilon_-(J') \rightarrow \varepsilon_+(J')$ de mayor intensidad y $\varepsilon_-(J') \rightarrow \varepsilon_a(J'')$, donde J es impar y $J'' = J' + 1 = J + 2$.

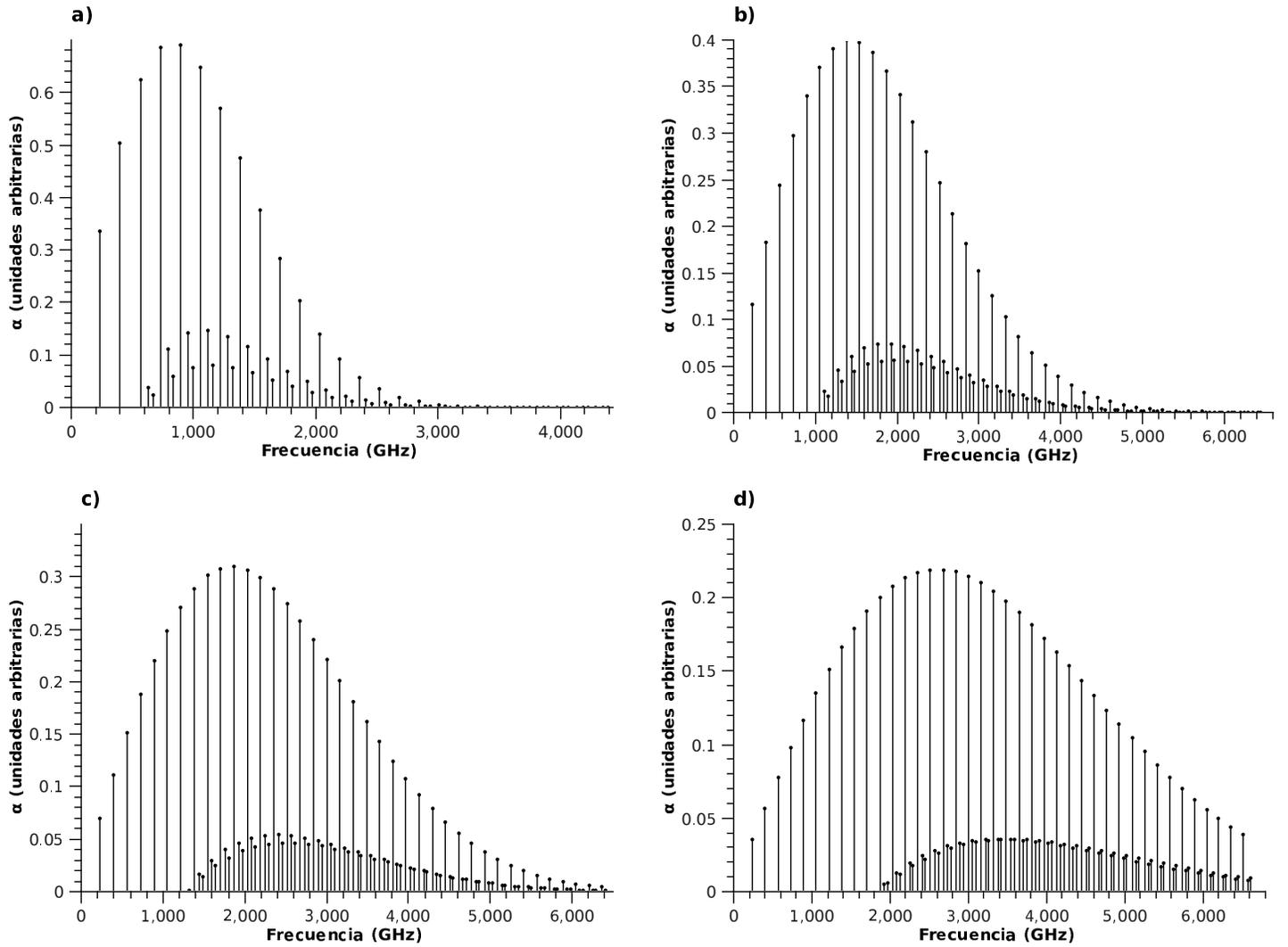


Figura 3.18: Curva de absorción para $^{17}\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-, v=0)$ en la región del infrarrojo lejano a 4 temperaturas diferentes: a) 100 K, b) 300 K, c) 500 K y d) 1000 K. Se observa la aparición de líneas en paquetes de tres los cuales corresponden a tres tipos de transiciones: $\varepsilon_-(J) \rightarrow \varepsilon_+(J)$ de mayor intensidad, $\varepsilon_-(J) \rightarrow \varepsilon_a(J')$ y $\varepsilon_a(J) \rightarrow \varepsilon_+(J')$, para cualquier J y $J' = J + 1$.

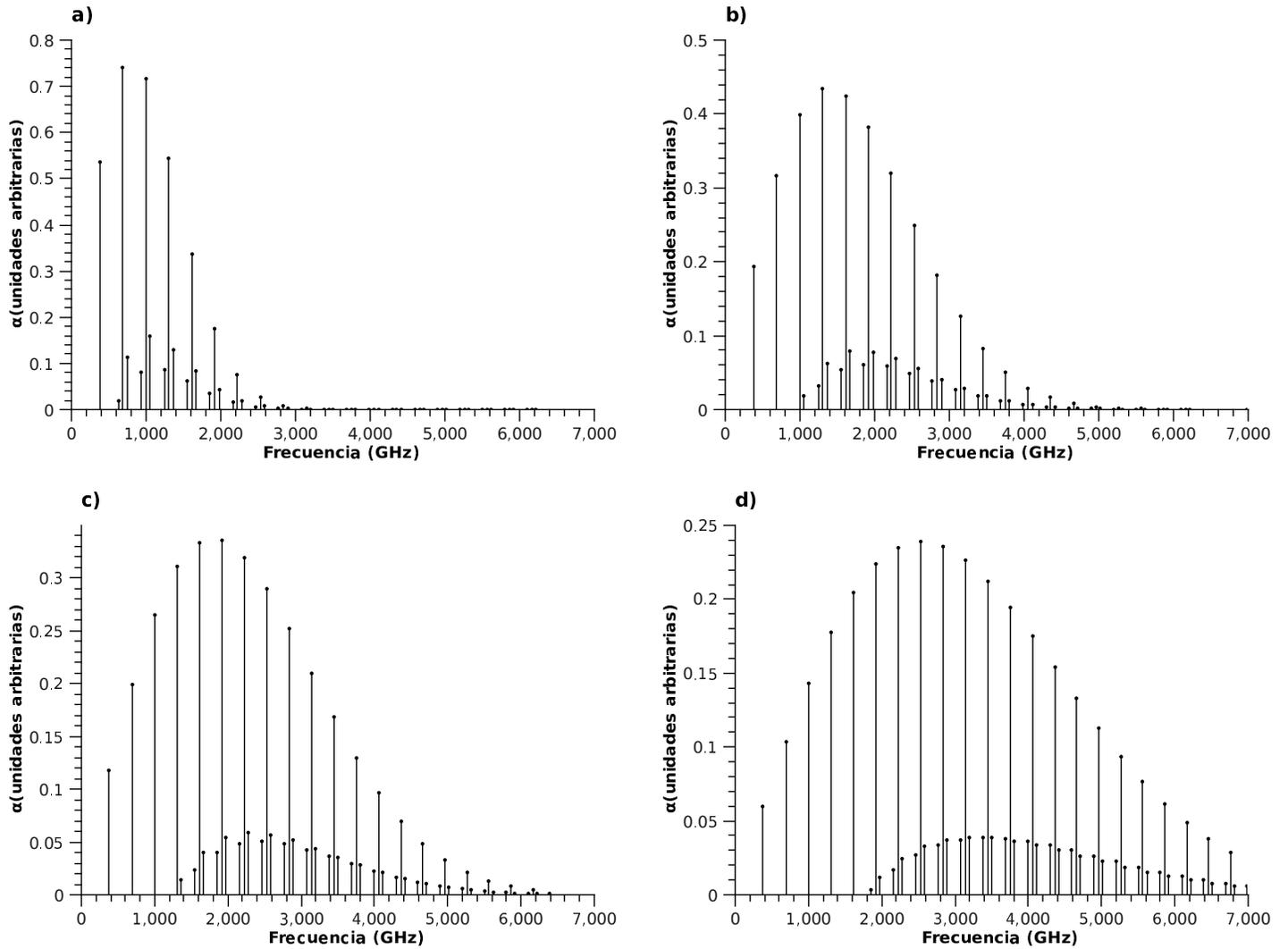


Figura 3.19: Curva de absorción para $^{18}\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-, v=0)$ en la región del infrarrojo lejano a 4 temperaturas diferentes: a) 100 K, b) 300 K, c) 500 K y d) 1000 K. Se observa la aparición de líneas en paquetes de tres los cuales corresponden a tres tipos de transiciones: $\varepsilon_a(J) \rightarrow \varepsilon_+(J')$, $\varepsilon_-(J') \rightarrow \varepsilon_+(J')$ de mayor intensidad y $\varepsilon_-(J') \rightarrow \varepsilon_a(J'')$, donde J es impar y $J'' = J' + 1 = J + 2$.

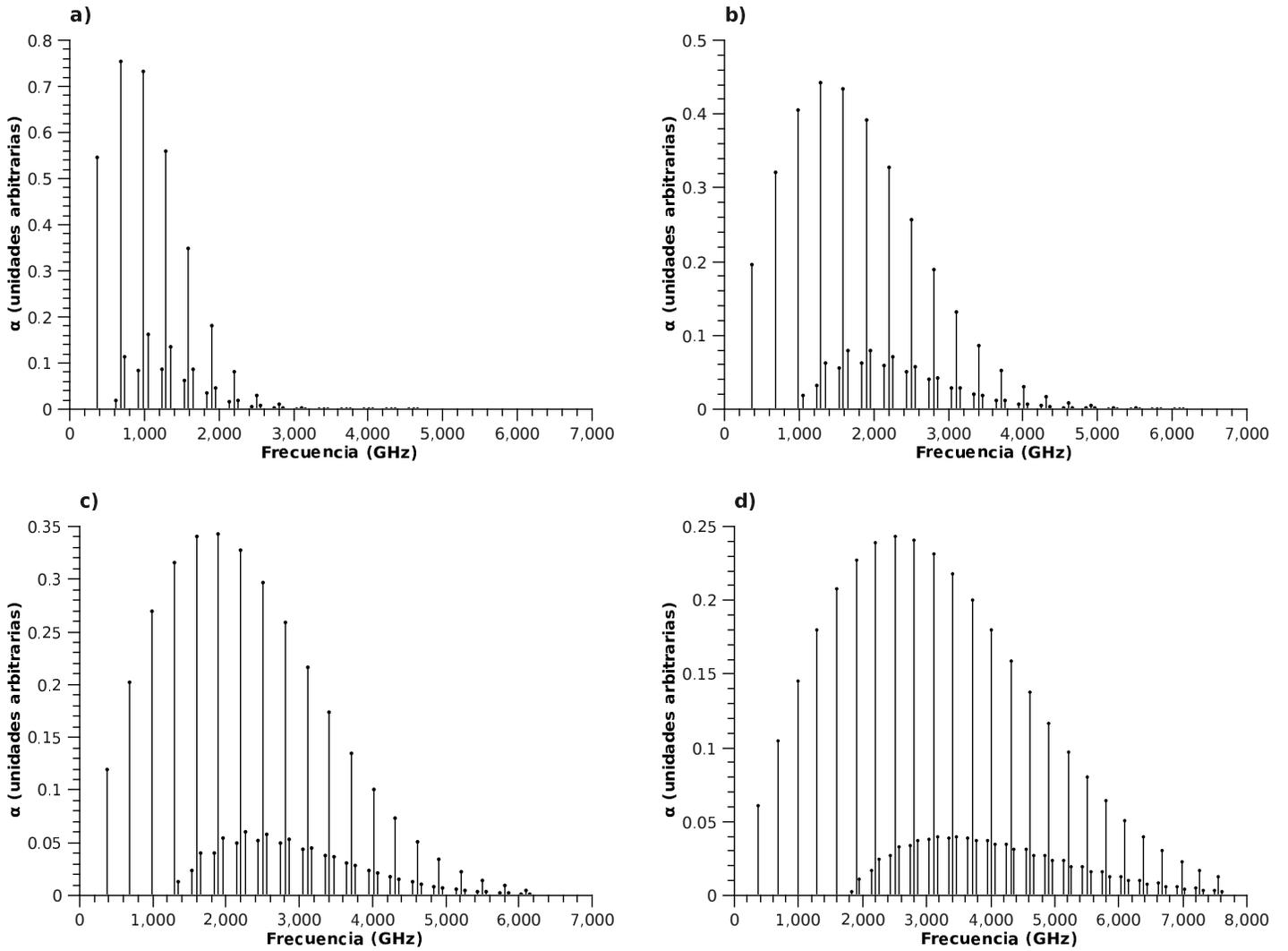


Figura 3.20: Curva de absorción para $^{18}\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-, v=1)$ en la región del infrarrojo lejano a 4 temperaturas diferentes: a) 100 K, b) 300 K, c) 500 K y d) 1000 K. Se observa la aparición de líneas en paquetes de tres los cuales corresponden a tres tipos de transiciones: $\varepsilon_a(J) \rightarrow \varepsilon_+(J')$, $\varepsilon_-(J') \rightarrow \varepsilon_+(J')$ de mayor intensidad y $\varepsilon_-(J') \rightarrow \varepsilon_a(J'')$, donde J es impar y $J'' = J' + 1 = J + 2$.

Tabla 3.1: Frecuencias medidas experimentalmente y calculadas (sin correcciones por efectos centrífugos) en la región de las microondas para el $^{16}\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-, v = 0)$

J	J'	$\nu_{obs.}$ (GHz)	$\nu_{cal.}$ (GHz)	$ \nu_{obs.} - \nu_{cal.} $ (kHz)
1	2	56.264772 ^a	56.264182	590
3	4	58.446585 ^a	58.445129	1456
5	6	59.590978 ^a	59.588154	2824
7	8	60.434776 ^b	60.430073	4703
9	10	61.150570 ^b	61.143468	7102
11	12	61.800169 ^c	61.790150	10019
13	14	62.411223 ^b	62.397759	13464
15	16	62.996600 ^d	62.980518	16082
17	18	63.568520 ^b	63.546493	22027
19	20	64.127777 ^c	64.100599	27178
21	22	64.678200 ^d	64.646003	32197
23	24	65.224120 ^b	65.184838	39282
25	26	65.764744 ^c	65.718590	46154
33	34	67.900867 ^e	67.820458	80409
35	36	68.431005 ^e	68.340365	90640
37	38	68.960312 ^e	68.858741	101571
39	40	69.489030 ^e	69.375813	113217

^a valores tomados de [11].

^b valores tomados de [12].

^c valores tomados de [13].

^d valores tomados de [14].

^e valores tomados de [8].

Tabla 3.2: Frecuencias observadas y calculadas en la región de las microondas para el $^{16}\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-, v = 0)$ considerando las correcciones por efectos centrífugos

J	J'	$\nu_{obs.}$ (GHz)	$\nu_{cal.}$ (GHz)	$ \nu_{obs.} - \nu_{cal.} $ (kHz)
1	2	56.264772 ^a	56.264777	5
3	4	58.446585 ^a	58.446587	2
5	6	59.590978 ^a	59.590978	0
7	8	60.434776 ^b	60.434769	7
9	10	61.150570 ^b	61.150549	21
11	12	61.800169 ^c	61.800141	18
13	14	62.411223 ^b	62.411199	24
15	16	62.996600 ^d	62.997938	1338
17	18	63.568520 ^b	63.568496	24
19	20	64.127777 ^c	64.127741	36
21	22	64.678200 ^d	64.678873	673
23	24	65.224120 ^b	65.224037	83
25	26	65.764744 ^c	65.764734	10
33	34	67.900867 ^e	67.900808	59
35	36	68.431005 ^e	68.430940	65
37	38	68.960312 ^e	68.960239	73
39	40	69.489030 ^e	69.488947	83

^a valores tomados de [11].

^b valores tomados de [12].

^c valores tomados de [13].

^d valores tomados de [14].

^e valores tomados de [8].

ímpetu angular rotacional.

Entonces, para obtener una mejor predicción de la posición de las líneas de absorción, es necesario incluir las correcciones a efectos centrífugos en el cálculo. En la tabla 3.2 se hace una comparación entre los valores observados experimentalmente y los valores calculados considerando correcciones por efecto centrífugo. Al comparar los resultados que se obtuvieron sin considerar las correcciones a efectos centrífugos con los que sí, es notorio que los últimos coinciden mejor en gran medida con los valores medidos experimentalmente.

Para la parte del espectro en la región del infrarrojo lejano de esta misma molécula, también se encontraron algunos datos experimentales de la observación de líneas de absorción mediante TuFIR [15],[16], con las cuales se hizo una comparación entre éstas y las frecuencias calculadas mediante nuestro programa (ya considerando las correcciones a efectos centrífugos, lo cual se hace de aquí en adelante), presentada en la tabla 3.3.

Tabla 3.3: Frecuencias observadas y calculadas en la región del infrarrojo lejano para el $^{16}\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-, v = 0)$

J	J'	$\nu_{obs.}$ (GHz)	$\nu_{cal.}$ (GHz)	$ \nu_{obs.} - \nu_{cal.} $ (kHz)
2	2	424.763210 ^f	424.763190	20
4	4	773.839691 ^g	773.840860	1169
8	8	1466.807133 ^g	1466.816982	9849
10	10	1812.405539 ^g	1812.424427	18888
12	12	2157.577773 ^g	2157.610281	32508
14	14	2502.323923 ^g	2502.374940	51017

^f valores tomados de [15].

^g valores tomados de [16].

Mientras que para el caso del estado vibracional $v = 1$ de $^{16}\text{O}_2$ se halló reportada en [8] la medición de algunas líneas de absorción en la región de las microondas, las cuales se presentan y contrastan con la posición de las líneas calculadas en el presente trabajo en la tabla 3.4

Con respecto a las moléculas de los otros dos isótopos, ^{17}O y ^{18}O , se han llevado a cabo una menor cantidad de trabajos experimentales. Para $^{17}\text{O}_2$ se encontró una sola fuente [9], cuyas frecuencias reportadas son comparadas con las obtenidas en este trabajo en la tabla 3.5. En el caso de $^{18}\text{O}_2$, también se halló sólo una fuente [10], en la cual se reportan algunas líneas de absorción observadas en las microondas, tanto para el estado vibracional $v = 0$ como para $v = 1$, presentadas en las tablas 3.6 y 3.7, respectivamente. Cabe mencionar se encontró más discordancia entre lo observado y lo calculado en el caso de $^{17}\text{O}_2$, debido a que en el trabajo citado se midió tomando en cuenta la estructura hiperfina de la molécula para estados con espín nuclear $I \neq 0$.

Tabla 3.4: Frecuencias medidas experimentalmente y calculadas en la región de las microondas para el $^{16}\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-, v = 1)$

J	J'	$\nu_{obs.}^e$ (GHz)	$\nu_{cal.}$ (GHz)	$ \nu_{obs.} - \nu_{cal.} $ (kHz)
3	4	58.650837	58.650841	4
5	6	59.778948	59.778933	15
7	8	60.614812	60.614799	13
9	10	61.326233	61.326244	11
11	12	61.973396	61.973382	14
13	14	62.583122	62.583104	18
15	16	63.169240	63.169252	12
17	18	63.739693	63.739683	10
19	20	64.299195	64.299188	7
0	1	119.039216	119.039216	0

^e valores tomados de [8].

Tabla 3.5: Frecuencias observadas y calculadas en la región del infrarrojo lejano para el $^{17}\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-, v = 0)$

J	J'	$\nu_{obs.}^h$ (GHz)	$\nu_{cal.}$ (GHz)	$ \nu_{obs.} - \nu_{cal.} $ (kHz)
1	1	233.31978	233.17939	140390
2	2	401.00239	400.35577	646620

^h valores tomados de [9].

Tabla 3.6: Frecuencias observadas y calculadas en la región de las microondas para el $^{18}\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-, v=0)$

J	J'	$\nu_{obs.}^i$ (GHz)	$\nu_{cal.}$ (GHz)	$ \nu_{obs.} - \nu_{cal.} $ (kHz)
1	2	57.239908	57.239910	2
5	6	59.811381	59.811387	6
7	8	60.505746	60.505746	0
9	10	61.107551	61.107547	4
11	12	61.661506	61.661508	2
13	14	62.187665	62.187658	7
15	16	62.696294	62.696288	6
17	18	63.193262	63.193253	9
19	20	63.682130	63.682121	9
21	22	64.165210	64.165196	14
23	24	64.644045	64.644033	12
25	26	65.119743	65.119718	25
27	28	65.593059	65.593038	21
29	30	66.064606	66.064576	30
31	32	66.534796	66.534772	24
33	34	67.003994	66.003968	26
35	36	67.472479	67.472435	44
37	38	67.940442	67.940387	55
39	40	68.408050	68.408000	50
41	42	68.875495	68.875419	76
0	1	118.769109	118.769131	22

ⁱ valores tomados de [10].

Tabla 3.7: Frecuencias observadas y calculadas en la región de las microondas para el $^{18}\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-, v = 1)$

J	J'	$\nu_{obs.}^i$ (GHz)	$\nu_{cal.}$ (GHz)	$ \nu_{obs.} - \nu_{cal.} $ (kHz)
3	4	59.099547	59.099574	27
5	6	59.993150	59.993124	26
7	8	60.678496	60.678494	2
9	10	61.275212	61.275209	3
11	12	61.826139	61.829129	10
13	14	62.350424	62.350437	13
15	16	62.858014	62.858010	4
17	18	63.354451	63.354456	5
19	20	63.843203	63.843197	6
21	22	64.326432	64.326441	9
23	24	64.805685	64.805678	7
0	1	119.039699	119.039701	2

ⁱ valores tomados de [10].

Capítulo 4

Conclusiones

Nuestro modelo para el estudio del espectro de absorción debido a transiciones entre niveles rotacionales de la molécula de O_2 en el estado electrónico base $^3\Sigma_g^-$ y los estados vibracionales $v = 0$ y 1 arroja resultados satisfactorios en comparación con los datos obtenidos por los desarrollos experimentales llevados a cabo en el campo de la espectroscopia para las regiones del infrarrojo lejano y las microondas. Observamos una mayor concordancia en las transiciones que involucran a niveles de J bajos que en los altos. También se vio que las correcciones debido a efectos centrífugos son necesarias para obtener una predicción más acertada de la posición de las líneas de absorción, sobre todo conforme aumenta el valor de J , ya que para niveles rotacionales mayores los efectos centrífugos sobre la molécula se van acentuando.

Aunque el caso a) de Hund se aplica a moléculas con ímpetu angular total J acoplado fuertemente al eje internuclear ($\Omega = \Lambda + \Sigma$) la molécula de O_2 puede describirse satisfactoriamente dentro de este esquema de acoplamiento, dada la no contribución del ímpetu angular orbital electrónico ($\Lambda = 0$). Sin embargo, presenta una identificación de niveles que requiere, además de los números cuánticos, de etiquetas de paridad respecto a la simetría nuclear. Si bien esto puede complicar su asignación, también tiene la ventaja de hacer énfasis sobre el efecto de esta simetría sobre los estados rotacionales, eliminando aquellos estados rotación-núcleo con paridad impar para las moléculas $^{16}O_2$ y $^{18}O_2$ que tienen precisamente espín nuclear $I = 0$.

Además, el uso de la formulación en tensores esféricos construidos a partir de los operadores de ímpetu angular junto con el uso del Teorema de Wigner-Eckart, facilitaron en gran medida el cálculo de los elementos de matriz de los hamiltonianos ocupados, obteniendo expresiones generales. Esto ayudó a hacer de una forma más sencilla los cálculos de los niveles energéticos rotacionales en función de los números cuánticos y los parámetros moleculares. También se destaca su utilidad al calcular los elementos de matriz de la interacción dipolar magnética, que nos permitió evaluar fácilmente las probabilidades de transición entre estados rotacionales, ya que se logró reducir el cálculo de las probabilidades a únicamente dos casos: $\Delta J = 0$ y $\Delta J = \pm 1$.

Otro punto que debe destacarse es que se ha desarrollado un algoritmo con el cual es posible predecir el espectro rotacional de cualquier sistema molecular diatómico homonuclear a partir del conocimiento de sus parámetros moleculares con un modelo de hamiltoniano efectivo, con diferentes temperaturas. Esto nos permite evaluar las posibilidades de diseñar dispositivos, tanto de emisión de luz como de absorción, usando al oxígeno molecular como patrón de medición. Y claramente, nuestros resultados podrían contribuir al reconocimiento de líneas infrarrojas no identificadas en los espectros provenientes del medio interestelar.

Apéndice A

Tablas de valores calculados por ox2fir.f

Tabla A.1: Resultados de ox2fir.f para la serie de las Microondas del $^{16}\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-, v = 0)$, a $T = 300\text{ K}$

J	J'	$\varepsilon(J)$ (GHz)	$\varepsilon(J')$ (GHz)	ν (GHz)	$Prob(J \leftrightarrow J')$	α	Ancho Doppler (kHz)
1	2	126.121	69.856	56.264777	3.297	6.60887	61.5
3	4	557.105	498.659	58.446587	9.023	17.20540	63.9
5	6	1332.806	1273.215	59.590978	14.526	24.93500	65.2
7	8	2453.098	2392.663	60.434769	19.968	29.20134	66.1
9	10	3917.804	3856.654	61.150549	25.386	29.92911	66.9
11	12	5726.690	5664.890	61.800141	30.791	27.69650	67.6
13	14	7879.469	7817.058	62.411199	36.188	23.50485	68.2
15	16	10375.796	10312.798	62.997958	41.581	18.45764	68.9
17	18	13215.274	13151.705	63.568496	46.970	13.48745	69.5
19	20	16397.449	16333.322	64.127741	52.357	9.20601	70.1
21	22	19921.814	19857.136	64.678873	57.743	5.88537	70.7
23	24	23787.806	23722.582	65.224037	63.128	3.53108	71.3
25	26	27994.808	27929.043	65.764735	68.511	1.99132	71.9
27	28	32542.145	32475.843	66.302049	73.894	1.05683	72.5
29	30	37429.092	37362.255	66.836784	79.276	0.52835	73.1

Tabla A.2: Resultados de ox2fir.f para la serie del infrarrojo lejano del $^{16}\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-, v = 0)$, a T = 300 K

J	J'	$\varepsilon(J)$ (GHz)	$\varepsilon(J')$ (GHz)	ν (GHz)	$Prob(J \leftrightarrow J')$	α	Ancho Doppler (kHz)
2	2	69.856	494.619	424.763190	0.528	0.17154	464.4
4	4	498.659	1272.499	773.840860	0.286	0.27714	846.1
5	6	1332.806	2393.934	1061.128237	0.042	0.00101	1160.2
6	6	1273.215	2393.934	1120.719215	0.197	0.34333	1225.4
6	7	1273.215	2453.098	1179.883427	0.054	0.02572	1290.1
7	8	2453.098	3859.480	1406.382213	0.034	0.03297	1537.7
8	8	2392.663	3859.480	1466.816982	0.151	0.36516	1603.8
8	9	2392.663	3917.804	1525.140868	0.040	0.05763	1667.6
9	10	3917.804	5669.078	1751.273878	0.029	0.04819	1914.8
10	10	3856.654	5669.078	1812.424427	0.122	0.34752	1981.7
10	11	3856.654	5726.690	1870.036922	0.031	0.06700	2044.7
11	12	5726.690	7822.501	2095.810140	0.025	0.05101	2291.5
12	12	5664.890	7822.501	2157.610281	0.102	0.30183	2359.1
12	13	5664.890	7879.469	2214.578500	0.026	0.06321	2421.4
13	14	7879.469	10319.433	2439.963741	0.022	0.04590	2667.8
14	14	7817.058	10319.433	2502.374940	0.088	0.24187	2736.1
14	15	7817.058	10375.796	2558.738345	0.022	0.05265	2797.7
15	16	10375.796	13159.490	2783.694002	0.020	0.03692	3043.7
16	16	10312.798	13159.490	2846.691960	0.078	0.18004	3112.6
16	17	10312.798	13215.274	2902.475779	0.019	0.03990	3173.5
17	18	13215.274	16342.228	3126.954086	0.018	0.02712	3419.0
18	18	13151.705	16342.228	3190.522582	0.069	0.12505	3488.5
18	19	13151.705	16397.449	3245.743969	0.017	0.02792	3548.9
19	20	16397.449	19867.143	3469.694009	0.016	0.01841	3793.7
20	20	16333.322	19867.143	3533.821750	0.063	0.08129	3863.9
20	21	16333.322	19921.814	3588.492932	0.015	0.01816	3923.6
21	22	19921.814	23733.676	3811.862034	0.015	0.01162	4167.9
22	22	19857.136	23733.676	3876.540907	0.057	0.04957	4238.6
22	23	19857.136	23787.806	3930.670934	0.013	0.01105	4297.8
23	24	23787.806	27941.212	4153.405393	0.014	0.00685	4541.3
24	24	23722.582	27941.212	4218.629430	0.053	0.02840	4612.6
24	25	23722.582	27994.808	4272.225209	0.012	0.00630	4671.2
25	26	27994.808	32489.078	4494.270672	0.013	0.00379	4914.0
26	26	27929.043	32489.078	4560.035406	0.049	0.01531	4985.9
26	27	27929.043	32542.145	4613.102346	0.011	0.00337	5043.9
27	28	32542.145	37376.549	4834.404038	0.012	0.00197	5285.9
28	28	32475.843	37376.549	4900.706088	0.045	0.00778	5358.4
28	29	32475.843	37429.092	4953.248518	0.010	0.00170	5415.8
29	30	37429.092	42602.843	5173.751381	0.012	0.00096	5656.9
30	30	37362.255	42602.843	5240.588165	0.042	0.00372	5730.0
30	31	37362.255	42654.865	5292.609615	0.009	0.00081	5786.9

Tabla A.3: Resultados de ox2fir.f para la serie de las Microondas del $^{17}\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-, v = 0)$, a $T = 300\text{ K}$

J	J'	$\varepsilon(J)$ (GHz)	$\varepsilon(J')$ (GHz)	ν (GHz)	$Prob(J \leftrightarrow J')$	α	Ancho Doppler (kHz)
1	2	121.026	64.274	56.751794	3.289	6.59878	60.2
2	3	283.267	225.347	57.919669	6.206	12.24893	61.4
3	4	526.621	467.951	58.670238	9.016	17.27889	62.2
4	5	851.079	791.845	59.233427	11.780	21.63844	62.8
5	6	1256.626	1196.930	59.696329	14.521	25.23405	63.3
6	7	1743.249	1683.150	60.099290	17.247	27.99019	63.8
7	8	2310.927	2250.464	60.463579	19.964	29.86772	64.1
8	9	2959.639	2898.838	60.801482	22.675	30.86910	64.5
9	10	3689.359	3628.239	61.120587	25.382	31.03725	64.8
10	11	4500.059	4438.633	61.425842	28.086	30.45034	65.2
11	12	5391.707	5329.986	61.720605	30.787	29.21407	65.5
12	13	6364.268	6302.260	62.007241	33.487	27.45251	65.8
13	14	7417.704	7355.416	62.287459	36.185	25.29858	66.1
14	15	8551.974	8489.411	62.562530	38.882	22.88503	66.4
15	16	9767.033	9704.200	62.833416	41.578	20.33674	66.7
16	17	11062.835	10999.734	63.100857	44.273	17.76461	66.9
17	18	12439.328	12375.963	63.365435	46.968	15.26149	67.2
18	19	13896.459	13832.831	63.627614	49.662	12.90003	67.5
19	20	15434.170	15370.282	63.887765	52.355	10.73232	67.8

Tabla A.4: Resultados de ox2fir.f para la serie del Infrarrojo Lejano del $^{17}\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-, v = 0)$, a $T = 300\text{ K}$

J	J'	$\varepsilon(J)$ (GHz)	$\varepsilon(J')$ (GHz)	ν (GHz)	$Prob(J \leftrightarrow J')$	α	Ancho Doppler (kHz)
1	1	-14.383	218.793	233.175190	1.051	0.11574	247.3
2	2	64.274	464.612	400.338000	0.594	0.18248	424.7
3	3	225.347	790.237	564.889079	0.418	0.24384	599.2
4	4	467.951	1196.534	728.583155	0.323	0.29678	772.8
5	5	791.845	1683.719	891.873742	0.263	0.33952	946.1
6	6	1196.930	2251.859	1054.928690	0.223	0.37102	1119.0
6	7	1196.930	2310.927	1113.997232	0.061	0.02276	1181.7
6	7	1743.249	2900.972	1157.723065	0.043	0.01729	1228.1
7	7	1683.150	2900.972	1217.822355	0.193	0.39091	1291.8
7	8	1683.150	2959.639	1276.489451	0.052	0.04544	1354.0
7	8	2310.927	3631.055	1320.127362	0.039	0.03296	1400.3
8	8	2250.464	3631.055	1380.590942	0.170	0.39944	1464.5
8	9	2250.464	3689.359	1438.895479	0.045	0.06020	1526.3
8	9	2959.639	4442.090	1482.451199	0.035	0.04413	1572.5
9	9	2898.838	4442.090	1543.252681	0.152	0.39740	1637.0
9	10	2898.838	4500.059	1601.221264	0.040	0.06889	1698.5
9	10	3689.359	5334.055	1644.695831	0.032	0.05136	1744.6
10	10	3628.239	5334.055	1705.816419	0.138	0.38601	1809.4
10	11	3628.239	5391.707	1763.468061	0.036	0.07286	1870.6
10	11	4500.059	6306.919	1806.859868	0.030	0.05519	1916.6
11	11	4438.633	6306.919	1868.285710	0.126	0.36681	1981.8
11	12	4438.633	6364.268	1925.634478	0.032	0.07317	2042.6
11	12	5391.707	7360.647	1968.940333	0.028	0.05621	2088.5
12	12	5329.986	7360.647	2030.660938	0.116	0.34152	2154.0
12	13	5329.986	7417.704	2087.717540	0.029	0.07072	2214.5
12	13	6364.268	8495.201	2130.933254	0.026	0.05497	2260.4
13	13	6302.260	8495.201	2192.940494	0.107	0.31191	2326.2
13	14	6302.260	8551.974	2249.713274	0.027	0.06628	2386.4
13	14	7417.704	9710.538	2292.834005	0.025	0.05204	2432.1
14	14	7355.416	9710.538	2355.121465	0.100	0.27969	2498.2
14	15	7355.416	9767.033	2411.617056	0.025	0.06052	2558.1
14	15	8551.974	11006.611	2454.637521	0.023	0.04792	2603.7
15	15	8489.411	11006.611	2517.200051	0.093	0.24642	2670.1
15	16	8489.411	11062.835	2573.423818	0.023	0.05401	2729.8
15	16	9767.033	12383.372	2616.338426	0.022	0.04307	2775.3
16	16	9704.200	12383.372	2679.171842	0.088	0.21344	2841.9
16	17	9704.200	12439.328	2735.128186	0.021	0.04719	2901.3
16	17	11062.835	13840.766	2777.931127	0.021	0.03786	2946.7
17	17	10999.734	13840.766	2841.031983	0.083	0.18185	3013.6
17	18	10999.734	13896.459	2896.724566	0.020	0.04045	3072.7
17	18	12439.328	15378.738	2939.409868	0.020	0.03261	3118.0
18	18	12375.963	15378.738	3002.775304	0.078	0.15247	3185.2
18	19	12375.963	15434.170	3058.207203	0.019	0.03404	3244.0
18	19	13896.459	16997.227	3100.768778	0.019	0.02755	3289.1
19	19	13832.831	16997.227	3164.396392	0.074	0.12583	3356.6
19	20	13832.831	17052.401	3219.570225	0.018	0.02815	3415.1
19	20	15434.170	18696.172	3262.001891	0.018	0.02286	3460.2

Tabla A.5: Resultados de ox2fir.f para la serie de las microondas del $^{18}\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-, v = 0)$, a $T = 300\text{ K}$

J	J'	$\varepsilon(J)$ (GHz)	$\varepsilon(J')$ (GHz)	ν (GHz)	$Prob(J \leftrightarrow J')$	α	Ancho Doppler (kHz)
1	2	116.516	59.276	57.239910	3.280	6.58721	59.0
3	4	499.637	440.738	58.899735	9.009	17.34233	60.7
5	6	1189.197	1129.385	59.811387	14.515	25.50069	61.7
7	8	2185.091	2124.586	60.505747	19.960	30.46973	62.4
9	10	3487.175	3426.067	61.107547	25.378	32.05207	63.0
11	12	5095.254	5033.592	61.661512	30.784	30.62640	63.6
13	14	7009.091	6946.903	62.187658	36.182	26.99986	64.1
15	16	9228.403	9165.707	62.696288	41.576	22.15848	64.6
17	18	11752.861	11689.668	63.193253	46.966	17.02472	65.1
19	20	14582.092	14518.410	63.682121	52.353	12.29221	65.6
21	22	17715.676	17651.511	64.165196	57.739	8.36295	66.1
23	24	21153.149	21088.505	64.644033	63.124	5.37197	66.6
25	26	24894.001	24828.881	65.119718	68.508	3.26296	67.1
27	28	28937.677	28872.084	65.593038	73.891	1.87637	67.6
29	30	33283.577	33217.512	66.064576	79.273	1.02252	68.1

Tabla A.6: Resultados de ox2fir.f para la serie del infrarrojo lejano del $^{18}\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-, v = 0)$, a $T = 300\text{ K}$

J	J'	$\varepsilon(J)$ (GHz)	$\varepsilon(J')$ (GHz)	ν (GHz)	$Prob(J \leftrightarrow J')$	α	Ancho Doppler (kHz)
2	2	59.276	438.108	378.831511	0.664	0.19328	390.5
4	4	440.738	1129.325	688.587407	0.362	0.31632	709.8
6	6	1129.385	2126.129	996.744188	0.249	0.39867	1027.5
6	7	1129.385	2185.091	1055.706224	0.069	0.01906	1088.3
7	8	2185.091	3428.904	1243.812554	0.043	0.03246	1282.2
8	8	2124.586	3428.904	1304.318300	0.190	0.43385	1344.6
8	9	2124.586	3487.175	1362.589045	0.051	0.06227	1404.6
9	10	3487.175	5037.581	1550.406353	0.036	0.05420	1598.3
10	10	3426.067	5037.581	1611.513901	0.154	0.42499	1661.2
10	11	3426.067	5095.254	1669.186731	0.040	0.07846	1720.7
11	12	5095.254	6951.967	1856.713609	0.031	0.06126	1914.0
12	12	5033.592	6951.967	1918.375122	0.129	0.38222	1977.6
12	13	5033.592	7009.091	1975.498694	0.033	0.07821	2036.5
13	14	7009.091	9171.800	2162.709025	0.028	0.05823	2229.5
14	14	6946.903	9171.800	2224.896682	0.112	0.31909	2293.6
14	15	6946.903	9228.403	2281.499637	0.028	0.06861	2351.9
15	16	9228.403	11696.761	2468.357591	0.025	0.04945	2544.5
16	16	9165.707	11696.761	2531.053879	0.098	0.24893	2609.2
16	17	9165.707	11752.861	2587.154554	0.024	0.05488	2667.0
17	18	11752.861	14526.481	2773.619843	0.022	0.03846	2859.2
18	18	11689.668	14526.481	2836.813096	0.088	0.18229	2924.4
18	19	11689.668	14582.092	2892.423982	0.021	0.04068	2981.7
19	20	14582.092	17660.546	3078.454039	0.021	0.02776	3173.5
20	20	14518.410	17660.546	3142.136160	0.079	0.12569	3239.1
20	21	14518.410	17715.676	3197.266178	0.019	0.02818	3295.9
21	22	17715.676	21098.493	3382.817165	0.019	0.01873	3487.2
22	22	17651.511	21098.493	3446.982362	0.072	0.08178	3553.4
22	23	17651.511	21153.149	3501.638134	0.017	0.01834	3609.7
23	24	21153.149	24839.814	3686.665464	0.018	0.01187	3800.4
24	24	21088.505	24839.814	3751.309497	0.066	0.05031	3867.1
24	25	21088.505	24894.001	3805.496091	0.015	0.01125	3922.9
25	26	24894.001	28883.956	3989.954708	0.017	0.00709	4113.1
26	26	24828.881	28883.956	4055.074426	0.061	0.02929	4180.2
26	27	24828.881	28937.677	4108.795827	0.014	0.00652	4235.6
27	28	28937.677	33230.318	4292.640369	0.016	0.00400	4425.1
28	28	28872.084	33230.318	4358.233408	0.057	0.01616	4492.7
28	29	28872.084	33283.577	4411.492814	0.013	0.00357	4547.6
29	30	33283.577	37878.255	4594.677715	0.015	0.00213	4736.5
30	30	33217.512	37878.255	4660.742290	0.054	0.00845	4804.6
30	31	33217.512	37931.055	4713.542323	0.012	0.00186	4859.0

Bibliografía

- [1] A. Arnau y E. Silla. El medio interestelar. Universitat de València, 1991.
- [2] A. R. Edmonds. Angular Momentum in Quantum Mechanics. Princeton University Press, 1960.
- [3] D. M. Brink y G. R. Satchler. Angular Momentum. Clarendon Press, 1968.
- [4] J. Brown y A. Carrington. Rotational spectroscopy of diatomic molecules. Cambridge University Press, 2003.
- [5] M. Mizushima, J.S. Wells, K.M. Evenson y W.M. Welch. Physical Review Letters. Vol. 29, No. 13, 1972.
- [6] M. Mizushima y K.M. Evenson. Physical Review A. Vol. 6, No. 5, 1972.
- [7] F.D. Wayne y H.E. Radford. Molecular Physics. Vol. 32, No. 5, 1976.
- [8] Y. Endo y M. Mizushima. Japanese Journal of Applied Physics. Vol. 21, No. 6, 1982.
- [9] G. Cazzoli y C. Degli Espoti. Chemical Physics Letters. Vol. 113, No. 5, 1985.
- [10] Y. Endo y M. Mizushima. Japanese Journal of Applied Physics. Vol. 22, No. 8, 1983.
- [11] J.S. Knight y W. Gordy. Physical Review Letters. Vol. 21, No. 1787, 1968.
- [12] W. Zemerer y M. Mizushima. Physical Review. Vol. 121, No. 152, 1961.
- [13] B.G. West y M. Mizushima. Physical Review. Vol. 143, No. 31, 1966.
- [14] M. Mizushima y R.M. Hill. Physical Review. Vol. 93, No. 745, 1954.
- [15] W. Steinbach y W. Gordy. Physical Review A. Vol. 8, No. 1753, 1973.
- [16] L.R. Zink y M. Mizushima. Journal of Molecular Spectroscopy. Vol. 125, pp. 154-158, 1987.