



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

ESTUDIO DE EXCITACIONES VIBRACIONALES EN
MOLÉCULAS PIRAMIDALES

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUÍMICO

PRESENTA:

OSCAR GUZMÁN JUÁREZ



CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX., 2023



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.

Jurado asignado:

PRESIDENTE: Dr. Mariano Sánchez Castellanos
VOCAL: Dra. Martha Magdalena Flores Leonar
SECRETARIO: Dr. Renato Lemus Casillas
1^{er} SUPLENTE: Dr. Jorge Martín del Campo Ramírez
2^{do} SUPLENTE: M. en C. Daniel Luna Laviada

Departamento de Estructura de la Materia
Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM

Asesor del tema:

Dr. Renato Lemus Casillas

Sustentante:

Oscar Guzmán Juárez

A mis padres, que siempre estuvieron ahí para mí

Agradecimientos

A mis padres, quienes me han impulsado a perseguir mis sueños y han sido un ejemplo de vida. Gracias a ellos soy lo que soy y siempre lo serán todo para mí.

Al Dr. Renato Lemus Casillas, quién me inspiró a superarme en muchos sentidos. Gracias por su paciencia, consejos y experiencia, las cuales tomaron parte en la realización de este trabajo.

Al Dr. Mariano Sánchez Castellanos y a la Dra. Martha Magdalena Flores Leonar, por tomarse el tiempo de revisar este trabajo y sacar la mejor versión del mismo.

A la DGAPA-UNAM, por financiar parcialmente este trabajo a través del proyecto IN-212020.

Este trabajo dio lugar a un artículo bajo el nombre: “*A study of the local to normal mode transition in pyramidal molecules and their vibrational description in terms of an algebraic model*” con E. Suárez y R. Lemus. Puede consultarse en <https://doi.org/10.1016/j.jms.2023.111775>

Índice general

Introducción	1
Objetivos	5
I Antecedentes	
1 Descripción local de excitaciones vibracionales	9
1.1 Sistemas moleculares	9
1.1.1 Aproximación Born-Oppenheimer	10
1.1.2 Aproximación Roto-Vibracional	13
1.2 Hamiltoniano vibracional	15
1.3 Representación algebraica	18
1.3.1 Modelo de modos locales	22
1.3.2 Modelo de modos normales	25
2 Moléculas piramidales	29
2.1 Simetría	29
2.2 Proyección de funciones	32
2.2.1 Método por operadores de proyección	34
2.2.2 Método de funciones propias	37
2.3 Hamiltoniano vibracional en el espacio de coordenadas y momentos	42
2.4 Representación algebraica. Hacia la transición de modos local/normal	46
II Resultados y discusión	
3 Criterios local/normal	53
3.1 Tensión	55
3.2 Flexión	59
4 Descripción general de vibraciones	65
4.1 Representación algebraica del Hamiltoniano en la variable de Morse	65
4.2 Construcción de la base local/normal adaptada por simetría	69
4.3 Aplicación a sistemas moleculares	72
4.3.1 Fosfina	75

4.3.2	Arsina	81
4.3.3	Estibina	84
4.4	Redefinición del parámetro de Child-Halonen	86
5	Conclusiones y perspectivas	89
III	Apéndices	
A	Determinación de los elementos de la matriz de Wilson	93
B	Método de ajuste por mínimos cuadrados	99
B.1	Construcción de las ecuaciones lineales	99
B.2	Ajuste por mínimos cuadrados	101
B.3	Proceso de iteración	102
	Bibliografía	103

Índice de figuras

1.1	Esquema del espectro de energías para un sistema de dos osciladores dado el Hamiltoniano HCAO (1.104). El primer desdoblamiento es parcial y se debe a la anarmonicidad del sistema, la cual se toma en cuenta mediante ωx , que es la fuerza de la anarmonicidad en el oscilador de Morse. El segundo desdoblamiento tiene que ver con las interacciones que conservan la poliada P_L y se toma en cuenta a través del parámetro λ , removiendo la degeneración remanente.	24
2.1	Proyección de las coordenadas internas y de los elementos de simetría del grupo puntual C_{3v} para moléculas piramidales visto desde el eje Z . El átomo central es $\{D\}$ mientras que los átomos laterales están representados por $\{A, B, C\}$, siguiendo una nomenclatura de etiquetado $\{a, b, c\}$ análoga a la de los planos de reflexión.	32
3.1	Distribución del parámetro de estructura $x_g = g_{rr'}^{(0)}/g_{rr}^{(0)}$ para las tensiones en moléculas piramidales. El comportamiento es el esperado en correspondencia con el aumento del grado de localidad cuando $g_{rr'}^{(0)} \rightarrow 0$ conforme el átomo central crece.	56
3.2	Gráfica de ζ definido en (3.7) contra γ definido en (3.4).	57
3.3	Gráfica de δ_- definido en (3.1) contra γ definido en (3.4).	57
3.4	Gráfica de ϵ_1 definido en (3.6) contra γ definido en (3.4).	58
3.5	Gráfica de ϵ_2 definido en (3.6) contra el parámetro de estructura x_g	59
3.6	Distribución de las moléculas piramidales conforme al parámetro de estructura $x_g = g_{\theta\theta'}^{(0)}/g_{\theta\theta}^{(0)}$ para los modos de flexión. Aquí el comportamiento vuelve a ser el esperado, pero no del todo ya que el aumento del grado de localidad ahora tiende al límite (3.8) conforme el átomo central crece.	61
3.7	Gráfica de ζ definido en (3.7) contra γ definido en (3.4) para los modos de flexión. . . .	61
3.8	Gráfica de δ_- definido en (3.1) contra γ definido en (3.4) para los modos de flexión. . .	62
3.9	Gráfica de ϵ_1 definido en (3.6) contra γ definido en (3.4) para los modos de flexión. . .	63
3.10	Gráfica de ϵ_2 definido en (3.6) contra γ definido en (3.4) para los modos de flexión. . .	63
4.1	Gráfica de los parámetros ξ_s y ξ'_s para las tensiones en las moléculas piramidales ajustadas PH_3 , AsH_3 y SbH_3 . Los puntos \blacktriangle en rojo corresponden al parámetro ξ'_s definido en (4.52) usando las constantes de fuerza de la tabla 3.1. Los puntos \bullet en azul fueron obtenidos con (4.52) pero empleando las constantes de fuerza provenientes de cálculos <i>ab initio</i> : para AsH_3 y SbH_3 los valores fueron tomados de [84], mientras que para el PH_3 se usaron las de [35]. Finalmente, los puntos \blacksquare en verde corresponden al parámetro ξ_s definido en (1.106) propuesto por <i>Child y Halonen</i> usando las frecuencias de tensión obtenidas de los ajustes de las tablas 4.3, 4.6 y 4.9 sobre las relaciones (4.55).	88

Índice de tablas

2.1	Tabla de caracteres del grupo puntual \mathcal{C}_{3v}	38
2.2	Tabla de valores propios de las clases del grupo puntual \mathcal{C}_{3v}	38
2.3	Valores y vectores propios de la diagonalización de $\Delta(C_I)$	39
2.4	Tabla de caracteres del grupo puntual \mathcal{C}_s^a	40
2.5	Subducción del grupo \mathcal{C}_{3v}	41
2.6	Valores propios esperados de la cadena canónica (2.56)	41
2.7	Valores y vectores propios de la diagonalización de $\Delta(C_{II})$	42
2.8	Frecuencias fundamentales en cm^{-1} para la serie de moléculas piramidales de acuerdo con la notación estándar de los modos normales. Los residuales entre los valores experimentales y las resonancias esperadas son dados para las diferentes moléculas.	43
3.1	Constantes de fuerza calculadas con (2.89) y (2.95) para los osciladores de tensión. Solo los principales isotopólogos han sido incluidos.	55
3.2	Los parámetros $\delta_-, \zeta, \gamma, \gamma'$ y ϵ_i para las tensiones son dados ya que van a permitir establecer el grado de localidad/normalidad. Solo los principales isotopólogos han sido incluidos. El número entre paréntesis (x) indica una potencia de la forma 10^x	55
3.3	Constantes de fuerza calculadas de (2.89) y (2.95) para los osciladores de flexión. Solo los principales isotopólogos han sido incluidos.	60
3.4	Los parámetros $\delta_-, \zeta, \gamma, \gamma'$ y ϵ_i para las flexiones son dados ya que van a permitir establecer el grado de localidad/normalidad. Solo los principales isotopólogos han sido incluidos. El número entre paréntesis (x) indica una potencia de la forma 10^x	60
4.1	Parámetros espectroscópicos optimizados (en cm^{-1}) con las incertidumbres correspondientes para el PH_3 usando el Hamiltoniano (4.45) para 48 niveles de energía vibracionales experimentales por debajo de los 7000 cm^{-1} ($P = 6$). Los parámetros están asociados con un pozo del potencial donde $\kappa_s = 54$ y $\kappa_b = 280$. Los criterios de la calidad del ajuste y su <i>rms</i> son incluidas. Los parámetros ζ_1, ζ_2 y ζ_3 fueron congelados de acuerdo con las constantes de fuerza dadas en [35].	76
4.2	Ajuste de energías para el PH_3 usando el Hamiltoniano (4.45) incluyendo las 48 niveles de energía vibracionales experimentales ($P = 6$), donde <i>rms</i> = 1.04 cm^{-1} . Los correspondientes parámetros son dados en la Tabla 4.1.	77

4.3	Parámetros espectroscópicos optimizados (en cm^{-1}) con las incertidumbres correspondientes para el PH_3 usando el Hamiltoniano (4.45) para 64 niveles de energía vibracionales experimentales por debajo de los 9040 cm^{-1} ($P = 8$). Los parámetros están asociados con un pozo del potencial donde $\kappa_s = 70$ y $\kappa_b = 280$. Los criterios de la calidad del ajuste y su <i>rms</i> son incluidas. Los parámetros ζ_1 y ζ_2 fueron congelados de acuerdo con las constantes de fuerza dadas en [35].	78
4.4	Ajuste de energías para el PH_3 usando el Hamiltoniano (4.45) incluyendo las 64 niveles de energía vibracionales experimentales ($P = 8$), donde <i>rms</i> = 1.74 cm^{-1} . Los correspondientes parámetros son dados en la Tabla 4.3.	79
4.5	Componentes de estados mezclados a través de interacciones de Darling-Dennison en la fosfina marcados con asteriscos en la tabla 4.2.	81
4.6	Parámetros espectroscópicos optimizados (en cm^{-1}) con las incertidumbres correspondientes para el AsH_3 usando el Hamiltoniano (4.45) para 35 niveles de energía vibracionales experimentales ($P = 12$). Los parámetros están asociados con un pozo del potencial donde $\kappa_s = 56$ y $\kappa_b = 200$. Los criterios de la calidad del ajuste y su <i>rms</i> son incluidas. Los parámetros ζ_i fueron congelados de acuerdo con las constantes de fuerza dadas en [35].	82
4.7	Ajuste de energías para el AsH_3 usando el Hamiltoniano (4.45) incluyendo las 35 niveles de energía vibracionales experimentales ($P = 12$), donde <i>rms</i> = 2.50 cm^{-1} . Los correspondientes parámetros son dados en la Tabla 4.6.	83
4.8	Componentes de estados mezclados a través de interacciones de Darling-Dennison en la arsina marcados con asteriscos en la tabla 4.7.	84
4.9	Parámetros espectroscópicos optimizados (en cm^{-1}) con las incertidumbres correspondientes para el SbH_3 usando el Hamiltoniano (4.45) para 23 niveles de energía vibracionales experimentales ($P = 14$). Los parámetros están asociados con un pozo del potencial donde $\kappa_s = 54$ y $\kappa_b = 200$. Los criterios de la calidad del ajuste y su <i>rms</i> son incluidas. Los parámetros ζ_i fueron congelados de acuerdo con las constantes de fuerza dadas en [35].	85
4.10	Ajuste de energías para el SbH_3 usando el Hamiltoniano (4.45) incluyendo las 23 niveles de energía vibracionales experimentales ($P = 14$), donde <i>rms</i> = 0.86 cm^{-1} . Los correspondientes parámetros son dados en la Tabla 4.9.	85
4.11	Parámetros ξ y ξ' obtenidos para las tres moléculas ajustadas.	87

Introducción

De manera general los hidruros de los pnictógenos XH_3 son compuestos venenosos que actúan como agentes reductores, con excepción del amoníaco, que se caracterizan por su creciente inestabilidad térmica conforme se desciende en el periodo del grupo 15 en la tabla periódica. Estos gases pueden ser obtenidos por reducción del arsénico, antimonio y bismuto respectivamente, ya sea empleando electrodos de metales electropositivos o electrolíticamente, en disoluciones de ácido sulfúrico; o también se puede obtener mediante la acidificación de fosfuros o arseniuros de metales electropositivos. El primer compuesto de la serie es el amoníaco, NH_3 , un gas incoloro muy ligero que se distingue por un desagradable olor debido a su reactividad como base, tiene presencia en la naturaleza a nivel de trazas tanto en la Tierra como en otros planetas y es empleado como máser [1, 2]. Es el único compuesto de la serie que presenta un movimiento de inversión debido a que la barrera energética de este proceso es de 23.4 kJ/mol por lo que los isómeros ópticos no se observan para los compuestos nitrogenados trisustituidos. La fosfina, PH_3 , es un gas incoloro, inflamable, explosivo y altamente tóxico que se encuentra en la atmósfera terrestre a muy bajas concentraciones. La arsina, AsH_3 , el tercer hidruro de la serie, es un compuesto extremadamente tóxico, inflamable e inestable que sufre una descomposición autocatalítica hacia el arsénico, y de este último proceso se toma ventaja para identificar arsénico en el “test” de Marsh [3]. La estibina, SbH_3 , también es una gas incoloro, bastante tóxico e inestable que se descompone lentamente a temperatura ambiente y rápidamente a 200 °C. Por último, la bismutina, BiH_3 , es un compuesto inestable muy difícil de preparar para la espectroscopía experimental [4].

El estudio de los hidruros de los pnictógenos es interesante dentro del contexto de los grados de libertad vibracionales, particularmente en los modos de tensión debido a que presentan un comportamiento de modos locales. La preparación experimental de estos compuestos se complica conforme la inestabilidad sea mayor, por esta razón es que existen pocos datos experimentales reportados de los compuestos más pesados de esta serie de moléculas.

Alrededor de los años 70's la manera tradicional en la que se realizaban descripciones de los grados de libertad vibracionales de las moléculas era dentro del esquema de modos normales [5, 6]. Un modo de vibración normal implica que todos los osciladores presentes en un sistema molecular vibran de forma colectiva a la misma frecuencia. Con la llegada de métodos modernos basados en láseres, la resolución de los espectros mejoró hasta el punto de observar ciertas discrepancias en moléculas con una diferencia de masas considerable a

altas energías en forma de dobletes, un hecho que el esquema de modos normales no podía explicar [7–9]. La forma en que se resolvió este problema fue haciendo la descripción de excitaciones vibracionales en el marco de modos locales interactuantes, donde un modo local considera que los osciladores de un sistema molecular vibran de forma independiente a una determinada frecuencia. Desde hace algunos años atrás ya se tenían evidencias al respecto sobre este comportamiento [10–13]. En este sentido, la manifestación de los dobletes se debía a la interacción entre osciladores y a contribuciones anarmónicas de los mismos [14–20]. Dentro de esta descripción es vital la identificación y consideración de la poliada, la cual se define en el esquema de modos normales como un pseudonúmero cuántico que engloba todos aquellos eigenestados que están conectados entre sí a través de interacciones de resonancia. Bajo un esquema de conservación se espera que haya una coincidencia entre las poliadas de los modos locales y normales siempre y cuando la molécula sea muy local. Por tanto, el comportamiento de modos locales va a adquirir mayor validez sobre el esquema de modos normales conforme la diferencia de masas en los enlaces A–B se incrementa en la serie de moléculas del tipo AB_n , y particularmente para la serie de moléculas XH_3 , donde $X=N, P, As, Sb$ y Bi .

Estas moléculas se han venido estudiando desde hace tiempo, siendo la más estudiada la molécula de amoníaco NH_3 debido a su importancia y sencillez [21–34]. Seguidamente, está la fosfina PH_3 donde los estudios más interesantes se centran en cálculos robustos *ab initio* de la superficie de energía potencial (SEP) para determinar tanto los momentos de transición vibracionales como sus constantes de fuerza, lo que permite simular su espectro [35–38]. Por otra parte, la arsina AsH_3 y estibina SbH_3 han sido estudiadas dentro del marco de los modos locales de vibración [78] debido a la diferencia de masas en los enlaces X–H, donde el Hamiltoniano se expresa en términos de las coordenadas internas de los osciladores de tensión, considerando las energías exactas de los osciladores de Morse.

Siguiendo el hilo de esta última metodología, fue considerada la aproximación del grupo unitario $U(\nu + 1)$, la cual consiste en conservar la misma cantidad de bosones al introducir un bosón escalar en el espacio ν de osciladores armónicos. La ventaja de esta aproximación es que corta el espacio, por lo que puede ser tratado como un grupo compacto que define un espacio de Hilbert. Mediante el establecimiento de los operadores de Casimir asociados a diferentes cadenas de grupos se provee tanto de la base como de las principales interacciones del Hamiltoniano [39, 40]. Esta aproximación fue aplicada a los sistemas de la arsina y estibina [41, 42]. Sin embargo, la desventaja era que las constantes de fuerza no podían ser estimadas debido a una falta de conexión entre el espacio de configuración y la representación algebraica. Luego, esta conexión fue establecida y posteriormente aplicada a las moléculas de AsH_3 y SbH_3 , logrando estimar sus respectivas constantes de fuerza [43, 44, 77, 80].

Una ruta diferente aplicada a la arsina y estibina [78] y que se aplicará a la fosfina, consiste en la realización algebraica del Hamiltoniano en un espacio de configuración. La idea general es partir del Hamiltoniano definido en un espacio de configuración de coordenadas y momentos internos, posteriormente se establece su desarrollo algebraico en términos de operadores de ascenso y descenso asociados a las funciones de Morse conservando los tér-

minos que conservan la poliada local. Debido a que el desarrollo algebraico no es lineal, se establece una aproximación donde se toman los términos lineales [45–51], es decir, se establece un mapeo de los operadores de ascenso y descenso del oscilador armónico a operadores de $SU(2)$ de Morse [48]. Cabe aclarar que mientras más términos de orden superior en el desarrollo algebraico sean tomados en cuenta, se obtiene una mejor descripción del sistema al poder estimar más constantes de fuerza [50].

Al realizar el estudio de excitaciones vibracionales en moléculas con un comportamiento de modos locales, es común presentar diagramas que muestren la correlación que existe entre los modos locales y normales dado un conjunto de osciladores equivalentes. Una propuesta hecha por *Halonen y Child* fue la introducción del parámetro $\xi = (2/\pi) \arctan(\lambda/\omega x)$ con el propósito de medir ese grado de localidad/normalidad, donde $\xi \rightarrow 0$ es el límite local mientras que el $\xi \rightarrow \pm 1$ corresponde al límite normal. Desde el punto de vista del modelo de osciladores anarmónicos armónicamente acoplados (del inglés HCAO), este parámetro toma en cuenta la fuerza con la que interactúan los osciladores dada por λ así como una contribución de anarmonicidad ωx inherente al oscilador de Morse [15, 16, 18]. En principio el parámetro ξ funciona para una gran variedad de moléculas, pero puede estar sesgada en casos donde la separación de los niveles de energía por contribuciones anarmónicas no siempre esté relacionada con el grado de localidad/normalidad, provocando que no se obtengan resultados congruentes con los esperados.

Haciendo uso del mismo modelo de osciladores de Morse interactuantes empleado en [78], se pretende mejorar las descripciones vibracionales de la arsina y la estibina, y efectuar por primera vez el estudio de la fosfina. También se introducirán una serie de nuevos parámetros que dependen únicamente de las frecuencias fundamentales y de ciertas constantes de estructura para estimar el grado de la transición local/normal para la serie de moléculas piramidales del tipo XH_3 .

Este trabajo está organizado de la siguiente manera. Primeramente, en el capítulo 1 se presenta una descripción local de excitaciones vibracionales para un sistema de dos osciladores equivalentes, introduciendo la idea general de la representación algebraica para mostrar la transición de modos local/normal. En el capítulo 2 se lleva a cabo la proyección de funciones para obtener las coordenadas adaptadas por simetría para un conjunto de tres osciladores equivalentes. Con base en eso se retoma parte de la descripción de excitaciones vibracionales con más detalle en la representación algebraica así como la transición de modos local/normal. En el capítulo 3, los criterios de localidad/normalidad son introducidos como consecuencia de la conexión entre los esquemas de modos local y normal. Después en el capítulo 4 se establecen los ingredientes necesarios que van a permitir realizar la descripción general de vibraciones: el Hamiltoniano de Morse con términos que conservan la poliada en su representación algebraica y la construcción de la base local/normal adaptada por simetría sobre la que va a actuar dicho Hamiltoniano. Se presenta además el análisis vibracional de las moléculas piramidales PH_3 , AsH_3 y SbH_3 . Por último, las conclusiones y perspectivas de este trabajo son presentadas.

Objetivos

Los objetivos planteados para este trabajo son enlistados a continuación:

- Realizar un desarrollo algebraico del Hamiltoniano definido en el espacio de configuración en términos de los operadores de ascenso y descenso asociados a funciones de Morse, considerando una aproximación lineal.
- A partir de la identificación de las interacciones más relevantes en las moléculas piramidales PH_3 , AsH_3 y SbH_3 , establecer el Hamiltoniano general conformado tanto por términos del esquema normal como del local.
- Realizar los ajustes por mínimos cuadrados de los parámetros espectroscópicos del Hamiltoniano general, buscando que las energías predichas empaten con las experimentales.
- Mediante la conexión de modos locales a normales, introducir parámetros para el estudio de la transición local/normal.
- Establecer criterios de localidad/normalidad a través de la comparación entre los parámetros.

Parte I
Antecedentes

Capítulo 1

Descripción local de excitaciones vibracionales

1.1. Sistemas moleculares

Consideremos una molécula con l partículas, donde N son núcleos y $l-N$ son electrones. La energía bajo consideraciones no-relativistas asociada a este conjunto de partículas viene descrita por un Hamiltoniano que posee los términos tanto de la energía cinética como de la interacción electrostática entre ellas. Al colocarnos sobre un marco de referencia ajeno al sistema, el Hamiltoniano puede expresarse de la forma

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{T} + \hat{V}, \quad (1.1)$$

donde

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^l \frac{\nabla_i^2}{m_i}, \quad (1.2)$$

mientras que el potencial viene dado por

$$\hat{V} = \sum_{i < j=1}^l \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}. \quad (1.3)$$

Aquí se está haciendo referencia a la masa de las partículas m_i , su carga Z_i y la distancia relativa entre ellas r_{ij} . La ecuación de Schrödinger asociada para estados estacionarios toma la forma

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi = E\Psi. \quad (1.4)$$

Se trata de un problema general que es básicamente irresoluble debido a que se están tomando en cuenta todas las interacciones del sistema de manera indiscriminada. Es por ello que la dificultad de este problema recae en los acoplamientos de aquellos grados de libertad involucrados. Es así como vamos a comenzar a proponer aproximaciones para poder simplificar el problema.

1.1.1. Aproximación Born-Oppenheimer

Comencemos por reubicar nuestro marco de referencia en las coordenadas del centro de masa molecular (X, Y, Z) , de cierta forma situándonos sobre la molécula. Como consecuencia, el Hamiltoniano (1.1) se desacopla en

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{T}_{CM} + \hat{\mathcal{H}}_{int}, \quad (1.5)$$

donde \hat{T}_{CM} es la energía cinética del centro de masa molecular y $\hat{\mathcal{H}}_{int}$ contiene todos los términos de interacción intrínsecos a la molécula. Si se propone que la eigenfunción tome la forma

$$\Psi = \Psi_{int} \Phi_{CM}, \quad (1.6)$$

entonces la ecuación (1.4) se vuelve separable. Por un lado, tenemos para el centro de masa que

$$\hat{T}_{CM} \Phi_{CM} = E_{CM} \Phi_{CM}, \quad (1.7)$$

en la cual E_{CM} es su energía cinética que hace referencia a la energía de una partícula libre, siendo un término constante. Esto es lo mismo que desacoplar el grado de libertad correspondiente a la traslación de la molécula. Por otro lado, la ecuación de Schrödinger interna se expresa como

$$\hat{\mathcal{H}}_{int} \Psi_{int} = E_{int} \Psi_{int}, \quad (1.8)$$

siendo los términos de este Hamiltoniano interno [52]

$$\hat{\mathcal{H}}_{int} = \hat{\mathcal{H}}_{rve} + \hat{\mathcal{H}}_{fs} + \hat{\mathcal{H}}_{hfs}, \quad (1.9)$$

donde:

- $\hat{\mathcal{H}}_{rve}$ es el término rovibrónico que está relacionado con la energía cinética intramolecular y electrostática de todas las partículas. Aquí van a estar contenidas las coordenadas electrónicas, vibracionales y rotacionales de forma acoplada;
- $\hat{\mathcal{H}}_{fs}$ es el término de la estructura fina que surge de todas aquellas interacciones que involucran a los momentos magnéticos de espín de los electrones. Estos pueden interactuar con sus propios movimientos orbitales (acoplamiento espín-órbita) o con otros momentos de espín electrónicos (acoplamiento espín-espín), e incluso con el movimiento orbital de los núcleos;
- $\hat{\mathcal{H}}_{hfs}$ es el término de la estructura hiperfina que se asocia con aquellas interacciones de los momentos eléctricos y magnéticos nucleares con otros momentos eléctricos y magnéticos de la molécula. Dentro de todas estas interacciones se incluyen los acoplamientos espín-espín, espín-órbita así como las que involucran a los momentos cuadrupolares eléctricos de los núcleos.

Si nos acotamos en el estudio de los niveles de energía electrónicos sin una estructura fina e hiperfina resuelta, parece conveniente despreciar los términos de interacción electromagnéticos $\hat{\mathcal{H}}_{fs}$ y $\hat{\mathcal{H}}_{hfs}$ en (1.9), lo que nos permite aproximar $\hat{\mathcal{H}}_{int} \approx \hat{\mathcal{H}}_{rve}$.

Consideremos ahora referir las coordenadas de todas las partículas de la molécula con respecto a las coordenadas del centro de masa nuclear (ξ, η, ζ) , por lo que las coordenadas de los núcleos, sin tomar en cuenta el centro de masa nuclear, van a estar dadas por $\mathbf{R}_N = (\xi_2, \eta_2, \zeta_2, \dots, \xi_N, \eta_N, \zeta_N)$, mientras que para los electrones sus coordenadas van a ser $\mathbf{r}_{elec} = (\xi_{N+1}, \eta_{N+1}, \zeta_{N+1}, \dots, \xi_l, \eta_l, \zeta_l)$. En estas nuevas coordenadas la energía cinética electrónica y nuclear se vuelve separable en el Hamiltoniano rovibrónico

$$\hat{\mathcal{H}}_{rve} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}(\mathbf{r}_{elec}, \mathbf{R}_N), \quad (1.10)$$

donde existen términos diagonales y cruzados de la energía cinética de las partículas. Para el término de los electrones explícitamente se tiene

$$\hat{T}_e = \hat{T}_e^{(0)} + \hat{T}'_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=N+1}^l \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2M_N} \sum_{i,j=N+1}^l \nabla_i \cdot \nabla_j, \quad (1.11)$$

mientras que para los núcleos tenemos

$$\hat{T}_N = \hat{T}_N^{(0)} + \hat{T}'_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=2}^N \frac{\nabla_i^2}{m_i} + \frac{\hbar^2}{2M_N} \sum_{i,j=2}^N \nabla_i \cdot \nabla_j, \quad (1.12)$$

además del potencial coulombico que involucra los términos

$$\hat{V}(\mathbf{r}_{elec}, \mathbf{R}_N) = \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{nn} = \sum_{i<j=1}^l \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{ij}}, \quad (1.13)$$

con

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial \xi_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial \eta_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial \zeta_i^2}, \quad (1.14)$$

$$\nabla_i \cdot \nabla_j = \frac{\partial^2}{\partial \xi_i \partial \xi_j} + \frac{\partial^2}{\partial \eta_i \partial \eta_j} + \frac{\partial^2}{\partial \zeta_i \partial \zeta_j}. \quad (1.15)$$

En estas ecuaciones tenemos la masa del electrón m_e , la masa de los núcleos m_i , la masa total de todos los núcleos M_N , la carga de cada partícula Z_i y R_{ij} es la distancia relativa entre las partículas i y j . Así, la ecuación de Schrödinger (1.8) a resolver toma la forma

$$\left[\hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}(\mathbf{r}_{elec}, \mathbf{R}_N) \right] \Psi_{rve}(\mathbf{r}_{elec}, \mathbf{R}_N) = E_{rve} \Psi_{rve}(\mathbf{r}_{elec}, \mathbf{R}_N). \quad (1.16)$$

En 1924 M. Born y W. Heisenberg habían sugerido el desarrollo perturbativo del Hamiltoniano rovibrónico en términos del parámetro $\sqrt{m_e/M_0}$, el cual relaciona la masa del electrón con la masa nuclear promedio. Más tarde en 1927 Born y Oppenheimer llevaron a cabo este desarrollo considerando un nuevo parámetro $\kappa = \sqrt[4]{m_e/M_0}$ sobre $\hat{\mathcal{H}}_{rve}$. En el contexto de esta aproximación se reveló que existe una diferencia de dos ordenes de magnitud entre las energías correspondientes a cada grado de libertad, lo que los condujo a la siguiente relación entre energías

$$\Delta E_{rot} \sim \kappa^2 \Delta E_{vib} \sim \kappa^4 \Delta E_{elec}. \quad (1.17)$$

La evidencia experimental sugiere que esta condición es válida, por lo que el desacoplamiento de dichos grados de libertad es plausible. Siguiendo esta idea, la aproximación de Born-Oppenheimer nace como una consideración en la solución de la ecuación de onda rovibrónica Ψ_{rve} no-relativista de un sistema molecular al establecer la separación de los grados de libertad nucleares de los electrónicos. En ella se asume que una variación en las coordenadas nucleares no afecta de manera significativa a las coordenadas electrónicas. Como resultado, la función de onda electrónica deja de depender de las coordenadas nucleares como una variable y se transforman en un parámetro. Formalmente existen dos formas de llevar a cabo la aproximación de Born-Oppenheimer presentadas en [53]: método variacional y teoría de perturbaciones. Siguiendo el segundo camino vamos a considerar la función Ψ_{rve} a orden cero, por lo que se vuelve separable

$$\Psi_{rve}(\mathbf{r}_{elec}, \mathbf{R}_N) \simeq \Psi_{rve}^{(0)}(\mathbf{r}_{elec}; \mathbf{R}_N) = \Psi_{elec}(\mathbf{r}_{elec}; \mathbf{R}_N) \Psi_{rv}(\mathbf{R}_N). \quad (1.18)$$

La aproximación Born-Oppenheimer también puede interpretarse de la siguiente forma: el movimiento de los electrones no va a verse afectado por el movimiento de los núcleos debido a la gran diferencia en las masas entre ellos. Esto implica que el operador \hat{T}_N , que depende exclusivamente de una variación de las coordenadas nucleares, no va a actuar sobre la función $\Psi_{elec}(\mathbf{r}_{elec}; \mathbf{R}_N)$. Si agrupamos todos los términos que dependen de las coordenadas electrónicas y además sustituimos (1.18) en (1.16) llegamos a la ecuación

$$\left[\hat{T}_N + \hat{V}_{nn}(\mathbf{R}_N) + \hat{\mathcal{H}}_{elec} \right] \Psi_{rve}^{(0)}(\mathbf{r}_{elec}; \mathbf{R}_N) = E_{rve}^{(0)} \Psi_{rve}^{(0)}(\mathbf{r}_{elec}; \mathbf{R}_N), \quad (1.19)$$

donde $E_{rve}^{(0)}$ es la energía rovibrónica a orden cero y se definió el término del Hamiltoniano electrónico

$$\hat{\mathcal{H}}_{elec} = \hat{T}_e^{(0)} + \hat{T}'_e + \hat{V}(\mathbf{r}_{elec}, \mathbf{R}_N) - \hat{V}_{nn}(\mathbf{R}_N). \quad (1.20)$$

Las consecuencias de aplicar esta aproximación a (1.19) son dos. La primera es que esta ecuación se vuelve separable, una parte nuclear y otra electrónica. La segunda es que los términos cruzados \hat{T}'_e pueden despreciarse ya que son una contribución que depende de la masa nuclear total y son del mismo orden que aquellos términos despreciados cuando se propuso (1.18). Es por eso que se deriva de (1.19) la ecuación de Schrödinger electrónica

$$\left[\hat{T}_e^{(0)} + \hat{V}(\mathbf{r}_{elec}, \mathbf{R}_N) - \hat{V}_{nn}(\mathbf{R}_N) \right] \Psi_{elec}(\mathbf{r}_{elec}; \mathbf{R}_N) = V_e(\mathbf{R}_N) \Psi_{elec}(\mathbf{r}_{elec}; \mathbf{R}_N), \quad (1.21)$$

donde $V_e(\mathbf{R}_N)$ es la energía molecular en la aproximación de núcleos fijos siendo parametrizada con las coordenadas nucleares. La clave de la resolución de esta ecuación consiste en “fijar” a los núcleos paramétricamente ya que estamos analizando la situación en la que los electrones se mueven muy rápido, tanto que no notan el movimiento de los núcleos. Por otro lado, de las ecuaciones (1.19) y (1.21) la ecuación de Schrödinger nuclear es obtenida

$$\left[\hat{T}_N + \hat{V}_{nn}(\mathbf{R}_N) + V_e(\mathbf{R}_N) \right] \Psi_{rv}(\mathbf{R}_N) = E_{rve}^{(0)} \Psi_{rv}(\mathbf{R}_N). \quad (1.22)$$

De cierta forma la evolución del sistema molecular va a estar en función de la configuración espacial que tengan los núcleos y en principio cualquier disposición es válida. Esto implica que habrá tantas $V_e(\mathbf{R}_N)$ como diferentes configuraciones nucleares. Resulta que existe un

caso particular donde los núcleos pueden encontrarse en una configuración de equilibrio, alcanzándose el mínimo de la energía electrónica $V_e(\mathbf{R}_N^0) = E_{elec}^{(0)}$. Si referimos (1.22) con respecto a este mínimo de energía electrónica entonces llegamos a la ecuación de Schrödinger roto-vibracional

$$\left[\hat{T}_N + \hat{V}_N \right] \Psi_{rv}(\mathbf{R}_N) = E_{rv} \Psi_{rv}(\mathbf{R}_N), \quad (1.23)$$

con las definiciones

$$\hat{V}_N = \hat{V}_{nn}(\mathbf{R}_N) + V_e(\mathbf{R}_N) - E_{elec}^{(0)}, \quad E_{rv} = E_{rve}^{(0)} - E_{elec}^{(0)}. \quad (1.24)$$

Como resultado de la aproximación de Born-Oppenheimer el problema se reduce ahora a resolver una ecuación de Schrödinger roto-vibracional de $3N - 3$ dimensiones y, de forma independiente, una ecuación de Schrödinger electrónica de $3(l - N)$ dimensiones. Va a tener sentido y validez esta aproximación siempre y cuando en los sistemas moleculares la condición (1.17) se cumpla, es decir, que la brecha energética entre estados electrónicos y roto-vibracionales sea lo suficientemente grande. A pesar del éxito de este desacoplamiento, los problemas comienzan a surgir debido a que el acoplamiento entre estados rotacionales y vibracionales es más importante. Por ello, vamos a proceder con la obtención de una función de onda roto-vibracional aproximada a través del enunciado de otra importante aproximación.

1.1.2. Aproximación Roto-Vibracional

Ya teniendo la ecuación (1.23) nos preguntamos ahora por la naturaleza de las $3N$ coordenadas nucleares, las cuales describen el movimiento de cada átomo dentro de la molécula. Desde el momento en que se estableció el Hamiltoniano (1.9) se aclaró que la traslación del centro de masa molecular \mathbf{R}_{CM} dejó de tomarse en cuenta, así que únicamente restan $3N - 3$ grados de libertad. Sin embargo, todavía es posible hablar de cómo está orientada la molécula y cómo es la posición de cada uno de los átomos con respecto a sus posiciones de equilibrio. En este sentido, las coordenadas rotacionales y vibracionales surgen de la siguiente descomposición de las coordenadas nucleares

$$\mathbf{R}_i = \mathbf{R}_{CM} + \mathbf{W}(\mathbf{r}_i^{eq} + \mathbf{r}_i). \quad (1.25)$$

Al efectuar un cambio de coordenadas sobre (ξ, η, ζ) mediante una matriz de rotación \mathbf{W} , las nuevas coordenadas (x, y, z) van a estar relacionadas con la orientación del sistema molecular. De dicha matriz surge la necesidad de definir los *ángulos de Euler* (θ, ϕ, χ) , que corresponden a rotaciones en tres dimensiones. El vector \mathbf{r}_i^{eq} está asociado con las coordenadas al equilibrio del i -ésimo núcleo mientras que el vector \mathbf{r}_i representa las coordenadas de desplazamiento del núcleo i respecto a la posición de equilibrio. Los movimientos rotacionales y vibracionales no se pueden separar completamente [53] debido a su fuerte acoplamiento. Con el propósito de optimizar la separación de los grados de libertad rotacionales y vibracionales, se demanda la conservación del momento angular total

$$\mathbf{L} = \sum_i^N m_i (\mathbf{r}_i \times \dot{\mathbf{r}}_i). \quad (1.26)$$

Es fundamental la consideración de que los núcleos presenten pequeñas oscilaciones alrededor de sus posiciones al equilibrio de la forma $\mathbf{r}_i = \Delta\mathbf{r}_i + \mathbf{r}_i^{eq}$. Haciendo esta sustitución en (1.26) para el momento angular no es difícil llegar a la siguiente definición

$$J = \sum_i^N m_i (\mathbf{r}_i^{eq} \times \mathbf{r}_i), \quad (1.27)$$

la cual debe cumplir

$$L = \frac{d}{dt} J = 0, \quad (1.28)$$

ya sea que $J = cte$ o sea igual a 0. A esto se le conoce como la *condición de Eckart rotacional*, la cual es clave para determinar los ángulos de Euler. Vemos que ahora los $3N-6$ grados de libertad restantes corresponden a las coordenadas vibracionales de la molécula. Retomando la idea de las oscilaciones pequeñas, es adecuado introducir las **coordenadas de desplazamiento cartesianas** $X_{k\alpha} = \alpha_k - \alpha_k^{eq}$, donde $\alpha = x, y, z$. Sin embargo, resulta ser que va a ser mucho más apropiado la combinación lineal de estas coordenadas para la descripción vibracional de la molécula de la forma

$$Q_i = \sum_{\alpha}^{x,y,z} \sum_{k=1}^N C_{k\alpha}^i X_{k\alpha}, \quad (1.29)$$

las cuales reciben el nombre de **coordenadas normales**. Más adelante se mostrará el porqué son relevantes, pero a grandes rasgos tiene que ver con el hecho de que permiten conseguir una forma diagonal del Hamiltoniano vibracional. Hasta este punto aquellas aproximaciones que van a ser útiles para establecer un Hamiltoniano simple van a ser las del rotor rígido y del oscilador armónico. Por lo tanto la ecuación (1.23), a orden cero, se va a poder escribir de la siguiente forma

$$\hat{\mathcal{H}}_{rv}^{(0)} \Psi_{rv}^{(0)}(\mathbf{R}_N) = E_{rv}^{(0)} \Psi_{rv}^{(0)}(\mathbf{R}_N), \quad (1.30)$$

donde el Hamiltoniano roto-vibracional se ve como

$$\hat{\mathcal{H}}_{rv}^{(0)} = \hat{\mathcal{H}}_{rot}^{(0)} + \hat{\mathcal{H}}_{vib}^{(0)} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha}^{x,y,z} \mu_{\alpha\alpha}^e \hat{L}_{\alpha}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} (\hat{P}_i^2 + \lambda_i \hat{Q}_i^2), \quad (1.31)$$

donde $\mu_{\alpha\alpha}^e$ esta asociado con la matriz inversa de los momentos de inercia. La función de onda en (1.30) se vuelve separable

$$\Psi_{rv}^{(0)}(\mathbf{R}_N) = \Psi_{rot}(\theta, \phi, \chi) \Psi_{vib}(\mathbf{Q}), \quad (1.32)$$

siendo $\Psi_{rot}(\theta, \phi, \chi)$ la parte rotacional y $\Psi_{vib}(\mathbf{Q})$ la parte vibracional de la molécula. Por otro lado, la energía roto-vibracional a orden cero se descompone en sus respectivas energías rotacional y vibracional

$$E_{rv}^{(0)} = E_{rot} + E_{vib}. \quad (1.33)$$

Con base en el desacoplamiento de los grados de libertad tanto del Hamiltoniano (1.31) como en la función de onda (1.32), el estudio de los grados de libertad vibracionales se puede llevar a cabo sin problemas.

1.2. Hamiltoniano vibracional

Partimos del hecho de que podemos representar clásicamente a la energía cinética de N partículas en términos de sus coordenadas de desplazamiento cartesianas

$$T = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \sum_{\xi}^{x,y,z} m_k \dot{X}_{k\xi}^2, \quad (1.34)$$

la cual se reescribe en función de momentos al tomar en cuenta la definición del momento conjugado

$$P_{k\xi} = \frac{\partial L}{\partial \dot{X}_{k\xi}} = \frac{\partial T}{\partial \dot{X}_{k\xi}} = m_k \dot{X}_{k\xi}, \quad (1.35)$$

de tal manera que

$$T = \sum_{k=1}^N \sum_{\xi}^{x,y,z} \frac{1}{2m_k} P_{k\xi}^2. \quad (1.36)$$

Ahora vamos a establecer un nuevo cambio de coordenadas que involucre transformar los desplazamientos cartesianos en desplazamientos internos, representándose de forma funcional como

$$X_{k\xi} = X_{k\xi}(q_i), \quad (1.37)$$

por lo que los nuevos momentos conjugados van a estar definidos como

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i}. \quad (1.38)$$

Aplicando la regla de la cadena, la relación entre los momentos $P_{k\xi}$ y p_i queda establecida de la siguiente manera

$$P_{k\xi} = \frac{\partial L}{\partial \dot{X}_{k\xi}} = \sum_{i=1}^{3N-6} \left(\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial \dot{X}_{k\xi}} \right) \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = \sum_{i=1}^{3N-6} \left(\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial \dot{X}_{k\xi}} \right) p_i. \quad (1.39)$$

En general, la transformación (1.37) entre las coordenadas internas y los desplazamientos cartesianos es no lineal, por lo que a las q_i se les conoce como **coordenadas curvilíneas de desplazamiento internas**. Sabiendo esto, consideremos la siguiente expresión diferencial

$$dq_i = \sum_{k=1}^N \sum_{\xi}^{x,y,z} \left(\frac{\partial q_i}{\partial X_{k\xi}} \right) dX_{k\xi}. \quad (1.40)$$

Si se divide entre dt , la ecuación pasa a estar en términos de \dot{q}_i y $\dot{X}_{k\xi}$. Al derivar con respecto a $\dot{X}_{k\xi}$ concluimos que

$$\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial \dot{X}_{k\xi}} = \frac{\partial q_i}{\partial X_{k\xi}}, \quad (1.41)$$

por lo que la expresión (1.39) es en realidad

$$P_{k\xi} = \sum_{i=1}^{3N-6} \left(\frac{\partial q_i}{\partial X_{k\xi}} \right) p_i. \quad (1.42)$$

Substituyendo (1.42) en (1.36) se llega a

$$T = \sum_{i,j=1}^{3N-6} p_i g_{ij} p_j, \quad (1.43)$$

donde definimos los elementos de la matriz de Wilson

$$g_{ij} = \sum_{k=1}^N \sum_{\xi}^{x,y,z} \frac{1}{m_k} \left(\frac{\partial q_i}{\partial X_{k\xi}} \right) \left(\frac{\partial q_j}{\partial X_{k\xi}} \right), \quad (1.44)$$

la cual establece la conexión entre las coordenadas cartesianas y las internas. Por construcción la matriz es simétrica, pero si consideramos que también es real entonces satisface la propiedad de Hermiticidad $\mathbf{G}^\dagger = \mathbf{G}$. De manera general, la forma matricial del Hamiltoniano vibracional como función de las coordenadas curvilíneas de desplazamiento internas q_i queda expresada como [54, 55]

$$H = \frac{1}{2} \mathbf{p}^\dagger \mathbf{G}(\mathbf{q}) \mathbf{p} + V(\mathbf{q}). \quad (1.45)$$

Una consecuencia de la no linealidad de la transformación (1.37) es que la matriz de Wilson posea contribuciones anarmónicas. Por un lado, con el fin de que $\mathbf{G}(\mathbf{q})$ adquiera una forma simple, se propone su desarrollo en series de Taylor sobre las coordenadas internas alrededor de una configuración al equilibrio de la forma [56, 57]

$$g_{ab}(\mathbf{q}) = g_{ab}^{(0)} + \sum_{i=1}^{3N-6} \left(\frac{\partial g_{ab}}{\partial q_i} \right)_0 q_i + \frac{1}{2!} \sum_{i,j=1}^{3N-6} \left(\frac{\partial^2 g_{ab}}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j + \dots \quad (1.46)$$

Al suponer una aproximación lineal sobre el cambio de coordenadas (1.37) implica que (1.40) va a estar dada por una matriz de cambio de base

$$q_i = \sum_{k=1}^N \sum_{\xi}^{x,y,z} B_{i;k\xi} X_{k\xi}; \quad B_{i;k\xi} = \left(\frac{\partial q_i}{\partial X_{k\xi}} \right)_0, \quad (1.47)$$

la cual es, en general, no cuadrada y permite que la matriz de Wilson pueda aproximarse a una matriz de orden cero dada por

$$\mathbf{G}_0 = \mathbf{D} \mathbf{D}^\dagger; \quad \|\mathbf{D}\| = m_k^{-\frac{1}{2}} B_{i;k\xi}. \quad (1.48)$$

Por otro lado, bajo el mismo argumento para el potencial se propone su desarrollo en series de Taylor alrededor de una configuración de equilibrio de la siguiente forma

$$V(\mathbf{q}) = V_0 + \sum_{i=1}^{3N-6} \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 q_i + \frac{1}{2!} \sum_{i,j=1}^{3N-6} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j + \dots \quad (1.49)$$

y al considerar la aproximación del oscilador armónico, entonces el término cuadrático únicamente es tomado en cuenta, adquiriendo la forma matricial

$$V(\mathbf{q}) = \frac{1}{2} \mathbf{q}^\dagger \mathbf{F} \mathbf{q}, \quad (1.50)$$

donde \mathbf{F} es la matriz de constantes de fuerza.

Si ahora tomamos la derivada de (1.43) con respecto al momento p_i , por las ecuaciones de Hamilton encontramos que

$$\frac{\partial T}{\partial p_i} = \sum_{j=1}^{3N-6} g_{ij} p_j = \dot{q}_i, \quad (1.51)$$

y en forma matricial

$$\dot{\mathbf{q}} = \mathbf{G}\mathbf{p}. \quad (1.52)$$

Haciendo la sustitución de (1.52) en (1.45) en términos de las velocidades y tomando en cuenta (1.50), el Lagrangiano correspondiente se expresa como

$$L = \frac{1}{2}\dot{\mathbf{q}}^\dagger \mathbf{G}_0^{-1} \dot{\mathbf{q}} - \frac{1}{2}\mathbf{q}^\dagger \mathbf{F}\mathbf{q}. \quad (1.53)$$

Considerando un cambio de base a coordenadas normales de la forma

$$\mathbf{q} = \mathbf{L}\mathbf{Q}, \quad (1.54)$$

entonces el Lagrangiano (1.53) se reescribe en la siguiente forma diaognal

$$L = \frac{1}{2}\dot{\mathbf{Q}}^\dagger \dot{\mathbf{Q}} - \frac{1}{2}\mathbf{Q}^\dagger \mathbf{\Lambda}\mathbf{Q}, \quad (1.55)$$

en la cual se satisface que

$$\mathbf{L}^\dagger \mathbf{G}_0^{-1} \mathbf{L} = \mathbf{1}; \quad \mathbf{L}^\dagger \mathbf{F}\mathbf{L} = \mathbf{\Lambda}, \quad (1.56)$$

y la combinación de estas relaciones da lugar a la ecuación de valores propios

$$\mathbf{L}^{-1} \mathbf{G}_0 \mathbf{F}\mathbf{L} = \mathbf{\Lambda}. \quad (1.57)$$

donde $\mathbf{\Lambda}$ es una matriz diagonal. A pesar de que el Lagrangiano (1.55) posee una forma diagonal simple, las relaciones (1.56) dependen de que la matriz \mathbf{L} en la transformación (1.54) sea unitaria. Desafortunadamente no siempre es el caso debido a que cuando se resuelve la ecuación (1.57) puede ocurrir que las coordenadas normales obtenidas se encuentren degeneradas en energía. La arbitrariedad del cambio de base, más allá de solo demandar la diagonalización del Lagrangiano, hace que no podamos distinguir estas componentes. Por eso, previo a ello el uso de un método de proyección que permita distinguir dichas componentes bajo argumentos de simetría es necesario. En este sentido, se introducen las coordenadas adaptadas por simetría

$$\mathbf{q} = \mathbf{M}\mathbf{S}, \quad (1.58)$$

las cuales portan representaciones irreducibles que las distinguen entre sí y donde $M_{i,\Gamma}$ es una matriz de cambio de base, la cual es por construcción una matriz unitaria para que la base este ortonormalizada. Al introducir este nuevo cambio de base (1.58) en el Lagrangiano (1.53) este se reescribe de la forma

$$L = \frac{1}{2}\dot{\mathbf{S}}^\dagger \mathbf{G}_0^{-1} \dot{\mathbf{S}} - \frac{1}{2}\mathbf{S}^\dagger \mathbf{F}\mathbf{S} \quad (1.59)$$

con

$$\mathbf{G}_0^{-1} = \mathbf{M}^\dagger \mathbf{G}_0^{-1} \mathbf{M}, \quad \mathcal{F} = \mathbf{M}^\dagger \mathbf{F} \mathbf{M}. \quad (1.60)$$

Habiendo resuelto el problema de la degeneración de las funciones ahora si se puede proponer un cambio de base a coordenadas normales

$$\mathbf{S} = \mathbf{L} \mathbf{Q}, \quad (1.61)$$

que al sustituirse sobre el Lagrangiano adaptado por simetría (1.59) vemos que las nuevas relaciones que se deben satisfacer son

$$\mathbf{L}^\dagger \mathbf{G}_0^{-1} \mathbf{L} = \mathbf{1}, \quad \mathbf{L}^\dagger \mathcal{F} \mathbf{L} = \mathbf{\Lambda}, \quad (1.62)$$

con la ecuación de valores propios

$$\mathbf{L}^{-1} \mathbf{G}_0 \mathcal{F} \mathbf{L} = \mathbf{\Lambda}. \quad (1.63)$$

A diferencia de las expresiones (1.56), la matrices \mathbf{G}_0 y \mathcal{F} poseen una estructura diagonal en bloques. Esto quiere decir que la matriz \mathbf{M} establece la transformación de semejanza para diagonalizar a \mathbf{G}_0 y \mathbf{F} como se observa en (1.60), mientras que \mathbf{L} va a contener la normalización. Llegado a este punto se puede concluir que las coordenadas normales son prácticamente las adaptadas por simetría siempre y cuando no se repitan las representaciones irreducibles. En ese caso la única diferencia entre ambas es la normalización, la cual se determina resolviendo la ecuación (1.62). Al final, si también proponemos la relación entre velocidad y momento adaptados por simetría de manera análoga a (1.52) en forma matricial

$$\dot{\mathbf{S}} = \mathbf{G}_0 \mathcal{P}, \quad (1.64)$$

entonces el Hamiltoniano queda expresado como

$$\boxed{H = \frac{1}{2} \mathcal{P}^\dagger \mathbf{G}_0 \mathcal{P} + \frac{1}{2} \mathbf{S}^\dagger \mathcal{F} \mathbf{S}}. \quad (1.65)$$

A pesar de la generalidad, más adelante mostrará su aplicación a moléculas piramidales para construir las coordenadas y momentos adaptados por simetría mediante la obtención de la matriz \mathbf{M} , procedente de un método de proyección de funciones adecuado. Este método nos conduce directamente a una matriz ortogonal por construcción, así que será necesario incluir la normalización como un paso extra.

1.3. Representación algebraica

Consideremos un sistema de masa m que cuando se desplaza con respecto al equilibrio una distancia x este oscila con una frecuencia ω . Este es el problema del oscilador armónico unidimensional y dentro de la mecánica cuántica su Hamiltoniano adquiere la forma simple

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 \hat{x}^2. \quad (1.66)$$

Al hacer el cambio del operador de momento $\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}$ entonces la ecuación de Schrödinger estacionaria toma la forma

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \right) \psi = E \psi. \quad (1.67)$$

La resolución de esta ecuación nos conduce, por un lado, a las respectivas eigenfunciones analíticas normalizadas

$$\psi_n(z) = \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \left(\frac{\lambda}{\pi} \right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{z^2}{2}} H_n(z); \quad \lambda = \frac{m\omega}{\hbar}, \quad (1.68)$$

donde $H_n(z)$ son los polinomios de Hermite en la variable adimensional $z = \sqrt{\lambda}x$. Por otro lado, los eigenvalores son

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad (1.69)$$

donde la energía toma valores discretos de $\hbar\omega$, provocando que en el espectro de energías los niveles sean equidistantes. Cuando $n = 0$ se dice que el sistema se encuentra en el estado fundamental y su energía $E_0 = \frac{\hbar\omega}{2}$ es la energía del punto cero. Este esquema simplificado de la *primera cuantización* del oscilador armónico simple en la representación de coordenadas nos provee de una descripción ondulatoria del sistema en el espacio de Hilbert a través de sus funciones de onda. Si bien podemos movernos a lo largo de todo el espectro de energías añadiendo o substrayendo cuantos de energía $\hbar\omega$, ¿cómo sería movernos sobre las eigenfunciones? La conexión entre eigenfunciones contiguas se establece siguiendo las relaciones de recurrencia de los polinomios de Hermite [58]. Es de esta conexión que surge un método alternativo para resolver la ecuación (1.67) definiendo unos nuevos operadores

$$\hat{a}^\dagger = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(\hat{x} - \frac{i}{m\omega} \hat{p} \right), \quad \hat{a} = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(\hat{x} + \frac{i}{m\omega} \hat{p} \right), \quad (1.70)$$

conocidos como operadores de ascenso y descenso respectivamente. Resulta ser que un operador es el adjunto del otro y siguen la regla de conmutación

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1, \quad (1.71)$$

como consecuencia de la no conmutatividad entre los operadores de coordenada y momento $[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar$. Invirtiendo (1.70) tenemos

$$\hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\hat{a}^\dagger + \hat{a}), \quad \hat{p} = i\sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}} (\hat{a}^\dagger - \hat{a}), \quad (1.72)$$

y al insertar estas nuevas definiciones en (1.66) llegamos al resultado

$$\hat{\mathcal{H}} = \hbar\omega \left(\hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2} \right), \quad (1.73)$$

donde definimos el **operador de número** como

$$\hat{n} = \hat{a}^\dagger \hat{a}. \quad (1.74)$$

Resulta que ahora la ecuación de Schrödinger toma la forma

$$\hat{\mathcal{H}}|n\rangle = E_n|n\rangle, \quad (1.75)$$

donde $|n\rangle$ corresponden a los eigenestados en la notación de Dirac, una forma equivalente y menos complicada que la función de onda (1.68). Pese a ello, los eigenvalores siguen siendo precisamente (1.69). Notamos que la interpretación de n corresponde al nivel de energía del oscilador, pero también el número de cuantos de energía o fotones en un estado, tomando siempre valores enteros. Este es el eigenvalor del operador de número al actuar sobre un eigenestado

$$\hat{n}|n\rangle = n|n\rangle. \quad (1.76)$$

Si ahora se actúa con el operador de ascenso sobre el estado $|n\rangle$ el resultado es la creación de un cuanto de energía

$$\hat{a}^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle, \quad (1.77)$$

mientras que si se actúa con el operador de descenso el efecto es la aniquilación de un cuanto

$$\hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle. \quad (1.78)$$

Es por esto que nos referimos a ellos como **operadores de creación** \hat{a}^\dagger y **operadores de aniquilación** \hat{a} , respectivamente. La repetida acción del operador de aniquilación sobre el estado $|n\rangle$ eventualmente nos conducirá al estado fundamental del oscilador armónico $|0\rangle$ que se define como el estado con la energía más baja posible, lo cual implica

$$\hat{a}|0\rangle = 0. \quad (1.79)$$

Por el contrario, cualquier eigenestado $|n\rangle$ pueden ser generado a partir del estado fundamental $|0\rangle$ mediante la repetida aplicación del operador de creación. Tomando en cuenta los factores de normalización de (1.77) llegamos a

$$|n\rangle = \frac{(\hat{a}^\dagger)^n}{\sqrt{n!}}|0\rangle. \quad (1.80)$$

Consideremos la generalización de este formalismo a N osciladores armónicos simples no interactuantes, donde el Hamiltoniano general es la suma de los Hamiltonianos de cada oscilador

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{k=1}^N \frac{\hat{p}_k^2}{2m_k} + \frac{1}{2}m_k\omega_k^2\hat{x}_k^2. \quad (1.81)$$

Esto implica que el k -ésimo oscilador tiene asociado sus eigenestados (funciones de onda) y eigenvalores (niveles de energía), pero también se pueden definir sus correspondientes operadores de creación y aniquilación

$$\hat{x}_k = \sqrt{\frac{\hbar}{2m_k\omega_k}}(\hat{a}_k^\dagger + \hat{a}_k), \quad \hat{p}_k = i\sqrt{\frac{\hbar m_k\omega_k}{2}}(\hat{a}_k^\dagger - \hat{a}_k), \quad (1.82)$$

las cuales cumplen con las siguientes reglas de conmutación

$$[\hat{a}_k, \hat{a}_q] = 0, \quad [\hat{a}_k^\dagger, \hat{a}_q^\dagger] = 0, \quad [\hat{a}_k, \hat{a}_q^\dagger] = \delta_{kq}. \quad (1.83)$$

Siguiendo la misma lógica del desarrollo anterior para un oscilador, el Hamiltoniano que se obtiene de sustituir (1.82) en (1.81) es

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{k=1}^N \hbar\omega_k \left(\hat{a}_k^\dagger \hat{a}_k + \frac{1}{2} \right), \quad (1.84)$$

donde el operador de número del k -ésimo oscilador o *número de ocupación* queda establecido

$$\hat{n}_k = \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_k. \quad (1.85)$$

El estado general del sistema se va a poder definir como un vector abstracto normalizado en la *representación del número de ocupación*

$$|n_1, n_2, \dots, n_N\rangle = |n_1\rangle \otimes |n_2\rangle \otimes \dots \otimes |n_N\rangle, \quad (1.86)$$

el cual pertenece a un espacio N -dimensional donde varía el número de ocupación n_k . Estos vectores forman una base del espacio de Hilbert en segunda cuantización conocido como el *espacio de Fock* [59]. La variación del número de ocupación dependerá de la partícula a la cual se esté haciendo referencia: para un fermión se toman solo los valores 0 y 1, para un bosón se toman todos los enteros desde 0 hasta ∞ . Cada k estado del sistema está caracterizado por su número de ocupación como

$$\hat{n}_k |n_1, n_2, \dots, n_k, \dots, n_N\rangle = n_k |n_1, n_2, \dots, n_k, \dots, n_N\rangle. \quad (1.87)$$

Además, la aplicación de los operadores tanto de creación y aniquilación tiene un efecto específico sobre la representación del número de ocupación de la siguiente forma

$$\hat{a}_k^\dagger |n_1, n_2, \dots, n_k, \dots, n_N\rangle = \sqrt{n_k + 1} |n_1, n_2, \dots, n_k + 1, \dots, n_N\rangle, \quad (1.88)$$

$$\hat{a}_k |n_1, n_2, \dots, n_k, \dots, n_N\rangle = \sqrt{n_k} |n_1, n_2, \dots, n_k - 1, \dots, n_N\rangle. \quad (1.89)$$

Podemos expresar el estado general del sistema al aplicar repetidamente el operador \hat{a}^\dagger de cada oscilador sobre el estado fundamental $|0, 0, \dots, 0\rangle$ empleando la siguiente notación simplificada

$$|\{n_k\}\rangle = \prod_{k=1}^N \frac{(\hat{a}_k^\dagger)^{n_k}}{\sqrt{n_k!}} |0\rangle. \quad (1.90)$$

Al final, es la introducción de una representación del número de partículas lo que da lugar a la esquema de la *segunda cuantización*, donde los cuantos de la función de onda son precisamente fotones (bosones). Esto está muy relacionado con el formalismo de la cuantización de los campos y es ampliamente empleado dentro de los modelos nucleares y la teoría cuántica de campos [59–61]. Sin embargo, en este trabajo únicamente se toma ventaja de la representación algebraica de operadores bosónicos. El motivo por el cual se usa esta representación es la identificación explícita de términos que establecen una conexión entre dos estados, es decir, interacciones de resonancia. A continuación esto se hará notar con un sistema de dos osciladores interactuando.

1.3.1. Modelo de modos locales

Vamos a tomar el ejemplo de la descripción de los grados de libertad para moléculas triatómicas de la forma AB_2 en términos de sus coordenadas de desplazamiento y momentos internos (locales) presentado en [62, 63]. Desde el punto de vista cuántico el Hamiltoniano (1.45) a orden cuadrático, donde el potencial es (1.50), se puede aproximar como

$$\hat{\mathcal{H}}^{(L)} = \frac{g_{rr}^{(0)}}{2} \sum_{i=1}^2 \hat{p}_i^2 + g_{rr'}^{(0)} \hat{p}_1 \hat{p}_2 + \frac{f_{rr}}{2} \sum_{i=1}^2 \hat{q}_i^2 + f_{rr'} \hat{q}_1 \hat{q}_2, \quad (1.91)$$

donde suponemos que el momento conjugado es $\hat{p}_i = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q_i}$, mientras que $\{f_{rr}, f_{rr'}\}$ son las constantes de fuerza y $\{g_{rr}^{(0)}, g_{rr'}^{(0)}\}$ son los elementos de la matriz de Wilson al equilibrio para dos osciladores, siendo estos últimos de la forma

$$g_{rr}^{(0)} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}, \quad g_{rr'}^{(0)} = \frac{\cos \theta_e}{m_A}, \quad (1.92)$$

con θ_e como el ángulo al equilibrio entre los enlaces. Introduciendo los operadores bosónicos

$$\hat{q}_i = \frac{1}{2\alpha} (\hat{a}_i^\dagger + \hat{a}_i), \quad \hat{p}_i = i\hbar\alpha (\hat{a}_i^\dagger - \hat{a}_i), \quad (1.93)$$

con

$$\alpha^2 = \frac{\mu\omega_0}{2\hbar} = \frac{1}{2\hbar} \sqrt{\frac{f_{rr}}{g_{rr}^{(0)}}}, \quad (1.94)$$

con la masa reducida $\mu = 1/g_{rr}^{(0)}$ y frecuencia $\omega_0 = \sqrt{f_{rr}g_{rr}^{(0)}}$. Insertando la transformación (1.93) al Hamiltoniano (1.91), la representación algebraica que se obtiene es

$$\hat{\mathcal{H}}^{(L)} = \omega_{loc} \sum_{i=1}^2 (\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i + \hat{a}_i \hat{a}_i^\dagger) + \lambda_{loc} (\hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2 + \hat{a}_1 \hat{a}_2^\dagger) + \lambda'_{loc} (\hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2^\dagger + \hat{a}_1 \hat{a}_2), \quad (1.95)$$

donde

$$\omega_{loc} = \frac{\hbar}{2} \sqrt{f_{rr}g_{rr}^{(0)}}, \quad \lambda_{loc} = \omega_{loc}(x_f + x_g), \quad \lambda'_{loc} = \omega_{loc}(x_f - x_g), \quad (1.96)$$

con la definición de los cocientes

$$x_f = \frac{f_{rr'}}{f_{rr}}, \quad x_g = \frac{g_{rr'}^{(0)}}{g_{rr}^{(0)}}. \quad (1.97)$$

Ahora bien, vamos a introducir la definición de la poliada local como

$$\hat{P}_L = \hat{n}_1 + \hat{n}_2, \quad (1.98)$$

donde $\hat{n}_i = \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i$ es el operador local de número del i -ésimo oscilador. Notemos por un lado que los términos $\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j$ en el Hamiltoniano (1.95) crean y aniquilan cuantos, ya sea en el mismo oscilador o entre osciladores, conservando siempre el número total de cuantos.

Por otro lado, los términos $\hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2^\dagger$ y $\hat{a}_1 \hat{a}_2$ solo crean o aniquilan cuantos respectivamente. Decimos entonces que en este Hamiltoniano la poliada local (1.98) no se conserva. Cuando el sistema posee una relación de masas muy grande su comportamiento es el de modos locales ($\lambda' = 0$) y se caracteriza por un Hamiltoniano que conserva la poliada

$$\hat{\mathcal{H}}^{(L)} = \omega_{loc} \sum_{i=1}^2 (\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i + \hat{a}_i \hat{a}_i^\dagger) + \lambda_{loc} (\hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2 + \hat{a}_1 \hat{a}_2^\dagger). \quad (1.99)$$

Un paso más allá en este modelo es considerar una situación más realista al introducir contribuciones anarmónicas. Una forma de coseguirlo es incluyendo términos de orden superior en el Hamiltoniano, haciendo que los eigenestados sean combinaciones lineales de estados de la base armónica [91]. Otra forma es tomar en cuenta la incorporación de osciladores de Morse mediante el cambio de coordenadas $\hat{q}_i \rightarrow \hat{y}_i/\beta$ a la coordenada de desplazamiento adimensional de Morse. En el capítulo 4 este formalismo es presentado con mayor detalle desde un punto de vista algebraico y se aplica en los ajustes de energías, pero la idea parte de la variable de Morse

$$y_i = 1 - e^{-\beta q_i}, \quad (1.100)$$

donde $1/\beta$ es una constante con unidades de longitud. Así, el Hamiltoniano local (1.91) toma la forma

$$\hat{\mathcal{H}}_M^{(L)} = \frac{g_{rr}^{(0)}}{2} \sum_{i=1}^2 \hat{p}_i^2 + g_{rr}^{(0)} \hat{p}_1 \hat{p}_2 + \frac{f_{rr}}{2\beta^2} \sum_{i=1}^2 \hat{y}_i^2 + \frac{f_{rr'}}{\beta^2} \hat{y}_1 \hat{y}_2. \quad (1.101)$$

La representación algebraica de este Hamiltoniano también puede llevarse a cabo si se hace el desarrollo de las funciones de Morse (\hat{y}_i, \hat{p}_i) en términos de los operadores escalera $\hat{b}_i^\dagger (\hat{b}_i)$ de Morse. Para una profundidad de pozo del potencial κ suficientemente grande se llega al mapeo

$$\hat{a}_i^\dagger \rightarrow \hat{b}_i^\dagger, \quad \hat{a}_i \rightarrow \hat{b}_i, \quad (1.102)$$

lo que se traduce en una anarmonización. Bajo la suposición de que se conserva la poliada, el Hamiltoniano (1.99) se transforma en

$$\hat{\mathcal{H}}_M^{(L)} = \omega_{loc} \sum_{i=1}^2 (\hat{b}_i^\dagger \hat{b}_i + \hat{b}_i \hat{b}_i^\dagger) + \lambda_{loc} (\hat{b}_1^\dagger \hat{b}_2 + \hat{b}_1 \hat{b}_2^\dagger). \quad (1.103)$$

Dentro de un contexto puramente algebraico, es así que de una base armónica en la representación local se introducen correcciones anarmónicas tipo Morse para tomar la forma de osciladores de Morse interactuantes.

Un manera alternativa y elegante de presentar el efecto de incluir la anarmonicidad de forma simple es a través del modelo de *osciladores anarmónicos armónicamente acoplados* o del inglés HCAO [20, 91]. Este modelo parte del uso de osciladores de Morse, los cuales interactúan entre sí armónicamente. El Hamiltoniano para este modelo toma la forma

$$\hat{\mathcal{H}}_{HCAO}^{(L)} = \sum_{i=1}^2 \hat{\mathcal{H}}_i^M + \lambda (\hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2 + \hat{a}_1 \hat{a}_2^\dagger), \quad (1.104)$$

Primeramente los términos $\omega_i x_i$ introducen la anarmonicidad en los osciladores locales, desdoblado los niveles de energía de los estados. Este desdoblamiento es parcial ya que, por ejemplo, los estados $|20\rangle$ y $|02\rangle$ son degenerados y, por tanto, equivalentes. Sabemos que partimos de un sistema de dos osciladores armónicos no interactuantes, así que al anarmonizar la independencia propia de cada oscilador no se ve alterada de ninguna forma. Seguidamente, al tomar en cuenta las interacciones entre los osciladores conservando la poliada P_L mediante el parámetro λ es cuando el segundo desdoblamiento de los estados degenerados es llevado a cabo. La ruptura de la degeneración remanente es conseguida a través de combinaciones lineales de los estados degenerados. Como resultado, tenemos el espectro final de los niveles de energía que, aunque no se presenta degeneración alguna, estos sí llegan a ser muy cercanos conforme la energía aumenta. Claramente es el caso de los estados provenientes del desdoblamiento de $|40\rangle$ y $|04\rangle$. Además, estos nuevos estados están agrupados de tal forma que se evita una mezcla de los estados de diferente poliada.

Finalmente, resulta que se puede definir un parámetro llamado ξ , que fue introducido por *Child y Halonen* en [17, 18]

$$\xi = \left| \frac{2}{\pi} \arctan \left(\frac{\lambda \kappa}{\omega} \right) \right|, \quad (1.106)$$

donde λ es la fuerza de la interacción entre osciladores y κ es la anarmonicidad. Este parámetro solo puede ser aplicado a los osciladores de tensión ya que pueden llegar a presentar un claro comportamiento de modos locales.

1.3.2. Modelo de modos normales

Cuando la relación de masas es muy similar decimos que el sistema adquiere un comportamiento de modos normales. Para dar con el Hamiltoniano del esquema normal primero hay que introducir las coordenadas normales simétrica y antisimétrica

$$\hat{S}_g = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{q}_1 + \hat{q}_2), \quad \hat{S}_u = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{q}_1 - \hat{q}_2), \quad (1.107)$$

mientras que la transformación a momentos normales esta dada por

$$\hat{\mathcal{P}}_g = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{p}_1 + \hat{p}_2), \quad \hat{\mathcal{P}}_u = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{p}_1 - \hat{p}_2). \quad (1.108)$$

Bajo estas nuevas coordenadas el Hamiltoniano (1.91) es diagonal, adquiriendo la siguiente forma de dos osciladores independientes

$$\hat{\mathcal{H}}^{(N)} = \frac{1}{2} \left(\mathcal{G}_{gg}^{(0)} \hat{\mathcal{P}}_g^2 + \mathcal{G}_{uu}^{(0)} \hat{\mathcal{P}}_u^2 \right) + \frac{1}{2} \left(\mathcal{F}_{gg} \hat{S}_g^2 + \mathcal{F}_{uu} \hat{S}_u^2 \right), \quad (1.109)$$

siendo sus elementos de matriz de Wilson y constantes de fuerza normales de la forma

$$\mathcal{G}_{gg}^{(0)} = g_{rr}^{(0)} + g_{rr'}^{(0)}, \quad \mathcal{G}_{uu}^{(0)} = g_{rr}^{(0)} - g_{rr'}^{(0)}; \quad (1.110)$$

$$\mathcal{F}_{gg} = f_{rr} + f_{rr'}, \quad \mathcal{F}_{uu} = f_{rr} - f_{rr'}. \quad (1.111)$$

Al igual que para la representación algebraica del esquema local, la introducción de los operadores bosónicos se lleva a cabo sobre las coordenadas y momentos

$$\hat{S}_\Gamma = \frac{1}{2\alpha_\Gamma}(\hat{\mathcal{A}}_\Gamma^\dagger + \hat{\mathcal{A}}_\Gamma), \quad \hat{\mathcal{P}}_\Gamma = i\hbar\alpha_\Gamma(\hat{\mathcal{A}}_\Gamma^\dagger - \hat{\mathcal{A}}_\Gamma), \quad (1.112)$$

donde $\Gamma = g, u$ son las representaciones simétrica y antisimétrica con las definiciones

$$\alpha_g^2 = \frac{1}{2\hbar} \sqrt{\frac{f_{rr} + f_{rr'}}{g_{rr}^{(0)} + g_{rr'}^{(0)}}}, \quad \alpha_u^2 = \frac{1}{2\hbar} \sqrt{\frac{f_{rr} - f_{rr'}}{g_{rr}^{(0)} - g_{rr'}^{(0)}}}. \quad (1.113)$$

Insertando la transformación (1.112) al Hamiltoniano (1.109), la representación algebraica que se obtiene es

$$\hat{\mathcal{H}}^{(N)} = \frac{1}{2}\hbar\omega_g \left(\hat{\mathcal{A}}_g^\dagger \hat{\mathcal{A}}_g + \hat{\mathcal{A}}_g \hat{\mathcal{A}}_g^\dagger \right) + \frac{1}{2}\hbar\omega_u \left(\hat{\mathcal{A}}_u^\dagger \hat{\mathcal{A}}_u + \hat{\mathcal{A}}_u \hat{\mathcal{A}}_u^\dagger \right), \quad (1.114)$$

donde

$$\omega_g = \sqrt{(f_{rr} + f_{rr'}) \left(g_{rr}^{(0)} + g_{rr'}^{(0)} \right)}, \quad (1.115a)$$

$$\omega_u = \sqrt{(f_{rr} - f_{rr'}) \left(g_{rr}^{(0)} - g_{rr'}^{(0)} \right)}. \quad (1.115b)$$

Ahora bien, la poliada normal tiene la forma general

$$\hat{P}_N = x_1 \hat{\nu}_1 + x_2 \hat{\nu}_2, \quad (1.116)$$

en la cual los coeficientes enteros x_1, x_2 son establecidos a través de las interacciones de resonancia en tensión. Por ejemplo, para el CO₂ [63] se sabe que existe una resonancia entre los fundamentales $2\omega_u \approx 4\omega_g$, por lo que la poliada normal queda establecida como $\hat{P}_N = 2\hat{\nu}_1 + 4\hat{\nu}_2$. El Hamiltoniano (1.114) ya tiene los términos que conservan la poliada, así que su definición es natural bajo el modelo de modos normales. En contraste con esto, dentro del modelo de modos locales antes se tuvo que suponer la conservación de la poliada en el Hamiltoniano (1.95), así que en general la poliada local no es válida. A pesar de ello, es posible demandar que las poliadas de ambos esquemas sean igualmente válidas al proponer la siguiente transformación canónica

$$\hat{\mathcal{A}}_g^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{c}_1^\dagger + \hat{c}_2^\dagger), \quad \hat{\mathcal{A}}_u^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{c}_1^\dagger - \hat{c}_2^\dagger); \quad (1.117a)$$

$$\hat{\mathcal{A}}_g = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{c}_1 + \hat{c}_2), \quad \hat{\mathcal{A}}_u = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{c}_1 - \hat{c}_2); \quad (1.117b)$$

donde los operadores $\hat{c}_i^\dagger(\hat{c}_i)$ no representan a los mismos operadores bosónicos locales (1.93), sino que son distintos. Al establecer el isomorfismo

$$\hat{c}_i^\dagger(\hat{c}_i) \rightarrow \hat{a}_i^\dagger(\hat{a}_i) \quad (1.118)$$

su acción sobre la base local es la misma. Con el fin de ver cómo es que el Hamiltoniano normal va a actuar sobre la base local, se sustituyen las expresiones (1.117) en (1.114). El resultado de esto es un Hamiltoniano normal en términos de operadores locales

$$\hat{\mathcal{H}}^{(N)} = \omega_{nor} \sum_{i=1}^2 (\hat{c}_i^\dagger \hat{c}_i + \hat{c}_i \hat{c}_i^\dagger) + \lambda_{nor} (\hat{c}_1^\dagger \hat{c}_2 + \hat{c}_1 \hat{c}_2^\dagger), \quad (1.119)$$

donde

$$\omega_{nor} = \frac{\omega_{loc}}{2} \left[\sqrt{(1+x_f)(1+x_g)} + \sqrt{(1-x_f)(1-x_g)} \right], \quad (1.120a)$$

$$\lambda_{nor} = \omega_{loc} \left[\sqrt{(1+x_f)(1+x_g)} - \sqrt{(1-x_f)(1-x_g)} \right]. \quad (1.120b)$$

A pesar de que poseen la misma forma, la diferencia crucial entre los Hamiltonianos (1.99) y (1.119) es la dependencia de diferentes parámetros espectroscópicos expresados en (1.96) y (1.120) respectivamente. Ya que las constantes de fuerza se obtienen a partir de estos parámetros, hay que resolver el problema de elegir entre cuál interpretación es la más adecuada. Para ello es necesario establecer la conexión entre los Hamiltonianos (1.99) y (1.119) mediante el desarrollo en series de Taylor de los parámetros normales (1.120) sobre las variables x_f y x_g . Como resultado, la conexión entre modos locales y normales se establece mediante las condiciones límite

$$\lim_{\{x_f, x_g\} \ll 1} \omega_{nor} = \omega_{loc}; \quad \lim_{\{x_f, x_g\} \ll 1} \lambda_{nor} = \lambda_{loc}. \quad (1.121)$$

A manera de resumen, esto es precisamente lo que se pretende mostrar en el siguiente capítulo con mayor detalle pero enfocado a las moléculas piramidales.

Capítulo 2

Moléculas piramidales

En este capítulo se van a presentar los argumentos más relevantes para llevar a cabo la conexión entre los modos locales y normales en moléculas piramidales. La importancia de tomar en cuenta la simetría en la descripción de sistemas moleculares es de gran relevancia debido al significado que esconde la simetrización de una base local en mecánica cuántica.

2.1. Simetría

Comencemos por elucidar el papel que juega la simetría ante la necesidad de establecer un conjunto completo de operadores que conmutan (CCOC) para etiquetar los eigenestados en la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo [69]. Por sí solo el Hamiltoniano puede ser considerado parte de un CCOC ya que introduce una etiqueta que distingue los distintos niveles de energía de la forma

$$\hat{\mathcal{H}}|\Psi_\alpha^n\rangle = E_n|\Psi_\alpha^n\rangle; \quad \alpha = 1, \dots, g_n \quad (2.1)$$

donde g_n indica una degeneración en el nivel n sobre los eigenestados. Resulta que el Hamiltoniano, o más bien la energía, es invariante ante un conjunto de transformaciones R que, al ser máximo, es conocido como el **grupo puntual de simetría** G . Siendo rigurosos, este grupo corresponde al conjunto de permutaciones e inversiones que son permisibles experimentalmente y que dejan invariante las ecuaciones (1.21) y (1.23). Entonces podemos decir que

$$[\hat{\mathcal{H}}, \hat{\mathcal{O}}_R] = 0; \quad \forall R \in G. \quad (2.2)$$

Esto implica que las funciones transformadas $\hat{\mathcal{O}}_R|\Psi_\alpha^n\rangle$ son también eigenfunciones de $\hat{\mathcal{H}}$. Más aun, estas funciones resultan ser una base de representación del grupo de simetría del sistema por el **Teorema de Wigner**. El conjunto de operadores $\{\hat{\mathcal{H}}, \hat{\mathcal{O}}_R\}$ podría ser considerado como un CCOC, sin embargo, a menos que el grupo sea abeliano, en general, las transformaciones no conmutan $[\hat{\mathcal{O}}_R, \hat{\mathcal{O}}_{R'}] \neq 0$. Ante este problema, la introducción del concepto de **clases** K del grupo G es de gran utilidad. Dentro de la teoría de grupos, se dice que una clase es un subconjunto del grupo en el que sus elementos están conjugados por un elemento $g \in G$:

$$a = g b g^{-1}; \quad a, b \in K. \quad (2.3)$$

De la definición se deduce que las clases K_i conmutan con todo elemento del grupo

$$[K_i, g] = 0; \quad \forall g \in G. \quad (2.4)$$

Además, el grupo G se puede ver como un desarrollo en clases completas de orden $|K|$ como

$$G = \sum_{i=1}^{|K|} K_i. \quad (2.5)$$

Es posible ver a las clases como un operador

$$\hat{K}_i = \sum_{R \in K_i}^{|K_i|} \hat{O}_R, \quad (2.6)$$

donde $|K_i|$ es el orden de la i -ésima clase. Así pues, tanto el Hamiltoniano como las clases $\{\hat{\mathcal{H}}; \hat{K}_1, \dots, \hat{K}_{|K|}\}$ ya se pueden percibir como un conjunto de operadores que conmutan. La consecuencia inmediata es que ahora la diagonalización de dichos operadores sobre la base es simultánea. Al diagonalizar la representación matricial del operador de clase $|\langle \Psi_{\alpha'}^n | \hat{K}_i | \Psi_{\alpha}^n \rangle|$ el resultado serán unos eigenvectores que cumplen la siguiente ecuación de valores propios

$$\hat{K}_i \left| \Psi_{\beta}^{n, \lambda_i^{(\mu)}} \right\rangle = \lambda_i^{(\mu)} \left| \Psi_{\beta}^{n, \lambda_i^{(\mu)}} \right\rangle; \quad i = 1, \dots, |K| \quad (2.7)$$

siendo $\lambda_i^{(\mu)}$ los eigenvalores del i -ésimo operador de clase para la μ -ésima representación irreducible, los cuales se determinan a través de la siguiente expresión

$$\lambda_i^{(\mu)} = \frac{|K_i|}{n_{\mu}} \chi_i^{(\mu)}, \quad (2.8)$$

donde $\chi_i^{(\mu)}$ son los caracteres de la i -ésima clase para la μ -ésima representación irreducible de dimensión n_{μ} . Pese a ello, esto sigue sin ser suficiente para etiquetar de forma biunívoca a todas las funciones proyectadas al no ser un conjunto completo. Por un lado, la etiqueta n nos permite distinguir entre dos funciones con la misma representación pero de diferente energía (multiplicidad de representaciones); pero por otro, la propia dimensión de las representaciones añade una degeneración que se relaciona con el índice $\beta = 1, \dots, g_{n, \lambda_i^{(\mu)}}$. Para ello, se propone la cadena de grupos $H \subset G$, donde H es un subgrupo que también puede desarrollarse en clases completas de orden $|k|$ como

$$H = \sum_{j=1}^{|k|} k_j. \quad (2.9)$$

La ventaja de esta propuesta es que ahora las clases del subgrupo también cumplen con (2.4), así que $[k_p, k_q] = 0$. Y ya que siguen siendo un elemento del grupo también conmutan con las clases del grupo

$$[K_i, k_j] = 0. \quad (2.10)$$

Nuevamente, esto sugiere que el conjunto de operadores $\{\hat{\mathcal{H}}; \hat{K}_1, \dots, \hat{K}_{|K|}; \hat{k}_1, \dots, \hat{k}_{|k|}\}$ se puede diagonalizar simultáneamente. Al igual que con los operadores \hat{K}_i , si se diagonaliza el operador \hat{k}_j pero ahora sobre la base de funciones de (2.7), los nuevos eigenvectores satisfacen

$$\hat{k}_j \left| \Psi_{\lambda_j^{(\nu)}}^{n, \lambda_i^{(\mu)}} \right\rangle = \lambda_j^{(\nu)} \left| \Psi_{\lambda_j^{(\nu)}}^{n, \lambda_i^{(\mu)}} \right\rangle; \quad j = 1, \dots, |k| \quad (2.11)$$

donde $\lambda_j^{(\nu)}$ son los valores propios de la j -ésima clase para la ν -ésima representación del subgrupo. Para determinarlos se hace uso de una ecuación similar a la (2.8), pero asociada al subgrupo. Es hasta este punto que se puede afirmar la existencia de un CCOC de la forma $\{\hat{\mathcal{H}}; \hat{K}_i; \hat{k}_j\}$. En la siguiente sección se hará notar que para llevar a cabo un etiquetado completo de las componentes asociadas a la degeneración es preciso que la cadena de grupos sea canónica. Por ahora, es interesante ver que la evolución temporal del valor esperado de un operador \hat{A} esta dado por

$$\frac{d}{dt} \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle = -\frac{1}{i\hbar} \langle \Psi | [\hat{\mathcal{H}}, \hat{A}] | \Psi \rangle + \langle \Psi | \frac{d\hat{A}}{dt} | \Psi \rangle, \quad (2.12)$$

donde $[\hat{\mathcal{H}}, \hat{A}]$ es el conmutador del Hamiltoniano con el operador \hat{A} . Entonces, al contar con un CCOC los vectores propios se etiquetan biunívocamente sin ambigüedad

$$|\Psi_\alpha^n\rangle \rightarrow \left| \Psi_{\lambda_j^{(\nu)}}^{n, \lambda_i^{(\mu)}} \right\rangle, \quad (2.13)$$

además de que los operadores $\hat{A} = \{\hat{\mathcal{H}}; \hat{K}_i; \hat{k}_j\}$ satisfacen

$$[\hat{\mathcal{H}}, \hat{A}] = 0, \quad \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} = 0, \quad (2.14)$$

lo que se traduce en $\frac{d}{dt} \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle = 0$, es decir,

$$\frac{d}{dt} E_n = 0; \quad \frac{d}{dt} \lambda_i^{(\mu)} = 0; \quad \frac{d}{dt} \lambda_j^{(\nu)} = 0. \quad (2.15)$$

Al ser cantidades que se conservan en el tiempo se concluye que la identificación de estos valores propios como etiquetas para distinguir a cada vector propio corresponden precisamente a **números cuánticos**. Es fascinante ver que estas etiquetas surgen de forma natural bajo argumentos de simetría.

Ahora es de nuestro interés considerar un subgrupo del grupo puntual de simetría antes mencionado: el **grupo puntual molecular**, al cual nos referiremos de ahora en adelante como G . Resulta ser aquel conjunto de transformaciones que dejan invariante un sistema molecular en el que la aproximación de Born-Oppenheimer (núcleos fijos) ha sido considerada. Particularmente para moléculas piramidales, la clasificación en clases del grupo puntual molecular es

$$\mathcal{C}_{3v} = \{E; C_3, C_3^2; \sigma_v^a, \sigma_v^b, \sigma_v^c\}. \quad (2.16)$$

A saber, C_3^n son rotaciones de $2\pi n/3$ mientras que σ_v corresponden a planos de reflexión verticales que contienen al eje Z . La asignación tanto de las coordenadas internas como de los elementos del grupo puntual molecular son mostradas en la figura 2.1. El símbolo \blacktriangle representa la rotación de 120° y las líneas que bisectan los ángulos formados entre el átomo central y los laterales corresponden a los planos de reflexión. Las clases del grupo vienen dadas explícitamente como

$$K_1 = \{E\}, \quad (2.17a)$$

$$K_2 = \{C_3, C_3^2\}, \quad (2.17b)$$

$$K_3 = \{\sigma_v^a, \sigma_v^b, \sigma_v^c\}. \quad (2.17c)$$

Si tomamos un punto general $P(+, \odot)$ sobresaliendo del plano de la figura 2.1 y con una quiralidad dada, mediante productos de reflexiones de la forma $\sigma_v^i \sigma_v^j P(+, \odot)$ se obtiene el mismo efecto que con las rotaciones $C_3^n P(+, \odot)$. Esto puede resumirse de la siguiente forma: si dos planos de reflexión σ_1 y σ_2 hacen un ángulo θ , el resultado de la acción de estas reflexiones sobre un punto arbitrario es el mismo que el de una rotación

$$\sigma_2 \sigma_1 = C(2\theta), \quad (2.18)$$

el cual están contenido en la intersección dichos planos. En general, aquellas clases que contengan los elementos necesarios que permitan generar al resto de los elementos del grupo (no limitándose solo a los planos de reflexión) se los conoce como *generadores del grupo*. Para este grupo puntual en particular el generador es la clase K_3 .

En la práctica, primero se diagonaliza el conjunto de operadores $\{\hat{K}_i, \hat{k}_j\}$ como un CCOC y al final se diagonaliza $\hat{\mathcal{H}}$. Sin embargo, no es necesario el uso de todas las clases del grupo y el subgrupo para etiquetar los eigenvectores (2.13), sino que únicamente aquellas que contengan a los generadores serán suficientes para poder brindar un etiquetado completo. Esto simplifica las cosas y se hará notar cuando se diagonalice el CCOC en una base de funciones.

2.2. Proyección de funciones

En la figura 2.1 observamos que las coordenadas internas pueden intercambiarse entre sí a través de la acción de las transformaciones de simetría. Por ejemplo, una rotación C_3 en el subespacio de las tensiones permuta las distancias de enlace de tal manera que $r_1 \rightarrow r_2$, $r_2 \rightarrow r_3$ y $r_3 \rightarrow r_1$, o de forma compacta (123); si se aplica σ_v^a en el subespacio de las flexiones, se efectúa la permutación (56) y así sucesivamente con el resto de las

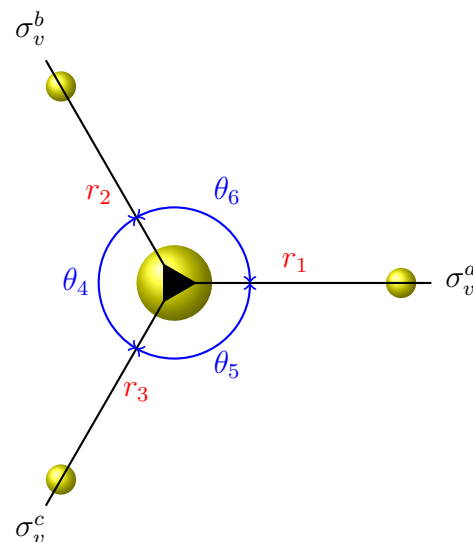


Figura 2.1: Proyección de las coordenadas internas y de los elementos de simetría del grupo puntual C_{3v} para moléculas piramidales visto desde el eje Z . El átomo central es $\{D\}$ mientras que los átomos laterales están representados por $\{A, B, C\}$, siguiendo una nomenclatura de etiquetado $\{a, b, c\}$ análoga a la de los planos de reflexión.

transformaciones. Decimos entonces que un operador \hat{O}_R que se define en un espacio vectorial n -dimensional $\mathcal{L}_n = \{\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n\}$ genera una representación matricial reducible $\Delta^{(red)}(R)$. En general, la reducción de la matriz de representación se lleva a cabo mediante la siguiente transformación de semejanza

$$\mathbf{S}^{-1} \Delta^{(red)}(R) \mathbf{S} = \sum_{\mu} \oplus a_{\mu} \mathbf{D}^{(\mu)}(R); \quad \forall R \in G, \quad (2.19)$$

siendo a_{μ} un coeficiente entero que indica la multiplicidad de la μ -ésima representación, $\mathbf{D}^{(\mu)}(R)$ son las matrices de representación irreducibles y la matriz $\|\mathbf{S}\| = s_{\alpha, q\mu i}$ establece el siguiente cambio de base

$${}_q\psi_i^{(\mu)} = \sum_{k=1}^n s_{k, q\mu i} \phi_k, \quad (2.20)$$

donde ϕ_k son funciones linealmente independientes pertenecientes al espacio original \mathcal{L}_n . Por conveniencia supondremos que estas funciones son ortonormales

$$(\phi_i, \phi_j) = \delta_{ij}. \quad (2.21)$$

Además, ${}_q\psi_i^{(\mu)}$ son las funciones proyectadas etiquetadas por la i -ésima componente de la μ -ésima representación irreducible, pudiendo repetirse q veces dado por un índice de multiplicidad que toma valores enteros $1, \dots, a_{\mu}$. Algunas propiedades relevantes relacionadas con estas funciones están plasmadas en ciertos teoremas, donde la demostración de cada uno puede encontrarse en [64–66]. Aquí solo haremos mención de ellos, los cuales son:

Teorema de descomposición. Afirma que toda función ϕ_k puede ser expresada en términos de una combinación lineal de las funciones ${}_q\psi_i^{(\mu)}$ de la forma

$$\phi_k = \sum_{\mu=1}^{|K|} \sum_{i=1}^{n_{\mu}} \sum_{q=1}^{a_{\mu}} c_{q\mu i, k} {}_q\psi_i^{(\mu)}, \quad (2.22)$$

las cuales portan representaciones irreducibles, es decir,

$$\hat{O}_R {}_q\psi_i^{(\mu)} = \sum_{j=1}^n D_{ji}^{(\mu)}(R) {}_q\psi_j^{(\mu)}. \quad (2.23)$$

Así como un vector \mathbf{x} , definido en un espacio vectorial m -dimensional $\mathcal{L}_m = \{\mathbf{e}_1, \dots, \mathbf{e}_m\}$, puede descomponerse en sus componentes de la forma $\mathbf{x} = \sum_{i=1}^m c_i \mathbf{e}_i$, de manera análoga el teorema asegura que la descomposición de la función ϕ_k puede llevarse a cabo.

Teorema de gran ortogonalidad. Establece una relación de ortogonalidad tanto entre dos representaciones como entre sus componentes de la forma

$$\sum_{R \in G} D_{ji}^{(\mu)}(R) D_{\alpha\beta}^{(\nu)*}(R) = \frac{|G|}{n_{\mu}} \delta_{\mu\nu} \delta_{j\alpha} \delta_{i\beta}, \quad (2.24)$$

donde $|G|$ es el orden del grupo. Para que esta relación tenga sentido, las representaciones necesariamente tienen que ser unitarias $D_{\alpha\beta}^{(\nu)*}(R) = D_{\alpha\beta}^{(\nu)}(R^{-1})$.

Teorema de ortogonalidad. Establece que el producto escalar para dos funciones $\psi_i^{(\mu)}(\mathbf{x}), \varphi_j^{(\nu)}(\mathbf{x})$ está dado por

$$\left(\psi_i^{(\mu)}, \varphi_j^{(\nu)}\right) = \frac{1}{n_\mu} \delta_{\mu\nu} \delta_{ij} \sum_k \left(\psi_k^{(\mu)}, \varphi_k^{(\nu)}\right), \quad (2.25)$$

lo que quiere decir que dichas funciones son ortogonales tanto con respecto a las representaciones irreducibles como a sus componentes, y cuando $\mu = \nu$ así como $i = j$ el resultado es independiente de i . Este teorema es una consecuencia de que las funciones proyectadas porten representaciones irreducibles y, a su vez, estas últimas satisfagan una relación de gran ortogonalidad. Cabe aclarar que este y el anterior teorema no contemplan la multiplicidad de las representaciones, por lo que solo son válidos cuando $q = 0, 1$.

Si bien conocemos aquellas funciones del espacio vectorial \mathcal{L}_n , una pregunta fundamental sale a flote: ¿cómo es que se reduce este espacio original a un espacio de representaciones irreducibles $\mathcal{L}_{(\mu)}$?, o dicho de otro modo, ¿cuál sería la proyección de las funciones base ϕ_k ? Básicamente la diagonalización de la matriz $\Delta^{(red)}(R)$ en (2.19) implica encontrar la matriz \mathbf{S} , teniendo como consecuencia la reducción del espacio en forma de una suma directa de subespacios caracterizados por las representaciones irreducibles

$$\mathcal{L}_n = \sum_{\mu} \oplus a_{\mu} \mathcal{L}_{(\mu)}. \quad (2.26)$$

Notemos que aquellas representaciones con una $n_{\mu} > 1$ tendrán tantas componentes como su propia dimensión y no se van a poder distinguir. Como veremos a continuación, la proyección de funciones no se limita únicamente a distinguir representaciones, sino que también sus correspondientes componentes.

2.2.1. Método por operadores de proyección

Tradicionalmente, la proyección de funciones parte de la expresión (2.22) desde la cual se plantea una manera de llevar a cabo la extracción de $q\psi_i^{(\mu)}$ a partir de ϕ_k . La respuesta se encuentra en el uso de ambos teoremas, de descomposición con la expresión (2.23) y de la relación de gran ortogonalidad, y no es difícil demostrar que se llega a la siguiente definición

$$\hat{\mathcal{P}}_{\alpha\beta}^{(\mu)} = \frac{n_{\mu}}{|G|} \sum_{R \in G} D_{\alpha\beta}^{(\mu)*}(R) \hat{\mathcal{O}}_R, \quad (2.27)$$

conocida como el *operador de proyección*, el cual tiene los siguientes efectos

$$\hat{\mathcal{P}}_{\alpha\beta}^{(\mu)} \phi_k = \psi_{\alpha}^{(\mu)}, \quad \hat{\mathcal{P}}_{\alpha\beta}^{(\mu)} \psi_{\beta}^{(\mu)} = \psi_{\alpha}^{(\mu)}. \quad (2.28)$$

Vemos que el operador no solo consigue proyectar una función semilla ϕ_k , sino que además su efecto sobre una función que porta la μ -ésima representación es el de permutar sobre

las componentes $\beta \rightarrow \alpha$. Esto podría ser útil para poder generar todas las componentes. Si ahora tomamos los elementos diagonales de la representación, obtenemos un nuevo *operador de proyección diagonal*

$$\hat{\mathcal{P}}_{\alpha\alpha}^{(\mu)} = \frac{n_\mu}{|G|} \sum_{R \in G} D_{\alpha\alpha}^{(\mu)*}(R) \hat{\mathcal{O}}_R, \quad (2.29)$$

cuyo efecto es análogo al de (2.28) sobre una función base

$$\hat{\mathcal{P}}_{\alpha\alpha}^{(\mu)} \phi_k = \psi_\alpha^{(\mu)}. \quad (2.30)$$

El problema con (2.27) y (2.29) es que en ambos casos implica tener las representaciones irreducibles explícitamente. A pesar de que no siempre es posible conocerlas, resulta que es más fácil contar con las tablas de caracteres ya que se encuentran en la literatura. Por lo tanto, si sumamos sobre todas las componentes diagonales de la representación el resultado es un *operador de proyección independiente de α*

$$\hat{\mathcal{P}}^{(\mu)} = \sum_{\alpha=1}^{n_\mu} \hat{\mathcal{P}}_{\alpha\alpha}^{(\mu)} = \frac{n_\mu}{|G|} \sum_{R \in G} \chi^{(\mu)*}(R) \hat{\mathcal{O}}_R, \quad (2.31)$$

el cual sigue portando la μ -ésima representación. En este caso su efecto es

$$\hat{\mathcal{P}}^{(\mu)} \phi_k = \psi^{(\mu)}, \quad (2.32)$$

donde $\psi^{(\mu)} \in \mathcal{L}_{(\mu)}$. Desafortunadamente la información relacionada con las componentes se ha perdido por completo. Esto implica que al proyectar un par de funciones semilla arbitrarias $\{\phi_i, \phi_j\}$ con este operador va a ocurrir que $(\psi_i^{(\mu)}, \psi_j^{(\mu)}) \neq 0$, donde es claro que i, j no corresponden a las componentes de la representación. Estas funciones proyectadas no son ortogonales a menos que las representaciones sean unidimensionales. Para resolver este problema necesitamos establecer una cadena de grupos

$$G \supset H, \quad (2.33)$$

donde H es un subgrupo. Resulta que, así como se definió un operador de proyección para el grupo G , también podemos definir para el subgrupo un *operador de proyección independiente de las componentes*

$$\hat{\mathcal{P}}^{(\nu)} = \frac{n_\nu}{|H|} \sum_{T \in H} \chi^{(\nu)*}(T) \hat{\mathcal{O}}_T, \quad (2.34)$$

siendo $\chi^{(\nu)}(T)$ los caracteres de la ν -ésima representación de dimensión n_ν para cada transformación T asociada al subgrupo de orden $|H|$. La razón por la cual se propone la cadena (2.33) es debido a que el efecto del operador $\hat{\mathcal{P}}^{(\nu)}$ sobre el espacio de representación (2.26) será reducirlo más, caracterizándolo de la siguiente forma

$$\mathcal{L}_n = \sum_{\mu} \oplus a_{\mu} \left\{ \sum_{\nu} \oplus b_{\nu}^{\mu} \mathcal{L}_{(\mu, \nu)} \right\}, \quad (2.35)$$

donde b_ν^μ es otro índice de multiplicidad que depende de la ν -ésima representación del subgrupo H por cada representación μ del grupo G . Esto quiere decir que la degeneración en los subespacios $\mathcal{L}_{(\mu)}$ va a romperse, lo que permitirá reducir más el espacio y distinguir todas sus componentes como $\mathcal{L}_{(\mu,\nu)}$. Es crucial que la condición $b_\nu^\mu = \{0, 1\}$ se satisfaga y la manera de demostrar si se cumple o no es a través de la subducción. Esta se define como

$${}^\mu G \downarrow H = \sum_{\nu} \oplus b_\nu^\mu {}^\nu H. \quad (2.36)$$

La idea de la subducción, sin entrar demasiado en detalles, es la de mostrar sí es posible que una representación irreducible μ puede ser expresada en términos de representaciones irreducibles ν sin que estas últimas se repitan, es decir, $b_\nu^\mu = \{0, 1\}$. De ser cierto, decimos entonces que la cadena (2.33) es **canónica**. Por ello, el efecto de (2.34) sobre (2.32) es

$$\hat{\mathcal{P}}^{(\nu)} \hat{\mathcal{P}}^{(\mu)} \phi_k = \psi_\nu^{(\mu)}, \quad (2.37)$$

donde ahora las componentes se pueden identificar como las representaciones irreducibles correspondientes al subgrupo, proveniente de una cadena canónica. Además, una propiedad que cumplen los operadores de proyección es que conmutan

$$\left[\hat{\mathcal{P}}^{(\nu)}, \hat{\mathcal{P}}^{(\mu)} \right] = 0, \quad (2.38)$$

así que el orden de aplicación no es relevante para el resultado final. Antes de proyectar es menester encontrar cuáles son las representaciones que están contenidas en el espacio \mathcal{L}_n , lo que implica mostrar que se trata de un espacio de representación (2.26). Así se asegura la aplicación de los operadores de proyección que porten solamente dichas representaciones. Para ello se requiere primero identificar el grupo G , después se obtiene la representación reducible $\Gamma^{(red)}$ mediante el efecto de cada operación del grupo sobre el espacio original y al final, con ayuda de la tabla de caracteres del grupo, se buscan las representaciones irreducibles involucradas en la reducible (véase el ejemplo de la siguiente subsección).

En la práctica este método de proyección tiene varios inconvenientes:

- Uno tiene que ver con el uso de todas las operaciones del grupo, un detalle que puede resultar tedioso considerando que hay grupos puntuales con hasta $|G| = 48$ transformaciones distintas, como es el caso del grupo \mathcal{O}_h .
- El otro viene cuando uno proyecta las componentes ν sobre aquellas funciones que portan representaciones μ con un $n_\mu > 1$, ya que a veces llega a ocurrir que

$$\hat{\mathcal{P}}^{(\nu)} \hat{\mathcal{P}}^{(\mu)} \phi_k = 0. \quad (2.39)$$

El motivo de este inesperado resultado puede ser debido a que la elección de una función ϕ_k o una cadena de grupos (2.33) así lo determine. Una manera de evitarlo es cambiar la función semilla a, por ejemplo, ϕ_{k+1} para proyectar (modo activo). Otra forma consiste en seleccionar una cadena de grupos distinta $H' \subset G$ de tal modo que $\hat{\mathcal{P}}^{(m)} \hat{\mathcal{P}}^{(\mu)} \phi_k \neq 0$, donde m es una representación irreducible del nuevo subgrupo H' (modo pasivo). En cualquier caso, en general, el proceso se vuelve anticuado e innecesariamente tardado.

2.2.2. Método de funciones propias

Una forma más eficiente de proyectar funciones fue propuesta por J.Q. Chen en [66] y siendo aplicada de forma sistemática en [67–69]. Se trata de proyectar funciones en un espacio de representación empleando una cadena de grupos mediante la diagonalización de un CCOC. En este caso se va a llevar a cabo de manera simultánea tanto la presentación del método como la obtención de las funciones proyectadas. De manera general, todas las moléculas piramidales esquematizadas en la figura 2.1 presentan coordenadas internas de distancias relativas

$$r_1 = \left[\sum_{\xi=1}^3 (X_{A\xi} - X_{D\xi})^2 \right]^{1/2}, \quad (2.40a)$$

$$r_2 = \left[\sum_{\xi=1}^3 (X_{B\xi} - X_{D\xi})^2 \right]^{1/2}, \quad (2.40b)$$

$$r_3 = \left[\sum_{\xi=1}^3 (X_{C\xi} - X_{D\xi})^2 \right]^{1/2}, \quad (2.40c)$$

y ángulos de enlace

$$\cos \theta_4 = \frac{1}{r_2 r_3} \sum_{\xi=1}^3 (X_{B\xi} - X_{D\xi})(X_{C\xi} - X_{D\xi}), \quad (2.41a)$$

$$\cos \theta_5 = \frac{1}{r_1 r_3} \sum_{\xi=1}^3 (X_{A\xi} - X_{D\xi})(X_{C\xi} - X_{D\xi}), \quad (2.41b)$$

$$\cos \theta_6 = \frac{1}{r_1 r_2} \sum_{\xi=1}^3 (X_{A\xi} - X_{D\xi})(X_{B\xi} - X_{D\xi}). \quad (2.41c)$$

Estas expresiones están en función de la coordenada cartesiana $\xi = \{x, y, z\}$ y de los átomos involucrados $k = \{A, B, C, D\}$. Aquí el átomo central es $\{D\}$ mientras que los átomos laterales están representados por $\{A, B, C\}$. Por ahora se seguirán identificando todos los átomos como diferentes para no perder generalidad en las expresiones. La notación se simplifica cuando se determinan los elementos de la matriz de Wilson en el equilibrio (véase el apéndice A). Empecemos con las coordenadas internas, donde los desplazamientos internos se definen de la siguiente forma:

$$q_i = \Delta r_i, \quad i = 1, 2, 3; \quad q_j = r_e \Delta \theta_j, \quad j = 4, 5, 6. \quad (2.42)$$

Vemos que el espacio de desplazamientos total esta conformado por los subespacios de tensión y flexión, los cuales son independientes entre sí dado por

$$\mathcal{L}_6 = \mathcal{L}_3^s(\{q_i\}) \oplus \mathcal{L}_3^b(\{q_j\}). \quad (2.43)$$

Lo primero que debemos hacer, al igual que en el método por operadores de proyección, es saber si \mathcal{L}_n es un espacio de representación al encontrar cuáles representaciones van a estar

contenidas en dicho espacio. Para ello requerimos aplicar las operaciones del grupo \mathcal{C}_{3v} al espacio base para encontrar la representación reducible $\Gamma^{(red)}$. Por ejemplo, la operación E sobre el espacio \mathcal{L}_3^s deja invariantes las 3 funciones, mientras que el efecto de las rotaciones C_3, C_3^2 no dejan ninguna invariante y la acción de las reflexiones σ_v^i solo deja una. Esto se resume en la tabla de caracteres del grupo en la que, por construcción, hay tantas representaciones irreducibles como clases.

Tabla 2.1: Tabla de caracteres del grupo puntual \mathcal{C}_{3v}

\mathcal{C}_{3v}	K_1	K_2	K_3
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0
$\Gamma^{(red)}$	3	0	1

Es fácil ver que $\Gamma^{(red)} = A_1 \oplus E$, indicando que son precisamente estas las representaciones irreducibles y que, por lo tanto, se trata de un espacio de representación. Ahora debemos seleccionar el conjunto de clases tal que sus valores propios $\lambda_i^{(\mu)}$ distingan a todas las representaciones. Mediante la expresión (2.8) los valores propios son obtenidos.

Tabla 2.2: Tabla de valores propios de las clases del grupo puntual \mathcal{C}_{3v}

$\lambda_i^{(\mu)}$	K_1	K_2	K_3
A_1	1	2	3
A_2	1	2	-3
E	1	-1	0

Con ayuda de la tabla 2.2 debemos encontrar una combinación lineal de las clases tal que los valores propios en la μ -ésima representación permitan distinguir dichas representaciones. De manera general a este conjunto de clases se les conoce como un **conjunto completo de operadores que conmutan de tipo I** y se construye de la siguiente forma

$$\hat{C}_I = \sum_i \alpha_i \hat{K}_i, \quad (2.44)$$

donde α_i es un coeficiente entero arbitrario que asegura que sea un conjunto completo. La diagonalización de este operador nos conduce a las funciones proyectadas $\psi^{(\mu)}$ que cumplen con la siguiente ecuación de valores propios

$$\hat{C}_I \psi^{(\mu)} = \mu \psi^{(\mu)}, \quad (2.45)$$

donde el valor propio es precisamente μ . Es claro que de la tabla 2.2 solo la clase K_3 es la que logra distinguir todas las representaciones mediante los valores $\{3, -3, 0\}$ ya que contiene a los generadores del grupo. Es así que la expresión de este operador es simplemente

$$\hat{C}_I = \hat{K}_3 = \hat{\sigma}_v^a + \hat{\sigma}_v^b + \hat{\sigma}_v^c. \quad (2.46)$$

El siguiente paso del método es encontrar las matrices de representación para cada una de las operaciones de la clase \hat{K}_i sobre el espacio \mathcal{L}_n . Posteriormente, se construye la matriz de representación reducible del operador \hat{C}_I con base en la definición (2.44). En este caso particular la matriz del operador (2.46) toma la forma

$$\Delta(C_I) = \Delta(K_3) = \Delta(\sigma_v^a) + \Delta(\sigma_v^b) + \Delta(\sigma_v^c). \quad (2.47)$$

Si tomamos por ejemplo el espacio de funciones \mathcal{L}_3^s , explícitamente obtenemos para cada operador $j = a, b, c$ que

$$\hat{\sigma}_v^j(q_1, q_2, q_3) = (q_1, q_2, q_3)\Delta(\sigma_v^j);$$

$$\Delta(\sigma_v^a) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \Delta(\sigma_v^b) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \Delta(\sigma_v^c) = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Por lo tanto

$$\hat{C}_I(q_1, q_2, q_3) = (q_1, q_2, q_3)\Delta(C_I);$$

$$\Delta(C_I) = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}. \quad (2.48)$$

La diagonalización de (2.48) nos conduce a los correspondientes valores y vectores propios.

Tabla 2.3: Valores y vectores propios de la diagonalización de $\Delta(C_I)$

${}^\mu\mathcal{C}_{3v}$	μ	$\psi^{(\mu)}$
A_1	3	(1, 1, 1)
E	0	(1, 0, -1)
E	0	(1, -1, 0)

Vemos que la proyección en el espacio de representaciones está dada por la suma directa de dos subespacios invariantes

$$\mathcal{L}_3^s = \mathcal{L}_{(3)} \oplus \mathcal{L}_{(0)}. \quad (2.49)$$

De aquí podemos concluir dos cosas. La primera es que los valores propios provenientes de la diagonalización de \hat{C}_I coinciden con los valores de $\lambda_3^{(\mu)}$, lo que permite identificar las representaciones irreducibles, pero existen dos vectores propios en el subespacio $\mathcal{L}_{(0)}$ que portan la misma representación, es decir, que son indistinguibles. Como consecuencia, los vectores propios en la tabla 2.3 no son ortogonales. La segunda es que esta degeneración, producto de la existencia de una representación bidimensional E , indica que es necesario la adición de una etiqueta adicional para caracterizar el espacio de representaciones. Dado que la etiqueta que permitió distinguir estos subespacios en (2.49) provino de un grupo G , esta nueva etiqueta será provista por un subgrupo $G(s)$ tomando en cuenta la cadena

$$G \supset G(s). \quad (2.50)$$

En este sentido, es necesario un nuevo operador que permita distinguir dichas componentes y que, al igual que con el operador \hat{C}_I , se cumpla la ecuación de valores propios

$$\begin{pmatrix} \hat{C}_I \\ \hat{C}(s) \end{pmatrix} \psi_\nu^{(\mu)} = \begin{pmatrix} \mu \\ \nu \end{pmatrix} \psi_\nu^{(\mu)}, \quad (2.51)$$

donde $\hat{C}(s)$ corresponde a un conjunto completo de operadores que conmutan \hat{C}_I asociado al subgrupo $G(s)$. La diagonalización simultánea de ambos operadores sobre el vector $\psi_\nu^{(\mu)}$ implica que estos conmutan

$$[\hat{C}_I, \hat{C}(s)] = 0. \quad (2.52)$$

De esta manera, al proponer la combinación lineal de ambos operadores da como resultado la definición de un **conjunto completo de operadores que conmutan de tipo II**

$$\hat{C}_{II} = \hat{C}_I + \beta \hat{C}(s), \quad (2.53)$$

donde β es un coeficiente entero arbitrario para asegurar que \hat{C}_{II} sea un conjunto completo. Si este nuevo operador existe, entonces el efecto que tendrá sobre el espacio \mathcal{L}_n será el de reducirlo nuevamente en nuevos subespacios $\mathcal{L}_{(\mu,\nu)}$ de acuerdo con (2.35). Para que eso ocurra, necesariamente la cadena (2.50) tiene que cumplir con la condición de la subducción (2.36), en otras palabras, ser canónica.

Con esto en mente, retomemos pues el problema de reducir el espacio \mathcal{L}_3^s en moléculas piramidales. Nuevamente, partimos de la necesidad de resolver una ecuación de valores propios, la cual se expresa como

$$\hat{C}_{II} \psi_\nu^{(\mu)} = \xi_{\mu+\nu} \psi_\nu^{(\mu)}, \quad (2.54)$$

donde los valores propios son

$$\xi_{\mu+\nu} = \mu + \beta\nu, \quad (2.55)$$

como una consecuencia de (2.52). Para poder construir el operador \hat{C}_{II} se necesita proponer primero la siguiente cadena

$$\mathcal{C}_{3v} \supset \mathcal{C}_s^a \quad (2.56)$$

con

$$\mathcal{C}_s^a = \{E; \sigma_v^a\}. \quad (2.57)$$

En seguida nos cuestionamos si (2.56) es realmente una cadena canónica, por lo que se requiere de la tabla de caracteres del subgrupo para poder realizar la subducción.

Tabla 2.4: Tabla de caracteres del grupo puntual \mathcal{C}_s^a

\mathcal{C}_s^a	k_1	k_2
A'	1	1
A''	1	-1

Las clases explícitas del subgrupo son:

$$k_1 = \{E\}, \quad k_2 = \{\sigma_v^a\}. \quad (2.58)$$

Para hacer uso de (2.36) las clases involucradas de cada grupo deben de compartir los mismos elementos, es decir, las clases K_1 y K_3 del grupo \mathcal{C}_{3v} son las que van a compararse con las clases k_1 y k_2 del subgrupo \mathcal{C}_s^a ya que contienen a la identidad y a los planos de reflexión respectivamente. Entonces, tomando en cuenta las tablas de caracteres 2.1 y 2.4 la subducción del grupo \mathcal{C}_{3v} es obtenida.

Tabla 2.5: Subducción del grupo \mathcal{C}_{3v}

\mathcal{C}_{3v}	K_1	K_3	${}^\mu\mathcal{C}_{3v} \downarrow \mathcal{C}_s^a$
A_1	1	1	A'
A_2	1	-1	A''
E	2	0	$A' \oplus A''$

Al no haber repetición de representaciones se cumple la condición $b_\nu^{(\mu)} \leq 1$ de la subducción, por lo que la cadena (2.56) si es canónica. Ahora toca encontrar el operador $\hat{C}(s)$, el cual corresponde a un \hat{C}_I pero asociado al subgrupo. Con ayuda de la tabla de caracteres del \mathcal{C}_s^a se deduce fácilmente que

$$\hat{C}(s) = \hat{k}_2, \quad (2.59)$$

así que

$$\hat{C}_{II} = \hat{K}_3 + \beta \hat{k}_2 = \hat{\sigma}_v^a + \hat{\sigma}_v^b + \hat{\sigma}_v^c + \beta \hat{\sigma}_v^a. \quad (2.60)$$

Hay que aclarar que no hizo falta hacer la conversión de los caracteres del subgrupo \mathcal{C}_s^a hacia los valores propios de sus clases $\lambda_j^{(\nu)}$ para dar con $C(s)$ ya que, de haberlo hecho empleando (2.8) hubieramos llegado a los mismos valores de la tabla 2.4. Habiendo por fin encontrado la forma del operador \hat{C}_{II} podemos saber cuáles serán los valores propios que se esperan obtener como se muestra en la siguiente tabla.

Tabla 2.6: Valores propios esperados de la cadena canónica (2.56)

${}^\mu\mathcal{C}_{3v}$	μ	${}^\nu\mathcal{C}_s^a$	ν	$\xi_{\mu,\nu}$
A_1	3	A'	1	4
A_2	-3	A''	-1	-4
E	0	A'	1	1
E	0	A''	-1	-1

Nos damos cuenta que ahora todas las representaciones sí se pueden distinguir si $\beta = 1$ en la ecuación (2.60). Además, en la representación bidimensional E vemos cuáles son sus componenetes gracias a que de la tabla 2.5 se encontró que $E = A' \oplus A''$. De nueva cuenta, hay que construir la matriz de representación del operador (2.60) de tal manera que

$$\Delta(C_{II}) = \Delta(C_I) + \Delta(C(s)) = 2\Delta(\sigma_v^a) + \Delta(\sigma_v^b) + \Delta(\sigma_v^c). \quad (2.61)$$

Afortunadamente ya contamos con la información necesaria ya que sobre la misma matriz (2.47) solamente hay que sumarle $\Delta(\sigma_v^a)$. Por lo tanto tenemos que

$$\hat{C}_{II}(q_1, q_2, q_3) = (q_1, q_2, q_3)\Delta(C_{II});$$

$$\Delta(C_{II}) = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 1 \\ 2 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 2 \end{pmatrix}. \quad (2.62)$$

Finalmente, la diagonalización de la matriz (2.62) nos conduce a los siguientes valores y vectores propios.

Tabla 2.7: Valores y vectores propios de la diagonalización de $\Delta(C_{II})$

${}^\mu C_{3\nu}, {}^\nu C_s^a$	$\xi_{\mu,\nu}$	$\psi_\nu^{(\mu)}$
A_1, A'	4	(1, 1, 1)
E, A'	1	(2, -1, -1)
E, A''	-1	(0, 1, -1)

La proyección del operador \hat{C}_{II} sobre el espacio de funciones \mathcal{L}_3^s nos conduce a unos valores propios obtenidos en la tabla 2.6 y a unos vectores propios ortogonales entre sí. La reducción del espacio de representaciones (2.35) se da entonces de la siguiente forma

$$\mathcal{L}_3^s = \mathcal{L}_{(3,1)} \oplus \mathcal{L}_{(0,1)} \oplus \mathcal{L}_{(0,-1)}, \quad (2.63)$$

y de manera equivalente se puede representar también en términos de los valores propios $\xi_{\mu,\nu}$

$$\mathcal{L}_3^s = \mathcal{L}_{(4)} \oplus \mathcal{L}_{(1)} \oplus \mathcal{L}_{(-1)}. \quad (2.64)$$

Es así como se lleva a cabo la proyección de funciones de forma natural mediante una cadena de grupos tomando en cuenta que $a_\mu \leq 1$. De haberse encontrado con que existe una repetición de las representaciones $a_\mu > 1$ al hacer la transformación de semejanza (2.19) se hubiera tenido que caracterizar nuevamente al espacio de funciones a través de un nuevo **conjunto completo de operadores que conmutan de tipo III** que pudiera dotar de una nueva etiqueta q asociada a la multiplicidad de las representaciones. La introducción del *grupo intrínseco* $\tilde{G}(s)$ habría sido propuesta a través de una cadena canónica análoga a (2.50) para construir un CCOC-III. Aunque el desarrollo se vuelve más complicado, la diagonalización del nuevo operador \hat{C}_{III} nos conduciría a los vectores propios ${}_q\psi_\nu^{(\mu)}$. Para los fines de este trabajo la proyección de funciones usando un CCOC-II es más que suficiente debido a que el propio Hamiltoniano ya considera dicha multiplicidad.

2.3. Hamiltoniano vibracional en el espacio de coordenadas y momentos

Con el fin de establecer apropiadamente el desarrollo del Hamiltoniano (1.45) en el espacio de coordenadas y momentos se requiere identificar la poliada que va a ser considerada. Para ello la obtención de los residuales entre las energías fundamentales experimentales para cada molécula piramidal es llevada a cabo. En la tabla 2.8 aparecen interacciones de resonancia tipo Fermi y Darling-Dennison. Sin embargo, para el NH_3 las diferencias $\tilde{\nu}_1 \approx 2\tilde{\nu}_2$ y $\tilde{\nu}_3 \approx \tilde{\nu}_2 + \tilde{\nu}_4$ son demasiado grandes como para que haya resonancias entre estos modos debido a que $\tilde{\nu}_2$ se desdobra por la inversión de esta molécula.

Tabla 2.8: Frecuencias fundamentales en cm^{-1} para la serie de moléculas piramidales de acuerdo con la notación estándar de los modos normales. Los residuales entre los valores experimentales y las resonancias esperadas son dados para las diferentes moléculas.

Frecuencia	NH ₃ ^a	PH ₃ ^b	AsH ₃ ^c	SbH ₃ ^d	BiH ₃ ^e
$\tilde{\nu}_1 : A_1$ tensión	3336.08	2321.04	2115.16	1890.5	1733.25
$\tilde{\nu}_2 : A_1$ flexión	932.43	991.90	906.75	782.24	726.69
$\tilde{\nu}_3 : E$ tensión	3443.68	2325.80	2126.42	1894.50	1734.46
$\tilde{\nu}_4 : E$ flexión	1626.28	1118.93	999.26	827.85	751.24
$\tilde{\nu}_1 \approx 2\tilde{\nu}_4$	83	85	116.7	235	231
$\tilde{\nu}_3 \approx 2\tilde{\nu}_4$	191	90	127	238	232
$\tilde{\nu}_1 \approx 2\tilde{\nu}_2$	1471	337	302	326	280
$\tilde{\nu}_3 \approx \tilde{\nu}_2 + \tilde{\nu}_4$	885	127	221	285	257
$2\tilde{\nu}_1 \approx 2\tilde{\nu}_3$	215	12	23	8	3

Energías tomadas de: ^a [26] ^b [37] ^c [77] ^d [81] ^e [85]

La existencia de estas resonancias nos permite establecer la poliada en el esquema normal

$$P_N = 2(\nu_1 + \nu_3) + \nu_2 + \nu_4, \quad (2.65)$$

donde dos cuantos en flexiones equivalen a un cuanto en tensiones. Su presentación en el esquema local toma la forma

$$P_L = 2(n_1 + n_2 + n_3) + n_4 + n_5 + n_6. \quad (2.66)$$

El desarrollo apropiado del Hamiltoniano vibracional (1.45) es propuesto considerando los términos de orden cuadrático de las coordenadas y momentos, los cuales resultan ser los primeros términos y más importantes que conservan la poliada. Como consecuencia, no puede haber términos de interacción tensión-flexión ya que estos comienzan a aparecer a partir de los términos cúbicos en adelante. Entonces el Hamiltoniano toma la forma general

$$\hat{\mathcal{H}}^{[2]}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \hat{\mathcal{H}}_s^{(L)} + \hat{\mathcal{H}}_b^{(L)}, \quad (2.67)$$

donde el subespacio de las tensiones se puede expresar en términos de sus coordenadas de desplazamiento internas

$$\hat{\mathcal{H}}_s^{(L)} = \frac{g_{rr}^{(0)}}{2} \sum_{i=1}^3 \hat{p}_i^2 + g_{rr'}^{(0)} \sum_{i>j=1}^3 \hat{p}_i \hat{p}_j + \frac{f_{rr}}{2} \sum_{i=1}^3 \hat{q}_i^2 + f_{rr'} \sum_{i>j=1}^3 \hat{q}_i \hat{q}_j \quad (2.68)$$

con sus respectivas constantes de fuerza y elementos de matriz de Wilson. Con el objetivo de que este Hamiltoniano adquiriera una forma diagonal es necesario realizar un cambio de base sobre las coordenadas internas. En la tabla 2.7 se obtuvieron los vectores propios ortogonales producto de proyectar un espacio de representación $\{q_i\}$ de tres dimensiones, y estos están relacionados con la matriz de cambio de base. Entonces, retomando (1.58) y considerando valores reales podemos expresar las coordenadas adaptadas por simetría en términos de las internas como

$$\tilde{\mathbf{S}} = \tilde{\mathbf{q}}\mathbf{M}; \quad S_{\Gamma\gamma} = \sum_i M_{i,\Gamma\gamma} q_i, \quad (2.69)$$

donde la matriz de cambio de base es

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{2}{\sqrt{6}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}, \quad (2.70)$$

la cual es real y ortronormalizada por lo que cumple $\tilde{\mathbf{M}} = \mathbf{M}^{-1}$. Es así que las coordenadas normales para tensiones son

$$S_s^{A_1} = \frac{1}{\sqrt{3}}(q_1 + q_2 + q_3), \quad (2.71a)$$

$$S_s^{E, A'} = \frac{1}{\sqrt{6}}(2q_1 - q_2 - q_3), \quad (2.71b)$$

$$S_s^{E, A''} = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_2 - q_3). \quad (2.71c)$$

Hay que notar en la figura 2.1 que las coordenadas internas de tensión y flexión tienen una disposición muy particular. Hay pares de estas coordenadas que bajo reflexiones son invariantes, de tal manera que podemos establecer el siguiente isomorfismo:

$$r_1 \rightarrow \theta_4; \quad r_2 \rightarrow \theta_5; \quad r_3 \rightarrow \theta_6. \quad (2.72)$$

Como consecuencia, tanto el procedimiento y los resultados procedentes del método de funciones propias se pueden extrapolar a las coordenadas internas de flexión. Al igual que para las tensiones, el Hamiltoniano en el subespacio de las flexiones toma la forma

$$\hat{\mathcal{H}}_b^{(L)} = \frac{g_{\theta\theta}^{(0)}}{2} \sum_{i=4}^6 \hat{p}_i^2 + g_{\theta\theta'}^{(0)} \sum_{i>j=4}^6 \hat{p}_i \hat{p}_j + \frac{f_{\theta\theta}}{2} \sum_{i=4}^6 \hat{q}_i^2 + f_{\theta\theta'} \sum_{i>j=4}^6 \hat{q}_i \hat{q}_j, \quad (2.73)$$

donde $\{g_{\theta\theta}^{(0)}, g_{\theta\theta'}^{(0)}\}$ son sus elementos de la matriz de Wilson mientras que $\{f_{\theta\theta}, f_{\theta\theta'}\}$ son sus constantes de fuerza. De forma análoga, sus coordenadas normales son

$$S_b^{A_1} = \frac{1}{\sqrt{3}}(q_4 + q_5 + q_6), \quad (2.74a)$$

$$S_b^{E, A'} = \frac{1}{\sqrt{6}}(2q_4 - q_5 - q_6), \quad (2.74b)$$

$$S_b^{E, A''} = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_5 - q_6). \quad (2.74c)$$

Ahora, para la identificación de los momentos adaptados por simetría basta con introducir en el Hamiltoniano local (1.45) el producto $\mathbf{M}\tilde{\mathbf{M}} = \mathbf{1}$ y establecer la conexión con (1.65), lo que nos lleva a

$$\tilde{\mathcal{P}} = \tilde{\mathbf{p}}\mathbf{M}; \quad \mathcal{P}_{\Gamma\gamma} = \sum_i M_{i,\Gamma\gamma} p_i. \quad (2.75)$$

Es así que obtenemos para el subespacio de las tensiones

$$\mathcal{P}_s^{A_1} = \frac{1}{\sqrt{3}}(p_1 + p_2 + p_3), \quad (2.76a)$$

$$\mathcal{P}_s^{E,A'} = \frac{1}{\sqrt{6}}(2p_1 - p_2 - p_3), \quad (2.76b)$$

$$\mathcal{P}_s^{E,A''} = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_2 - p_3), \quad (2.76c)$$

y gracias a (2.72) tenemos para flexiones

$$\mathcal{P}_b^{A_1} = \frac{1}{\sqrt{3}}(p_4 + p_5 + p_6), \quad (2.77a)$$

$$\mathcal{P}_b^{E,A'} = \frac{1}{\sqrt{6}}(2p_4 - p_5 - p_6), \quad (2.77b)$$

$$\mathcal{P}_b^{E,A''} = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_5 - p_6). \quad (2.77c)$$

Haciendo la sustitución de las coordenadas y momentos normales sobre el Hamiltoniano local se llega a la forma diagonal general

$$\hat{\mathcal{H}}^{(N)} = \frac{1}{2} \left[\mathcal{G}_{A_1 A_1}^{(0)} \hat{\mathcal{P}}_{A_1}^2 + \mathcal{G}_{EE}^{(0)} \left(\hat{\mathcal{P}}_{E,A'}^2 + \hat{\mathcal{P}}_{E,A''}^2 \right) \right] + \frac{1}{2} \left[\mathcal{F}_{A_1 A_1} \hat{S}_{A_1}^2 + \mathcal{F}_{EE} \left(\hat{S}_{E,A'}^2 + \hat{S}_{E,A''}^2 \right) \right], \quad (2.78)$$

el cual es un Hamiltoniano normal de tensión al sustituir (2.71) y (2.76) en (2.68), mientras que el Hamiltoniano normal de flexión es obtenido si insertamos (2.74) y (2.77) en (2.73). Además, los elementos de la matriz de Wilson y las constantes de fuerza están adaptados por simetría. A partir de las definiciones (1.60) y usando la regla de la cadena encontramos para ambos casos que

$$\mathcal{G}_{\alpha\beta}^{(0)} = \sum_{i,j} M_{i,\alpha} g_{ij}^{(0)} M_{j,\beta} = \sum_{i,j} \left(\frac{\partial S_\alpha}{\partial q_i} \right) \left(\frac{\partial S_\beta}{\partial q_j} \right) g_{ij}^{(0)}, \quad (2.79)$$

$$\mathcal{F}_{\alpha\beta} = \sum_{i,j} M_{i,\alpha} f_{ij} M_{j,\beta} = \sum_{i,j} \left(\frac{\partial q_i}{\partial S_\alpha} \right) \left(\frac{\partial q_j}{\partial S_\beta} \right) f_{ij}, \quad (2.80)$$

y no es difícil demostrar para las tensiones que sus elementos diagonales son:

$$\mathcal{G}_{A_1 A_1}^{(0)} = g_{rr}^{(0)} + 2g_{rr'}^{(0)}, \quad \mathcal{G}_{EE}^{(0)} = g_{rr}^{(0)} - g_{rr'}^{(0)}; \quad (2.81)$$

$$\mathcal{F}_{A_1 A_1} = f_{rr} + 2f_{rr'}, \quad \mathcal{F}_{EE} = f_{rr} - f_{rr'}, \quad (2.82)$$

mientras que los elementos no diagonales son cero. Para las flexiones se obtienen expresiones bastante similares. La determinación de las expresiones explícitas tanto de los elementos $\{g_{rr}^{(0)}, g_{rr'}^{(0)}\}$ como de $\{g_{\theta\theta}^{(0)}, g_{\theta\theta'}^{(0)}\}$ están dadas en el apéndice A del presente trabajo. Ahora traslademos este modelo a una representación algebraica.

2.4. Representación algebraica. Hacia la transición de modos local/normal

A pesar de que la teoría que se va a desarrollar de aquí en adelante tomará en cuenta únicamente los grados de libertad de tensión, todas las expresiones que se obtengan también tienen su equivalente para los grados de libertad de flexión tomando ventaja de (2.72), con la única excepción en las expresiones de los elementos $g_{\theta\theta}^{(0)}$ y $g_{\theta\theta'}^{(0)}$ que si difieren con respecto a las de tensión. Además, parte de esta teoría se desarrolló en [70] para el $^{11}\text{BF}_3$. Dicho esto, la realización algebraica del Hamiltoniano (2.68), por un lado, es obtenida introduciendo el cambio a operadores de creación y aniquilación

$$\hat{q}_i = \frac{1}{2\alpha}(\hat{a}_i^\dagger + \hat{a}_i), \quad \hat{p}_i = i\hbar\alpha(\hat{a}_i^\dagger - \hat{a}_i), \quad (2.83)$$

con

$$\alpha^2 = \frac{1}{2\hbar} \sqrt{\frac{f_{rr}}{g_{rr}^{(0)}}}. \quad (2.84)$$

proveyendo la siguiente representación

$$\hat{\mathcal{H}}_s^{(L)} = \omega_{loc} \sum_{i=1}^3 (\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i + \hat{a}_i \hat{a}_i^\dagger) + \lambda_{loc} \sum_{i>j=1}^3 (\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j + \hat{a}_i \hat{a}_j^\dagger) + \lambda'_{loc} \sum_{i>j=1}^3 (\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j^\dagger + \hat{a}_i \hat{a}_j), \quad (2.85)$$

con las definiciones

$$\omega_{loc} = \frac{\hbar}{2} \sqrt{f_{rr} g_{rr}^{(0)}}, \quad \lambda_{loc} = \omega_{loc} \left(\frac{f_{rr'}}{f_{rr}} + \frac{g_{rr'}^{(0)}}{g_{rr}^{(0)}} \right), \quad \lambda'_{loc} = \omega_{loc} \left(\frac{f_{rr'}}{f_{rr}} - \frac{g_{rr'}^{(0)}}{g_{rr}^{(0)}} \right). \quad (2.86)$$

El primer término corresponde a osciladores armónicos independientes. Al retomar la definición de poliada local (2.66) sabemos que se trata de una representación del número de ocupación $\hat{n}_i = \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i$, lo que permite asociar a λ_{loc} como un término que contiene aquellas interacciones que conservan la poliada, mientras que λ'_{loc} no la conserva. Para moléculas con un comportamiento local se asume que $\lambda'_{loc} = 0$, haciendo que el Hamiltoniano (2.68) conserve P_L y simplificándose a

$$\hat{\mathcal{H}}_s^{(L)} = \omega_{loc} \sum_{i=1}^3 (\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i + \hat{a}_i \hat{a}_i^\dagger) + \lambda_{loc} \sum_{i>j=1}^3 (\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j + \hat{a}_i \hat{a}_j^\dagger), \quad (2.87)$$

donde la notación general para los correspondientes estados vibracionales esta dada por

$$|n_1 n_2 n_3\rangle = |n_1\rangle \otimes |n_2\rangle \otimes |n_3\rangle, \quad (2.88)$$

donde n_i es el i -ésimo modo local de tensión. Podemos obtener la matriz de representación de este Hamiltoniano en la base local que se caracteriza por la poliada P_L . Particularmente cuando $P_L = 1$, las constantes de fuerza pueden ser estimadas usando las relaciones (2.86), las cuales en términos de ω_{loc} y λ_{loc} son

$$f_{rr}^{(L)} = \frac{4\omega_{loc}^2}{g_{rr}^{(0)} \hbar^2}, \quad f_{rr'}^{(L)} = \frac{4\omega_{loc}^2}{g_{rr}^{(0)} \hbar^2} \left(\frac{\lambda_{loc}}{\omega_{loc}} - \frac{g_{rr'}^{(0)}}{g_{rr}^{(0)}} \right). \quad (2.89)$$

Por otro lado, el Hamiltoniano (2.78) también puede ser transformado bajo una representación algebraica mediante su correspondiente realización en términos de operadores bosónicos de creación y aniquilación

$$\hat{S}_{\Gamma\gamma} = \frac{1}{2\alpha_\Gamma}(\hat{\mathcal{A}}_{\Gamma\gamma}^\dagger + \hat{\mathcal{A}}_{\Gamma\gamma}), \quad \hat{\mathcal{P}}_{\Gamma\gamma} = i\hbar\alpha_\Gamma(\hat{\mathcal{A}}_{\Gamma\gamma}^\dagger - \hat{\mathcal{A}}_{\Gamma\gamma}), \quad (2.90)$$

donde $\Gamma = A_1, E$ con los parámetros

$$\alpha_{A_1}^2 = \frac{1}{2\hbar} \sqrt{\frac{f_{rr} + 2f_{rr'}}{g_{rr}^{(0)} + 2g_{rr'}^{(0)}}}, \quad \alpha_E^2 = \frac{1}{2\hbar} \sqrt{\frac{f_{rr} - f_{rr'}}{g_{rr}^{(0)} - g_{rr'}^{(0)}}}. \quad (2.91)$$

En este caso el Hamiltoniano toma la forma simplificada

$$\hat{\mathcal{H}}_s^{(N)} = \frac{1}{2}\hbar\omega_{A_1}(\hat{\mathcal{A}}_{A_1}^\dagger\hat{\mathcal{A}}_{A_1} + \hat{\mathcal{A}}_{A_1}\hat{\mathcal{A}}_{A_1}^\dagger) + \frac{1}{2}\hbar\omega_E \sum_{\gamma=A',A''} (\hat{\mathcal{A}}_{E,\gamma}^\dagger\hat{\mathcal{A}}_{E,\gamma} + \hat{\mathcal{A}}_{E,\gamma}\hat{\mathcal{A}}_{E,\gamma}^\dagger), \quad (2.92)$$

el cual directamente conserva la poliada P_N dado que $\hat{\nu}_1 = \hat{\mathcal{A}}_{A_1}^\dagger\hat{\mathcal{A}}_{A_1}$ y $\hat{\nu}_3 = \sum_\gamma \hat{\mathcal{A}}_{E,\gamma}^\dagger\hat{\mathcal{A}}_{E,\gamma}$, aunque no necesariamente P_L se conserva. La notación de los estados vibracionales en el esquema normal es [5]

$$|\nu_1\nu_3^{l_3}\rangle, \quad (2.93)$$

donde ν_1 y ν_3 corresponden a los modos de tensión simétrico A_1 y doblemente degenerado E respectivamente. El término l_3 resulta ser el eigenvalor de la proyección de momento angular en z que permite etiquetar y diferenciar aquellos modos degenerados tomando valores enteros $l = \nu, \nu - 2, \nu - 4, \dots, -\nu$. Las frecuencias normales se expresan como

$$\omega_{A_1} = \sqrt{\mathcal{F}_{A_1A_1}\mathcal{G}_{A_1A_1}^{(0)}} = \sqrt{(f_{rr} + 2f_{rr'}) \left(g_{rr}^{(0)} + 2g_{rr'}^{(0)} \right)}, \quad (2.94a)$$

$$\omega_E = \sqrt{\mathcal{F}_{EE}\mathcal{G}_{EE}^{(0)}} = \sqrt{(f_{rr} - f_{rr'}) \left(g_{rr}^{(0)} - g_{rr'}^{(0)} \right)}, \quad (2.94b)$$

y de estas se obtienen las siguientes constantes de fuerza

$$f_{rr}^{(N)} = \frac{1}{3} \left(\frac{\omega_{A_1}^2}{g_{rr}^{(0)} + 2g_{rr'}^{(0)}} + \frac{2\omega_E^2}{g_{rr}^{(0)} - g_{rr'}^{(0)}} \right), \quad (2.95a)$$

$$f_{rr'}^{(N)} = \frac{1}{3} \left(\frac{\omega_{A_1}^2}{g_{rr}^{(0)} + 2g_{rr'}^{(0)}} - \frac{\omega_E^2}{g_{rr}^{(0)} - g_{rr'}^{(0)}} \right). \quad (2.95b)$$

Hasta ahora sabemos que los Hamiltonianos (2.68) y (2.78) son equivalentes al haber un cambio de base para las coordenadas y momentos. Al ponerlos bajo una representación algebraica podemos proponer su conexión conectando los operadores bosónicos normales (2.90) con los locales (2.83) tomando ventaja de este mismo cambio de base. Como resultado llegamos a la expresión

$$\hat{\mathcal{A}}_{\Gamma\gamma}^\dagger = \frac{1}{2\alpha_\Gamma} \left[(\alpha_\Gamma^2 + \alpha^2) \sum_{i=1}^3 M_{i,\Gamma\gamma} \hat{a}_i^\dagger + (\alpha_\Gamma^2 - \alpha^2) \sum_{i=1}^3 M_{i,\Gamma\gamma} \hat{a}_i \right], \quad (2.96)$$

donde a esta transformación y su correspondiente Hermitiano conjugado se les conoce como la **transformación de Bogoliubov**. De esta expresión notamos que el límite local viene dado por los límites

$$\lim_{\{f_{rr'}, g_{rr'}^{(0)}\} \rightarrow 0} \frac{\alpha_\Gamma^2 + \alpha^2}{2\alpha\alpha_\Gamma} = 1, \quad \lim_{\{f_{rr'}, g_{rr'}^{(0)}\} \rightarrow 0} \frac{\alpha_\Gamma^2 - \alpha^2}{2\alpha\alpha_\Gamma} = 0. \quad (2.97)$$

Dicho límite local se alcanza cuando las moléculas presentan comportamientos muy locales. En estos casos se propone una transformación canónica de la forma

$$\hat{\mathcal{A}}_{\Gamma\gamma}^\dagger = \sum_{i=1}^3 M_{i,\Gamma\gamma} \hat{c}_i^\dagger, \quad (2.98)$$

siendo los operadores $\hat{c}_i^\dagger(\hat{c}_i)$ propuestas de operadores bosónicos isomorfos a los operadores locales, es decir, $\hat{c}_i^\dagger(\hat{c}_i) \approx \hat{a}_i^\dagger(\hat{a}_i)$ [62, 71–73]. Es precisamente de la transformación (2.98) que podemos establecer las relaciones x - K que conectan las interacciones normales con las locales. Además, una consecuencia directa de esto es que las poliadas de ambos esquemas se satisfacen simultáneamente

$$\lim_{\{f_{rr'}, g_{rr'}^{(0)}\} \rightarrow 0} P_N = P_L. \quad (2.99)$$

Aplicando esta nueva transformación así como su Hermitiano conjugado al Hamiltoniano (2.92) se llega a

$$\hat{\mathcal{H}}_s^{(N)} = \omega_{nor} \sum_{i=1}^3 (\hat{c}_i^\dagger \hat{c}_i + \hat{c}_i \hat{c}_i^\dagger) + \lambda_{nor} \sum_{i>j=1}^3 (\hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j + \hat{c}_i \hat{c}_j^\dagger), \quad (2.100)$$

donde

$$\omega_{nor} = \frac{\hbar}{2} \left[\frac{1}{3} \sqrt{(f_{rr} + 2f_{rr'}) (g_{rr}^{(0)} + 2g_{rr'}^{(0)})} + \frac{2}{3} \sqrt{(f_{rr} - f_{rr'}) (g_{rr}^{(0)} - g_{rr'}^{(0)})} \right], \quad (2.101a)$$

$$\lambda_{nor} = \frac{\hbar}{2} \left[\frac{2}{3} \sqrt{(f_{rr} + 2f_{rr'}) (g_{rr}^{(0)} + 2g_{rr'}^{(0)})} - \frac{2}{3} \sqrt{(f_{rr} - f_{rr'}) (g_{rr}^{(0)} - g_{rr'}^{(0)})} \right]. \quad (2.101b)$$

Ahora vemos que los Hamiltonianos (2.87) y (2.100) son equivalentes al brindar la misma descripción ya que ambos conservan la poliada P_L . No obstante, la diferencia clave entre ambas expresiones se encuentra en la dependencia de parámetros espectroscópicos distintos y por lo tanto las constantes de fuerza son precisamente (2.89) y (2.95). Con el fin de establecer la conexión entre estas últimas expresiones es necesario reescribir las definiciones (2.101) en términos de los cocientes $x_f = f_{rr'}/f_{rr}$ y $x_g = g_{rr'}^{(0)}/g_{rr}^{(0)}$ de la forma

$$\omega_{nor} = \frac{\hbar}{2} \sqrt{f_{rr} g_{rr}^{(0)}} \left[\frac{1}{3} \sqrt{(1 + 2x_f)(1 + 2x_g)} + \frac{2}{3} \sqrt{(1 - x_f)(1 - x_g)} \right], \quad (2.102a)$$

$$\lambda_{nor} = \frac{\hbar}{2} \sqrt{f_{rr} g_{rr}^{(0)}} \left[\frac{2}{3} \sqrt{(1 + 2x_f)(1 + 2x_g)} - \frac{2}{3} \sqrt{(1 - x_f)(1 - x_g)} \right], \quad (2.102b)$$

y al llevar a cabo su desarrollo en series de Taylor alrededor de los puntos $x_f = x_g = 0$ encontramos:

$$\omega_{nor} = \omega_{loc} [1 + \mathcal{O}(x^2)]; \quad (2.103a)$$

$$\lambda_{nor} = \omega_{loc} [x_f + x_g + \mathcal{Q}(x^2)]. \quad (2.103b)$$

Por lo tanto, se recuperan las expresiones (2.86) siempre y cuando los cocientes $\{x_f, x_g\}$ sean muy pequeños, es decir,

$$\lim_{\{x_f, x_g\} \ll 1} \omega_{nor} = \omega_{loc}; \quad \lim_{\{x_f, x_g\} \ll 1} \lambda_{nor} = \lambda_{loc}. \quad (2.104)$$

Al final, hemos conseguido recuperar el Hamiltoniano local (2.87) al tomar en cuenta las dos aproximaciones (2.97) y (2.104). La importancia de ambos límites es tal que de ellos surgirán los parámetros cuyo valor determinará la validez de dichas aproximaciones y, por ende, establecerán el grado de localidad/normalidad para cualquier conjunto de osciladores equivalentes.

Parte II

Resultados y discusión

Capítulo 3

Criterios local/normal

En este capítulo se retoma el estudio de la transición de modos local/normal, el cual se puntualizó brevemente para dos osciladores en el capítulo 1 y se discutió con más detalle para moléculas piramidales en el capítulo 2 considerando solo los grados de libertad de tensión. Con el fin de complementar el último análisis es conveniente introducir algunos parámetros que estén relacionados con la transición de modos local/normal. Retomemos pues nuestra discusión desde la introducción de la transformación de Bogoliubov en (2.96) entre operadores normales y locales. Al tomar los límites (2.97) sobre aquellos coeficientes que acompañan a los operadores bosónicos locales se esta considerando de antemano que dicha transformación canónica conserve prácticamente la poliada local. En este sentido, se introducen los parámetros:

$$\delta_+ \equiv \frac{1}{2} \sum_{\Gamma=A_1,E} \left(\frac{\alpha_\Gamma^2 + \alpha^2}{2\alpha\alpha_\Gamma} \right)^2; \quad \delta_- \equiv \frac{1}{2} \sum_{\Gamma=A_1,E} \left(\frac{\alpha_\Gamma^2 - \alpha^2}{2\alpha\alpha_\Gamma} \right)^2, \quad (3.1)$$

los cuales establecen una cierta medida de validez en la transformación canónica (2.98), lo que a su vez permite obtener un Hamiltoniano que conserve la poliada P_L dentro del esquema normal de la forma (2.100). Concretamente el parámetro δ_- brinda una mejor perspectiva de esta medida ya que la transformación canónica cumple con el límite

$$\lim_{\delta_- \rightarrow 0} \left[\hat{\mathcal{A}}_{A_1}^\dagger \hat{\mathcal{A}}_{A_1} + \sum_{\gamma=A',A''} \hat{\mathcal{A}}_{E,\gamma}^\dagger \hat{\mathcal{A}}_{E,\gamma} \right] = \sum_{i=1}^3 \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i, \quad (3.2)$$

traduciéndose como que la poliada P_L se conserva, es decir, que el límite (2.99) se satisface. Esto no es coincidencia ya que el parámetro δ_- depende de los términos no diagonales $\{f_{rr'}, g_{rr'}^{(0)}\}$, los cuales se desprecian justamente en el límite local, como se puede apreciar en las definiciones de α_Γ en (2.91). Luego de obtener el Hamiltoniano (2.100) que conserva la poliada P_L , vemos que está en función de los parámetros espectroscópicos $\{\omega_{nor}, \lambda_{nor}\}$ definidos en (2.102) como función de los cocientes x_f y x_g . Al proponer su desarrollo en series de Taylor alrededor de $x_f = x_g = 0$ tenemos

$$\omega_{nor} = \omega_{loc} [1 - \gamma + \gamma' + \mathcal{O}(x^4)]; \quad (3.3a)$$

$$\lambda_{nor} = \omega_{loc} [x_f + x_g - \gamma + \gamma' + \mathcal{Q}(x^4)]. \quad (3.3b)$$

donde los términos cuadráticos y cúbicos correspondientes son

$$\gamma \equiv \frac{1}{4}(x_f - x_g)^2, \quad (3.4)$$

$$\gamma' \equiv -\frac{3}{8}(x_f^3 - x_f^2 x_g - x_f x_g^2 + x_g^3). \quad (3.5)$$

Es así que tomando los límites (2.104) es como se recuperan las expresiones $\{\omega_{loc}, \lambda_{loc}\}$ del esquema local. En este sentido, los parámetros γ y γ' son introducidos como una forma de medir la desviación del modelo de modos locales imponiendo previamente la conservación de la poliada P_L . Cuando estos términos son lo suficientemente pequeños, entonces el esquema de modos locales resultar ser la mejor manera de describir el comportamiento vibracional para este conjunto de osciladores equivalentes. Conforme estos parámetros se vuelven significativos, se dice que hay una desviación de la localidad.

Podemos darnos cuenta de que los parámetros δ_- y γ , siendo los más relevantes, provienen de pasos independientes entre sí: uno proviene de demandar la conservación de la poliada P_L en el esquema normal al proponer la transformación canónica (2.98) y el otro de establecer su conexión con el esquema de modos locales a través de sus parámetros espectroscópicos $\{\omega, \lambda\}$. Se espera que estos parámetros sean significativos para medir el grado de localidad/normalidad para cualquier conjunto de osciladores equivalentes, sin ningún tipo de restricción al ser aplicado a moléculas que presenten un comportamiento de modos locales. Cuando ambos parámetros sean significativos, básicamente se rompe la poliada local y, por ende, el esquema de modos locales que conserva dicha poliada falla. Un significado más preciso de la palabra “significativo” será dado con mayor detalle en una futura publicación [74]. Por ahora notemos que al presentarse un fuerte comportamiento de modos normales no es posible definir una poliada P_L . Aunque en teoría es posible hacer uso del Hamiltoniano local (2.87), la estimación de las constantes de fuerza usando (2.89) no será acertada. Con el fin de obtener una buena estimación de las constantes de fuerza es necesario comenzar desde el Hamiltoniano (2.68) sin conservación de poliada. Este hecho nos provee de una guía para introducir un parámetro adicional de localidad para comparar las constantes de fuerza de ambos esquemas (2.89) y (2.95). Siguiendo esta idea, introducimos los parámetros ϵ_i para estimar el grado de localidad a través de la relación entre las constantes de fuerza [63, 75]:

$$\epsilon_1 = \left| 1 - \frac{f_{rr}^{(L)}}{f_{rr}^{(N)}} \right|, \quad \epsilon_2 = \left| 1 - \frac{f_{rr'}^{(L)}}{f_{rr'}^{(N)}} \right|, \quad (3.6)$$

en los cuales se espera que haya una coincidencia en las constantes de fuerza cuando se alcanza el límite local, es decir, que $\epsilon_1 = \epsilon_2 = 0$. Por otro lado, basados en el hecho de que la separación de las energías fundamentales ω_{A_1} y ω_E está asociada con la fuerza a la que interaccionan sus correspondientes estados, el parámetro ζ ha sido introducido en [63, 75]:

$$\zeta = \left| \frac{2}{\pi} \arctan \left[\frac{\omega_{A_1} - \omega_E}{(\omega_{A_1} + \omega_E)/2} \right] \right|. \quad (3.7)$$

Es fácil ver que, conforme la separación entre las energías fundamentales tiende a ser muy pequeña, se espera que alcance el límite local: $\zeta \rightarrow 0$. Por el contrario, sí la separación aumenta se espera más bien un comportamiento de modos normales. Ahora vamos a proceder con el análisis usando los diferentes parámetros que han sido introducidos como un criterio para evaluar la transición de modos locales a normales.

3.1. Tensión

En la tabla 3.1 se determinaron las constantes de estructura y fuerza para el conjunto de moléculas piramidales de la forma XH_3 con $\text{X}=\text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ y Bi , mientras que en la tabla 3.2 todos aquellos parámetros que indican el grado de localidad/normalidad son dados. Las constantes de fuerza $\{f_{rr}^{(L)}, f_{rr'}^{(L)}\}$ y $\{f_{rr}^{(N)}, f_{rr'}^{(N)}\}$ fueron obtenidas con (2.89) y (2.95) respectivamente, usando: las energías fundamentales de la tabla 2.8 sabiendo que $\omega = 2\pi c\tilde{\nu}$, y con los elementos de matriz $g_{rr}^{(0)}$ y $g_{rr'}^{(0)}$ dados en el apéndice A del presente trabajo. En la tabla 3.2 ambos parámetros γ y γ' han sido incluidos para confirmar que la contribución cúbica γ' es despreciable. Este último parámetro se espera que sea más importante conforme nos movemos en dirección hacia los modos normales, un hecho que notaremos en los valores obtenidos para los grados de libertad de flexión en la tabla 3.4.

Tabla 3.1: Constantes de fuerza calculadas con (2.89) y (2.95) para los osciladores de tensión. Solo los principales isotopólogos han sido incluidos.

Molécula	r_e (Å)	θ_e	$f_{rr}^{(L)}$	$f_{rr}^{(N)}$	$f_{rr'}^{(L)}$	$f_{rr'}^{(N)}$	x_g
$^{14}\text{NH}_3$ ^a	1.0116	106.68	6.4336511	6.4346548	-0.0114616	-0.0109404	0.019268
$^{31}\text{PH}_3$ ^b	1.41175	93.421	3.1088931	3.1088999	0.0006850	0.0006884	0.001869
$^{75}\text{AsH}_3$ ^c	1.51106	92.069	2.6402484	2.6402572	-0.0080717	-0.0080673	0.000479
$^{121}\text{SbH}_3$ ^d	1.70	91.54	2.1108457	2.1108467	-0.0024946	-0.0024941	0.000225
$^{209}\text{BiH}_3$ ^e	1.7783	90.322	1.7771532	1.7771534	-0.0007808	-0.0007807	0.000027

$\{r_e, \theta_e\}$ tomadas de: ^a [26] ^b [37] ^c [77] ^d [82] ^e [86]

Tabla 3.2: Los parámetros $\delta_-, \zeta, \gamma, \gamma'$ y ϵ_i para las tensiones son dados ya que van a permitir establecer el grado de localidad/normalidad. Solo los principales isotopólogos han sido incluidos. El número entre paréntesis (x) indica una potencia de la forma 10^x .

Molécula	δ_-	ζ	γ	γ'	ϵ_1	ϵ_2
$^{14}\text{NH}_3$	4.9705 (-5)	0.020201	7.7158 (-5)	2.4268 (-6)	1.5599 (-4)	4.7640 (-2)
$^{31}\text{PH}_3$	6.8445 (-7)	0.001575	1.0926 (-6)	2.7003 (-9)	2.1870 (-6)	4.9568 (-3)
$^{75}\text{AsH}_3$	1.0422 (-6)	0.003380	1.6593 (-6)	8.7976 (-9)	3.3244 (-6)	5.4453 (-4)
$^{121}\text{SbH}_3$	1.4323 (-7)	0.001344	2.2872 (-7)	4.8260 (-10)	4.5776 (-7)	1.9380 (-4)
$^{209}\text{BiH}_3$	2.6585 (-8)	0.000445	4.2508 (-8)	2.9732 (-11)	8.5036 (-8)	9.6785 (-5)

De acuerdo con la teoría de modos locales, el comportamiento local se manifiesta en las moléculas cuando existe una gran diferencia de masas entre los átomos involucrados en un conjunto de osciladores equivalentes. Un prototipo de molécula con un comportamiento local corresponde a los sistemas con enlaces del tipo XH_n como $\text{H}_2\text{O}, \text{CH}_4, \text{SiH}_4, \text{GeH}_4$ y

SnH_4 , donde el comportamiento de modos locales se presenta para los grados de libertad de tensión. Esto quiere decir que las tensiones son descritas en términos de osciladores locales interactuantes (usualmente modelado con potenciales de Morse), mientras que las flexiones son tratadas en términos de modos normales. Con base en este criterio esperamos que la serie de moléculas piramidales XH_3 en la que estamos interesados presenten un comportamiento de modos locales a normales siguiendo el siguiente orden: $\text{BiH}_3 \rightarrow \text{SbH}_3 \rightarrow \text{AsH}_3 \rightarrow \text{PH}_3 \rightarrow \text{NH}_3$. De hecho esta tendencia se satiface considerando solamente las constantes de estructura a través del parámetro x_g . En la figura 3.1 los valores de los parámetros x_g son mostrados siguiendo la secuencia de modos normales a locales. A pesar de que esta tendencia corresponde con lo que se esperaba, el uso de las constantes de estructura no es suficiente para medir el grado de localidad.

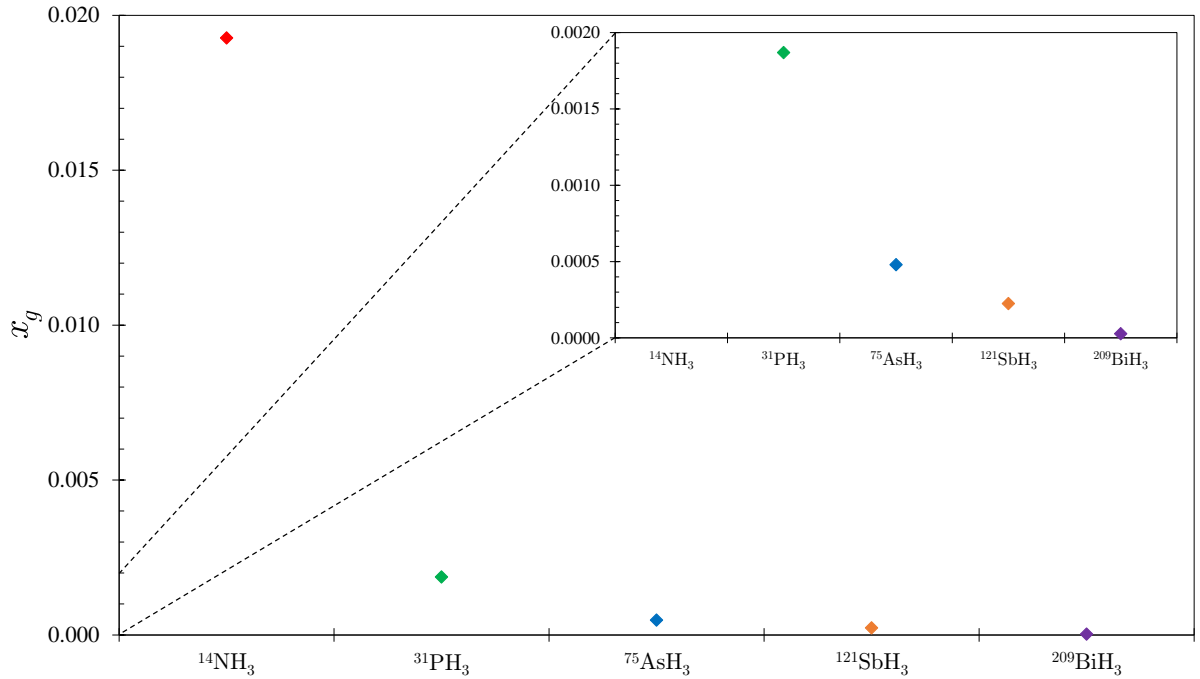


Figura 3.1: Distribución del parámetro de estructura $x_g = g_{rr'}^{(0)}/g_{rr}^{(0)}$ para las tensiones en moléculas piramidales. El comportamiento es el esperado en correspondencia con el aumento del grado de localidad cuando $g_{rr'}^{(0)} \rightarrow 0$ conforme el átomo central crece.

En realidad a las moléculas con un comportamiento local se les había asignado un cierto grado de localidad/normalidad a través del parámetro ξ de la ecuación (1.106), en el cual aparece tanto la anarmonicidad κ como la fuerza de la interacción entre osciladores λ . Esto significa que la dinámica, a través del cálculo de las constantes de fuerza, es necesaria para evaluar el grado de localidad. De hecho, debido a que la fuerza de interacción λ juega un papel fundamental en el establecimiento del grado de localidad al causar la separación de los niveles de energía, fue por lo que fue propuesto el parámetro ζ en [75]. Además, si tomamos en cuenta que el parámetro γ depende tanto de las constantes de fuerza y estructura, se espera que haya una correlación entre ambos parámetros. Este hecho es mostrado en la figura 3.2. Notamos que la arsina y fosfina se encuentran en un orden opuesto al que

se esperaba de acuerdo con la figura 3.1. Esto puede ser explicado mediante la enorme separación entre las energías fundamentales de tensión, como se puede apreciar en la tabla 2.8, lo cual puede deberse a motivos químicos que discutiremos más adelante.

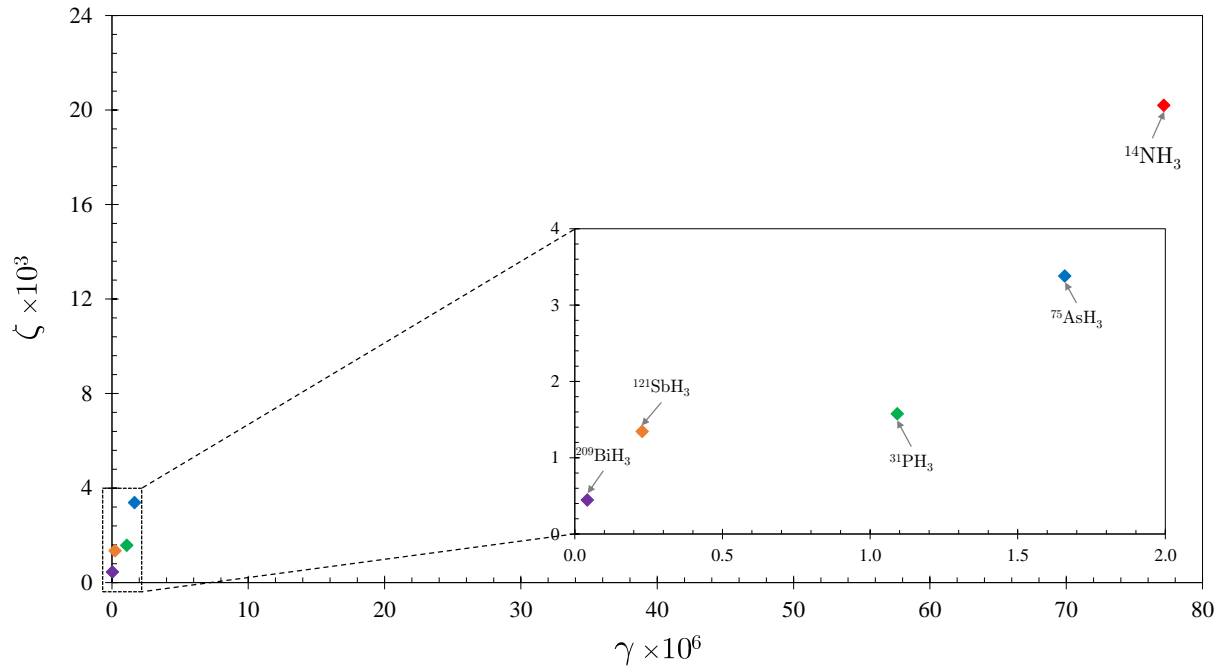


Figura 3.2: Gráfica de ζ definido en (3.7) contra γ definido en (3.4).

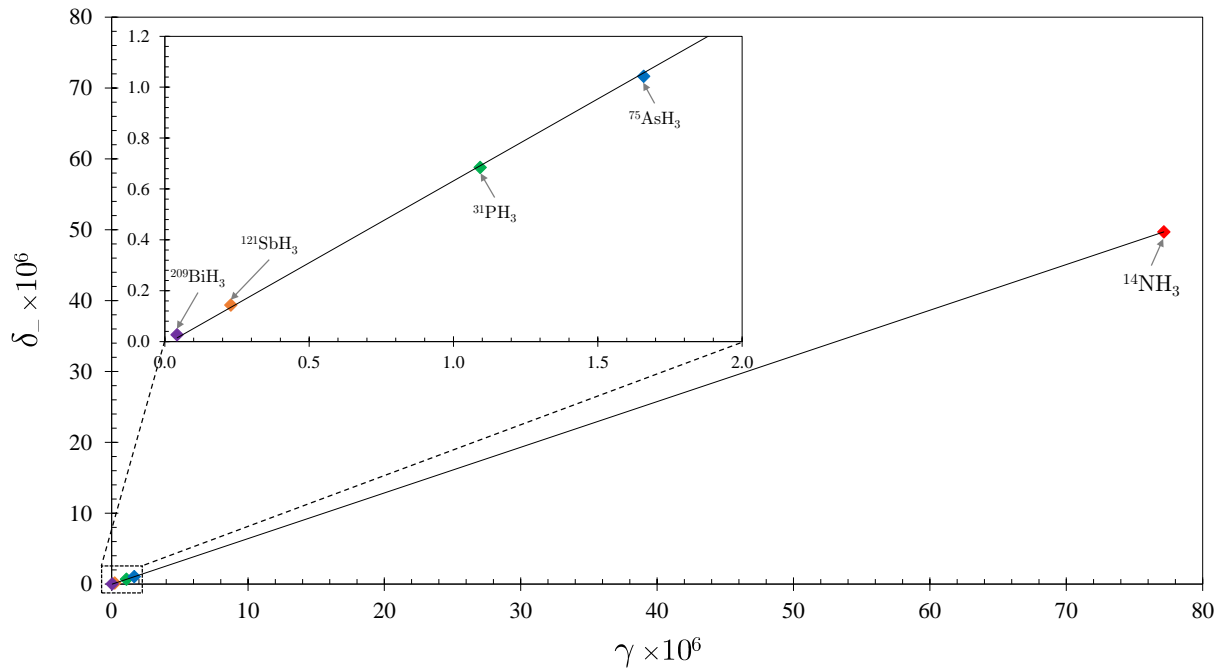


Figura 3.3: Gráfica de δ_- definido en (3.1) contra γ definido en (3.4).

La tabla 3.2 resulta ser equivalente a la tabla 1 en [75] para moléculas triatómicas. Por lo tanto, en la gráfica ζ vs. γ el comportamiento local extremo es identificado sobre la zona localizada en la parte inferior izquierda. A pesar de que la tendencia local/normal se manifiesta claramente, lo que buscamos ahora es que haya una correlación. Para este fin exploraremos la conexión entre los parámetros δ_- y γ , donde ambos involucran a las constantes de fuerza. Haciendo uso de las constantes de fuerza normales $\{f_{rr}^{(N)}, f_{rr'}^{(N)}\}$ en dichos parámetros, la gráfica de la figura 3.3 es obtenida. Resulta que δ_- vs. γ provee de una robusta correlación lineal. Esto significa que la aproximación (2.98) y el límite (2.104) están fuertemente correlacionados. A pesar de ello, es una sorpresa que la correlación sea casi perfecta. Debemos resaltar que este resultado está basado en un análisis de modos normales, es decir, que esto puede extrapolarse a moléculas con un comportamiento normal similar como, por ejemplo, al CO_2 . Este análisis no requiere tomar en cuenta los efectos anarmónicos para establecer un comportamiento de modos local/normal. Esto no quiere decir que los criterios usuales introducidos hace 30 años atrás dejen de ser válidos. Hay que enfatizar que este análisis es útil para ser aplicado a cualquier sistema molecular, no necesariamente en el límite de un comportamiento de modos locales como se discutirá en una futura publicación [74].

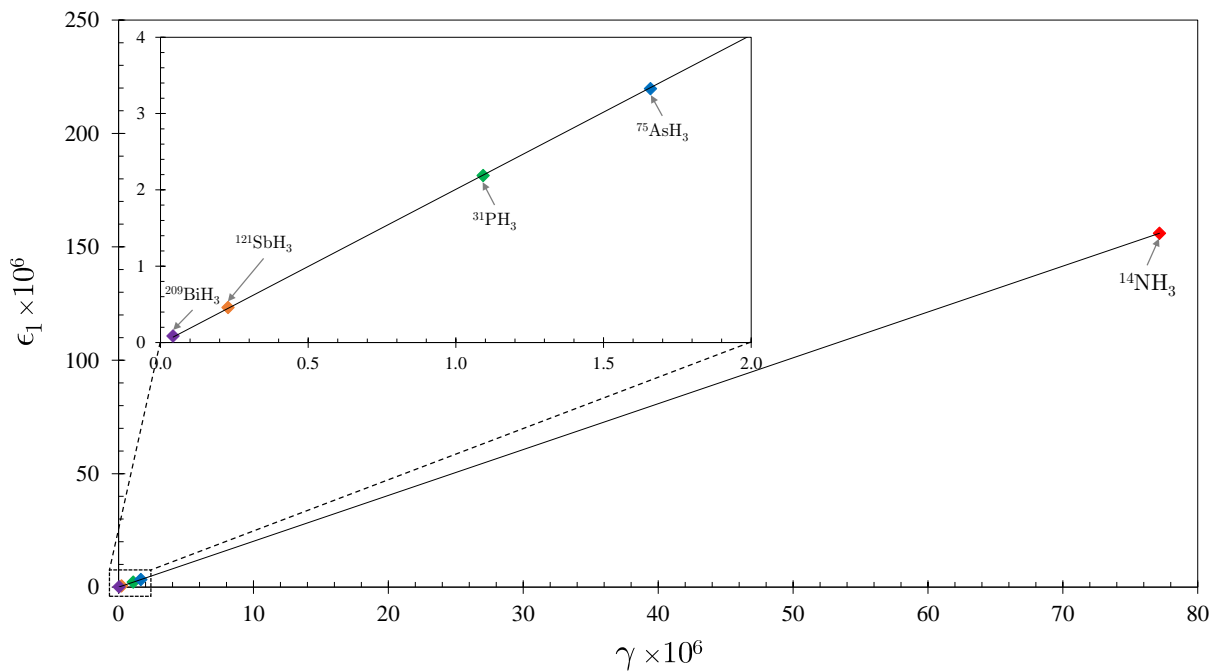


Figura 3.4: Gráfica de ϵ_1 definido en (3.6) contra γ definido en (3.4).

Ahora vamos a analizar otro aspecto de la transición local a normal: la estimación de las constantes de fuerza. Como ya se ha mencionado, las expresiones (2.89) solamente son válidas en el límite local. En contraste, cuando se manifiesta un comportamiento de modos normales las relaciones (2.95) son las que se satisfacen. Hemos probado además que ambas expresiones coinciden en el límite local exacto (2.104) pero no necesariamente cerca del

límite local. Por ello se han introducido los parámetros ϵ_1 y ϵ_2 para medir el grado de localidad/normalidad a través de las diferencias entre las constantes de fuerza [76]. De la tabla 3.2 se obtiene la correlación ϵ_1 vs. γ presentada en la figura 3.4. De nuevo se presenta una correlación lineal casi perfecta que sigue la misma tendencia de la figura 3.3. Este resultado está lejos de ser el esperado debido a la independencia de los parámetros.

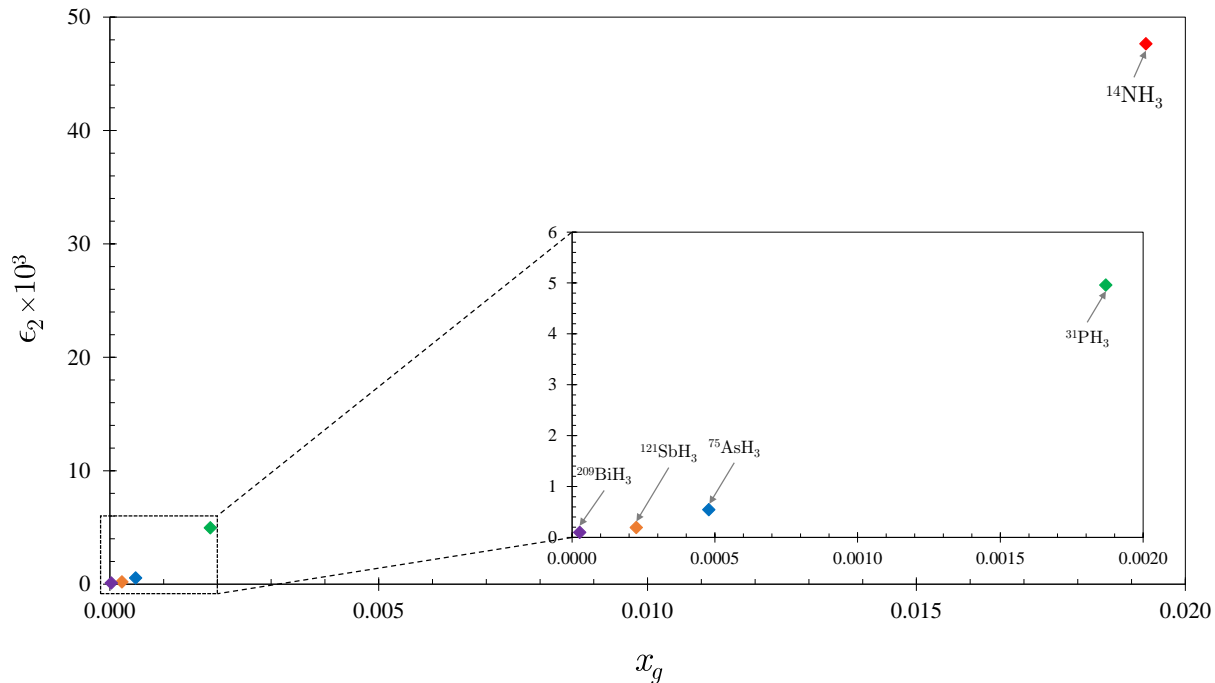


Figura 3.5: Gráfica de ϵ_2 definido en (3.6) contra el parámetro de estructura x_g .

Seguidamente, consideremos la relación entre las constantes de fuerza $f_{rr'}^{(L)}$ y $f_{rr'}^{(N)}$ con el parámetro ϵ_2 . En este caso es más conveniente considerar al parámetro x_g en vez de γ . En la figura 3.5 la gráfica ϵ_2 vs. x_g es presentada. Aquí la correlación lineal no es obtenida pero la tendencia de modos locales a normales sigue estando presente. A pesar de ello, es sorprendente ver que la correlación esperada en la figura 3.1 de las constantes de estructura se haya recuperado. Concluimos entonces que el comportamiento de modos local/normal presenta diferentes facetas no trivialmente conectadas, las cuales son valiosas de estudiar para diferentes sistemas moleculares.

3.2. Flexión

Vamos a proceder con el estudio del comportamiento local/normal para los grados de libertad de flexión. Tradicionalmente las flexiones son descritas en términos de los modos normales, por lo que de alguna manera esto se sale del contexto presentado en este trabajo. Sin embargo, hemos señalado que este análisis también abarca a sistemas moleculares con un claro comportamiento de modos normales, así que de hecho su estudio resulta ser conveniente. Debido al isomorfismo (2.72) que existe entre las coordenadas internas para ambos

modos de tensión y flexión, todas las expresiones previamente obtenidas para las tensiones tiene su versión dentro del esquema de flexiones. Simplemente para este caso hay que llevar a cabo las siguientes identificaciones: $\{f_{rr}, f_{rr'}\} \rightarrow \{f_{\theta\theta}, f_{\theta\theta'}\}$ y $\{g_{rr}^{(0)}, g_{rr'}^{(0)}\} \rightarrow \{g_{\theta\theta}^{(0)}, g_{\theta\theta'}^{(0)}\}$. En la tabla 3.3 las constantes de fuerza, calculadas también con las ecuaciones (2.89) y (2.95), son mostradas, mientras que en la tabla 3.4 los parámetros que establecen los criterios de localidad/normalidad son dados. Como hemos mencionado, aquí el valor del parámetro γ' es más significativo que para las tensiones.

Tabla 3.3: Constantes de fuerza calculadas de (2.89) y (2.95) para los osciladores de flexión. Solo los principales isotopólogos han sido incluidos.

Molécula	r_e (Å)	θ_e	$f_{\theta\theta}^{(L)}$	$f_{\theta\theta}^{(N)}$	$f_{\theta\theta'}^{(L)}$	$f_{\theta\theta'}^{(N)}$	x_g
$^{14}\text{NH}_3$	1.0116	106.68	0.541192	0.541339	-0.084221	-0.084122	0.17597
$^{31}\text{PH}_3$	1.412	93.4	0.662876	0.663599	-0.041263	-0.040890	0.01591
$^{75}\text{AsH}_3$	1.51106	92.069	0.627071	0.627565	-0.032325	-0.032072	0.01211
$^{121}\text{SbH}_3$	1.7	91.56	0.561899	0.561987	-0.015480	-0.015435	0.00987
$^{209}\text{BiH}_3$	1.7783	90.322	0.515953	0.516068	-0.011140	-0.011082	0.00043

Tabla 3.4: Los parámetros $\delta_-, \zeta, \gamma, \gamma'$ y ϵ_i para las flexiones son dados ya que van a permitir establecer el grado de localidad/normalidad. Solo los principales isotopólogos han sido incluidos. El número entre paréntesis (x) indica una potencia de la forma 10^x .

Molécula	δ_-	ζ	γ	γ'	ϵ_1	ϵ_2
$^{14}\text{NH}_3$	1.2813 (-4)	0.3164	1.0579 (-4)	5.2584 (-5)	2.7150 (-4)	1.1810 (-3)
$^{31}\text{PH}_3$	3.6797 (-4)	0.0758	5.2227 (-4)	6.0738 (-5)	1.0903 (-3)	9.1287 (-3)
$^{75}\text{AsH}_3$	2.6153 (-4)	0.0616	3.8013 (-4)	3.6046 (-5)	7.8680 (-4)	7.8843 (-3)
$^{121}\text{SbH}_3$	5.1115 (-5)	0.0360	7.7431 (-5)	4.3359 (-6)	1.5792 (-4)	2.9317 (-3)
$^{209}\text{BiH}_3$	7.1450 (-5)	0.0211	1.1075 (-4)	3.6381 (-6)	2.2402 (-4)	5.2205 (-3)

Al igual que en el análisis previo comenzamos por presentar en la figura 3.6 el patrón que sigue la serie de moléculas piramidales de acuerdo con el parámetro de estructura x_g . Observamos que la tendencia esperada se vuelve a reproducir, aunque existe una diferencia en la forma en la que ésta se manifiesta. Vemos que no se puede identificar claramente un límite local ya que, para una masa central grande m_X , los términos que involucran una dependencia del ángulo en (A.9) no se desvanecen. Este hecho toma la forma del límite

$$\lim_{m_X \rightarrow \infty} g_{\theta\theta'}^{(0)} = \frac{\cos \theta_e - \cos^2 \theta_e}{m_H \sin^2 \theta_e}, \quad (3.8)$$

un resultado que no nos permite anticipar la misma tendencia obtenida como en el caso de las tensiones.

Vamos a proceder con la correlación entre los parámetros ζ y γ , la cual se muestra en la figura 3.7. Vemos una gran separación asociada con la molécula NH_3 , pero también una falta de correlación por parte del parámetro γ en la parte inferior izquierda en la serie de moléculas NH_3 , SbH_3 y BiH_3 . Sin embargo, vemos la misma secuencia en γ para AsH_3 y PH_3 de acuerdo con los factores de estructura mostrados en la figura 3.6.

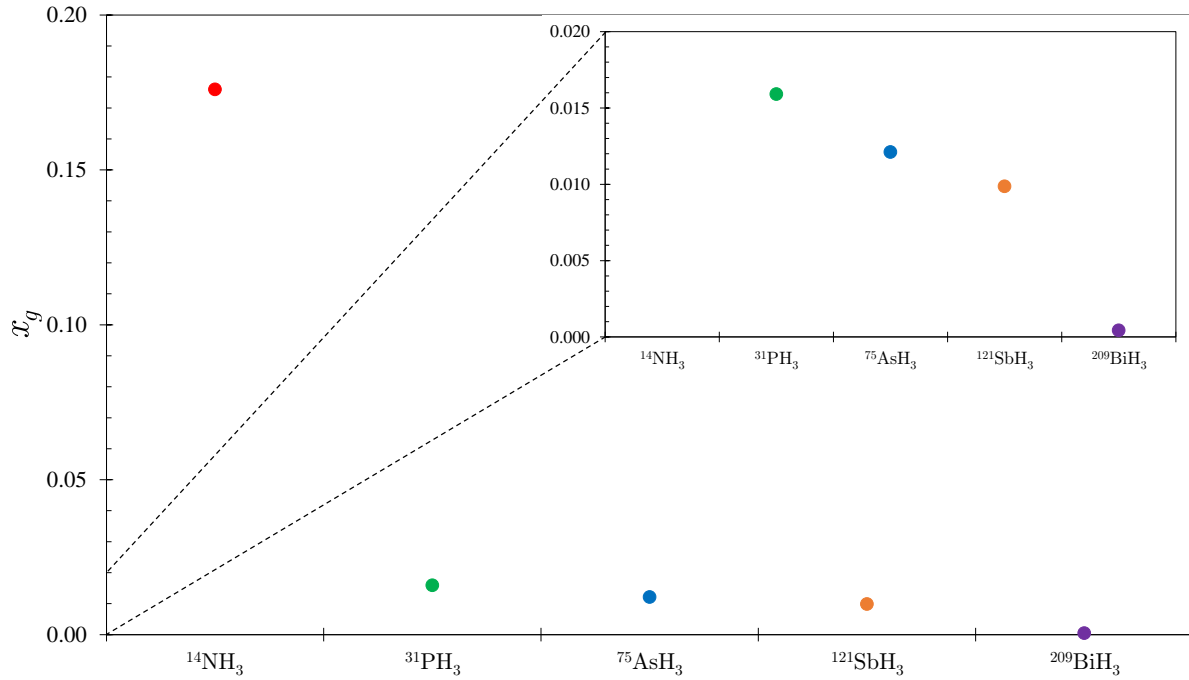


Figura 3.6: Distribución de las moléculas piramidales conforme al parámetro de estructura $x_g = g_{\theta\theta'}^{(0)} / g_{\theta\theta}^{(0)}$ para los modos de flexión. Aquí el comportamiento vuelve a ser el esperado, pero no del todo ya que el aumento del grado de localidad ahora tiende al límite (3.8) conforme el átomo central crece.

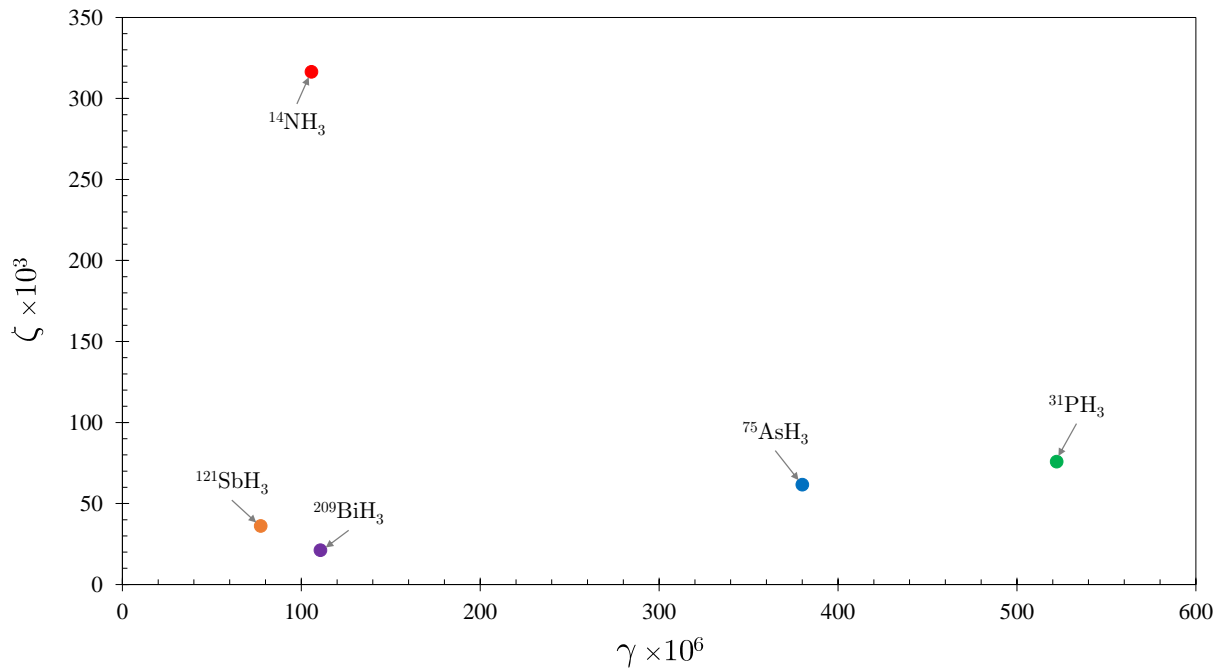


Figura 3.7: Gráfica de ζ definido en (3.7) contra γ definido en (3.4) para los modos de flexión.

Ahora vamos a considerar la correlación δ_- vs. γ presentada en la figura 3.8. Siendo el NH_3 la excepción, se logra identificar claramente una tendencia lineal. Notamos que que la secuencia en las moléculas BiH_3 , SbH_3 así como en AsH_3 , PH_3 han sido invertidas con respecto a la figura 3.3 para las tensiones. Esta situación anómala nos dice que al tomar en cuenta los modos de flexión, el amoniaco presenta un peculiar comportamiento, el cual de hecho tiene que ver con la presencia de la inversión asociada con el modo simétrico de flexión ν_2 . Este hecho puede ser la razón por la cual se obtiene un resultado similar en la figura 3.7.

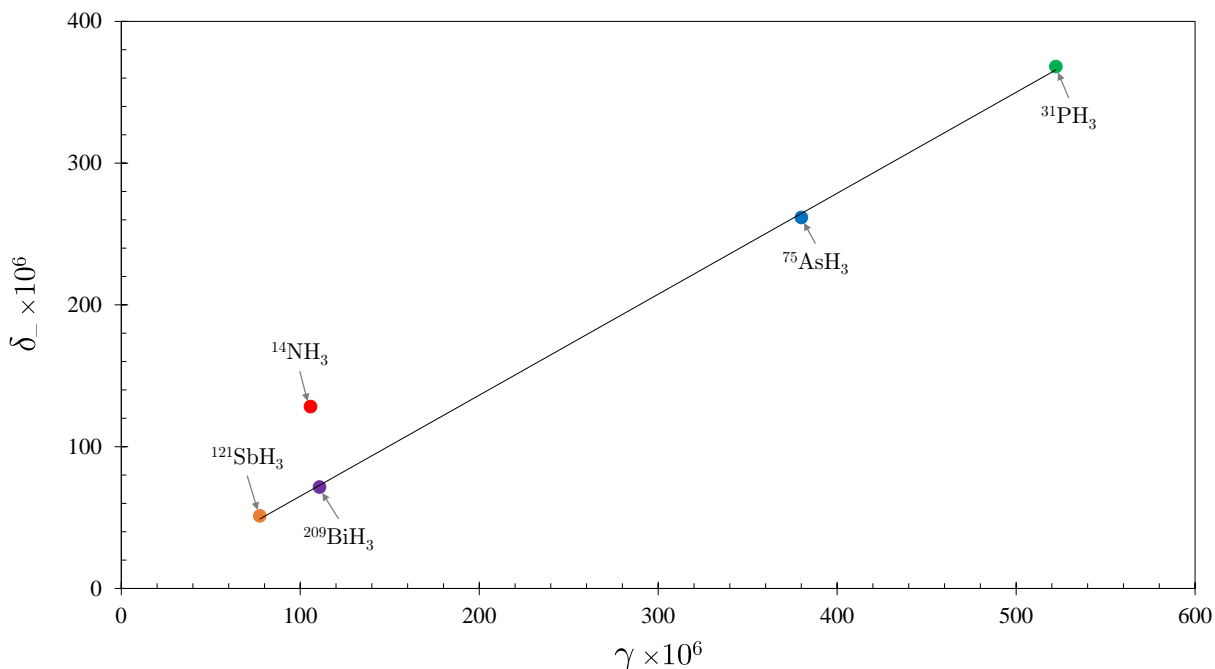


Figura 3.8: Gráfica de δ_- definido en (3.1) contra γ definido en (3.4) para los modos de flexión.

Seguimos con el análisis de las constantes de fuerza. En la figura 3.9 la gráfica ϵ_1 vs. γ es mostrada. Nuevamente se manifiesta la tendencia lineal con la misma anomalía para el amoniaco, donde su ϵ_1 es inesperadamente pequeño a pesar de que esta molécula presenta el comportamiento de modo normal más fuerte. Esto parece volver a indicar la presencia de la inversión en el modo fundamental de flexión.

Finalmente fijemos nuestra atención en la correlación que involucra al parámetro ϵ_2 . En la figura 3.10 la gráfica ϵ_2 vs. γ es presentada. Aquí volvemos a tener la misma tendencia obtenida en la figura 3.9. En este caso la correlación no es lineal, pero el orden previo también es obtenido. Otra vez, en el caso del amoniaco tenemos que se sale de la tendencia al no poseer el grado extremo de normalidad esperado. En conclusión, del análisis para los modos de flexión podemos identificar claramente un comportamiento anómalo para el NH_3 , al cual se le atribuye debido a la existencia de la inversión en el modo ν_2 . Estos son resultados muy interesantes que sugieren identificar por medio de este enfoque grados de libertad no rígidos para otros sistemas.

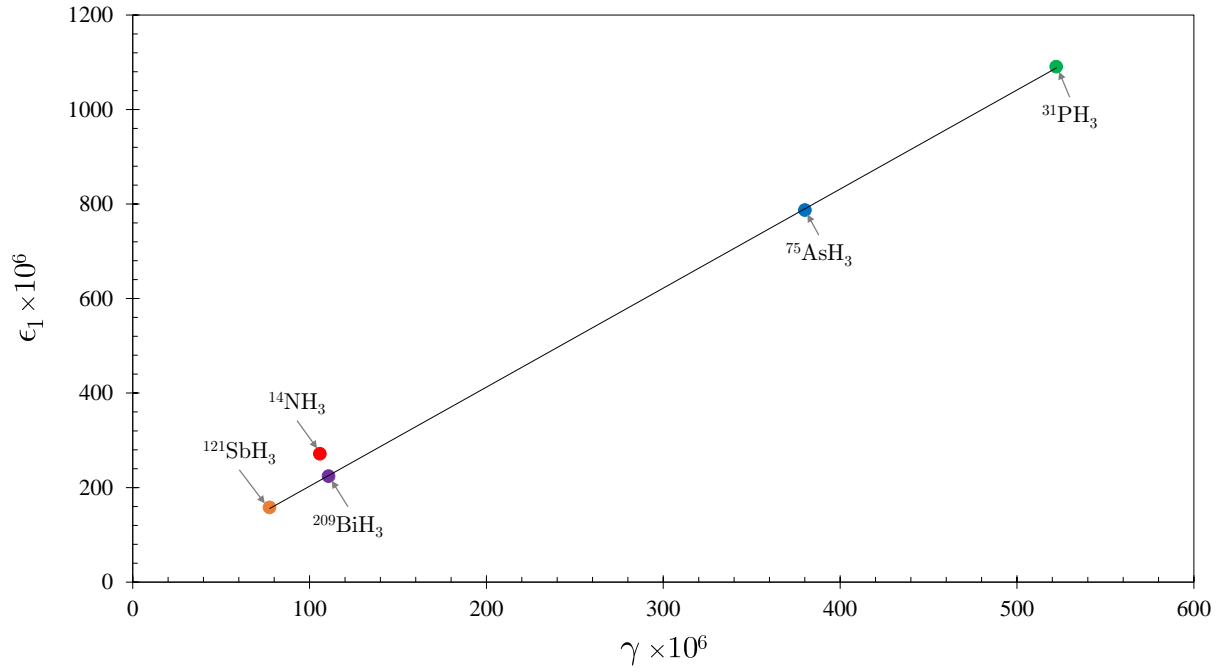


Figura 3.9: Gráfica de ϵ_1 definido en (3.6) contra γ definido en (3.4) para los modos de flexión.

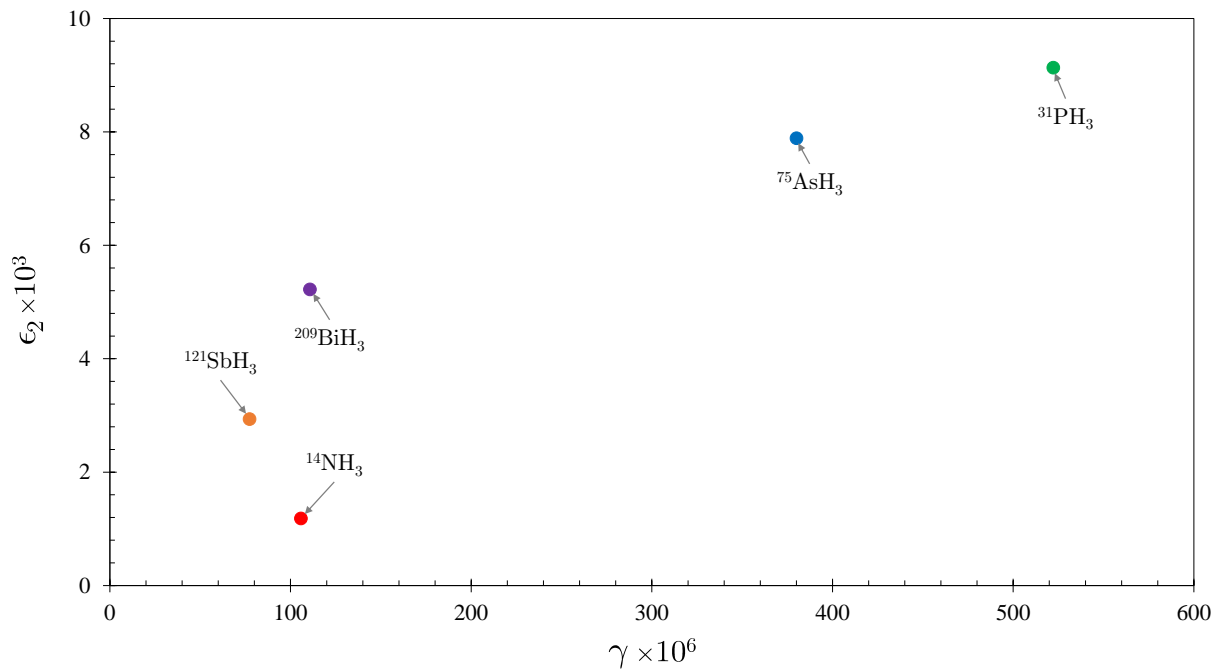


Figura 3.10: Gráfica de ϵ_2 definido en (3.6) contra γ definido en (3.4) para los modos de flexión.

Del análisis para los modos de tensión hicimos notar la enorme separación de las energías fundamentales en la arsina, un hecho que revierte la secuencia esperada desde el punto de vista químico. Mientras que el nitrógeno y fósforo son no metales con configuraciones

$$\text{N} : [\text{He}]2s^22p^3, \quad (3.9)$$

$$\text{P} : [\text{Ne}]3s^23p^3, \quad (3.10)$$

el arsénico y antimonio son metaloides caracterizados por la aparición de los orbitales d

$$\text{As} : [\text{Ar}]4s^23d^{10}4p^3, \quad (3.11)$$

$$\text{Sb} : [\text{Kr}]5s^24d^{10}5p^3. \quad (3.12)$$

Por último, el bismuto es un metal con configuración

$$\text{Bi} : [\text{Xe}]6s^24f^{14}5d^{10}6p^3, \quad (3.13)$$

donde los orbitales f aparecen, dotándolo de diferentes propiedades. Resulta entonces que podemos identificar dos tipos de cambios en el comportamiento esperado de modos locales a normales. Para las tensiones tenemos un orden invertido entre P y As, mientras que en las flexiones el orden invertido es sobre Sb y Bi. Se conjetura que este comportamiento es una manifestación del cambio cualitativo en la configuración química del átomo central en la serie de hidruros de los pnictógenos.

Capítulo 4

Descripción general de vibraciones

Hasta ahora se ha presentado una descripción local de vibraciones para moléculas piramidales, tomando en cuenta los Hamiltonianos vibracionales a orden cuadrático en ambas coordenadas locales y normales, haciendo que conserven la poliada dentro de su esquema. Tomando ventaja de la realización algebraica de las coordenadas y momentos en términos de los operadores de creación y aniquilación se logró conectar los Hamiltonianos de ambos esquemas, local y normal, al imponer ciertas aproximaciones que conserven ambas poliadas P_L y P_N . De estas aproximaciones se establecieron una serie de parámetros que permitieron estudiar el comportamiento de la transición de modos locales a normales para los grados de libertad de tensión y flexión. En general, estos parámetros son función de las constantes de estructura y/o fuerza, y estas últimas, a su vez, dependen de las energías asociadas a los estados fundamentales. En este último capítulo vamos a dar el salto a una descripción más completa al considerar los estados vibracionales excitados para las mismas moléculas piramidales, concretamente sobre las moléculas PH_3 , AsH_3 y SbH_3 . Antes de llevar a cabo esta nueva descripción primero requerimos presentar los ingredientes necesarios sobre los cuales está sustentado, es decir, que necesitamos hablar del modelo de osciladores de Morse interactuantes [87, 88]. En el capítulo 1 se mencionó brevemente que al considerar osciladores armónicos locales es posible establecer el mapeo isomorfo entre las coordenadas internas y las variables de Morse bajo una representación algebraica para poder considerar la anarmonización.

4.1. Representación algebraica del Hamiltoniano en la variable de Morse

Partimos pues del Hamiltoniano para el oscilador de Morse unidimensional

$$\hat{\mathcal{H}}^M = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + D\hat{y}^2, \quad (4.1)$$

donde μ es la masa reducida, D es la profundidad del pozo de potencial y la variable de Morse está definida como

$$y(q) = 1 - e^{-\beta q}, \quad (4.2)$$

donde q es la coordenada de desplazamiento interna y β fija el ancho del potencial. Al tomar la aproximación en coordenadas internas, donde suponemos que el operador es $\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q}$, entonces la ecuación de Schrödinger para el potencial de Morse es

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial q^2} + D (1 - e^{-\beta q})^2 \right] \Psi = E_M \Psi. \quad (4.3)$$

siendo sus eigenfunciones

$$\Psi_v^j(z) = N_v^j e^{-\frac{z}{2}} z^s L_v^{2s}(z), \quad (4.4)$$

donde $z = (2j + 1)e^{-\beta q}$ es una variable adimensional que está asociada con la coordenada de desplazamiento, $L_v^{2s}(z)$ son los polinomios asociados de Laguerre y N_v^j es la constante de normalización. Las etiquetas j y v corresponden al número de cuantos máximo (que corta el espacio) y en turno respectivamente. Estos definen el estado del oscilador y están relacionados de la siguiente manera

$$\kappa = 2j + 1 = \sqrt{\frac{8\mu D}{\hbar^2 \beta^2}}, \quad s = j - v = \sqrt{\frac{-2\mu E}{\beta^2 \hbar^2}}. \quad (4.5)$$

Es interesante notar que v no puede tomar el valor de j ya que implicaría un valor de la energía igual a cero, entonces solamente puede tomar valores enteros $v = 0, 1, \dots, j - 1$. Además, vemos que j fija un valor κ que está íntimamente relacionado con la profundidad del pozo. Se le conoce como el parámetro de anarmonicidad y se vuelve relevante conforme su valor sea menor, es decir, que la profundidad del pozo del potencial es pequeña. Con el propósito de efectuar un desarrollo adecuado del Hamiltoniano en términos de las funciones de Morse, nuevamente es imprescindible considerar la conservación de la poliada normal (2.65) como consecuencia de haber identificado las interacciones de resonancia. Es así que la forma general del Hamiltoniano en el espacio de configuración toma la forma funcional

$$\hat{\mathcal{H}}^{[4]}(\mathbf{p}, \mathbf{y}) = \hat{\mathcal{H}}_s + \hat{\mathcal{H}}_b + \hat{\mathcal{H}}_{sb}, \quad (4.6)$$

donde $\hat{\mathcal{H}}_s$ contiene a los términos de tensión, $\hat{\mathcal{H}}_b$ involucra a las contribuciones de flexión y $\hat{\mathcal{H}}_{sb}$ toma en cuenta aquellos términos de interacción tensión-flexión. Este Hamiltoniano es presentado en el apéndice A de [78] desarrollándose en términos de las coordenadas de Morse hasta orden cuártico. Debido a que puede resultar engorrosa la selección de aquellas contribuciones que conservan la poliada dentro del espacio de configuración, es conveniente trasladar el Hamiltoniano a una representación algebraica. En este sentido, se propone el desarrollo de las coordenadas y momentos de Morse en términos de los operadores escalera $\hat{b}^\dagger(\hat{b})$. La realización algebraica hasta orden cuadrático de estas variables toman la forma

$$\hat{p} = \frac{i}{2} \sqrt{2\hbar\omega\mu} \left[f_v \hat{b}^\dagger - \hat{b} f_v + \frac{1}{\sqrt{\kappa}} (g_v \hat{b}^\dagger \hat{b}^\dagger - \hat{b} \hat{b} g_v) + \mathcal{O}(1/\kappa) \right], \quad (4.7a)$$

$$\frac{\hat{y}}{\beta} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega\mu}} \left[f_v \hat{b}^\dagger + \hat{b} f_v + \frac{1}{\sqrt{\kappa}} (f_v^d + g_v \hat{b}^\dagger \hat{b}^\dagger + \hat{b} \hat{b} g_v) + \mathcal{Q}(1/\kappa) \right]. \quad (4.7b)$$

donde $\{f_v, g_v, f_v^d\}$ son funciones del número de cuantos v [89]. Los operadores $\{\hat{b}^\dagger, \hat{b}, \hat{v}\}$ constituyen un álgebra dinámica para el potencial de Morse. Para un número de cuantos

v muy grande o cuando κ es pequeña, los términos de orden $1/\sqrt{\kappa}$ deben ser incluidos. Sin embargo, si nos acotamos en la zona inferior del espectro resulta razonable despreciar aquellos términos de orden $1/\sqrt{\kappa}$ [51] tomando los límites

$$\lim_{\kappa \rightarrow \infty} f_v = 1, \quad \lim_{\kappa \rightarrow \infty} g_v = -1, \quad (4.8)$$

lo que nos permite proponer como aproximación un desarrollo de las funciones de Morse simple de la forma

$$\hat{p} \simeq \frac{i}{2} \sqrt{2\hbar\omega\mu} (\hat{b}^\dagger - \hat{b}), \quad \frac{\hat{y}}{\beta} \simeq \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega\mu}} (\hat{b}^\dagger + \hat{b}). \quad (4.9)$$

Las eigenfunciones (4.4) bajo esta representación se pueden expresar de forma abstracta

$$\Psi_v^j(z) = \langle z | j, v \rangle \quad (4.10)$$

y los operadores escalera de Morse para el i -ésimo oscilador con un número cuántico vibracional $v_i = 0, 1, \dots, j_i - 1$ tienen los siguientes elementos de matriz

$$\hat{b}_i^\dagger |j_i, v_i\rangle = \sqrt{(v_i + 1) \left(1 - \frac{v_i + 1}{\kappa_i}\right)} |j_i, v_i + 1\rangle, \quad (4.11a)$$

$$\hat{b}_i |j_i, v_i\rangle = \sqrt{v_i \left(1 - \frac{v_i}{\kappa_i}\right)} |j_i, v_i - 1\rangle, \quad (4.11b)$$

$$\hat{v}_i |j_i, v_i\rangle = v_i |j_i, v_i\rangle. \quad (4.11c)$$

Además, estos operadores satisfacen las siguientes relaciones de conmutación propias del álgebra $su(2)$:

$$[\hat{b}_i, \hat{b}_j^\dagger] = \left(1 - \frac{2\hat{v}_i + 1}{\kappa_i}\right) \delta_{ij}, \quad [\hat{v}_i, \hat{b}_j^\dagger] = \hat{b}_i^\dagger \delta_{ij}, \quad [\hat{v}_i, \hat{b}_j] = -\hat{b}_i \delta_{ij}. \quad (4.12)$$

Entonces el Hamiltoniano de Morse en su realización algebraica toma la forma

$$\hat{\mathcal{H}}_i^M = \frac{1}{2} \hbar \omega_i \left(\hat{b}_i^\dagger \hat{b}_i + \hat{b}_i \hat{b}_i^\dagger + \frac{1}{2\kappa_i} \right), \quad (4.13)$$

donde sus eigenvalores son

$$E_i^M = \hbar \omega_i \left[(v_i + 1/2) - \frac{1}{\kappa_i} (v_i + 1/2)^2 \right], \quad (4.14)$$

con

$$\omega_i = \sqrt{\frac{2D_i\beta_i^2}{\mu_i}}, \quad \kappa_i = \sqrt{\frac{8\mu_i D_i}{\hbar^2 \beta_i^2}}. \quad (4.15)$$

El límite armónico es obtenido cuando $\kappa \rightarrow \infty$ de manera que recuperamos las expresiones del caso del oscilador armónico, es decir,

$$\lim_{\kappa_i \rightarrow \infty} \hat{b}_i^\dagger = \hat{a}_i^\dagger, \quad \lim_{\kappa_i \rightarrow \infty} \hat{b}_i = \hat{a}_i, \quad (4.16)$$

donde los operadores $\hat{a}^\dagger(\hat{a})$ corresponden precisamente con los operadores bosónicos del oscilador armónico. Esto se traduce en una simplificación de la descripción vibracional al despreciar las contribuciones anarmónicas y como consecuencia los operadores escalera de Morse pueden ser tratados como bosones, siendo una aproximación razonable [90]. Sin embargo, estamos interesados en incluir la parte anarmónica con el fin de mejorar la descripción vibracional [91]. En este sentido, al insertar (4.9) en (4.6) llegamos a la representación algebraica del Hamiltoniano de Morse

$$\hat{\mathcal{H}}^{[4]}(\{\hat{b}_i^\dagger, \hat{b}_i\}) = \hat{\mathcal{H}}_s + \hat{\mathcal{H}}_b + \hat{\mathcal{H}}_{sb}, \quad (4.17)$$

donde para la contribución puramente de tensión tenemos

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_s = & \tilde{\omega}_s \sum_{i=1}^3 \hat{\mathcal{H}}_i^M + \lambda_s \sum_{i>j=1}^3 \hat{b}_i^\dagger \hat{b}_j + \alpha_1^s \hat{I}_{n_1^2} + \alpha_2^s \hat{I}_{11/22} \\ & + \alpha_3^s (2\hat{I}_{11/33} + 8\hat{I}_{n_1 n_2}) + \alpha_4^s (\hat{I}_{11/23} + 2\hat{I}_{n_1 3/2}), \end{aligned} \quad (4.18)$$

mientras que para los términos de flexión es

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_b = & \tilde{\omega}_b \sum_{i=4}^6 \hat{\mathcal{H}}_i^M + \lambda_s \sum_{i>j=4}^6 \hat{b}_i^\dagger \hat{b}_j + \alpha_1^b \hat{I}_{n_4^2} + \alpha_2^b \hat{I}_{66/44} + \alpha_3^b (2\hat{I}_{66/44} + 8\hat{I}_{n_4 n_5}) \\ & + \alpha_4^b (\hat{I}_{66/45} + 2\hat{I}_{n_6 5/4}) + \gamma_1^b \hat{I}_{66/44} + \gamma_2^b \hat{I}_{66/45} + \gamma_3^b (\hat{I}_{66/45} - 2\hat{I}_{n_6 5/4}), \end{aligned} \quad (4.19)$$

y para las contribuciones de interacción tensión-flexión

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_{sb} = & \zeta_1 \hat{f}_{1/66} + \zeta_2 \hat{f}_{1/44} + \zeta_3 \hat{f}_{1/46} + \zeta_4 \hat{f}_{1/56} + \eta_1 \hat{O}_{n_1 n_6} + \eta_2 \hat{O}_{n_1 6/5} \\ & + \eta_3 (\hat{O}_{16/35} + \hat{O}_{16/25}) + \eta_4 (\hat{O}_{16/34} + \hat{O}_{14/36}) + \eta_5 \hat{O}_{n_6 1/2} + \eta_6 \hat{O}_{n_1 n_4} \\ & + \eta_7 \hat{O}_{n_1 6/4} + \eta_8 \hat{O}_{n_6 1/3} + \gamma_1^{sb} \hat{O}_{16/35} + \gamma_2^{sb} \hat{O}_{16/25} + \gamma_3^{sb} \hat{O}_{16/34} + \gamma_4^{sb} \hat{O}_{14/36}. \end{aligned} \quad (4.20)$$

Aquí hemos usado la siguiente notación para los operadores:

$$\hat{P}_{i/jk} = \hat{S}(\hat{b}_i^\dagger \hat{b}_j \hat{b}_k), \quad (4.21a)$$

$$\hat{P}_{n_i n_j} = \hat{S}(\hat{n}_i \hat{n}_j), \quad (4.21b)$$

$$\hat{P}_{n_i j/k} = \hat{S}(\hat{n}_i \hat{b}_j^\dagger \hat{b}_k), \quad (4.21c)$$

$$\hat{P}_{ij/kl} = \hat{S}(\hat{b}_i^\dagger \hat{b}_j^\dagger \hat{b}_k \hat{b}_l), \quad (4.21d)$$

siendo $\hat{n}_i = \hat{b}_i^\dagger \hat{b}_i$ el número de cuantos. Los operadores $\hat{P} = \hat{f}, \hat{I}, \hat{O}$ simetrizan los términos de interacción a través del operador de simetrización \hat{S} . Tomemos un ejemplo concreto para apreciar su efecto con la siguiente interacción de Fermi:

$$\begin{aligned} \hat{f}_{1/46} &= \hat{S}(\hat{b}_1^\dagger \hat{b}_4 \hat{b}_6) \\ &= \sum_{R \in \mathcal{C}_{3v}} \hat{O}_R(\hat{b}_1^\dagger \hat{b}_4 \hat{b}_6) \\ &= \hat{b}_1^\dagger \hat{b}_4 \hat{b}_6 + \hat{b}_2^\dagger \hat{b}_5 \hat{b}_4 + \hat{b}_3^\dagger \hat{b}_6 \hat{b}_5 + \hat{b}_1^\dagger \hat{b}_4 \hat{b}_5 + \hat{b}_2^\dagger \hat{b}_5 \hat{b}_6 + \hat{b}_3^\dagger \hat{b}_6 \hat{b}_4. \end{aligned}$$

A veces la aplicación del operador de simetrización nos conduce a la repetición de ciertas interacciones, por lo que se deben omitir los términos redundantes, como es el caso del operador $\hat{O}_{n_1 n_4} = \hat{n}_1 \hat{n}_4 + \hat{n}_2 \hat{n}_5 + \hat{n}_3 \hat{n}_6$. Por último, los parámetros espectroscópicos son dados en términos de las constantes de fuerza y de estructura. Esta simple realización de las interacciones es una consecuencia de haber despreciado las contribuciones anarmónicas en los conmutadores (4.12). Hasta ahora podemos expresar un Hamiltoniano para moléculas piramidales en términos de osciladores de Morse interactuantes bajo una representación algebraica, conservando la poliada local, pero debemos cuestionarnos sobre que base va a actuar. Esto es esencial si pretendemos llevar a cabo la descripción de excitaciones vibracionales.

4.2. Construcción de la base local/normal adaptada por simetría

Un estudio más detallado al respecto se aborda en [68], pero de manera general la aproximación consiste en identificar subespacios invariantes sobre los osciladores locales asociados con cada coordenada interna, proyectarlos y luego diagonalizar los operadores de número para introducir las etiquetas normales. Consideremos un espacio η -dimensional conformado por todas las coordenadas internas q que permiten describir las vibraciones de una molécula. Sobre cada tipo de coordenada interna actúan las operaciones de simetría del grupo G propio de la molécula y no existe operación de simetría alguna que transforme un tipo de coordenada en otra. Es por esto que podemos definir subespacios invariantes por cada coordenada interna de la forma

$$\mathcal{L}_\eta = \sum_q \oplus \mathcal{L}_{\eta_q}^q, \quad (4.22)$$

donde la cantidad de coordenadas independientes η_q define la dimensión de cada subespacio invariante. En las moléculas piramidales identificamos dos subespacios invariantes en (2.43) definidos por las coordenadas internas de tensión y flexión, cada uno de dimensión 3. Cada coordenada $q_i \in \mathcal{L}_{\eta_q}^q$ describe el movimiento de un oscilador. Si consideramos que es armónico, entonces podemos tomar ventaja de la representación algebraica para que los eigenestados de dicho oscilador puedan verse como $|n_i\rangle$, siendo n_i el número de cuantos del i -ésimo oscilador. Bajo la representación del número de ocupación, el estado general para una coordenada interna q dada toma la forma

$$|n_1 \cdots n_{\eta_q}\rangle = |n_1\rangle \otimes \cdots \otimes |n_{\eta_q}\rangle, \quad (4.23)$$

el cual se caracteriza por el número total de cuantos

$$n_q = \sum_{i=1}^{\eta_q} n_i. \quad (4.24)$$

Esto quiere decir que existen subespacios invariantes dentro de $\mathcal{L}_{\eta_q}^q$ que se van a caracterizar por el número de cuantos total n_q . Lo anterior puede expresarse mediante la siguiente suma

directa

$$\mathcal{L}_{\eta_q}^q = \sum_{n_q} \oplus \mathcal{L}_{\eta_q}^q(n_q). \quad (4.25)$$

Incluso dentro del subespacio $\mathcal{L}_{\eta_q}^q(n_q)$ existen algunos estados que se relacionan entre sí a través de la acción de un operador de permutación \wp_{ij} de la forma

$$\wp_{ij} |n_1 \cdots n_i \cdots n_j \cdots n_{\eta_q}\rangle = |n_1 \cdots n_j \cdots n_i \cdots n_{\eta_q}\rangle, \quad (4.26)$$

lo que define patrones de partición p . Nuevamente, la implicación de esto es la identificación de nuevos subespacios invariantes etiquetados por una partición bien definida, llevando a cabo la reducción del espacio

$$\mathcal{L}_{\eta_q}^q(n_q) = \sum_p \oplus \mathcal{L}_{\eta_q}^q(n_q, p). \quad (4.27)$$

Para ilustrar este hecho vamos a tomar como ejemplo a los osciladores de flexión del PH_3 , cuyos estados vibracionales locales son $|n_4 n_5 n_6\rangle$. Si $n_\theta = 2$ entonces existen las siguientes particiones: $[2]$ y $[1,1]$, siendo aquellos subespacios

$$\mathcal{L}_3^\theta(2, [2]) = \{|200\rangle, |020\rangle, |002\rangle\}, \quad (4.28a)$$

$$\mathcal{L}_3^\theta(2, [1, 1]) = \{|110\rangle, |101\rangle, |011\rangle\}, \quad (4.28b)$$

por lo que el espacio se caracteriza por su suma directa

$$\mathcal{L}_6^\theta(2) = \mathcal{L}_3^\theta(2, [2]) \oplus \mathcal{L}_3^\theta(2, [1, 1]). \quad (4.29)$$

Naturalmente, hace falta incluir el concepto de la poliada para que exista una concordancia con el Hamiltoniano (4.17) que sí la toma en cuenta. En ese caso recordemos que la poliada es un pseudonúmero cuántico que engloba todos aquellos eigenestados conectados entre sí mediante interacciones de resonancia, las cuales son presumiblemente las más relevantes. La poliada puede expresarse en términos del número de cuantos normales ν_i o locales n_i . Al considerar que los osciladores son equivalentes en el esquema local, la poliada va a depender de n_q en la q -ésima coordenada interna como

$$P_L = \sum_q c_q n_q, \quad (4.30)$$

donde c_q es un coeficiente entero que se define conforme a las interacciones de resonancia propias de la molécula. Sabemos, por ejemplo, que para las moléculas piramidales la poliada P_L , definida en (2.66), considera las resonancias de Fermi y Darling-Dennison. Al final podemos construir un nuevo conjunto de subespacios invariantes σ -dimensional mediante el siguiente producto directo

$$\mathcal{L}_\sigma^{\{q\}}(\{n_q\}, \{p\}, P_L) = \prod_q \otimes \mathcal{L}_{\eta_q}^q(n_q, p), \quad (4.31)$$

donde los subespacios son ortogonales entre sí para diferentes poliadas, número de cuantos total y particiones

$$\mathcal{L}_\sigma^{\{q\}}(\{n_q\}, \{p\}, P_L) \perp \mathcal{L}_\sigma^{\{q'\}}(\{n'_q\}, \{p'\}, P'_L). \quad (4.32)$$

Pensemos por ejemplo en construir este nuevo subespacio invariante (4.31) para el PH_3 con $P_L = 2$. Esta poliada se puede construir tomando el número de cuantos máximos de cada coordenada interna de dos formas distintas:

$$\{n_r, n_\theta\} = \{1, 0\}, \{0, 2\}. \quad (4.33)$$

Los subespacios generados en el primer caso son:

$$\mathcal{L}_3^r(1, [1]) = \{|100\rangle, |010\rangle, |001\rangle\}, \quad (4.34)$$

$$\mathcal{L}_1^\theta(0, [0]) = \{|000\rangle\}, \quad (4.35)$$

donde en cada caso solamente existe una única partición. El correspondiente producto directo permite obtener el siguiente subespacio

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_3^{\{r,\theta\}}(\{1, 0\}, \{[1], [0]\}, 2) &= \mathcal{L}_3^r(1, [1]) \otimes \mathcal{L}_1^\theta(0, [0]), \\ &= \{|100000\rangle, |010000\rangle, |001000\rangle\}. \end{aligned} \quad (4.36)$$

En el segundo caso tenemos para las tensiones

$$\mathcal{L}_1^r(0, [0]) = \{|000\rangle\}, \quad (4.37)$$

y para las flexiones los correspondientes subespacios están dados en (4.28). Con estas tres ecuaciones podemos construir dos nuevos subespacios:

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_3^{\{r,\theta\}}(\{0, 2\}, \{[0], [2]\}, 2) &= \mathcal{L}_1^r(0, [0]) \otimes \mathcal{L}_3^\theta(2, [2]), \\ &= \{|000200\rangle, |000020\rangle, |000002\rangle\}; \end{aligned} \quad (4.38)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_3^{\{r,\theta\}}(\{0, 2\}, \{[0], [1, 1]\}, 2) &= \mathcal{L}_1^r(0, [0]) \otimes \mathcal{L}_3^\theta(2, [1, 1]), \\ &= \{|000110\rangle, |000101\rangle, |000011\rangle\}, \end{aligned} \quad (4.39)$$

La generación de estos subespacios invariantes nos provee de un espacio mínimo para llevar a cabo la proyección mediante el método de funciones propias, del cual hicimos uso para encontrar las coordenadas adaptadas por simetría dadas en (2.71). Como se hizo notar en su momento, la diagonalización de la matriz de representación de un CCOC-II es suficiente para etiquetar de forma biunívoca a todas las funciones de la forma (2.13) porque la etiqueta asociada a la repetición de las representaciones ya era provista desde el principio por el Hamiltoniano. Sabiendo la forma del operador \hat{C}_{II} y que es independiente del espacio, entonces se puede llevar a cabo la diagonalización de los elementos de matriz

$$||\langle i|\hat{C}_{II}|j\rangle||; \quad |i\rangle \in \mathcal{L}_\sigma^{\{q\}}(\{n_q\}, \{p\}, P_L), \quad (4.40)$$

donde $i = 1, \dots, \sigma$. Lo anterior arroja como resultado un conjunto de eigenfunciones conocido como la base local adaptada por simetría

$$|\Gamma\gamma, \{n_q\}, \{p\}, P_L\rangle = \sum_{i=1}^{\sigma} C_i^{\Gamma\gamma} |i\rangle. \quad (4.41)$$

Esta nueva base porta las etiquetas $\Gamma\gamma$ correspondientes a representaciones irreducibles que provienen de una cadena canónica de grupos. Particularmente el CCOC-II para las moléculas piramidales se construyó basándose en la cadena $\mathcal{C}_{3v} \supset \mathcal{C}_s^a$.

Al situarnos en la región baja del espectro, donde la aproximación armónica es válida, resulta ser que las etiquetas normales usualmente cumplen con ser buenos números cuánticos. Si bien no podemos dar con la base normal propiamente, lo que se puede hacer es construir una base que sea isomorfa a la base normal que dependa de la base local. Por ello, se propone la diagonalización de los operadores de número normal $\hat{\nu}_{q,\Gamma}$ sobre la base local adaptada por simetría. Haciendo la identificación $\{\hat{\nu}_1, \hat{\nu}_2\} \rightarrow \hat{\nu}_{q,A_1}$ y $\{\hat{\nu}_3, \hat{\nu}_4\} \rightarrow \hat{\nu}_{q,E}$, los operadores de número normales están dados en términos de los operadores normales de creación y aniquilación

$$\hat{\nu}_{A_1} = \hat{\mathcal{A}}_{A_1}^\dagger \hat{\mathcal{A}}_{A_1}, \quad \hat{\nu}_E = \sum_{\gamma=A',A''} \hat{\mathcal{A}}_{E,\gamma}^\dagger \hat{\mathcal{A}}_{E,\gamma}, \quad (4.42)$$

siendo expresiones que suponen una conservación de la poliada $P_L = P_N$, por lo tanto la transformación de Bogoliubov (2.98) se está tomando en cuenta. La aplicación del operador $\hat{\nu}_{q,\Gamma}$ sobre (4.41) nos permite obtener las matrices

$$\langle \Gamma\gamma, \{n_q\}, \{p\}, P_L | \hat{\nu}_{q',\Gamma'} | \Gamma\gamma, \{n_q\}, \{p\}, P_L \rangle \quad (4.43)$$

y su diagonalización nos conduce finalmente a la base normal

$$|\{\nu_{q,\Gamma}\}\rangle = \sum_{i=1}^{\sigma} C_{\Gamma\gamma,i}^{\{\nu_q\}} |i\rangle. \quad (4.44)$$

No obstante, al haber operadores de número asociados a representaciones bidimensionales hacen falta etiquetas para poder distinguir sus componentes. Adicionalmente se tendría que diagonalizar los operadores $\hat{\ell}_3^2$ y $\hat{\ell}_4^2$. Al final los estados normales se deben caracterizar como $|\nu_1\nu_2\nu_3^{\ell_3}\nu_4^{\ell_4}\rangle$. A pesar de que este tratamiento considere una base armónica, es igualmente válido si la base local proviene de funciones anarmónicas como la de Morse o Pöschl-Teller.

4.3. Aplicación a sistemas moleculares

En general, para moléculas pequeñas se dispone de sus superficies de energía potencial (SEP) calculadas a partir de cálculos *ab initio* y, particularmente, estas existen para la serie de moléculas piramidales. Sin embargo, hasta el mejor de los cálculos no consigue emular un espectro vibracional de calidad espectroscópica debido a la alta precisión de las mediciones espectroscópicas. En [36] se propuso el ajuste de un conjunto de parámetros espectroscópicos para refinar la descripción espectroscópica. Mediante esta ruta es posible resolver el problema de la falta de energías experimentales. Desafortunadamente, esta aproximación ya no puede ser usada cuando el tamaño de la molécula incrementa. Por lo tanto, una aproximación alternativa menos costosa en términos computacionales es necesaria. En este contexto es que se presenta el estudio sobre la serie de las moléculas

piramidales. La aproximación propuesta consiste en un modelo de osciladores armónicos bajo la representación algebraica, pero con la ventaja de incluir la anarmonicidad, la cual proviene del modelo de osciladores en términos del potencial de Morse. Hay que aclarar que esta aproximación no pretende competir directamente contra los métodos variacionales o contra los trabajos llevados a cabo por *P. Jensen*, más bien esto representa una alternativa adecuada para tratar con sistemas más complejos. A continuación vamos a mostrar que al seguir el hilo de esta aproximación algebraica se obtiene una descripción razonable debido a la identificación apropiada de las interacciones físicas involucradas.

El Hamiltoniano algebraico (4.17) involucra $N_x = 31$ parámetros, donde algunos de ellos están asociados con la combinación lineal de operadores. En las moléculas piramidales es de nuestro interés saber el número de energías experimentales disponibles N_{exp} ya que hay ocasiones resulta ser un número limitado, lo que impide realizar una descripción adecuada de las mismas. Por lo tanto, tenemos que establecer un criterio físico para seleccionar el subconjunto de interacciones que logren una descripción de calidad espectroscópica con $N_x < N_{exp}$. Aunque la realización algebraica está dada en términos de las interacciones del esquema local, hemos mostrado en el capítulo anterior que las moléculas piramidales presentan un grado de localidad/normalidad distinto. Además, la poliada se estableció en la base de las resonancias pertenecientes a la región baja del espectro (fundamentales y primeros sobretonos), las cuales indican que el lenguaje natural para la descripción de las interacciones es dentro del esquema normal. En este sentido, se propone rescatar del Hamiltoniano (4.17) aquellos términos de interacción expresados en ambos esquemas local y normal, un hecho que ayuda a identificar las principales interacciones físicas. Con esto en mente, la representación de las interacciones puede ser diferente para cada molécula.

Considerando la tabla 2.8 se espera que ambas interacciones de resonancia, Fermi y Darling-Dennison, sean significativas. Por un lado, tenemos la interacción de resonancia de Fermi, la cual se puede representar bajo el esquema de modos locales. Por otro lado, la interacción de Darling-Dennison puede ser considerada explícitamente dentro del esquema normal, pero también implícitamente como una interacción local. Además, el momento angular vibracional es expresado naturalmente en términos del esquema de modos normales. Es así que podemos retomar el Hamiltoniano (4.17) que conserva la poliada y separarlo en dos contribuciones que reflejan el carácter de las interacciones de la forma:

$$\boxed{\hat{\mathcal{H}}_{fit} = \hat{\mathcal{H}}^{(N)} + \hat{\mathcal{H}}^{(L)}}. \quad (4.45)$$

La primera contribución esta dada en el esquema normal por

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}^{(N)} = & \omega_1 \hat{\mathcal{A}}_1^\dagger \hat{\mathcal{A}}_1 + \omega_2 \hat{\mathcal{A}}_2^\dagger \hat{\mathcal{A}}_2 + \omega_3 \sum_{i=1}^2 \hat{\mathcal{A}}_{3,i}^\dagger \hat{\mathcal{A}}_{3,i} + \omega_4 \sum_{i=1}^2 \hat{\mathcal{A}}_{4,i}^\dagger \hat{\mathcal{A}}_{4,i} \\ & + g_{33} \hat{\ell}_3^2 + g_{44} \hat{\ell}_4^2 + g_{34} \hat{\ell}_3 \cdot \hat{\ell}_4 + x_{144} \hat{\nu}_1 \hat{\nu}_4^2 + x_{324} \hat{\nu}_3 \{ \hat{\nu}_2, \hat{\nu}_4 \} + d_N \hat{D}_{11/33}, \end{aligned} \quad (4.46)$$

donde los correspondientes operadores de número están definidos de acuerdo con (2.98), estableciendo el mapeo isomorfo $\hat{c}_i^\dagger(\hat{c}_i) \rightarrow \hat{b}_i^\dagger(\hat{b}_i)$. Hay que aclarar que se está siguiendo la

numeración según la convención de Herzberg. Además, tenemos las siguientes definiciones de los operadores normales:

$$\hat{\ell}_3 = \sqrt{2} \left[\hat{\mathcal{A}}_3^\dagger \times \hat{\mathcal{A}}_3 \right]^{A_2}, \quad (4.47a)$$

$$\hat{\ell}_4 = \sqrt{2} \left[\hat{\mathcal{A}}_4^\dagger \times \hat{\mathcal{A}}_4 \right]^{A_2}, \quad (4.47b)$$

$$\{\hat{\nu}_i, \hat{\nu}_j\} = \frac{1}{2}(\hat{\nu}_i \hat{\nu}_j + \hat{\nu}_j \hat{\nu}_i), \quad (4.47c)$$

$$\hat{D}_{11/33} = \hat{\mathcal{A}}_1^\dagger \hat{\mathcal{A}}_1^\dagger \hat{\mathcal{A}}_3 \hat{\mathcal{A}}_3 + \hat{\mathcal{A}}_1 \hat{\mathcal{A}}_1 \hat{\mathcal{A}}_3^\dagger \hat{\mathcal{A}}_3^\dagger, \quad (4.47d)$$

siendo $\hat{D}_{11/33}$ la resonancia de Darling-Dennison, mientras que $\hat{\ell}_3$ y $\hat{\ell}_4$ son las contribuciones al momento angular por parte de las tensiones y flexiones respectivamente. Para la segunda contribución con interacciones en el esquema local se tiene

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}^{(L)} = & \beta_1^{(s)} \hat{I}_{n_1^2} + \beta_2^{(s)} \hat{I}_{n_1 n_2} + \beta_1^{(b)} \hat{I}_{n_4^2} + \beta_2^{(b)} \hat{I}_{n_4 n_5} + \beta_1^{(sb)} \hat{I}_{n_1 n_4} + \beta_2^{(sb)} \hat{I}_{n_1 n_5} \\ & + \gamma^{(sb)} \hat{\omega}_s \hat{\Lambda}_b + \gamma^{(b)} \hat{I}_{66/64} + \zeta_1 \hat{f}_{1/66} + \zeta_2 \hat{f}_{1/44} + \zeta_3 \hat{f}_{1/46} + \zeta_4 \hat{f}_{1/56}, \end{aligned} \quad (4.48)$$

donde $\hat{f}_{i/jk}$ son las resonancias de Fermi, además de que se tienen las definiciones:

$$\hat{\omega}_s = \sum_{i=1}^3 \hat{b}_i^\dagger \hat{b}_i, \quad \hat{\omega}_b = \sum_{i=4}^6 \hat{b}_i^\dagger \hat{b}_i; \quad (4.49a)$$

$$\hat{\Lambda}_s = \sum_{i \neq j=1}^3 \hat{b}_i^\dagger \hat{b}_j, \quad \hat{\Lambda}_b = \sum_{i \neq j=4}^6 \hat{b}_i^\dagger \hat{b}_j, \quad (4.49b)$$

las cuales se relacionan con los operadores normales de la forma:

$$\hat{\omega}_s = \hat{\mathcal{A}}_1^\dagger \hat{\mathcal{A}}_1 + \sum_{i=1}^2 \hat{\mathcal{A}}_{3,i}^\dagger \hat{\mathcal{A}}_{3,i}, \quad \hat{\omega}_b = \hat{\mathcal{A}}_2^\dagger \hat{\mathcal{A}}_2 + \sum_{i=1}^2 \hat{\mathcal{A}}_{4,i}^\dagger \hat{\mathcal{A}}_{4,i}; \quad (4.50a)$$

$$\hat{\Lambda}_s = 2\hat{\mathcal{A}}_1^\dagger \hat{\mathcal{A}}_1 - \sum_{i=1}^2 \hat{\mathcal{A}}_{3,i}^\dagger \hat{\mathcal{A}}_{3,i}, \quad \hat{\Lambda}_b = 2\hat{\mathcal{A}}_2^\dagger \hat{\mathcal{A}}_2 - \sum_{i=1}^2 \hat{\mathcal{A}}_{4,i}^\dagger \hat{\mathcal{A}}_{4,i}. \quad (4.50b)$$

Nótese que las interacciones locales no aparecen en términos de combinaciones lineales como en el caso del Hamiltoniano de tensión-flexión (4.20).

Haciendo uso del Hamiltoniano (4.45), que actúa sobre una base adaptada por simetría, se puede llevar a cabo la descripción de excitaciones vibracionales. Esto consiste en optimizar los parámetros espectroscópicos mediante un ajuste por mínimos cuadrados con respecto a unas energías experimentales dados los valores arbitrarios fijos $\{N_x, \kappa_s, \kappa_b\}$. Este conjunto está conformado por un número total de parámetros involucrados N_x así como por los parámetros de anarmonicidad de tensión κ_s y flexión κ_b propios de cada molécula. Una revisión más detallada sobre este método de ajuste se puede encontrar en el apéndice B del presente trabajo. Los parámetros espectroscópicos se irán modificando en cada paso de la minimización hasta que la mejor descripción sea alcanzada, buscando que la desviación de

la media cuadrática *rms*, expresada en (B.17) en términos de la desviación cuadrática de las energías χ^2 , sea la mínima. Además, se incluye la determinación de la significancia de los ajustes a través del análisis de errores estadísticos con el cálculo de incertidumbres para cada uno de los x_i parámetros. Por un lado, la incertidumbre δx_i está definida entorno al valor χ^2 . Por otro lado, la incertidumbre ϵx_i determina el intervalo en el cual un x_i varía cuando el resto de otros los parámetros son nuevamente optimizados [92, 93].

Debido a que el número de energías experimentales disponibles para la serie de moléculas piramidales es limitado, se consideró una aproximación descrita en [37], donde algunos de los parámetros son tomados de las constantes de fuerza obtenidas por cálculos *ab initio*. En particular, fueron tomadas las constantes de fuerza de Fermi $\{f_{r\theta\theta}, f_{r\theta\theta'}, f_{r\theta'\theta'}, f_{r\theta'\theta''}\}$ así como las de segundo orden tensión-flexión $\{f_{r\theta}, f_{r\theta'}\}$ que provienen de [35] para obtener los parámetros espectroscópicos a través de las relaciones tomadas del apéndice B de [78]:

$$hc\zeta_1 = \frac{\hbar}{4} \left(\frac{\partial g_{q_1 q_6}}{\partial q_6} \right)_0 \sqrt{2\hbar\omega_s\mu_s} - \frac{\hbar}{4} \left(\frac{\partial g_{q_6 q_6}}{\partial q_1} \right)_0 \omega_b\mu_b \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_s\mu_s}} + \frac{\hbar}{4\omega_b\mu_b} \left(\beta_b \frac{f_{r\theta'}}{r_{eq}} + \frac{f_{r\theta'\theta'}}{r_{eq}^2} \right) \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_s\mu_s}}, \quad (4.51a)$$

$$hc\zeta_2 = \frac{\hbar}{4} \left(\frac{\partial g_{q_1 q_4}}{\partial q_4} \right)_0 \sqrt{2\hbar\omega_s\mu_s} + \frac{\hbar}{4\omega_b\mu_b} \left(\beta_b \frac{f_{r\theta}}{r_{eq}} + \frac{f_{r\theta\theta}}{r_{eq}^2} \right) \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_s\mu_s}}, \quad (4.51b)$$

$$hc\zeta_3 = \frac{\hbar}{4} \left(\frac{\partial g_{q_1 q_4}}{\partial q_6} \right)_0 \sqrt{2\hbar\omega_s\mu_s} - \frac{\hbar}{4} \left(\frac{\partial g_{q_6 q_4}}{\partial q_1} \right)_0 \omega_b\mu_b \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_s\mu_s}} + \frac{\hbar}{2\omega_b\mu_b} \frac{f_{r\theta\theta'}}{r_{eq}^2} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_s\mu_s}}, \quad (4.51c)$$

$$hc\zeta_4 = \frac{\hbar}{4} \left(\frac{\partial g_{q_6 q_5}}{\partial q_1} \right)_0 2\omega_b\mu_b \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_s\mu_s}} + \frac{\hbar}{4\omega_b\mu_b} \frac{f_{r\theta'\theta''}}{r_{eq}^2} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_s\mu_s}}. \quad (4.51d)$$

A continuación se presentan los respectivos ajustes de las moléculas PH₃, AsH₃ y SbH₃. La exclusión de NH₃ y BiH₃ tiene que ver con el hecho de que uno presenta la inversión, lo que implica tener un grupo puntual de simetría distinto al resto de moléculas piramidales, mientras que el otro no posee suficientes energías experimentales; al final no sería posible realizar una descripción adecuada en ambos casos.

4.3.1. Fosfina

Comencemos con la molécula de la fosfina PH₃, la cual presenta las siguientes constantes de estructura: $r_{eq} = 1.412 \text{ \AA}$ y $\theta_{eq} = 93.4^\circ$ [37]. Desde el punto de vista de los criterios de localidad/normalidad, sabemos que esta molécula presenta un comportamiento de modos locales en tensiones, pero también posee características propias de un comportamiento de modos normales en las flexiones. Sin embargo, recordemos que la separación de los niveles de energía sitúan a la arsina con un carácter más normal en las tensiones. Este hecho no

es definitivo debido a que el parámetro ϵ_2 sigue la tendencia esperada de acuerdo con el parámetro de estructura x_g . Aun así, esto sugiere que para llevar a cabo la descripción vibracional del PH_3 tiene que haber más contribuciones normales que deben ser tomadas en cuenta a diferencia de las otras dos moléculas.

Usando el Hamiltoniano completo (4.45) un primer ajuste fue llevado a cabo involucrando 48 energías experimentales dadas en [38], las cuales llegan hasta la poliada 6 por debajo de los 7000 cm^{-1} . Se congelaron los cuatro parámetros espectroscópicos de Fermi ζ_i y se excluyeron las contribuciones de momento angular g_{44} y g_{34} , obteniéndose una desviación $rms = 1.80 \text{ cm}^{-1}$. Con el fin de explorar los efectos de las interacciones de Fermi, se liberó el parámetro ζ_4 , lo que condujo a una reducción significativa del $rms = 1.04 \text{ cm}^{-1}$. Los 18 parámetros optimizados son mostrados en la tabla 4.1, de los cuales 15 fueron liberados y los 3 de Fermi se congelaron durante el ajuste. En la tabla 4.2 la comparación entre las energías experimentales y la descripción teórica es mostrada. Las componentes dominantes de los eigenestados con respecto a ambas bases, local y normal, son incluidas. El estado local mostrado corresponde al primer término de la base adaptada por simetría, pero el resto de los términos de dicha base también contribuyen en el valor de estos coeficientes.

Tabla 4.1: Parámetros espectroscópicos optimizados (en cm^{-1}) con las incertidumbres correspondientes para el PH_3 usando el Hamiltoniano (4.45) para 48 niveles de energía vibracionales experimentales por debajo de los 7000 cm^{-1} ($P = 6$). Los parámetros están asociados con un pozo del potencial donde $\kappa_s = 54$ y $\kappa_b = 280$. Los criterios de la calidad del ajuste y su rms son incluidas. Los parámetros ζ_1 , ζ_2 y ζ_3 fueron congelados de acuerdo con las constantes de fuerza dadas en [35].

Parámetro	Ajuste	ϵx_i	δx_i
ω_1	2407.10	0.3612	0.0937
ω_2	995.09	0.1415	0.0495
ω_3	2412.62	0.3015	0.0753
ω_4	1119.71	0.2318	0.0330
g_{44}	3.8473	0.0679	0.0259
$\beta_1^{(s)}$	2.2779	0.1538	0.0314
$\beta_2^{(s)}$	-0.4861	0.0854	0.0506
$\beta_1^{(b)}$	4.2850	0.1173	0.0121
$\beta_2^{(b)}$	-5.2899	0.0884	0.0168
$\beta_1^{(sb)}$	2.4522	0.1541	0.0850
$\beta_2^{(sb)}$	-16.0079	0.0947	0.0469
ζ_1	-0.2260	-	-
ζ_2	4.3316	-	-
ζ_3	8.7881	-	-
ζ_4	2.1363	0.3120	0.1975
x_{144}	0.9222	0.0515	0.0361
x_{234}	3.6634	0.3695	0.3173
$\gamma^{(sb)}$	15.1206	0.3582	0.1946
χ^2	34.33		
rms	1.04		

Tabla 4.2: Ajuste de energías para el PH_3 usando el Hamiltoniano (4.45) incluyendo las 48 niveles de energía vibracionales experimentales ($P = 6$), donde $rms = 1.04 \text{ cm}^{-1}$. Los correspondientes parámetros son dados en la Tabla 4.1.

Poliada	Normal \hat{P}	Normal Estado	Local Estado	Local Coef.	Energía [cm^{-1}]		Δ [cm^{-1}]
					Exp.	Teo.	
Simetría A_1							
1		$ 0100\rangle$	$ 000100\rangle$	1.000	991.9	991.94	-0.0
2		$ 0200\rangle$	$ 000110\rangle$	0.693	1972.38	1972.70	-0.3
2		$ 0002\rangle$	$ 000200\rangle$	0.693	2227.73	2227.38	0.4
2		$ 1000\rangle$	$ 100000\rangle$	0.997	2321.04	2321.01	0.0
3		$ 0300\rangle$	$ 000111\rangle$	0.249	2941.07	2942.49	-1.4
3		$ 0102\rangle$	$ 000111\rangle$	0.406	3212.57	3210.46	2.1
3		$ 1100\rangle$	$ 100010\rangle$	0.716	3306.88	3306.08	0.8
3		$ 0011\rangle$	$ 100100\rangle$	0.722	3441.01	3439.83	1.2
4		$ 0202\rangle$	$ 000211\rangle$	0.362	4182.48	4182.65	-0.2
4		$ 1200\rangle$	$ 100011\rangle$	0.265	4280.79	4279.82	1.0
4		$ 0111\rangle$	$ 100200\rangle$	0.337	4423.68	4422.42	1.3
4		$ 0004\rangle$	$ 000400\rangle$	0.394	4428.55	4429.07	-0.5
4		$ 1002\rangle$	$ 100011\rangle$	0.369	4519.9	4518.87	1.0
4		$ 0020\rangle^*$	$ 200000\rangle$	0.981	4563.72	4563.44	0.3
4		$ 2000\rangle^*$	$ 110000\rangle$	0.992	4643.68	4644.10	-0.4
5		$ 1300\rangle$	$ 100111\rangle$	0.242	5242.3	5242.48	-0.2
5		$ 1102\rangle$	$ 100111\rangle$	0.326	5496.83	5498.51	-1.7
5		$ 0120\rangle^*$	$ 200010\rangle$	0.728	5541.52	5542.01	-0.5
5		$ 2100\rangle^*$	$ 110001\rangle$	0.393	5623.13	5622.80	0.3
5		$ 1011\rangle$	$ 200100\rangle$	0.761	5673.64	5673.72	-0.0
6		$ 3000\rangle^*$	$ 210000\rangle$	0.981	6879.9	6880.04	-0.1
Simetría A_2							
3		$ 0011\rangle$	$ 100010\rangle$	0.998	3425.13	3426.64	-1.5
5		$ 0013\rangle$	$ 100021\rangle$	0.562	5603.84	5604.82	-1.0
6		$ 0014\rangle$	$ 100040\rangle$	0.276	6708.28	6707.70	0.6
Simetría E							
1		$ 0001\rangle$	$ 000100\rangle$	1.000	1118.93	1119.93	-1.0
2		$ 0101\rangle$	$ 000200\rangle$	0.608	2107.93	2107.21	0.7
2		$ 0002\rangle$	$ 000011\rangle$	0.609	2236.11	2237.52	-1.4
2		$ 0010\rangle$	$ 100000\rangle$	0.998	2325.8	2325.88	-0.0
3		$ 0201\rangle$	$ 000012\rangle$	0.737	3084.35	3083.23	1.1
3		$ 0102\rangle$	$ 000300\rangle$	0.304	3221.19	3221.96	-0.8
3		$ 0110\rangle$	$ 100010\rangle$	0.720	3311.22	3311.25	-0.0

3	0003⟩	0.985	000300⟩	0.434	3333.92	3333.26	0.7
3	0011⟩	0.633	100100⟩	0.709	3436.29	3438.31	-2.0
4	0210⟩	0.983	100011⟩	0.268	4285.64	4285.40	0.2
4	1101⟩	0.779	010200⟩	0.611	4407.33	4407.77	-0.4
4	0111⟩	0.766	100200⟩	0.317	4419.45	4420.23	-0.8
4	0004⟩	0.943	000400⟩	0.238	4436.96	4436.99	-0.0
4	0012⟩	0.558	100011⟩	0.400	4518.98	4519.28	-0.3
4	1002⟩	0.553	001011⟩	0.661	4537.44	4536.55	0.9
4	0012⟩	0.422	100200⟩	0.556	4547.88	4547.72	0.2
4	1010⟩	0.680	200000⟩	0.983	4564.02	4563.63	0.4
5	0310⟩	0.972	100111⟩	0.241	5248.81	5248.55	0.3
5	1110⟩	0.654	200010⟩	0.725	5541.73	5542.28	-0.5
5	0013⟩	0.809	001012⟩	0.426	5643.12	5642.54	0.6
5	0021⟩	0.394	020100⟩	0.853	5649.75	5648.47	1.3
5	0013⟩	0.594	100300⟩	0.437	5653.12	5653.53	-0.4
5	0021⟩	0.437	200100⟩	0.760	5673.05	5673.67	-0.6
5	0021⟩*	0.534	110010⟩	0.983	5748.98	5748.60	0.4

Tabla 4.3: Parámetros espectroscópicos optimizados (en cm^{-1}) con las incertidumbres correspondientes para el PH_3 usando el Hamiltoniano (4.45) para 64 niveles de energía vibracionales experimentales por debajo de los 9040 cm^{-1} ($P = 8$). Los parámetros están asociados con un pozo del potencial donde $\kappa_s = 70$ y $\kappa_b = 280$. Los criterios de la calidad del ajuste y su *rms* son incluidas. Los parámetros ζ_1 y ζ_2 fueron congelados de acuerdo con las constantes de fuerza dadas en [35].

Parámetro	Ajuste	ϵx_i	δx_i
ω_1	2398.22	0.4588	0.1580
ω_2	995.40	0.2866	0.0996
ω_3	2404.18	0.4310	0.0996
ω_4	1119.23	0.5045	2.7892
g_{44}	3.9670	0.1494	0.0589
$\beta_1^{(s)}$	-9.7897	0.1334	0.0443
$\beta_2^{(s)}$	-0.1860	0.0925	0.0506
$\beta_1^{(b)}$	4.8977	0.2371	0.0260
$\beta_2^{(b)}$	-6.0118	0.1606	0.0324
$\beta_1^{(sb)}$	2.8028	0.3060	0.1834
$\beta_2^{(sb)}$	-16.4455	0.1587	0.0835
ζ_1	-0.2260	-	-
ζ_2	4.3316	-	-
ζ_3	5.4399	-	-
ζ_4	3.8268	0.5312	0.3471
x_{144}	0.6546	0.0988	0.0719
$\gamma^{(sb)}$	13.9269	0.6377	0.3839
χ^2	155.58		
<i>rms</i>	1.74		

Tabla 4.4: Ajuste de energías para el PH_3 usando el Hamiltoniano (4.45) incluyendo las 64 niveles de energía vibracionales experimentales ($P = 8$), donde $rms = 1.74 \text{ cm}^{-1}$. Los correspondientes parámetros son dados en la Tabla 4.3.

Poliada	Normal \hat{P}	Normal Estado	Local Coef.	Local Estado	Energía [cm^{-1}]		Δ [cm^{-1}]	
					Exp.	Teo.		
Simetría A_1								
1		$ 0100\rangle$	1.000	$ 000100\rangle$	1.000	991.9	992.86	-1.0
2		$ 0200\rangle$	0.996	$ 000110\rangle$	0.699	1972.38	1973.40	-1.0
2		$ 0002\rangle$	0.998	$ 000200\rangle$	0.699	2227.73	2227.84	-0.1
2		$ 1000\rangle$	0.997	$ 100000\rangle$	0.997	2321.04	2321.08	-0.0
3		$ 0300\rangle$	0.990	$ 000111\rangle$	0.255	2941.07	2941.86	-0.8
3		$ 0102\rangle$	0.990	$ 000111\rangle$	0.420	3212.57	3210.45	2.1
3		$ 1100\rangle$	0.987	$ 100010\rangle$	0.720	3306.88	3306.67	0.2
3		$ 0011\rangle$	0.991	$ 100100\rangle$	0.723	3441.01	3440.82	0.2
4		$ 0400\rangle$	0.982	$ 000211\rangle$	0.502	3896.02	3898.46	-2.4
4		$ 0202\rangle$	0.947	$ 000211\rangle$	0.365	4182.48	4181.26	1.2
4		$ 1200\rangle$	0.970	$ 100011\rangle$	0.271	4280.79	4279.79	1.0
4		$ 0111\rangle$	0.934	$ 100200\rangle$	0.329	4423.68	4419.62	4.1
4		$ 0004\rangle$	0.887	$ 000400\rangle$	0.430	4428.55	4430.14	-1.6
4		$ 1002\rangle$	0.709	$ 100011\rangle$	0.367	4519.9	4518.67	1.2
4		$ 0020\rangle^*$	0.589	$ 200000\rangle$	0.968	4563.72	4562.77	1.0
4		$ 2000\rangle^*$	0.606	$ 110000\rangle$	0.991	4643.68	4645.34	-1.7
5		$ 1300\rangle$	0.949	$ 100111\rangle$	0.248	5242.3	5240.70	1.6
5		$ 1102\rangle$	0.744	$ 100111\rangle$	0.301	5496.83	5496.69	0.1
5		$ 0120\rangle^*$	0.585	$ 200010\rangle$	0.756	5541.52	5540.55	1.0
5		$ 2100\rangle^*$	0.599	$ 110001\rangle$	0.404	5623.13	5623.96	-0.8
5		$ 1011\rangle$	0.655	$ 200100\rangle$	0.748	5673.64	5674.01	-0.4
6		$ 0220\rangle$	0.407	$ 200011\rangle$	0.221	6503.1	6506.13	-3.0
6		$ 1020\rangle$	0.457	$ 300000\rangle$	0.702	6714.6	6713.64	1.0
6		$ 3000\rangle^*$	0.690	$ 210000\rangle$	0.984	6879.9	6880.79	-0.9
6		$ 0030\rangle$	0.492	$ 111000\rangle$	0.991	6971.16	6972.19	-1.0
7		$ 1021\rangle$	0.590	$ 210001\rangle$	0.530	7961.9	7959.78	2.1
8		$ 2020\rangle$	0.289	$ 400000\rangle$	0.627	8788.0	8787.69	0.3
8		$ 0040\rangle$	0.368	$ 310000\rangle$	0.880	9040.0	9037.56	2.4
Simetría A_2								
3		$ 0011\rangle$	0.997	$ 100010\rangle$	0.997	3425.13	3427.25	-2.1
5		$ 0013\rangle$	0.876	$ 100021\rangle$	0.550	5603.84	5604.37	-0.5
6		$ 0014\rangle$	0.557	$ 100040\rangle$	0.270	6708.28	6705.59	2.7
Simetría E								

1	0001⟩	1.000	000100⟩	1.000	1118.93	1120.18	-1.3
2	0101⟩	0.994	000200⟩	0.597	2107.93	2108.21	-0.3
2	0002⟩	0.994	000011⟩	0.598	2236.11	2237.38	-1.3
2	0010⟩	0.998	100000⟩	0.998	2325.8	2326.26	-0.5
3	0201⟩	0.986	000012⟩	0.751	3084.35	3083.81	0.5
3	0102⟩	0.975	000120⟩	0.702	3221.19	3221.89	-0.7
3	0110⟩	0.992	100010⟩	0.726	3311.22	3311.82	-0.6
3	0003⟩	0.977	000300⟩	0.454	3333.92	3333.56	0.4
3	1001⟩	0.638	010100⟩	0.980	3423.9	3425.48	-1.6
3	0011⟩	0.639	100100⟩	0.714	3436.29	3438.92	-2.6
4	0210⟩	0.983	100011⟩	0.277	4285.64	4285.05	0.6
4	1101⟩	0.664	010200⟩	0.636	4407.33	4407.53	-0.2
4	0111⟩	0.653	100200⟩	0.331	4419.45	4418.24	1.2
4	0004⟩	0.956	000400⟩	0.242	4436.96	4436.33	0.6
4	0012⟩	0.571	100011⟩	0.398	4518.98	4519.41	-0.4
4	1002⟩	0.559	001011⟩	0.653	4537.44	4536.52	0.9
4	0012⟩	0.415	100200⟩	0.561	4547.88	4548.77	-0.9
4	1010⟩	0.675	200000⟩	0.972	4564.02	4562.98	1.0
5	0310⟩	0.972	100111⟩	0.248	5248.81	5246.22	2.6
5	1110⟩	0.661	200010⟩	0.760	5541.73	5540.76	1.0
5	0013⟩	0.802	010120⟩	0.422	5643.12	5641.50	1.6
5	0021⟩	0.326	002010⟩	0.851	5649.75	5647.75	2.0
5	0013⟩	0.656	100300⟩	0.449	5653.12	5654.15	1.0
5	1011⟩	0.330	200100⟩	0.747	5673.05	5673.91	-0.9
5	0021⟩*	0.514	110010⟩	0.980	5748.98	5750.40	-1.4
6	2010⟩	0.269	300000⟩	0.745	6714.6	6713.88	0.7
6	2010⟩	0.595	012000⟩	0.989	6883.73	6883.28	0.5
6	0030⟩	0.634	120000⟩	0.987	6890.86	6889.23	1.6
7	0130⟩	0.207	300010⟩	0.491	7679.1	7683.81	-4.7
7	1021⟩	0.224	030100⟩	0.720	7775.5	7778.78	-3.0
7	0031⟩	0.680	210001⟩	0.476	7961.9	7963.47	-1.6
8	1030⟩	0.291	400000⟩	0.668	8788.0	8787.55	0.4
8	2020⟩	0.335	130000⟩	0.879	9040.	9040.75	-0.8

Este hecho de la liberación del parámetro ζ_4 nos habla sobre la viabilidad de una renormalización del resto de las contribuciones de Fermi para mejorar la descripción vibracional. Tomando esta consideración, se llevó a cabo un segundo ajuste que involucra 64 energías experimentales tomadas de [36, 38], las cuales llegan hasta la poliada 8 por debajo de los 9040 cm^{-1} y englobando todas las transiciones dipolares con magnitudes significativas. Además, el parámetro que se asocia a la interacción de Fermi $\hat{f}_{1/46}$ fue congelado, pero se modificó su valor a $\zeta_3 = 5.4399$ de acuerdo con las constantes de fuerza dadas en [35], obteniéndose un $rms = 1.74 \text{ cm}^{-1}$. Los $14 + 3$ parámetros optimizados son mostrados en la tabla 4.3 y en la tabla 4.4 la comparación entre las energías experimentales y la descripción teórica es mostrada.

En general, la asignación de modos normales coincide con *Jensen et al* en [38], pero para aquellos estados marcados con asterisco existe cierta discrepancia. Los estados que presentan esta situación corresponden a $|0020\rangle$ y $|2000\rangle$, los cuales en [38] están asignados al revés. La explicación de este hecho es que ambos estados interactúan entre sí a través de la resonancia de Darling-Dennison y como consecuencia se da una mezcla de dichos estados. Una situación similar ocurre para los estados $|2100\rangle$ y $|0120\rangle$. En la tabla 4.5 tales mezclas son presentadas. La resonancia de Darling-Dennison que mezcla este par de estados está dada en términos de los operadores locales debido a que la componente dominante es local.

Tabla 4.5: Componentes de estados mezclados a través de interacciones de Darling-Dennison en la fosfina marcados con asteriscos en la tabla 4.2.

Poliada	Estado	%	%	Energía (cm ⁻¹)
		$ 2000\rangle$	$ 0020\rangle$	
4	$ 0020\rangle$	38.45	60.40	4563.72
4	$ 2000\rangle$	60.90	39.17	4643.68
		$ 2100\rangle$	$ 0120\rangle$	
5	$ 0120\rangle$	37.17	58.50	5541.52
5	$ 2100\rangle$	59.10	38.29	5623.13

Hay otros dos estados sin ninguna coincidencia con la asignación de las etiquetas dadas en [36], los cuales son $|3000\rangle$ y $|0021\rangle$ correspondientes a las simetrías A_1 y E respectivamente. Ambas presentan una componente local dominante, lo que significa que la asignación en términos de una base normal no puede llevarse a cabo. Al introducir la siguiente notación $|n_1 n_2 n_3 \nu_2 \nu_4^{\ell_4}\rangle$ en términos del número de cuantos locales n_i en tensión y del número de cuantos normales ν_j en flexión, podemos hacer una nueva identificación de estos estados. Para el primer estado, bajo esta nueva notación híbrida, vemos que $|3000\rangle \rightarrow |21000^0\rangle$ para esta descripción y resulta que corresponde justamente con la asignación $|21000^0\rangle$ dada en [36]; para el segundo estado $|0021\rangle$ no es el caso y únicamente podemos decir que su etiquetado normal proviene de [38], aunque sabemos que no es válida dicha etiqueta.

4.3.2. Arsina

Vamos a considerar la molécula de la arsina con los siguientes parámetros de estructura al equilibrio: $r_{eq} = 1.51106 \text{ \AA}$ y $\theta_{eq} = 92.069^\circ$ [77]. Esta molécula ya ha sido estudiada en [77, 78]. Aquí se mejoró la descripción vibracional basados en el estudio previo sobre la transición de modos locales a normales en el capítulo 3 del presente trabajo, con la novedad de que se consideraron interacciones adicionales del esquema de modos normales, las cuales no habían sido tomadas en cuenta anteriormente. Resulta que las contribuciones asociadas con el momento angular fueron incluidas, donde únicamente las interacciones $\hat{\ell}_4^2$ y $\hat{\ell}_3 \cdot \hat{\ell}_4$ llegan a ser relevantes, pero no $\hat{\ell}_3^2$. En este caso, la representación normal de la interacción de Darling-Dennison $\hat{D}_{11/33}$ no fue incluida. Esto es debido a que ya fue tomada en cuenta implícitamente a través de los operadores locales. Para esta descripción hemos tomado los mismos parámetros de anarmonicidad $\kappa_s = 56$ y $\kappa_b = 200$ en los potenciales de Morse. Previamente en [78] se presentaron dos ajustes considerando las energías vibracionales

hasta $P_N = 10$ y $P_N = 12$ respectivamente. En este caso, retomamos el último caso que incluye 35 energías experimentales y, al igual que en dicho estudio previo, las interacciones de Fermi fueron tomadas en cuenta para ser ajustadas de acuerdo con las constantes de fuerza provistas de un cálculo *ab initio* en [83]. Esto es necesario debido al hecho de que el número de energías experimentales disponibles no son suficientes para estabilizar los parámetros relacionados con las interacciones de Fermi en el ajuste. En la tabla 4.6 los 10 + 4 parámetros involucrados son dados, arrojando una desviación de $rms = 2.50 \text{ cm}^{-1}$. Este resultado puede ser comparado contra la descripción previa de [78], donde se obtuvo una desviación $rms = 3.07 \text{ cm}^{-1}$ usando 8 + 4 parámetros. Los dos parámetros adicionales son precisamente g_{44} y g_{34} . En la tabla 4.7 se muestran tanto las energías experimentales como las teóricas. Encontramos que esta descripción representa una mejora significativa con respecto a la anteriormente realizada ya que, en este caso, solo un estado presenta un residual considerable de $\Delta = 4 \text{ cm}^{-1}$, mientras que en el estudio anterior existen al menos 4 estados con residuales $\Delta = 4 \text{ cm}^{-1}$ y dos más con $\Delta = 6 \text{ cm}^{-1}$.

El hecho de que la interacción de Darling-Dennison haya sido tomada en cuenta de esa forma mediante las interacciones locales significa que hay una mezcla de estados normales. Estos se presentan en la tabla 4.8 y están marcados por un asterisco en la tabla 4.7. Esta molécula es bastante difícil de describir como puede ser apreciar en otras descripciones [79]. Debería ser claro que la calidad de las funciones de onda debe ser examinada mediante un cálculo de intensidades de transición, por ejemplo.

Tabla 4.6: Parámetros espectroscópicos optimizados (en cm^{-1}) con las incertidumbres correspondientes para el AsH_3 usando el Hamiltoniano (4.45) para 35 niveles de energía vibracionales experimentales ($P = 12$). Los parámetros están asociados con un pozo del potencial donde $\kappa_s = 56$ y $\kappa_b = 200$. Los criterios de la calidad del ajuste y su rms son incluidas. Los parámetros ζ_i fueron congelados de acuerdo con las constantes de fuerza dadas en [35].

Parámetro	Ajuste	ϵx_i	δx_i
ω_1	2188.39	0.2512	0.1315
ω_2	910.94	0.2772	0.1541
ω_3	2202.05	0.2060	0.0816
ω_4	1007.20	0.2685	0.0912
g_{44}	1.4833	0.1075	0.0363
g_{34}	-4.0655	0.7942	0.5412
$\beta_1^{(s)}$	0.9540	0.5810	0.0179
$\beta_1^{(b)}$	2.3942	0.0643	0.0166
$\beta_2^{(sb)}$	-14.1060	0.2294	0.0705
ζ_1	1.7068	-	-
ζ_2	7.5082	-	-
ζ_3	3.7540	-	-
ζ_4	5.5313	-	-
$\gamma^{(b)}$	2.1353	0.0431	0.0188
χ^2	156.00		
rms	2.50		

Tabla 4.7: Ajuste de energías para el AsH_3 usando el Hamiltoniano (4.45) incluyendo las 35 niveles de energía vibracionales experimentales ($P = 12$), donde $rms = 2.50 \text{ cm}^{-1}$. Los correspondientes parámetros son dados en la Tabla 4.6.

Poliada	Normal Estado	Normal Coef.	Local Estado	Local Coef.	Energía [cm^{-1}]		Δ [cm^{-1}]
					Exp.	Teo.	
Simetría A_1							
1	$ 0100\rangle$	1.000	$ 000100\rangle$	1.000	906.75	903.84	2.9
2	$ 0200\rangle$	0.993	$ 000110\rangle$	0.655	1806.15	1809.60	-3.4
2	$ 0002\rangle$	0.993	$ 000200\rangle$	0.648	1991.0	1989.06	1.9
2	$ 1000\rangle$	0.986	$ 100000\rangle$	0.986	2115.16	2113.75	1.4
3	$ 1100\rangle$	0.967	$ 100010\rangle$	0.694	3013.0	3012.62	0.4
4	$ 0020\rangle^*$	0.517	$ 200000\rangle$	0.951	4166.77	4164.11	2.7
4	$ 2000\rangle^*$	0.513	$ 110000\rangle$	0.963	4237.7	4237.13	0.6
5	$ 0120\rangle^*$	0.569	$ 200010\rangle$	0.722	5057.0	5053.63	3.4
5	$ 2100\rangle^*$	0.557	$ 110001\rangle$	0.390	5128.0	5126.99	1.0
5	$ 1011\rangle$	0.619	$ 200100\rangle$	0.748	5158.0	5160.28	-2.3
6	$ 1020\rangle$	0.515	$ 300000\rangle$	0.774	6136.34	6138.05	-1.7
6	$ 3000\rangle$	0.677	$ 210000\rangle$	0.936	6275.83	6275.95	-0.1
6	$ 0030\rangle$	0.541	$ 111000\rangle$	0.970	6365.95	6365.24	0.7
8	$ 2020\rangle$	0.259	$ 400000\rangle$	0.555	8028.98	8028.44	0.5
8	$ 4000\rangle$	0.326	$ 310000\rangle$	0.760	8249.51	8253.15	-3.6
10	$ 1040\rangle$	0.215	$ 500000\rangle$	0.597	9841.4	9842.74	-1.3
12	$ 2040\rangle$	0.211	$ 600000\rangle$	0.569	11576.3	11573.20	3.1
Simetría E							
1	$ 0001\rangle$	1.000	$ 000100\rangle$	1.000	999.22	1001.17	-1.9
2	$ 0101\rangle$	0.998	$ 000200\rangle$	0.702	1904.12	1904.09	0.0
2	$ 0002\rangle$	0.996	$ 000011\rangle$	0.702	2003.48	2000.51	3.0
2	$ 0010\rangle$	0.997	$ 100000\rangle$	0.997	2126.42	2124.70	1.7
3	$ 1001\rangle$	0.795	$ 010100\rangle$	0.902	3102.0	3104.79	-2.8
4	$ 1010\rangle$	0.701	$ 200000\rangle$	0.966	4167.94	4166.33	1.6
4	$ 0020\rangle$	0.721	$ 011000\rangle$	0.988	4247.52	4245.95	1.6
5	$ 1110\rangle$	0.653	$ 200010\rangle$	0.727	5057.0	5054.88	2.1
5	$ 0120\rangle$	0.690	$ 011100\rangle$	0.385	5128.0	5132.45	-4.4
5	$ 1011\rangle$	0.408	$ 200100\rangle$	0.730	5158.0	5158.37	-0.4
6	$ 2010\rangle$	0.277	$ 300000\rangle$	0.768	6136.7	6138.52	-1.8
6	$ 2010\rangle$	0.532	$ 012000\rangle$	0.962	6282.35	6281.97	0.4
6	$ 0030\rangle$	0.670	$ 120000\rangle$	0.981	6294.71	6293.95	0.8
8	$ 1030\rangle$	0.250	$ 400000\rangle$	0.583	8028.98	8028.41	0.6
8	$ 3010\rangle$	0.383	$ 310000\rangle$	0.655	8257.37	8255.51	1.9
8	$ 2020\rangle$	0.391	$ 130000\rangle$	0.761	8258.37	8260.99	-2.6

10	$ 2030\rangle$	0.229	$ 500000\rangle$	0.615	9841.4	9842.66	-1.3
12	$ 2040\rangle$	0.067	$ 600000\rangle$	0.222	11576.3	11576.20	0.1

Tabla 4.8: Componentes de estados mezclados a través de interacciones de Darling-Dennison en la arsina marcados con asteriscos en la tabla 4.7.

Poliada	Estado	%	%	Energía (cm ⁻¹)
		$ 2000\rangle$	$ 0020\rangle$	
4	$ 0020\rangle$	49.98	52.02	4166.77
4	$ 2000\rangle$	51.62	46.81	4237.70
		$ 2100\rangle$	$ 0120\rangle$	
5	$ 0120\rangle$	39.75	56.10	5057.0
5	$ 2100\rangle$	57.30	36.57	5128.0

4.3.3. Estibina

Finalmente consideremos a la molécula de la estibina, la cual también ya ha sido estudiada en [78] y posee las siguientes constantes de estructura al equilibrio: $r_{eq} = 1.7 \text{ \AA}$ y $\theta_{eq} = 91.56^\circ$ [82]. Se espera que esta molécula presente el comportamiento de modos locales más fuerte de la serie de moléculas piramidales. Con tan solo 23 energías experimentales es crucial que la selección de los parámetros espectroscópicos se haga apropiadamente y con mucho cuidado. Dicho esto, empecemos por establecer aquellas interacciones relevantes del Hamiltoniano (4.45) para esta molécula. Aquí se decidió incluir la representación normal explícita de la interacción de Darling-Dennison, a pesar de que se ajustaba congelando el parámetro cada vez que se modificaba. Esta aproximación se tomó en cuenta debido a la falta de energías experimentales. De nuevo, fue necesario congelar los parámetros asociados a las interacciones de Fermi, los cuales fueron fijados con las constantes de fuerza de [83]. Los 9 + 6 parámetros involucrados son presentados en la tabla 4.9, obteniéndose un $rms = 0.86 \text{ cm}^{-1}$. Las energías disponibles hasta $P_N = 14$ se muestran en la tabla 4.10. Nuevamente, se aprecia una mejora con respecto a la descripción pasada en [78] ya que se había obtenido un $rms = 1.18 \text{ cm}^{-1}$.

Tabla 4.9: Parámetros espectroscópicos optimizados (en cm^{-1}) con las incertidumbres correspondientes para el SbH_3 usando el Hamiltoniano (4.45) para 23 niveles de energía vibracionales experimentales ($P = 14$). Los parámetros están asociados con un pozo del potencial donde $\kappa_s = 54$ y $\kappa_b = 200$. Los criterios de la calidad del ajuste y su *rms* son incluidas. Los parámetros ζ_i fueron congelados de acuerdo con las constantes de fuerza dadas en [35].

Parámetro	Ajuste	ϵx_i	δx_i
ω_1	1957.35	0.1033	0.0374
ω_2	796.22	0.2947	0.0902
ω_3	1963.90	0.1340	0.0231
ω_4	845.08	0.3169	0.0827
g_{44}	-2.0446	-	-
g_{34}	7.4338	1.0325	0.7343
$\beta_1^{(s)}$	3.7159	0.0190	0.0031
$\beta_1^{(b)}$	-4.9517	0.2152	0.0407
$\beta_1^{(sb)}$	2.0206	0.2065	0.1113
$\beta_2^{(sb)}$	-19.7474	0.1064	0.0502
ζ_1	1.2728	-	-
ζ_2	5.9278	-	-
ζ_3	3.0506	-	-
ζ_4	3.7692	-	-
d_N	-0.2024	-	-
χ^2	10.26		
<i>rms</i>	0.86		

Tabla 4.10: Ajuste de energías para el SbH_3 usando el Hamiltoniano (4.45) incluyendo las 23 niveles de energía vibracionales experimentales ($P = 14$), donde *rms* = 0.86 cm^{-1} . Los correspondientes parámetros son dados en la Tabla 4.9.

Poliada	Normal Estado	Normal Coef.	Local Estado	Local Coef.	Energía [cm^{-1}]		Δ [cm^{-1}]
					Exp.	Teo.	
Simetría A_1							
1	0100⟩	1.000	000100⟩	1.000	782.24	783.19	-0.9
2	0200⟩	0.987	000110⟩	0.572	1559.0	1558.56	0.4
2	0002⟩	0.990	000200⟩	0.572	1652.7	1652.13	0.6
2	1000⟩	0.996	100000⟩	0.996	1890.5	1889.75	0.7
3	1100⟩	0.955	100010⟩	0.820	2661.0	2660.99	0.0
4	0020⟩	0.590	200000⟩	0.989	3719.93	3719.76	0.2
5	2100⟩	0.425	200100⟩	0.467	4545.0	4544.60	0.4
6	1020⟩	0.658	300000⟩	0.990	5480.29	5480.63	-0.3
6	3000⟩	0.694	210000⟩	0.983	5607.0	5608.19	-1.2
8	2020⟩	0.449	400000⟩	0.981	7173.79	7173.70	0.0
12	2040⟩	0.318	600000⟩	0.859	10358.0	10357.6	0.4

12	$ 4020\rangle$	0.363	$ 510000\rangle$	0.966	10691.5	10691.00	0.5
14	$ 3040\rangle$	0.219	$ 700000\rangle$	0.752	11843.5	11844.00	-0.5
Simetría E							
1	$ 0001\rangle$	1.000	$ 000100\rangle$	1.000	827.85	829.78	-1.9
2	$ 0010\rangle$	0.999	$ 100000\rangle$	0.999	1894.5	1894.94	-0.4
3	$ 1001\rangle$	0.795	$ 010100\rangle$	0.904	2705	2704.72	0.3
4	$ 1010\rangle$	0.696	$ 200000\rangle$	0.994	3719.93	3720.40	-0.5
5	$ 0021\rangle$	0.329	$ 020100\rangle$	0.986	4513.0	4512.29	0.7
6	$ 2010\rangle$	0.355	$ 300000\rangle$	0.990	5480.0	5480.67	-0.7
8	$ 1030\rangle$	0.430	$ 400000\rangle$	0.981	7173.78	7173.72	0.0
12	$ 2040\rangle$	0.261	$ 600000\rangle$	0.859	10358.0	10357.60	0.4
12	$ 4020\rangle$	0.180	$ 510000\rangle$	0.966	10691.5	10691.00	0.5
14	$ 3040\rangle$	0.154	$ 700000\rangle$	0.756	11843.5	11844.10	-0.6

4.4. Redefinición del parámetro de Child-Halonen

En la práctica los parámetros δ_- y γ son evaluados usando las constantes de fuerza provenientes del esquema de modos normales de acuerdo con (2.95), las cuales a su vez son función de las energías fundamentales. Esto quiere decir que, hasta este punto, un modelo que involucre la anarmonicidad no es necesario para poder proveer de un criterio de localidad. Sin embargo, podemos conectar nuestros parámetros con el parámetro ξ definido en (1.106). Desde nuestra perspectiva, este puede ser redefinido de la forma

$$\xi' = \left| \frac{2}{\pi} \arctan(\rho) \right|, \quad (4.52)$$

donde el argumento de la función tiene la forma explícita

$$\rho = \frac{\lambda_{nor}\kappa}{\omega_{nor}} \approx \frac{(x_f + x_g - \gamma + \gamma')\kappa}{1 - \gamma + \gamma'}, \quad (4.53)$$

que incluye el parámetro κ obtenido de los ajustes de energías experimentales presentados previamente. En el límite local este nuevo parámetro ξ' satisface

$$\lim_{\{x_f, x_g\} \rightarrow 0} |\rho| = |(x_f + x_g)|\kappa \ll 1, \quad (4.54)$$

llegando a coincidir con el de *Child y Halonen* bajos las mismas condiciones. Aquí la contribución γ juega un papel relevante al indicar el comportamiento de una molécula a lo largo de una transición de modos locales a normales. En la tabla 4.11 los valores del parámetro ξ (1.106) para las moléculas piramidales son presentadas. Dichos valores se determinaron de acuerdo con las siguientes relaciones

$$\omega = \frac{1}{3}(\omega_{A_1} + 2\omega_E), \quad \lambda = \frac{1}{3}(\omega_{A_1} - \omega_E), \quad (4.55)$$

donde las frecuencias de las tensiones $\{\omega_1, \omega_3\}$ y de las flexiones $\{\omega_2, \omega_4\}$ provienen de los parámetros ajustados de las tablas 4.3, 4.6 y 4.9. Es interesante ver que estos valores no siguen la tendencia de la transición de modos locales a normales en las tensiones, pero si lo hace para las flexiones. Tomando en cuenta ahora la redefinición (4.52), el nuevo parámetro ξ' fue calculado para las mismas moléculas empleando las constantes de fuerza y los parámetros de estructura x_g previamente obtenidos del análisis de la transición de modos locales a normales del Hamiltoniano hasta términos cuadráticos, los cuales se presentan precisamente en las tablas 3.1 y 3.3. Incluso se obtuvieron valores de ξ haciendo uso de constantes de fuerza provenientes de cálculos *ab initio* con campos de fuerza cúbicos y cuárticos [35, 84]. Dichas constantes se introdujeron en la expresión (4.53) en forma del parámetro x_f .

Tabla 4.11: Parámetros ξ y ξ' obtenidos para las tres moléculas ajustadas.

Parámetro ξ	PH ₃	AsH ₃	SbH ₃
ξ_s	0.0368	0.0735	0.0382
ξ_b	0.9408	0.9040	0.8414
ξ'_s	0.0731	0.1244	0.0483
ξ'_b	0.9705	0.9494	0.9151

La información anterior se resume y presenta en la figura 4.1 exclusivamente para las tensiones, ya que la ecuación (1.106) no es del todo válida para flexiones. Como podemos notar, el parámetro ξ'_s sigue la misma tendencia que la mostrada en la correlación δ_- vs. γ , mientras que el parámetro ξ_s presenta una diferencia notable porque considera al PH₃ como la molécula con el comportamiento más local.

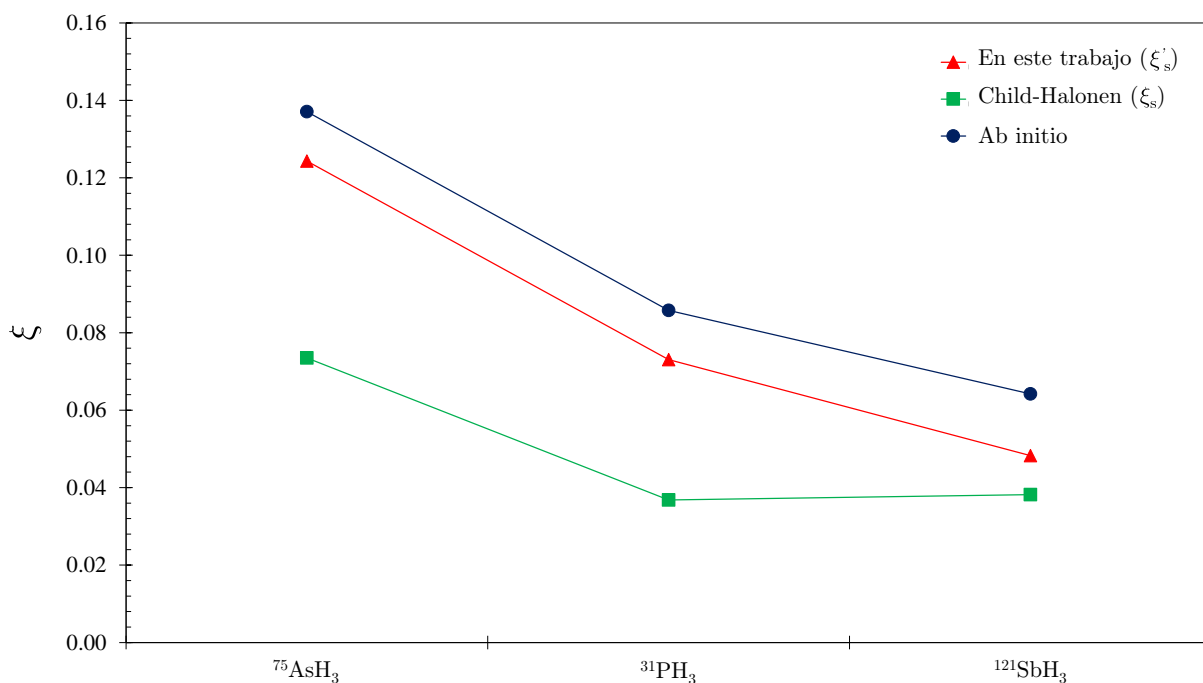


Figura 4.1: Gráfica de los parámetros ξ_s y ξ'_s para las tensiones en las moléculas piramidales ajustadas PH_3 , AsH_3 y SbH_3 . Los puntos \blacktriangle en rojo corresponden al parámetro ξ'_s definido en (4.52) usando las constantes de fuerza de la tabla 3.1. Los puntos \bullet en azul fueron obtenidos con (4.52) pero empleando las constantes de fuerza provenientes de cálculos *ab initio*: para AsH_3 y SbH_3 los valores fueron tomados de [84], mientras que para el PH_3 se usaron las de [35]. Finalmente, los puntos \blacksquare en verde corresponden al parámetro ξ_s definido en (1.106) propuesto por *Child y Halonen* usando las frecuencias de tensión obtenidas de los ajustes de las tablas 4.3, 4.6 y 4.9 sobre las relaciones (4.55).

Capítulo 5

Conclusiones y perspectivas

En este trabajo hemos presentado un estudio sobre la serie de moléculas piramidales. Se empezó por introducir un nuevo criterio para establecer el grado de localidad/normalidad asociado con un conjunto de osciladores equivalentes. Esta aproximación se basó en la conexión entre los operadores bosónicos locales y normales e hizo uso exclusivamente de las energías fundamentales y de las constantes de equilibrio $\{r_{eq}, \theta_{eq}\}$. En contraste con el criterio tradicional introducido por *Child y Halonen* que requiere de los parámetros $\{\omega, \lambda\}$ provenientes de un ajuste previo, dicha aproximación puede ser aplicada para cualquier sistema molecular, ya sea que muestre un comportamiento local o normal. Con el fin de medir el grado de localidad, algunos parámetros han sido empleados. Entre los parámetros evaluados se demostró que δ_- y γ muestran una correlación lineal robusta. Sin embargo, se presenta una anomalía en el comportamiento de modos locales a normales que provoca una inversión en el orden de la secuencia esperada, siendo esta dependiente del aumento de masa del átomo central. Este comportamiento es obtenido en ambos grados de libertad para tensión y flexión, a pesar de la diferencia de los órdenes. En este análisis el NH_3 ha sido incluido, pero en las flexiones este siempre aparece fuera de todas las gráficas de los parámetros que conectan los modos locales y normales, es decir, que no sigue la tendencia esperada. Con base en este hecho, se ha sugerido que esta característica pueda ser una manifestación de la inversión propia de la molécula. Además, la tendencia lineal para el comportamiento de modos locales a normales también aparece en los modos de flexión, un resultado sorprendente debido al hecho de que no es posible identificar un comportamiento de modos locales en las flexiones.

La descripción completa de las excitaciones vibracionales para las moléculas PH_3 , AsH_3 y SbH_3 ha sido presentada. Para poder alcanzar este objetivo hemos tenido que modelar las interacciones en ambos esquemas local y normal. Este punto de vista no es para nada común porque ambos conjuntos de osciladores equivalentes son tratados o en el esquema local (tensiones) o en el esquema normal (flexiones). Para el PH_3 se llevaron a cabo dos ajustes: el primero involucró 48 energías experimentales, optimizando 15 parámetros que se liberaron y 3 asociados a Fermi congelados, dando lugar a un $rms = 1.04 \text{ cm}^{-1}$; el segundo se realizó con 64 energías experimentales empleando $14 + 3$ parámetros, donde uno ellos asociado a la interacción de Fermi fue modificado de acuerdo con la constante de fuerza de cálculos *ab initio*, obteniéndose un $rms = 1.74 \text{ cm}^{-1}$. Para la molécula AsH_3

se ajustaron las mismas 35 energías experimentales empleadas en [78], donde ahora los parámetros g_{44} y g_{34} asociados al momento angular fueron incluidos, siendo un total de $10 + 4$ parámetros. En esta descripción se obtuvo un $rms = 2.50 \text{ cm}^{-1}$, lo cual sugiere una mejora con respecto a la desviación $rms = 3.07 \text{ cm}^{-1}$ obtenida en el estudio previo. Por último, para la molécula SbH_3 también hubo una mejora respecto a la descripción anterior [78] porque al ajustar 23 frecuencias experimentales con $9 + 6$ parámetros se llegó a un $rms = 0.86 \text{ cm}^{-1}$, a diferencia del valor previo $rms = 1.18 \text{ cm}^{-1}$.

Con el fin de evaluar el efecto de la anarmonicidad sobre el comportamiento local o normal, un criterio equivalente al propuesto por *Child y Halonen* fue planteado desde el punto de vista del modelo de osciladores equivalentes para las moléculas ajustadas PH_3 , AsH_3 y SbH_3 . Bajo esta nueva perspectiva se consiguió recuperar la tendencia mostrada por los criterios anteriormente propuestos para las tensiones, lo que inmediatamente sugiere que debe ser un criterio de localidad/normalidad válido para cualquier sistema molecular en las flexiones. Además, se encontró que la anarmonicidad de las moléculas ajustadas no juega un papel relevante a la hora de estimar el comportamiento local o normal al ser valores muy parecidos entre sí. Por el contrario, el criterio tradicional falla al intentar predecir el comportamiento local/normal de dichas moléculas e incluso los valores del parámetro ξ se subestiman debido a que se definió en su momento como un criterio de localidad en los osciladores de tensión.

Al final este estudio resulta ser el precursor de una serie de implicaciones interesantes. El descubrimiento de la correlación lineal en δ_- vs. γ en las tensiones y flexiones sugiere que hace falta la inclusión de más moléculas para probar si el comportamiento lineal se sigue obteniendo para todas las moléculas piramidales, incluyendo a sus isotopólogos. La riqueza de hacer esto vendrá acompañada de las siguientes interrogantes: ¿será posible predecir una energía fundamental que experimentalmente no esté disponible actualmente para una molécula? Y al igual que con el NH_3 en las flexiones, ¿será posible identificar comportamientos anómalos en las moléculas con estos criterios de localidad/normalidad? Además, si estamos considerando un modelo de osciladores equivalentes interactuantes, en teoría es posible extrapolar este análisis a otras moléculas que presenten una simetría distinta: AB_2 , AB_4 , AB_5 y AB_6 . Por último, en [75] se exploró la idea de partir de la transición local/normal en moléculas triatómicas con la correlación ζ vs. γ para proponer una parametrización desde una molécula con un comportamiento muy local (H_2O) hasta la más normal (CO_2). Cada punto de la parametrización representaría a una molécula con determinadas constantes de estructura y energías fundamentales. Para ciertos puntos de la parametrización se llevó a cabo un análisis de los estados excitados empleando el Hamiltoniano de Morse. Se conjetura que a altas energías el fenómeno de la ruptura de la poliada local (o la mezcla de estados excitados de diferente poliada) está asociada con el caos en los niveles de energía. El problema con este estudio es que la correlación ζ vs. γ que se usó no era lineal, por lo que su parametrización carecía de validez. Sin embargo, habiendo descubierto que δ_- vs. γ presenta una correlación lineal robusta, ahora sí tendría sentido dicha parametrización. Es justamente sobre este contexto en lo que se está trabajando en [74].

Parte III
Apéndices

Apéndice A

Determinación de los elementos de la matriz de Wilson

Recordemos que la matriz de Wilson $\mathbf{G}(\mathbf{q})$ es un término que toma en cuenta las masas de los átomos involucrados en un sistema molecular y la forma en cómo estos se relacionan entre sí a través de la conexión entre sus coordenadas internas y cartesianas. Luego de proponer el desarrollo en series de Taylor (1.46) alrededor del equilibrio, el hecho de tomar $\mathbf{G}(\mathbf{q}) \approx \mathbf{G}_0$ implica dos cosas: suponemos que existe un único mínimo estructural en la molécula y que la transformación de coordenadas cartesianas a internas tiene que ser lineal bajo la aproximación (1.47). La forma explícita para determinar los elementos de matriz es a través de la expresión

$$g_{q_i q_j} = \sum_k \sum_{\xi}^{x,y,z} \frac{1}{m_k} \left(\frac{\partial q_i}{\partial X_{k\xi}} \right) \left(\frac{\partial q_j}{\partial X_{k\xi}} \right), \quad (\text{A.1})$$

donde las derivadas de las coordenadas de desplazamiento internas q con respecto a las cartesianas $X_{k\xi}$ van a depender del espacio al que se esté refiriendo, ya sea en el de tensión

$$\left(\frac{\partial q_i}{\partial X_{k\xi}} \right) = \left(\frac{\partial r_i}{\partial X_{k\xi}} \right), \quad (\text{A.2})$$

o en el de flexión

$$\left(\frac{\partial q_j}{\partial X_{k\xi}} \right) = r_e \left(\frac{\partial \theta_j}{\partial X_{k\xi}} \right) = -\frac{r_e}{\sin \theta_j} \left(\frac{\partial \cos \theta_j}{\partial X_{k\xi}} \right), \quad (\text{A.3})$$

y donde la evaluación al equilibrio se impone cuando $r_i \rightarrow r_e$ y $\theta_j \rightarrow \theta_e$. Por un lado, luego de realizar las derivadas de los desplazamientos internos para tensiones con respecto a las coordenadas cartesianas en (A.2) para el k' -ésimo átomo, estas se pueden generalizar como

$$\left(\frac{\partial q_i}{\partial X_{k'\xi}} \right) = \frac{1}{r_i} (X_{k\xi} - X_{D\xi}) (\delta_{kk'} - \delta_{Dk'}), \quad (\text{A.4})$$

donde $X_{k\xi} \in r_i$ de acuerdo con las expresiones (2.40) de las distancias. Por otro lado, la expresión general resultante de derivar los desplazamientos internos de flexión con respecto

a las coordenadas cartesianas en (A.3) para el k'' -ésimo átomo resulta ser

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial q_j}{\partial X_{k''\xi}} \right) &= \frac{r_e \cos \theta_j}{\sin \theta_j} \left[\frac{(X_{k\xi} - X_{D\xi})(\delta_{kk''} - \delta_{Dk''})}{r_i^2} + \frac{(X_{k'\xi} - X_{D\xi})(\delta_{k'k''} - \delta_{Dk''})}{r_{i'}^2} \right] \\ &\quad - \frac{r_e}{r_i r_{i'} \sin \theta_j} [(X_{k\xi} - X_{D\xi})(\delta_{k'k''} - \delta_{Dk''}) + (X_{k'\xi} - X_{D\xi})(\delta_{kk''} - \delta_{Dk''})], \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

donde $q_j \in \angle kDk'$ para los ángulos mientras que $X_{k\xi} \in r_i$ y $X_{k'\xi} \in r_{i'}$ de acuerdo con las expresiones (2.41). Nótese que los elementos de la matriz de Wilson pueden obtenerse para el caso general donde todos los átomos (laterales A, B, C y central D) son diferentes. Sin embargo, es claro que se va a tomar en cuenta el caso de la Figura 2.1 luego de evaluar en el equilibrio: $\{A, B, C\} \rightarrow H$ y $D \rightarrow X$, donde $X = \{N, P, As, Sb, Bi\}$. Es así que los elementos de la matriz de Wilson pueden obtenerse de manera sistemática. Comencemos, por ejemplo, con el elemento $g_{q_1 q_1}$ que toma en cuenta la contribución del oscilador de tensión q_1 . Basandose en (A.4) las derivadas $(\partial q_1 / \partial X_{B\xi}) = (\partial q_1 / \partial X_{C\xi}) = 0$, por lo que los términos restantes de (A.1) son

$$\begin{aligned} g_{q_1 q_1} &= \sum_{\xi=1}^3 \left[\frac{1}{m_A} \left(\frac{\partial q_1}{\partial X_{A\xi}} \right) \left(\frac{\partial q_1}{\partial X_{A\xi}} \right) + \frac{1}{m_D} \left(\frac{\partial q_1}{\partial X_{D\xi}} \right) \left(\frac{\partial q_1}{\partial X_{D\xi}} \right) \right] \\ &= \frac{1}{m_A} \sum_{\xi=1}^3 \left[\frac{1}{r_1^2} (X_{A\xi} - X_{D\xi})^2 \right] + \frac{1}{m_D} \sum_{\xi=1}^3 \left[\frac{1}{r_1^2} (X_{A\xi} - X_{D\xi})^2 \right] \\ &= \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_D}. \end{aligned}$$

De manera análoga, se obtiene un resultado equivalente para los elementos $g_{q_2 q_2}$ y $g_{q_3 q_3}$ ya que la m_A pasa a ser m_B y m_C respectivamente. Evaluando en el equilibrio resulta que este elemento de matriz para todos los términos diagonales toma la forma general

$$g_{rr}^{(0)} = \frac{1}{m_H} + \frac{1}{m_X}. \quad (\text{A.6})$$

La obtención del elemento $g_{q_1 q_2}$ está asociada con una contribución no diagonal de la interacción entre los osciladores q_1 y q_2 . De la ecuación (A.4) vemos que las derivadas $(\partial q_1 / \partial X_{B\xi}) = (\partial q_1 / \partial X_{C\xi}) = (\partial q_2 / \partial X_{A\xi}) = (\partial q_2 / \partial X_{C\xi}) = 0$, así que (A.1) se reduce a

$$\begin{aligned} g_{q_1 q_2} &= \sum_{\xi=1}^3 \left[\frac{1}{m_D} \left(\frac{\partial q_1}{\partial X_{D\xi}} \right) \left(\frac{\partial q_2}{\partial X_{D\xi}} \right) \right] \\ &= \frac{1}{m_D} \sum_{\xi=1}^3 \left[\left(-\frac{1}{r_1} (X_{A\xi} - X_{D\xi}) \right) \left(-\frac{1}{r_2} (X_{B\xi} - X_{D\xi}) \right) \right] \\ &= \frac{1}{m_D} \left[\frac{1}{r_1 r_2} \sum_{\xi=1}^3 (X_{A\xi} - X_{D\xi})(X_{B\xi} - X_{D\xi}) \right] \\ &= \frac{\cos \theta_6}{m_D}. \end{aligned}$$

Nótese que la interacción entre los osciladores de tensión q_1 y q_2 está relacionada con el ángulo que forman entre sí θ_6 , y lo mismo se espera para los elementos $g_{q_1q_3}$ y $g_{q_2q_3}$, donde θ_6 pasaría a ser θ_5 y θ_4 respectivamente. Además, también se puede intuir fácilmente que $g_{q_1q_2} = g_{q_2q_1}$. Nuevamente, podemos generalizar estos resultados, evaluados al equilibrio, para los términos no diagonales como

$$g_{rr'}^{(0)} = \frac{\cos \theta_e}{m_X}. \quad (\text{A.7})$$

Es debido a este término que, conforme la masa del átomo central aumente $m_X \rightarrow \infty$, podemos identificar un límite local en los osciladores de tensión. Ahora seguimos con los elementos que involucran los osciladores de flexión, por ejemplo $g_{q_4q_4}$. Dicho elemento de matriz tiene que ver con una contribución diagonal que depende únicamente del oscilador de flexión q_4 . De la ecuación (A.5) vemos que la derivada $(\partial q_4 / \partial X_{A\xi}) = 0$, por lo que los términos restantes de (A.1) son

$$g_{q_4q_4} = \sum_{\xi=1}^3 \left[\frac{1}{m_B} \underbrace{\left(\frac{\partial q_4}{\partial X_{B\xi}} \right) \left(\frac{\partial q_4}{\partial X_{B\xi}} \right)}_{w_1} + \frac{1}{m_C} \underbrace{\left(\frac{\partial q_4}{\partial X_{C\xi}} \right) \left(\frac{\partial q_4}{\partial X_{C\xi}} \right)}_{w_2} + \frac{1}{m_D} \underbrace{\left(\frac{\partial q_4}{\partial X_{D\xi}} \right) \left(\frac{\partial q_4}{\partial X_{D\xi}} \right)}_{w_3} \right].$$

Desarrollando los términos de forma independiente se obtiene:

$$\begin{aligned} w_1 &= \left[\frac{r_e \cos \theta_4}{\sin \theta_4} \frac{(X_{B\xi} - X_{D\xi})}{r_2^2} - \frac{r_e}{r_2 r_3 \sin \theta_4} (X_{C\xi} - X_{D\xi}) \right]^2 \\ &= \frac{r_e^2}{r_2^2 \sin^2 \theta_4} \left[\cos^2 \theta_4 \frac{(X_{B\xi} - X_{D\xi})^2}{r_2^2} - 2 \cos \theta_4 \frac{(X_{B\xi} - X_{D\xi})(X_{C\xi} - X_{D\xi})}{r_2 r_3} + \frac{(X_{C\xi} - X_{D\xi})^2}{r_3^2} \right] \\ &= \frac{r_e^2}{r_2^2 \sin^2 \theta_4} [1 - \cos^2 \theta_4] \\ &= \frac{r_e^2}{r_2^2}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} w_2 &= \left[\frac{r_e \cos \theta_4}{\sin \theta_4} \frac{(X_{C\xi} - X_{D\xi})}{r_3^2} - \frac{r_e}{r_2 r_3 \sin \theta_4} (X_{B\xi} - X_{D\xi}) \right]^2 \\ &= \frac{r_e^2}{r_3^2 \sin^2 \theta_4} \left[\cos^2 \theta_4 \frac{(X_{C\xi} - X_{D\xi})^2}{r_3^2} - 2 \cos \theta_4 \frac{(X_{B\xi} - X_{D\xi})(X_{C\xi} - X_{D\xi})}{r_2 r_3} + \frac{(X_{B\xi} - X_{D\xi})^2}{r_2^2} \right] \\ &= \frac{r_e^2}{r_3^2 \sin^2 \theta_4} [1 - \cos^2 \theta_4] \\ &= \frac{r_e^2}{r_3^2}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
w_3 &= \left\{ -\frac{r_e \cos \theta_4}{\sin \theta_4} \left[\frac{(X_{B\xi} - X_{D\xi})}{r_2^2} + \frac{(X_{C\xi} - X_{D\xi})}{r_3^2} \right] + \frac{r_e}{r_2 r_3 \sin \theta_4} [(X_{B\xi} - X_{D\xi}) + (X_{C\xi} - X_{D\xi})] \right\}^2 \\
&= \frac{r_e^2}{\sin^2 \theta_4} \left\{ \cos^2 \theta_4 \left[\frac{(X_{B\xi} - X_{D\xi})}{r_2^2} + \frac{(X_{C\xi} - X_{D\xi})}{r_3^2} \right]^2 \right. \\
&\quad - \frac{2 \cos \theta_4}{r_2 r_3} \left[\frac{(X_{B\xi} - X_{D\xi})}{r_2^2} + \frac{(X_{C\xi} - X_{D\xi})}{r_3^2} \right] [(X_{B\xi} - X_{D\xi}) + (X_{C\xi} - X_{D\xi})] \\
&\quad \left. + \frac{[(X_{B\xi} - X_{D\xi}) + (X_{C\xi} - X_{D\xi})]^2}{r_2^2 r_3^2} \right\} \\
&= \frac{r_e^2}{\sin^2 \theta_4} \left\{ \cos^2 \theta_4 \left[\frac{(X_{B\xi} - X_{D\xi})^2}{r_2^4} + \frac{2(X_{B\xi} - X_{D\xi})(X_{C\xi} - X_{D\xi})}{r_2^2 r_3^2} + \frac{(X_{C\xi} - X_{D\xi})^2}{r_3^4} \right] \right. \\
&\quad - \frac{2 \cos \theta_4}{r_2 r_3} \left[\frac{(X_{B\xi} - X_{D\xi})^2}{r_2^2} + \left(\frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_3} \right) (X_{B\xi} - X_{D\xi})(X_{C\xi} - X_{D\xi}) + \frac{(X_{C\xi} - X_{D\xi})^2}{r_3^2} \right] \\
&\quad \left. + \frac{(X_{B\xi} - X_{D\xi})^2 + 2(X_{B\xi} - X_{D\xi})(X_{C\xi} - X_{D\xi}) + (X_{C\xi} - X_{D\xi})^2}{r_2^2 r_3^2} \right\} \\
&= \frac{r_e^2}{\sin^2 \theta_4} \left\{ \cos^2 \theta_4 \left[\frac{1}{r_2^2} + \frac{2 \cos \theta_4}{r_2 r_3} + \frac{1}{r_3^2} \right] - \frac{2 \cos \theta_4}{r_2 r_3} \left[1 + \left(\frac{r_3}{r_2} + \frac{r_2}{r_3} \right) \cos \theta_4 + \cancel{1} \right] \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{r_3^2} + \frac{2 \cos \theta_4}{r_2 r_3} + \frac{1}{r_2^2} \right\} \\
&= \frac{r_e^2}{\sin^2 \theta_4} \left\{ \cos^2 \theta_4 \left[\frac{\cancel{r_2^2} + \cancel{r_3^2} + 2r_2 r_3 \cos \theta_4}{r_2^2 r_3^2} \right] - \frac{2r_2 r_3 \cos \theta_4 + 2(r_2^2 + r_3^2) \cos^2 \theta_4}{r_2^2 r_3^2} + \frac{r_2^2 + r_3^2}{r_2^2 r_3^2} \right\} \\
&= \frac{r_e^2}{\sin^2 \theta_4} \left\{ (1 - \cos^2 \theta_4) \left[\frac{r_2^2 + r_3^2 - 2r_2 r_3 \cos \theta_4}{r_2^2 r_3^2} \right] \right\} \\
&= r_e^2 \left(\frac{r_2^2 + r_3^2 - 2r_2 r_3 \cos \theta_4}{r_2^2 r_3^2} \right).
\end{aligned}$$

Al final, la expresión resultante es

$$g_{q4q4} = r_e^2 \left[\frac{1}{m_B} \left(\frac{1}{r_2^2} \right) + \frac{1}{m_C} \left(\frac{1}{r_3^2} \right) + \frac{1}{m_D} \left(\frac{r_2^2 + r_3^2 - 2r_2 r_3 \cos \theta_4}{r_2^2 r_3^2} \right) \right],$$

y en el equilibrio se llega a la expresión general para los elementos diagonales

$$g_{\theta\theta}^{(0)} = 2 \left[\frac{1}{m_H} + \frac{1}{m_X} (1 - \cos \theta_e) \right]. \quad (\text{A.8})$$

Finalmente, se requiere obtener el elemento de matriz no diagonal correspondiente a la interacción entre dos osciladores de flexión, como por ejemplo el término $g_{q_4 q_5}$. En este caso, de la ecuación (A.5) se encuentra que las derivadas $(\partial q_4 / \partial X_{A\xi}) = (\partial q_5 / \partial X_{B\xi}) = 0$ y los términos de (A.1) que sobreviven son

$$g_{q_4 q_5} = \sum_{\xi=1}^3 \left[\frac{1}{m_C} \underbrace{\left(\frac{\partial q_4}{\partial X_{C\xi}} \right) \left(\frac{\partial q_5}{\partial X_{C\xi}} \right)}_{w'_1} + \frac{1}{m_D} \underbrace{\left(\frac{\partial q_4}{\partial X_{D\xi}} \right) \left(\frac{\partial q_5}{\partial X_{D\xi}} \right)}_{w'_2} \right].$$

El desarrollo matemático es mucho más complicado que el del ejemplo anterior, pero de igual manera se busca dejar todo en términos de las coordenadas internas haciendo uso de las expresiones (2.40) y (2.41). Es así que llegamos a la expresión

$$\begin{aligned} g_{q_4 q_5} = & \frac{r_e^2}{\sin \theta_4 \sin \theta_5} \left\{ \frac{1}{m_D} \left[\cos \theta_6 \left(\frac{1}{r_3^2} - \frac{\cos \theta_4}{r_2 r_3} - \frac{\cos \theta_5}{r_1 r_3} + \frac{\cos \theta_4 \cos \theta_5}{r_1 r_2} \right) \right. \right. \\ & + \cos \theta_4 \cos \theta_5 \left(\frac{\cos \theta_4}{r_2 r_3} + \frac{\cos \theta_5}{r_1 r_3} - \frac{1}{r_3^2} \right) + \frac{1}{r_1 r_2} (1 - \cos^2 \theta_4 - \cos^2 \theta_5) \left. \right] \\ & \left. + \frac{1}{m_C r_3^2} (\cos \theta_6 - \cos \theta_4 \cos \theta_5) \right\}, \end{aligned}$$

y evaluada al equilibrio se simplifica a

$$g_{\theta\theta'}^{(0)} = \frac{1}{\sin^2 \theta_e} \left[\frac{1}{m_X} (1 + \cos \theta_e - 5 \cos^2 \theta_e + 3 \cos^3 \theta_e) + \frac{1}{m_H} (\cos \theta_e - \cos^2 \theta_e) \right], \quad (\text{A.9})$$

siendo la misma expresión para el resto de los elementos no diagonales.

Apéndice B

Método de ajuste por mínimos cuadrados

En este apartado vamos a plantear de forma general un método de ajuste automático dedicado a calcular niveles de energía. Este método fue aplicado dentro del modelo de bosones con interacción (MBI) para describir de forma aproximada a los núcleos en las regiones de transición [94]. Para ello se tenía que disponer de las energías experimentales, pero varias de estas no podían conocerse debido a limitaciones tanto tecnológicas como experimentales. Bajo el contexto de las excitaciones vibracionales ocurre una situación equiparable porque se puede contar con las energías vibracionales de una molécula con base en su espectro IR y Raman. La cantidad de energías observables va a depender de lo bien resuelto que esté el espectro, el estado de agregación de la muestra, la estabilidad de la molécula, entre otros factores. Es claro que la falta de niveles de energía representa un obstáculo en algunas moléculas ya que no es posible caracterizar todos los estados excitados. La resolución a este problema va en orden de considerar unos parámetros en el Hamiltoniano del sistema que, al ser ajustados adecuadamente, logren reproducir los valores experimentales e incluso predecir teóricamente algunos otros. Si en este caso particular consideramos un Hamiltoniano bajo el modelo de osciladores armónicos interactuantes, entonces los parámetros a ajustar adquieren un significado preciso al estar asociados a interacciones específicas entre osciladores. En la representación algebraica estaríamos hablando de interacciones entre bosones. A continuación describiremos el proceso que básicamente consta de tres partes.

B.1. Construcción de las ecuaciones lineales

Partimos de la ecuación de Schrödinger para el n -ésimo estado

$$\hat{\mathcal{H}}|\Psi_\alpha^n\rangle = E_n|\Psi_\alpha^n\rangle, \quad (\text{B.1})$$

donde el Hamiltoniano del ajuste (4.45) puede expresarse de forma simplificada como una combinación lineal de operadores \hat{O} pesados por un parámetro x de la forma

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{r=1}^{N_x} x_r \hat{O}_r \quad (\text{B.2})$$

para la r -ésima interacción con un total de N_x . Cada eigenvector $|\Psi_\alpha^n\rangle$, aunque exista degeneración, puede etiquetarse sin ambigüedad alguna como ya hemos discutido antes con los valores propios de un CCOC-II en (2.13). Recordemos también que estos nuevos eigenestados provienen de una transformación de semejanza (2.19) y son una combinación lineal de funciones que ya se conocen, las cuales forman un espacio de representación para un grupo puntual molecular dado. Sabiendo de antemano esto, consideremos pues el caso general

$$|\Psi_\alpha^n\rangle = \sum_{i=1}^N a_{in} |\phi_i\rangle, \quad (\text{B.3})$$

siendo el conjunto de funciones $|\phi_i\rangle$ aquel que forma dicho espacio de representación y a_{in} son términos de peso que dependen de la i -ésima función y del n -ésimo estado. Nótese que las bases local (4.41) y normal (4.44) pueden representarse de forma simplificada como (B.3). Del Hamiltoniano (B.1) multiplicamos por $\langle\Psi_\alpha^n|$ para despejar la energía, obteniéndose

$$\langle\Psi_\alpha^{n'}|\hat{\mathcal{H}}|\Psi_\alpha^n\rangle = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N a_{in'} H_{ij} a_{jn} = E_n \delta_{n'n}, \quad (\text{B.4})$$

y en forma matricial

$$\begin{pmatrix} a_{1n'} & a_{2n'} & \cdots & a_{Nn'} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & \cdots & H_{1N} \\ H_{21} & H_{22} & \cdots & H_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{N1} & H_{N2} & \cdots & H_{NN} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{1n} \\ a_{2n} \\ \vdots \\ a_{Nn} \end{pmatrix} = E_n \delta_{n'n}, \quad (\text{B.5})$$

donde los elementos de matriz son una combinación lineal de matrices dados por

$$H_{ij} = \sum_{r=1}^{N_x} x_r C_{ij}^r; \quad C_{ij}^r = \langle\phi_i|\hat{\mathcal{O}}_r|\phi_j\rangle, \quad (\text{B.6})$$

siendo C_{ij}^r matrices asociadas a la r -ésima interacción. Si estamos en el mismo estado n y además sustituimos (B.6) en (B.4) obtenemos

$$\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N a_{in} \left(\sum_{r=1}^{N_x} x_r C_{ij}^r \right) a_{jn} = E_n, \quad (\text{B.7})$$

y reescribiendo esta ecuación llegamos a

$$\sum_{r=1}^{N_x} b_r^{(n)} x_r = E_n, \quad (\text{B.8})$$

con

$$b_r^{(n)} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N a_{in} C_{ij}^r a_{jn}. \quad (\text{B.9})$$

Notemos que si contáramos con un conjunto de parámetros x_r que constituyen la “mejor suposición”, entonces sería posible diagonalizar las matrices de interacción y determinar

tanto E_n como a_{in} . Sin embargo, es una realidad que los eigenvalores E_n no puedan empatar exactamente con las energías experimentales $E_{exp}^{(n)}$. Por esta razón se opta por el caso inverso en el que se conocen las energías experimentales y desconocemos los parámetros x_r . Siguiendo esta idea, la ecuación (B.8) ahora pasa a ser un sistema de ecuaciones lineales

$$\sum_{r=1}^{N_x} b_r^{(n)} x_r = E_{exp}^{(n)}. \quad (\text{B.10})$$

Resulta que en esta ecuación todos los eigenestados pueden identificarse con una energía experimental. En otras palabras, supone que conocemos todas las energías experimentales del sistema molecular. Lamentablemente en la práctica contamos con un número limitado N_{exp} de las mismas, por lo que solamente algunos eigenvalores pueden ser comparados con los valores experimentales. Esto significa que del conjunto de ecuaciones (B.10) realmente con lo que nos quedamos es con el siguiente subconjunto

$$\sum_{r=1}^{N_x} b_r^{(m)} x_r = E_{exp}^{(m)}; \quad m = 1, \dots, N_{exp}. \quad (\text{B.11})$$

Es de nuestro interés llevar a cabo el ajuste de las energías de los estados excitados, lo cual es posible siempre y cuando $n = m$ mediante la diferencia

$$\sum_{r=1}^{N_x} (b_r^{(n)} - b_r^{(m)}) x_r = E_{exp}^{(n)} - E_{exp}^{(m)}. \quad (\text{B.12})$$

Una condición que debe cumplirse para que las soluciones tengan sentido es que $N_{exp} > N_x$. Esta condición es necesaria ya que el sistema de ecuaciones tiene solución (de hecho posee soluciones infinitas) si el número de variables N_x es menor que las N_{exp} ecuaciones a resolver. Por el contrario, si $N_{exp} < N_x$ entonces no existe solución alguna.

B.2. Ajuste por mínimos cuadrados

Se desea determinar los parámetros x_r en el sistema de ecuaciones (B.11) de modo que la suma sobre todas las interacciones se aproxime a la m -ésima energía experimental lo mejor que se pueda. En este sentido, vamos a hacer uso del método de mínimos cuadrados que implica minimizar la siguiente función

$$f = \sum_{m=1}^{N_{exp}} \left(\sum_{r=1}^{N_x} b_r^{(m)} x_r - E_{exp}^{(m)} \right)^2. \quad (\text{B.13})$$

Realizamos pues la primera derivada para encontrar aquellos valores x_i que la minimizan

$$\frac{\partial f}{\partial x_i} = \sum_{m=1}^{N_{exp}} \left(\sum_{r=1}^{N_x} b_r^{(m)} x_r - E_{exp}^{(m)} \right) b_i^{(m)} = 0, \quad (\text{B.14})$$

y esta expresión se puede reacomodar como

$$\sum_{m=1}^{N_{exp}} \sum_{r=1}^{N_x} b_i^{(m)} b_r^{(m)} x_r = \sum_{m=1}^{N_{exp}} b_i^{(m)} E_{exp}^{(m)}, \quad (\text{B.15})$$

con $i = 1, \dots, N_x$. Este es un sistema de N_{exp} ecuaciones lineales no-homogéneas para N_x parámetros o incógnitas. La resolución de este sistema de ecuaciones nos conduce a un conjunto nuevo de parámetros $x_i^{(1)}$.

B.3. Proceso de iteración

Utilizando este primer conjunto de parámetros $x_i^{(1)}$, presumiblemente mejorados, se pueden calcular los elementos de matriz H_{ij} con (B.6) y al diagonalizar vamos a obtener unos nuevos eigenvectores $a_{im}^{(1)}$. Luego con estos y haciendo uso de la ecuación (B.9) se consigue determinar unos nuevos coeficientes $b_i^{(m)}$, los cuales a su vez van a dar origen a unos nuevos parámetros $x_i^{(2)}$ provenientes del proceso de mínimos cuadrados resolviendo nuevamente el sistema de ecuaciones (B.15). Este procedimiento se repite varias veces hasta que las soluciones de este sistema de ecuaciones convergan en un valor, es decir,

$$x_i^{(n)} \simeq x_i^{(n-1)}, \quad (\text{B.16})$$

siendo n el número de iteraciones para el i -ésimo parámetro. La cantidad de iteraciones requeridas en este proceso va a depender tanto del número de parámetros N_x como de la diferencia $N_{exp} - N_x$. En este sentido, es esencial la introducción de la **raíz o desviación de la media cuadrática** (del inglés *rms*) como una medida de la precisión del ajuste

$$rms = \frac{\chi}{\sqrt{N_{exp} - N_x}}; \quad \chi^2 = \sum_{m=1}^{N_{exp}} \left(E_{cal}^{(m)} - E_{exp}^{(m)} \right)^2, \quad (\text{B.17})$$

donde $E_{exp}^{(m)}$ es la m -ésima energía experimental involucrada con un total de N_{exp} , mientras que $E_{cal}^{(m)}$ es la m -ésima energía calculada en cada paso del ajuste.

A veces ocurre que no se llega a una convergencia en las soluciones para el sistema de ecuaciones (B.15). Este hecho puede deberse a que algunos de los parámetros no se hayan determinado adecuadamente con los datos experimentales. Incluso por sí mismos pueden padecer de un comportamiento errático y variable que persiste a lo largo de todo el proceso iterativo, volviéndolos prácticamente indeterminables. Para poder evitar la divergencia de las soluciones se opta por congelar o fijar estos parámetros de forma arbitraria. De esta manera nos aseguramos de que únicamente los parámetros asociados a las interacciones más importantes del sistema van a tomar parte en el proceso iterativo. También se espera que los parámetros restantes sean suficientes para alcanzar la convergencia, siempre y cuando se siga cumpliendo la condición $N_{exp} > N_x$. Claramente, hace falta tener experiencia para saber qué interacciones congelar y cuáles no dependiendo de la molécula, como se pudo apreciar en los ajustes presentados en este trabajo, por lo que este proceso es hasta cierto punto artesanal.

Bibliografía

- [1] J.P. Gordon, H.J. Zeiger & C.H. Townes (1955) The maser-new type of microwave amplifier, frequency standard and spectrometer. *Phys. Rev.* **99**(4), 1264–1274, <https://doi.org/10.1103/PhysRev.99.1264>
- [2] A.L. Schawlow, C.H. Townes (1958) Infrared and optical masers. *Phys. Rev.* **112**(6), 1940–1949, <https://doi.org/10.1103/PhysRev.112.1940>
- [3] F.A. Cotton & G. Wilkinson (1988) *Advanced Inorganic Chemistry*. 5th edition. John Wiley & Sons.
- [4] W. Jerzembeck, H. Bürger, F.L. Constantin, L. Margulès, J. Demaison, J. Breidung & W. Thiel (2002) Bismuthine BiH₃: Fact or fiction? High-resolution infrared, millimeter-wave and ab initio studies. *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**(14), 2550–2552, [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20020715\)41:14<2550::AID-ANIE2550>3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020715)41:14<2550::AID-ANIE2550>3.0.CO;2-B)
- [5] G. Herzberg (1945) *Molecular Spectra and Molecular Structure II. Infrared and Raman Spectra*. Florida.
- [6] E.B. Wilson, J.C. Decious & P.C. Cross (1955) *Molecular Vibrations. The theory of Infrared and Raman Spectra*. Courier Corporation. New York.
- [7] B.R. Henry (1976) Local modes and their application to the analysis of polyatomic overtone spectra. *J. Phys. Chem.* **80**(20), 2160–2164, <https://doi.org/10.1021/j100561a004>
- [8] B.R. Henry (1977) Use of local modes in the description of highly vibrationally excited molecules. *Acc. Chem. Res.* **10**(6) 207–213, <https://doi.org/10.1021/ar50114a003>
- [9] B.R. Henry (1981) *Vibrational Spectra and Structure, Vol. 10*, edited by J. R. Durig. Elsevier, New York.
- [10] R. Mecke (1932) Valenz-und Deformationsschwingungen mehratomiger Moleküle III: Methan, Acetylen, Äthylen und Halogenderivate. *Z. Phys. Chem.* **17B**(1), 1–20, <https://doi.org/10.1515/zpch-1932-1702>
- [11] R. Mecke (1933) Das Rotationsschwingungsspektrum des Wasserdampfes I. *Z. Physik.* **81**(5–6), 313–331, <https://doi.org/10.1007/BF01344550>

- [12] B. Timm & R. Mecke (1935) Quantitative Absorptionsmessungen an den CH-Oberschwingungen einfacher Kohlenwasserstoffe I. Die Halogenderivate des Methans, Äthans und Äthylens. *Z. Physik.* **98**(5–6), 363–381, <https://doi.org/10.1007/BF01331081>
- [13] K. Rumpf & R. Mecke (1939) Über die Absorptionsspektren einiger Benzolderivate im nahen Ultraroten bei großen Schichtdicken. *Z. Phys. Chem.* **44B**(1), 299–312, <https://doi.org/10.1515/zpch-1939-4422>
- [14] M.L. Sage & J. Jortner (1981) Bond modes. *Adv. Chem. Phys.: Photoelec. Chem. Part 1* **47**, 293–322, <https://doi.org/10.1002/9780470142677.ch5>
- [15] M.S. Child & R.T. Lawton (1981) Local and normal vibrational states: A harmonically coupled anharmonic-oscillator model. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **71**, 273–285, <https://doi.org/10.1039/DC9817100273>
- [16] O.S. Mortensen, B.R. Henry & M.A. Mohammadi (1981) The effects of symmetry within the local mode picture: A reanalysis of the overtone spectra of the dihalomethanes. *J. Chem. Phys.* **75**(10), 4800–4808, <https://doi.org/10.1063/1.441916>
- [17] L. Halonen & M.S. Child (1983) Model stretching overtone eigenvalues for SF₆, WF₆ and UF₆. *J. Chem. Phys.* **79**(2), 559–570, <https://doi.org/10.1063/1.445856>
- [18] M.S. Child & L. Halonen (1984) Overtone frequencies and intensities in the local mode picture. *Adv. Chem. Phys.* **57**, 1–58, <https://doi.org/10.1002/9780470142813.ch1>
- [19] L. Halonen (1998) Local mode vibrations in polyatomic molecules. *Adv. Chem. Phys.* **104**, 41–179, <https://doi.org/10.1002/9780470141632.ch2>
- [20] P. Jensen (2000) An introduction to the theory of local mode vibrations. *Mol. Phys.* **98**(17), 1253–1285, <https://doi.org/10.1080/002689700413532>
- [21] V. Špirko (1983) Vibrational anharmonicity and the inversion potential function of NH₃. *J. Mol. Spectrosc.* **101**(1), 30–47, [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(83\)90004-8](https://doi.org/10.1016/0022-2852(83)90004-8)
- [22] V. Špirko & W.P. Kraemer (1989) Anharmonic potential function and effective geometries for the NH₃ molecule. *J. Mol. Spectrosc.* **133**(2), 331–344, [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(89\)90196-3](https://doi.org/10.1016/0022-2852(89)90196-3)
- [23] E. Kauppi & L. Halonen (1995) Five-dimensional local mode-Fermi resonance model for overtone spectra of ammonia. *J. Chem. Phys.* **103**(16), 6861–6872, <https://doi.org/10.1063/1.470365>
- [24] D.C. Ghosh, J. Jana & R. Biswas (2000) Quantum chemical study of the umbrella inversion of the ammonia molecule. *Int. J. Quant. Chem.* **80**(1), 1–26, [https://doi.org/10.1002/1097-461X\(2000\)80:1<1::AID-QUA1>3.0.CO;2-D](https://doi.org/10.1002/1097-461X(2000)80:1<1::AID-QUA1>3.0.CO;2-D)

- [25] H. Lin, W. Thiel, S.N. Yurchenko, M. Carvajal & P. Jensen (2002) Vibrational energies for NH_3 based on high level ab initio potential energy surfaces. *J. Chem. Phys.* **117**(24), 11265–11276, <https://doi.org/10.1063/1.1521762>
- [26] T. Rajamäki, A. Miani & L. Halonen (2003) Six-dimensional ab initio potential energy surfaces for H_3O^+ and NH_3 : Approaching the subwave number accuracy for the inversion splittings. *J. Chem. Phys.* **118**(24), 10929–10938, <https://doi.org/10.1063/1.1574784>
- [27] T. Rajamäki, M. Kállay, J. Noga, P. Valiron & L. Halonen (2004) High excitations in coupled-cluster series: vibrational energy levels of ammonia. *Mol. Phys.* **102**(21–22), 2297–2310, <https://doi.org/10.1080/00268970412331292759>
- [28] S.N. Yurchenko, M. Carvajal, P. Jensen, H. Lin, J. Zheng & W. Thiel (2005) Rotation/vibration motion of pyramidal XY_3 molecules described in the Eckart frame: Theory and application to NH_3 . *Mol. Phys.* **103**(2–3), 359–378, <https://doi.org/10.1080/002689705412331517255>
- [29] S.N. Yurchenko, M. Carvajal, H. Lin, J. Zheng, W. Thiel & P. Jensen (2005) Dipole moment and rovibrational intensities in the electronic ground state of NH_3 : Bridging the gap between ab initio theory and spectroscopic experiment. *J. Chem. Phys.* **122**(10), 104317, <https://doi.org/10.1063/1.1862620>
- [30] S.N. Yurchenko, J. Zheng, H. Lin, P. Jensen & W. Thiel (2005) Potential-energy surface for the electronic ground state of NH_3 up to $20\,000\text{ cm}^{-1}$ above equilibrium. *J. Chem. Phys.* **123**(13), 134308, <https://doi.org/10.1063/1.2047572>
- [31] S.N. Yurchenko, R.J. Barber, A. Yachmenev, W. Thiel, P. Jensen & J. Tennyson (2009) A Variationally computed $T = 300\text{ K}$ line list for NH_3 . *J. Chem. Phys. A* **113**(43), 11845–11855, <https://doi.org/10.1021/jp9029425>
- [32] A. Yachmenev, S.N. Yurchenko, I. Páidarová, P. Jensen, W. Thiel & S.P.A. Sauer (2010) Thermal averaging of the indirect nuclear spin-spin coupling constants of ammonia: The importance of the large amplitude inversion mode. *J. Chem. Phys.* **132**(11), 114305, <https://doi.org/10.1063/1.3359850>
- [33] X. Huang, D.W. Schwenke & T.J. Lee (2011) Rovibrational spectra of ammonia I. Unprecedented accuracy of a potential energy surface used with nonadiabatic corrections. *J. Chem. Phys.* **134**(4), 044320, <https://doi.org/10.1063/1.3541351>
- [34] S.N. Yurchenko, R.J. Barber, J. Tennyson, W. Thiel & P. Jensen (2011) Towards efficient refinement of molecular potential energy surfaces: Ammonia as a case study. *J. Mol. Spectrosc.* **268**(1–2), 123–129, <https://doi.org/10.1016/j.jms.2011.04.005>
- [35] D. Wang, Q. Shi & Q.S. Zhu (2000) An ab initio quartic force field of PH_3 . *J. Chem. Phys.* **112**(21), 9624–9631, <https://doi.org/10.1063/1.481579>

- [36] S.N. Yurchenko, M. Carvajal, P. Jensen, F. Herregodts & T.R. Huet (2003) Potential parameters of PH_3 obtained by simultaneous fitting of ab initio data and experimental vibrational band origins. *Chem. Phys.* **290**(1), 59–67, [https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(03\)00098-3](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(03)00098-3)
- [37] S.N. Yurchenko, M. Carvajal, W. Thiel & P. Jensen (2006) Ab initio dipole moment and theoretical rovibrational intensities in the electronic ground state of PH_3 . *J. Mol. Spectrosc.* **239**(1), 71–87, <https://doi.org/10.1016/j.jms.2006.06.001>
- [38] R.I. Ovsyannikov, W. Thiel, S.N. Yurchenko, M. Carvajal & P. Jensen (2008) PH_3 revisited: Theoretical transition moments for the vibrational transitions below $7\,000\text{ cm}^{-1}$. *J. Mol. Spectrosc.* **252**(2), 121–128, <https://doi.org/10.1016/j.jms.2008.07.005>
- [39] F. Michelot & J. Moret-Bailly (1987) Approche algébrique des spectres vibrationnels des molécules polyatomiques. *J. Phys.* **48**(1), 51–72, <https://doi.org/10.1051/jphys:0198700480105100>
- [40] C. Leroy & F. Michelot (1992) The local group $K(4)$ in the algebraic approach to vibrational spectra of tetrahedral molecules: Application to silane. *J. Mol. Spectrosc.* **151**(1), 71–96, [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(92\)90008-C](https://doi.org/10.1016/0022-2852(92)90008-C)
- [41] L. Pluchart, C. Leroy & A. Mourat (2003) Study of the stretching modes of the arsine molecule. *J. Mol. Spectrosc.* **218**(1), 1–11, [https://doi.org/10.1016/S0022-2852\(02\)00061-9](https://doi.org/10.1016/S0022-2852(02)00061-9)
- [42] L. Pluchart, C. Leroy, N. Sanzharov, F. Michelot, E. Bekhtereva & O. Ulenikov (2005) Vibrational modes of the stibine molecule. *J. Mol. Spectrosc.* **232**(2), 119–136, <https://doi.org/10.1016/j.jms.2005.03.006>
- [43] O. Álvarez-Bajo, M. Sánchez-Castellanos & R. Lemus (2006) Some considerations on the description of vibrational excitations in terms of $U(\nu + 1)$ unitary groups. *J. Mol. Spectrosc.* **236**(1), 134–146, <https://doi.org/10.1016/j.jms.2006.01.004>
- [44] O. Álvarez-Bajo, M. Sánchez-Castellanos, C.A. Amezcua-Eccius & R. Lemus (2006) Force constants and transition intensities in the $U(\nu + 1)$ model for molecular vibrational excitations. *J. Mol. Spectrosc.* **237**(2), 247–258, <https://doi.org/10.1016/j.jms.2006.04.004>
- [45] R.D. Levine & C.E. Wulfman (1979) Energy transfer to a morse oscillator. *Chem. Phys. Lett.* **60**(3), 372–376, [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(79\)80591-6](https://doi.org/10.1016/0009-2614(79)80591-6)
- [46] C.E. Wulfman & R.D. Levine (1984) Isotopic substitution as a symmetry operation in molecular vibrational spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.* **104**(1), 9–12, [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(84\)85294-X](https://doi.org/10.1016/0009-2614(84)85294-X)
- [47] O.S. Van Roosmalen, I. Benjamin & R.D. Levine (1984) A unified algebraic model description for interacting vibrational modes in ABA molecules. *J. Chem. Phys.* **81**(12), 5986–5997, <https://doi.org/10.1063/1.447600>

- [48] S.H. Dong, R. Lemus & A. Frank (2002) Ladder operators for the Morse potential. *Int. J. Quant. Chem.* **86**(5), 433–439, <https://doi.org/10.1002/qua.10038>
- [49] R. Lemus, M. Carvajal, J.C. López & A. Frank (2002) Spectroscopic description of H₂O in the *su*(2) vibron model approximation. *J. Mol. Spectrosc.* **214**(1), 52–68, <https://doi.org/10.1006/jmsp.2002.8571>
- [50] R. Lemus (2004) Vibrational excitations in H₂O in the framework of a local model. *J. Mol. Spectrosc.* **225**(1), 73–92, <https://doi.org/10.1016/j.jms.2004.02.015>
- [51] R. Lemus (2011) Potential energy surfaces using algebraic methods based on unitary groups. *Adv. Phys. Chem.* **2011**, <https://doi.org/10.1155/2011/593872>
- [52] P.R. Bunker & P. Jensen (2006) *Molecular Symmetry and Spectroscopy*. 2nd edition. NRC Press. Ottawa.
- [53] P. Jensen & P.R. Bunker (eds.) (2000) *Computational Molecular Spectroscopy*. John Wiley & Sons.
- [54] R. Meyer & H.H. Günthard (1968) General internal motion of molecules, classical and quantum-mechanical Hamiltonian. *J. Chem. Phys.* **49**(4), 1510–1520, <https://doi.org/10.1063/1.1670272>
- [55] H.M. Pickett (1972) Vibration-rotation interactions and the choice of rotating axes for polyatomic molecules. *J. Chem. Phys.* **56**(4), 1715–1723, <https://doi.org/10.1063/1.1677430>
- [56] L. Halonen, T. Carrington Jr. (1988) Fermi resonances and local modes in water, hydrogen sulfide and hydrogen selenide. *J. Chem. Phys.* **88**(7), 4171–4185, <https://doi.org/10.1063/1.453824>
- [57] P. Jensen (1989) The potential energy surface for the electronic ground state of the water molecule determined from experimental data using a variational approach. *J. Mol. Spectrosc.* **133**(2), 438–460, [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(89\)90203-8](https://doi.org/10.1016/0022-2852(89)90203-8)
- [58] W. Greiner (2000) *Quantum Mechanics. An Introduction*. 4th edition. Springer-Verlag, Heidelberg
- [59] W. Greiner & J.A. Maruhn (1996) *Nuclear Models*. Springer-Verlag, Heidelberg
- [60] W. Greiner & J. Reinhardt (1996) *Field Quantization*. Springer-Verlag, Heidelberg
- [61] T. Lancaster & S.J. Blundell (2014) *Quantum Field Theory for the Gifted Amateur*. Oxford University Press
- [62] R. Lemus (2011) Algebraic methods in vibrational spectroscopy. *AIP Conf. Proc.* **1334**, 166–216, <https://doi.org/10.1063/1.3555482>

- [63] M. Bermúdez-Montaña, R. Lemus & O. Castaños (2017) Polyad breaking phenomenon associated with a local-to-normal mode transition and suitability to estimate force constants. *Mol. Phys.* **115**(24), 3076–3103, <https://doi.org/10.1080/00268976.2017.1349347>
- [64] M. Hamermesh (1962) *Group Theory and its Application to Physical Problems*. Addison-Wesley.
- [65] S.L. Altmann (1977) *Inducible Representations in Crystals and Molecules. Point, Space and Nonrigid Molecule Groups*. Academic Press.
- [66] J.Q. Chen (1989) *Group Representation Theory for Physicists*. World Scientific, Singapore.
- [67] O. Álvarez-Bajo, R. Lemus, M. Carvajal & F. Pérez-Bernal (2010) Equivalent rotations associated with the permutation inversion group revisited: symmetry projection of the rovibrational functions of methane. *Mol. Phys.* **109**(5), 797–812, <https://doi.org/10.1080/00268976.2011.554328>
- [68] R. Lemus (2003) A general method to obtain vibrational symmetry adapted bases in a local scheme. *Mol. Phys.* **101**(16), 2511–2528, <https://doi.org/10.1080/0026897031000154310>
- [69] R. Lemus (2012) Quantum numbers and the eigenfunction approach to obtain symmetry adapted functions for discrete symmetries. *Symmetry* **4**(4), 667–685, <https://doi.org/10.3390/sym4040667>
- [70] C.A. Amezcua-Eccius & R. Lemus (2010) An approach for the description of vibrational excitations: Application to $^{11}\text{BF}_3$. *J. Mol. Spectrosc.* **260**(1), 36–49, <https://doi.org/10.1016/j.jms.2009.12.007>
- [71] K.K. Lehmann (1986) On the relationship of normal modes to local modes in the vibrations of \mathcal{D}_{6h} symmetry molecules. *J. Chem. Phys.* **84**(11), 6524–6525, <https://doi.org/10.1063/1.450701>
- [72] R.G. Della Valle (1988) Local-mode to normal-mode hamiltonian transformation for X–H stretchings. *Mol. Phys.* **63**(4), 611–621, <https://doi.org/10.1080/00268978800100421>
- [73] J.E. Baggott (1988) Normal modes and local modes in H_2X : Beyond the x - K relations. *Mol. Phys.* **65**(3), 739–749, <https://doi.org/10.1080/00268978800101371>
- [74] E. Suárez, O. Guzmán-Juárez & R. Lemus. A new criterion to establish a normal-to-local mode transition. Work in progress.
- [75] M. Bermúdez-Montaña, R. Lemus & O. Castaños (2016) Fidelity, entropy, and Poincaré sections as tools to study the polyad breaking phenomenon. *Europhys. Lett.* **116**(1), 13001, <https://doi.org/10.1209/0295-5075/116/13001>

- [76] L. Coello & R. Lemus (2021) Vibrational description of the stretching modes of octahedral molecules: A local-to-normal mode transition criterion. *Mol. Phys.* **119**(7), e1865582, <https://doi.org/10.1080/00268976.2020.1865582>
- [77] M. Sánchez-Castellanos, O. Álvarez-Bajo, C.A. Amezcua-Eccius & R. Lemus (2006) Vibrational excitations of arsine in the framework of a local unitary group approach. *J. Mol. Spectrosc.* **240**(1), 81–92, <https://doi.org/10.1016/j.jms.2006.08.012>
- [78] M. Sánchez-Castellanos, C.A. Amezcua-Eccius, O. Álvarez-Bajo & R. Lemus (2008) A local–normal description of vibrational excitations of pyramidal molecules in terms of Morse oscillators. *J. Mol. Spectrosc.* **247**(2), 140–159, <https://doi.org/10.1016/j.jms.2007.11.003>
- [79] T. Lukka, E. Kauppi & L. Halonen (1995) Fermi resonances and local modes in pyramidal XH₃ molecules: An application to arsine (AsH₃) overtone spectra. *J. Chem. Phys.* **102**(13) 5200–5206, <https://doi.org/10.1063/1.469245>
- [80] C.A. Amezcua-Eccius, O. Álvarez-Bajo, M. Sánchez-Castellanos & R. Lemus (2006) A local description of vibrational excitations of stibine in the framework of a unitary group approach. *J. Mol. Spectrosc.* **240**(2), 164–173, <https://doi.org/10.1016/j.jms.2006.09.014>
- [81] L. Fusina & G. Di Lonardo (2002) The fundamental bands in the infrared spectrum of stibine (SbH₃). *J. Mol. Spectrosc.* **216**(2), 493–500, <https://doi.org/10.1006/jmsp.2002.8673>
- [82] E. Canè, G. Di Lonardo, L. Fusina, W. Jerzembeck, H. Bürger, J. Breidung & W. Thiel (2006) Rotation spectrum and high resolution infrared spectra of the fundamental bands of ¹²¹SbD₃. Determination of the ground state and equilibrium structures. Ab initio calculations of the spectroscopic parameters. *J. Mol. Spectrosc.* **780–781**, 98–110, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2005.04.049>
- [83] J. Lummila, T. Lukka, L. Halonen, H. Bürger & O. Polanz (1996) Fermi resonances and local modes in stibine, SbH₃: A Fourier interferometric and laser photoacoustic study of the overtone spectrum. *J. Chem. Phys.* **104**(2), 488–298, <https://doi.org/10.1063/1.470845>
- [84] J. Breidung & W. Thiel (1995) The anharmonic force fields of arsine, stibine and bismutine. *J. Mol. Spectrosc.* **169**(1), 166–180, <https://doi.org/10.1006/jmsp.1995.101264>
- [85] W. Jerzembeck, H. Bürger, J. Breidung & W. Thiel (2004) High resolution infrared spectra of the $\nu_1 - \nu_4$ bands of BiH₃ and ab initio calculations of the spectroscopic parameters. *J. Mol. Spectrosc.* **226**(1), 32–44, <https://doi.org/10.1016/j.jms.2004.03.003>
- [86] W. Jerzembeck, H. Bürger, F.L. Constantin, L. Margulès & J. Demaison (2004) Ground state parameters of BiH₃ from infrared and millimeter-wave spectra: ground

- state and equilibrium structures. *J. Mol. Spectrosc.* **226**(1), 24–31, <https://doi.org/10.1016/j.jms.2004.03.008>
- [87] P.M. Morse (1929) Diatomic molecules according to the wave mechanics II. Vibrational levels. *Phys. Rev.* **34**(1), 57–64, <https://doi.org/10.1103/PhysRev.34.57>
- [88] A. Matsumoto (1988) Generalised matrix elements in discrete and continuum states for the Morse potential. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **21**(16), 2863–2870, <https://doi.org/10.1088/0953-4075/21/16/011>
- [89] M. Sánchez-Castellanos & R. Lemus (2008) A systematic polyad breaking approach to anharmonic systems. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **41**(17), 175101, <https://doi.org/10.1088/0953-4075/41/17/175101>
- [90] M. Rodríguez-Arcos, M. Bermúdez-Montaña & R. Lemus (2022) Connection between the $SU(2)$ Lie algebraic approach and configuration space: Application to methylene chloride. *Mol. Phys.* **120**(4), e2000057, <https://doi.org/10.1080/00268976.2021.2000057>
- [91] R. Lemus & A. Frank (2000) Vibrational excitations of methane in the framework of a local-mode anharmonic model. *J. Mol. Spectrosc.* **201**(2), 198–217. <https://doi.org/10.1006/jmsp.2000.8097>
- [92] P.J. Brussaard & P.W.M. Glandemans (1977) *Shell-model Applications in Nuclear Spectroscopy*. Elsevier. Amsterdam.
- [93] L. Walters (1989) *The p-shell Nuclei in a $(0 + 2)/x$ Model Space*. [Ph.D. Thesis]. University of Rijks.
- [94] A. Frank (1979) *Teoría de Grupos del Modelo de Bosones con Interacción*. [Tesis doctoral]. UNAM. <http://132.248.9.195/ptd2018/agosto/0779685/Index.html>