

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

**“Conexión del Modelo Algebraico $U(3)$ con el Espacio de
Configuración en Moléculas Triatómicas y Rompimiento
de Poliadas en Sistemas Anarmónicos”**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. Mariano Sánchez Castellanos



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado Asignado

Presidente	Dr. Francisco Miguel Castro Martínez
Vocal	Dr. Vladislav Kirillovich Khartchenko
Vocal	Dr. Octavio Héctor Castaños Garza
Vocal	Dr. Francisco Pérez Bernal
Secretario	Dr. Luis Emilio Orgaz Baqué

Esta tesis se llevó a cabo en el **Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM** bajo la dirección del Dr. Renato Lemus Casillas y en el **Departamento de Física Aplicada, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Huelva, España** con la colaboración del Dr. Francisco Pérez Bernal y del Dr. Miguel Carvajal Zaera.

Este trabajo esta dedicado con mucho cariño a mi familia, especialmente a mi madre.

Agradecimientos

Mi más sincero agradecimiento al Dr. Renato Lemus Casillas por el apoyo invaluable y paciencia infinita durante la dirección del proyecto de investigación.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para realizar los estudios de Doctorado.

Al Dr. Francisco Pérez Bernal y al Dr. Miguel Carvajal Zaera por el apoyo brindado durante la estancia de investigación en la Universidad de Huelva.

A la Dra. María Villa Villa y al Dr. Emilio Orgaz Baqué, miembros del Comité Tutelar.

A los miembros del Jurado.

Al Dr. Octavio Castaños Garza por sus valiosos comentarios y sugerencias para la versión final de este documento.

Al Posgrado en Ciencias Químicas

Al Instituto de Ciencias Nucleares

También agradezco a Eyner Franco Rodríguez, Osiris Álvarez Bajo, Verónica Rodríguez, Gerardo Franco, Minerva Monroy, Ana Nelly Bautista, Olivia Zamora, Julio Barrera, Arturo Abarca, José Antonio Abarca, Herlinda Hernández, Tomás Rocha, Mónica Canalizo, Laura Domínguez, Ma. Teresa Rodríguez y Christa Amezcua por su apoyo y amistad durante esta etapa.

Índice general

Introducción	1
1. Fundamentos teóricos.	7
1.1. El Hamiltoniano molecular.	7
1.2. Los métodos algebraicos.	12
1.2.1. Simetría $U(2)$	14
1.2.2. Realización algebraica del oscilador armónico.	16
1.2.3. El oscilador de Morse y el álgebra $u(2)$	18
1.2.4. Reformulación del modelo $U(\nu + 1)$	23
2. Descripción algebraica de moléculas triatómicas.	27
2.1. Simetría $U(3)$ en la descripción de sistemas bidimensionales.	29
2.1.1. Simetrías dinámicas.	30
2.2. Moléculas triatómicas lineales.	32
2.2.1. Hamiltoniano en coordenadas y momentos.	32
2.2.2. Realización algebraica en términos de osciladores armónicos.	34
2.2.3. Realización algebraica empleando grupos unitarios.	36
2.2.4. Aplicación: CO_2	41
2.2.5. Intensidades de transición Raman	47
2.3. Moléculas triatómicas no lineales.	49
2.3.1. Realización algebraica $U(3)$	54
2.3.2. Hamiltoniano de una molécula triatómica no rígida	56
3. Rompimiento de poliada en sistemas anarmónicos.	59
3.1. El concepto de poliada.	60
3.2. Transformaciones de contacto.	62
3.3. Desarrollo perturbativo del Hamiltoniano	66
3.4. Aplicación	69
Conclusiones	79
A. Matriz G en moléculas triatómicas	83
B. Localidad y normalidad en vibraciones moleculares	87

0	
C. Parámetros espectroscópicos	91
Bibliografía	93

Introducción

El desarrollo de nuevos métodos e instrumentos espectroscópicos ha permitido la medición de estados vibracionales con gran precisión aun en la región de energías cercanas a la disociación. La interpretación de estas nuevas mediciones experimentales es especialmente importante, por ejemplo, para entender la dinámica de reacciones químicas y analizar espectros de especies con interés astrofísico, las cuales al estar expuestas a radiación fuerte y baja presión pueden estabilizarse en estados altamente excitados, promoviendo en algunos casos reacciones inusuales. Mientras que los estudios espectroscópicos involucran el análisis de los estados ligados del sistema, la dinámica molecular lidia tanto con el conjunto de estados enlazantes así como los del continuo [1, 2, 3, 4]. En cualquier caso, la obtención de los valores y funciones propias del sistema demanda la construcción de una representación adecuada del Hamiltoniano.

Aunque el Hamiltoniano mecánico cuántico no relativista de un sistema molecular se puede escribir fácilmente en coordenadas Cartesianas, la ecuación de Schrödinger resultante se torna complicada y se tiene que recurrir a ciertas aproximaciones para resolverla [5]. Una de estas aproximaciones consiste en dividir el problema original en una parte electrónica y otra nuclear. Dada la diferencia de masas entre los núcleos y electrones, es posible separar el movimiento electrónico y nuclear asumiendo que la aproximación de Born-Oppenheimer es válida. En esta aproximación, el movimiento nuclear es controlado por una superficie de energía potencial que representa la energía electrónica [4, 5, 6].

La principal dificultad para obtener una representación en coordenadas del Hamiltoniano nuclear en la aproximación de Born-Oppenheimer, proviene de la introducción de un sistema de referencia rotado con respecto al sistema de referencia paralelo al laboratorio con origen en el centro de masa nuclear. En la mayoría de los sistemas moleculares este sistema de referencia se define a través de la introducción de los tres ángulos de Euler, aunque en el caso de moléculas lineales o complejos de van der Waals que involucran movimientos de gran amplitud, éste está definido únicamente por dos ángulos [7, 8]. Lo que se logra con la introducción de este sistema de referencia es desacoplar en forma aproximada los $3N - 6$ ($3N - 5$ en moléculas lineales) grados de libertad vibracionales de los grados de libertad rotacionales del sistema compuesto por N nucleos. Los principales métodos para describir los grados de libertad vibracionales de sistemas moleculares, en particular para moléculas rígidas, están basados ya sea en un esquema normal o uno local [9].

En un espectro vibracional típico se observa que en la región de altas energías, la densidad de estados aumenta considerablemente. Dentro de esta complejidad en ocasiones algunas regularidades inesperadas aparecen, las cuales no se pueden entender con un modelo basado en

modos normales, por lo que se recurre a los modos locales. El concepto de modos locales está basado en la descripción de sistemas en términos de osciladores locales interactuantes con una base local dada por el producto directo del conjunto de osciladores asociados a las coordenadas internas de la molécula [4, 9, 10, 11, 12]. Los modelos locales se pueden modelar mediante osciladores de Morse para describir cada uno de los enlaces de la molécula en el caso de las tensiones, mientras que para los modos de flexión se pueden utilizar tanto osciladores de Morse como de Pöschl-Teller (PT) dependiendo de la simetría del potencial [13]. Por ejemplo, para describir el modo de flexión en la molécula de agua se ha utilizado el potencial de Morse [14] mientras que en moléculas como el formaldehído y el trifloruro de boro se ha empleado el potencial de Pöschl-Teller para modelar el modo de flexión fuera del plano [15, 16]. En este esquema las excitaciones vibracionales se describen en términos de un Hamiltoniano a orden cero, dado por la suma de los Hamiltonianos anarmónicos, más la interacción de los osciladores, cuyos elementos de matriz se pueden calcular en forma exacta o aproximada.

En una representación local del Hamiltoniano, la energía cinética no es diagonal, esto hace necesario describir en algunos casos tanto la energía cinética como el potencial de interacción en términos de un desarrollo de Taylor alrededor de las posiciones de equilibrio en función de las variables asociadas a los potenciales anarmónicos. Los cálculos involucrados para obtener la representación matricial del Hamiltoniano pueden realizarse en el espacio de configuración o a través de la realización algebraica del Hamiltoniano.

Algunos de los programas que actualmente se utilizan para describir el espectro vibracional de moléculas pequeñas en el espacio de configuración con gran precisión son TRIATOM [17], MORBID [18] y TROVE [19] por sus siglas en inglés. El primero desarrollado por *J. Tennyson* mientras que MORBID y TROVE por *P. Jensen et al.* TRIATOM se enfoca principalmente en complejos de van der Waals y utiliza polinomios de Legendre y Laguerre como funciones base. Los elementos de matriz se obtienen mediante integración numérica utilizando una representación de variable discreta (DVR). El código MORBID tiene su principal aplicación en moléculas rígidas. Este programa toma ventaja de la funciones base del oscilador de Morse para modelar las tensiones en la molécula, ya que los elementos de matriz de este tipo de potencial se conocen analíticamente, sin embargo, las flexiones se describen utilizando funciones base numéricas. TROVE es un programa basado en cálculos variacionales y fue desarrollado para describir moléculas de cualquier tipo de estructura, no obstante, puede presentar problemas al describir la zona alta de sobretonos¹ del espectro [20].

Una alternativa a la representación del Hamiltoniano vibracional en coordenadas y momentos en donde se hace uso de códigos de programación muy demandantes computacionalmente hablando, es obtener una representación del Hamiltoniano en función de operadores de segunda cuantización [21, 22]. El modelo algebraico más conocido se basa en el uso de los operadores de creación y aniquilación de las funciones propias del oscilador armónico. En este modelo, la contribución diagonal del Hamiltoniano además de contener las contribuciones armónicas de los osciladores independientes incluye términos anarmónicos que son proporcionales a potencias de los números cuánticos normales, con lo cual las energías se pueden escribir como un desarrollo tipo Dunham [23, 24]. En general, este desarrollo del Hamiltoniano resul-

¹Estado propio que involucra un solo modo de vibración y cuya transición desde el estado basal obedece la regla de selección $\Delta v = 2, 3, 4, \dots$

ta ser insuficiente para explicar el espectro vibracional y se requiere emplear acoplamientos entre los diferentes modos normales. La resonancia de Darling-Dennison² [25] y la resonancia de Fermi³ [26] son los ejemplos más comunes de este tipo de acoplamientos. La principal ventaja de esta aproximación es que la acción de los operadores definidos sobre la base se puede establecer en forma exacta y no se tiene interferencia de contribuciones adicionales como generalmente ocurre en una representación en coordenadas y momentos. Una desventaja de este método algebraico es que, al igual que los modelos basados en modos normales en el espacio de configuración, es útil únicamente para describir los estados fundamentales⁴ y algunos sobretonos y combinaciones⁵ del espectro. Una opción adicional consiste en el empleo de modelos algebraicos basados en grupos unitarios. El fundamento de este tipo de modelos consiste en aproximar al grupo de Lie $U(\nu + 1)$ como el grupo dinámico de un sistema descrito por ν grados de libertad.

El modelo $U(\nu + 1)$ se utilizó inicialmente para describir los estados colectivos de núcleos y es la base del modelo de bosones interactuantes (IBM), el cual, hoy en día es una herramienta muy útil para modelar la estructura nuclear [27, 28, 29, 30]. En sistemas moleculares, este modelo, conocido con el nombre de modelo vibrónico, fue empleado por primera vez por *F. Iachello* y colaboradores para describir el espectro rotovibracional de distintas especies moleculares [31, 32]. Su nombre se debe a que en esta aproximación los grados de libertad rovibracionales son tratados como un conjunto de excitaciones bosónicas llamadas vibrones [33]. En 1987, *Michelot y Moret-Bailly* propusieron un método algebraico alternativo en el que describen ν grados de libertad vibracionales con el álgebra unitaria $u(\nu + 1)$ [34]. Este tratamiento se tornó importante gracias a la simplificación que se obtenía al evitar trabajar con la rotación y vibración simultáneamente.

En el caso unidimensional del modelo vibrónico se asigna un álgebra dinámica $u(2)$ a cada grado de libertad, lo que se ha demostrado, es equivalente al tratamiento algebraico de un conjunto de osciladores de Morse interactuantes [13, 35, 36, 38]. Aunque en un principio el álgebra $u(2)$ se empleó únicamente para modelar la tensiones, posteriormente se utilizó para describir oscilaciones asimétricas de flexión en moléculas semirrígidas no lineales [14, 38]. En moléculas lineales, la degeneración de los grados de libertad de flexión ha hecho evidente el uso del grupo dinámico $U(3)$ para estudiar esta clase de oscilaciones [39, 40]. Esta aproximación se puede entender como un caso particular ($\nu = 2$) del modelo propuesto por *Michelot y Moret-Bailly*. Por otra parte, *F. Perez-Bernal et al*, en el contexto del modelo vibrónico, han mostrado que este grupo es relevante para analizar moléculas con flexiones de gran amplitud, en particular se han estudiado sistemas moleculares quasilineales y sistemas en los cuales el efecto de la monodromía es evidente [41, 42, 43, 44].

²En la aproximación de modos normales sucede que estados con energía similar y la misma simetría pueden entrar en resonancia. Cuando la interacción involucra la transferencia de dos cuantos en un mismo subespacio de funciones se conoce como resonancia de Darling-Dennison ya que estos autores fueron quienes observaron este acoplamiento por primera vez en el espectro del agua entre el primer sobretono del modo simétrico de flexión y el primer sobretono del modo antisimétrico de flexión.

³La resonancia de Fermi transfiere cuantos entre diferentes subespacios. El nombre se debe a que Fermi fue quien identificó este tipo de interacción en la molécula de CO_2 . Como se muestra en la sección 2.2.4, el primer sobretono del modo de flexión Π_u^\pm tiene un valor propio similar al estado fundamental del modo de tensión Σ_g^+ .

⁴Primer estado excitado de un modo vibracional.

⁵Estados vibracionales en donde están involucrados dos o más modos vibracionales.

En los modelos basados en grupos unitarios, la introducción de un bosón adicional impide tener una conexión exacta con las descripciones llevadas a cabo en el espacio de configuración. Esto es una limitante importante ya que no es posible obtener de manera clara la superficie de energía potencial de Born-Oppenheimer (PES), que resulta indispensable para analizar distintas especies isotópicas. El formalismo de estados coherentes, a través del límite clásico del sistema, permite extraer información física de forma cualitativa de las especies moleculares [45, 46, 47]. Con el objetivo de obtener las derivadas del potencial, en los últimos años se ha establecido la conexión del conjunto de coordenadas vibracionales y los generadores del grupo dinámico, en algunos casos de forma aproximada. Para el caso unidimensional $U(2)$ se estableció la conexión exacta de los generadores de este grupo con las variables asociadas a los potenciales de Morse y Pöschl-Teller [14, 15, 35, 36]. Esta conexión permitió obtener las constantes de fuerza de diferentes sistemas moleculares optimizados utilizando un Hamiltoniano efectivo [14, 15, 16, 38]. Recientemente, se estableció una realización de las coordenadas y momentos en términos de los generadores del grupo dinámico $U(v+1)$ [48, 49] y por primera vez se reportaron las derivadas del potencial, en el contexto del modelo propuesto por *Michelot y Moret-Bailly*, de moléculas como la arsina y la estibina [50, 51].

La descripción exacta de las vibraciones moleculares, ya sea en una representación algebraica o en el espacio de configuración, implica el uso de matrices de gran tamaño cuya diagonalización se torna complicada. Este problema se ha resuelto introduciendo el concepto de poliada [22, 52], un pseudonúmero cuántico, que define un subespacio de estados ligados conectados a través de las resonancias más importantes. La forma explícita de la poliada se determina utilizando el método propuesto por *Kellman* [52] o bien de forma simple mediante la relación que existe entre los estados fundamentales y primeros sobretonos, los cuales establecen las posibles resonancias entre los estados cercanos en energía. La clasificación de estados propios de acuerdo a la poliada, es una aproximación que se espera no sea adecuada a medida que la energía aumenta. Para tomar en cuenta su rompimiento, manteniendo la simplificación que se obtiene al definir esta constante de movimiento aproximada, se ha utilizado la teoría de perturbaciones de Van Vleck [24, 53].

El método perturbativo desarrollado por Van Vleck fue utilizado inicialmente para estudiar la contribución de los términos de acoplamiento rotación-vibración en el Hamiltoniano molecular no relativista de moléculas semirrígidas desarrollado por *Watson* [5, 24, 54, 55]. El fundamento de esta teoría consiste en obtener un Hamiltoniano transformado, vía la aplicación de una transformación unitaria, que permite incluir las contribuciones más importantes de cada uno de los términos perturbativos. En vibraciones moleculares, las transformaciones de contacto han jugado un papel importante para tomar en cuenta la mezcla de poliadas en estados altamente excitados. *Sibert* y colaboradores han desarrollado programas computacionales robustos que han sido aplicados a distintos sistemas moleculares [56, 57, 58, 59, 60]. *L. Halonen*, por su parte, ha utilizado este método para describir moléculas triatómicas como H_2S y SO_2 [61] además de modelar el espectro puramente vibracional del amoníaco sin inversión [62]. Todos los trabajos publicados hasta el momento consideran descripciones basadas en modos normales o en el mejor de los casos hacen uso del modelo de osciladores anarmónicos acoplados armónicamente (HCAO de sus siglas en inglés) [61, 62].

El trabajo de investigación plasmado en esta tesis tuvo dos objetivos. El primero consistió

en establecer la conexión del modelo algebraico $U(3)$, utilizado para describir los modos de flexión en moléculas triatómicas, con el espacio de configuración. Esto con el fin de obtener una representación algebraica simple del Hamiltoniano vibracional de este tipo de moléculas. El segundo objetivo del proyecto fue utilizar la realización algebraica de las coordenadas y momentos asociados a potenciales anármonicos para proponer un modelo que tome en cuenta la mezcla de poliadas en estados vibracionales altamente excitados.

Esta tesis esta estructurada de la siguiente manera. El capítulo 1 tiene como propósito presentar un conjunto de antecedentes teóricos. Se muestran las distintas aproximaciones a las que se recurre para obtener el Hamiltoniano que describe las vibraciones nucleares en un sistema molecular. También se presentan las características esenciales de los modelos algebraicos, haciendo énfasis en el caso unidimensional para detallar el empleo de estos modelos. Finalmente se muestra la reformulación del modelo $U(v+1)$, fundamental para el desarrollo de este proyecto de investigación.

En el capítulo 2 se desarrolla la primera parte del proyecto, la conexión del modelo $U(3)$ con el espacio de configuración. Primero se presenta el modelo algebraico $U(3)$ para describir vibraciones moleculares establecido por *F. Iachello*. Posteriormente, utilizando la reformulación del modelo $U(v+1)$ se establece el Hamiltoniano algebraico de una molécula triatómica lineal partiendo de su representación en coordenadas y momentos. Como una prueba de veracidad de nuestra propuesta, se obtienen las constantes de fuerza de dos isotopólogos⁶ del dióxido de carbono y se estima el espectro Raman vibracional para evaluar las funciones de onda de la molécula. Después, mediante el uso del Hamiltoniano exacto de una molécula triatómica no lineal y considerando un potencial cuártico se justifica el uso del modelo $U(3)$ para describir flexiones en moléculas triatómicas rígidas no lineales y moléculas no rígidas.

El capítulo 3 está dedicado a desarrollar un modelo que permite tomar en cuenta la mezcla de poliada en sistemas vibracionales descritos en términos de osciladores anarmónicos. En la primera sección se presenta el método de transformaciones de contacto o teoría de perturbaciones de Van Vleck. Posteriormente, vía la realización algebraica de las coordenadas y momentos, se establece el Hamiltoniano escrito como una suma de diferentes contribuciones que mezclan la poliada. Por último se ejemplifica el uso de esta aproximación en un sistemas de dos osciladores de Morse interactuantes.

Finalmente, se presentan las conclusiones del proyecto.

⁶Moléculas con la misma composición atómica y distribución espacial pero con distintas especies isotópicas. Por ejemplo las especies $^{12}\text{CO}_2$ y $^{13}\text{CO}_2$ son isotopólogos ya que sólo difieren en el isótopo de carbono. Debido a la ambigüedad que existe en moléculas con distintos grupos funcionales, este término suele emplearse como sinónimo de isotopómero, cuya definición contempla una distinta distribución espacial de los átomos en la molécula.

Capítulo 1

Fundamentos teóricos.

El uso de las técnicas de la Teoría de Grupos en el análisis de sistemas cuánticos ha demostrado ser una herramienta fundamental para la Física ya que provee un entendimiento más profundo de las leyes y comportamientos físicos, además de dar lugar a métodos de cálculo muy poderosos [63]. La gran complejidad que presentan los sistemas clásicos y cuánticos puede simplificarse mediante el análisis de las propiedades de simetría del sistema.

El grupo de simetría molecular no sólo permite simplificar los cálculos sino también entender de forma simple las reglas de selección, esto debido a la ortogonalidad de las funciones cuando portan representaciones irreducibles. Por otra parte, lidiar con el Hamiltoniano molecular resulta complicado, es por ello que se recurre a ciertas aproximaciones. El Hamiltoniano a orden cero escrito en términos de las coordenadas asociadas a los diferentes grados de libertad de la molécula debe ser tal que los números cuánticos asociados a su función de onda sean lo más cercanos posible a las etiquetas de las funciones propias del Hamiltoniano exacto.

En la primera sección de este capítulo se muestran las aproximaciones que se utilizan para desacoplar los distintos grados de libertad involucrados en la descripción de sistemas moleculares. Se definen las coordenadas que modelan las vibraciones moleculares y en la sección 1.2 se presentan los fundamentos de los modelos algebraicos y su aplicación en espectroscopía vibracional.

1.1. El Hamiltoniano molecular.

El Hamiltoniano de una molécula en el cual se consideran únicamente interacciones electrostáticas viene dado por

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{C_{\alpha} e^2}{R_{i\alpha}} + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{C_{\alpha} C_{\beta} e^2}{R_{\alpha\beta}} + \sum_i \sum_{j > i} \frac{e^2}{R_{ij}} \quad (1.1)$$

donde los índices i, j refieren a los electrones mientras que los índices α y β a núcleos con carga C_{α} y C_{β} respectivamente. La ecuación de Schrödinger asociada a este Hamiltoniano es

$$[\hat{T}_{nuc}(\mathbf{R}_N) + \hat{T}_{elec}(\mathbf{R}_e) + \hat{V}(\mathbf{R}_e, \mathbf{R}_N)] \psi(\mathbf{R}_e, \mathbf{R}_N) = \psi(\mathbf{R}_e, \mathbf{R}_N) \quad (1.2)$$

donde \mathbf{R} simboliza las coordenadas de las partículas con respecto al sistema de referencia de laboratorio y se han introducido los operadores $\hat{T}_{nuc}(\mathbf{R}_N)$, $\hat{T}_{elec}(\mathbf{R}_e)$ y $\hat{V}(\mathbf{R}_e, \mathbf{R}_N)$ para indicar la energía cinética de los núcleos, la energía cinética electrónica y los potenciales Coulómbicos, respectivamente. Al utilizar un sistema de referencia cuyo origen está en el centro de masa molecular y paralelo al sistema de laboratorio, se define un nuevo conjunto de coordenadas. Esto permite reescribir el Hamiltoniano (1.1) como

$$\hat{H} = \hat{T}_{CM} + \hat{H}_{int}, \quad (1.3)$$

donde

$$\hat{H}_{int} = \hat{T}^0 + \hat{T}' + \hat{V}. \quad (1.4)$$

En este caso el operador \hat{T}^0 representa la energía cinética diagonal mientras que \hat{T}' designa al operador cinético que involucra términos cruzados de las diferentes partículas. Lo que se consigue al introducir estas coordenadas es desacoplar los grados de libertad translacionales que están asociados al operador de energía cinética \hat{T}_{CM} . Además, se tiene que la función propia del Hamiltoniano (1.3) se puede escribir como

$$\psi(\mathbf{R}_0, \mathbf{r}) = \psi_{CM}(\mathbf{R}_0)\psi_{rve}(\mathbf{r}) \quad (1.5)$$

donde \mathbf{R}_0 representa las coordenadas del centro de masa molecular en el sistema de laboratorio, mientras que \mathbf{r} indica el conjunto de coordenadas en el nuevo sistema de referencia. Además, en la función propia de (1.4), $\psi_{rve}(\mathbf{r})$, se han incluido los índices r , v y e para designar su dependencia de las coordenadas rotacionales, vibracionales y electrónicas, respectivamente. El operador de energía cinética \hat{T}' , sin embargo incluye términos que involucran coordenadas electrónicas y nucleares. Para desacoplar la energía cinética electrónica y nuclear se efectúa un nuevo cambio de coordenadas con origen en el centro de masa nuclear. Este cambio a las nuevas coordenadas, (ξ_i, η_i, ζ_i) , permite recurrir a la aproximación de Born-Oppenheimer. En esta aproximación el Hamiltoniano electrónico se considera como

$$\hat{H}_0 = \hat{T}_e^0(\mathbf{r}_e) + \hat{V}(\mathbf{r}_N, \mathbf{r}_e) - \hat{V}_{NN}(\mathbf{r}_N), \quad (1.6)$$

que incluye únicamente la energía cinética electrónica y al potencial se le ha sustraído el potencial electrostático puramente nuclear. La ecuación de valores propios asociada a este Hamiltoniano es

$$[\hat{H}_0 - E_{elec,n}] \psi_{elec,n}(\mathbf{r}_N, \mathbf{r}_e) = 0, \quad (1.7)$$

donde es claro que la función propia depende paramétricamente de las coordenadas nucleares y el subíndice n etiqueta los diferentes estados electrónicos. La función de onda original (1.5) se puede desarrollar como

$$\psi_{rve}^m(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_N) = \sum_{n'} \psi_{rv,n'}^m(\mathbf{r}_N) \psi_{elec,n'}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_N). \quad (1.8)$$

En esta ecuación, el superíndice m designa los estados rovibracionales (rv) definidos en una configuración (\mathbf{r}_N) para un estado electrónico n' . La forma complicada que toma la función de onda (1.8) se debe a la interacción entre los diferentes niveles electrónicos definidos en (1.7).

La idea central de la aproximación de Born-Oppenheimer consiste en suponer una diferencia de energía $|E_{elec,n} - E_{elec,n'}|$ lo suficientemente grande tal que la interacción entre los estados $\psi_{elec,n}(\mathbf{r}_N, \mathbf{r}_e)$ y $\psi_{elec,n'}(\mathbf{r}_N, \mathbf{r}_e)$ se pueda despreciar. Con esta suposición es posible aproximar la función de onda como

$$\psi_{rve}^m(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_N) = \psi_{rv,n}^m(\mathbf{r}_N) \psi_{elec,n}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_N). \quad (1.9)$$

La ecuación de Schrödinger resultante para la parte rotovibracional del Hamiltoniano (1.4) es

$$[\hat{T}_N(\mathbf{r}_N) + V_N(\mathbf{r}_N)] \psi_{rv,n}^m(\mathbf{r}_N) = E_{rv,m} \psi_{rv,n}^m(\mathbf{r}_N), \quad (1.10)$$

donde se ha definido el término

$$V_N = E_{elec,n}(\mathbf{r}_N) + V_{NN}(\mathbf{r}_N), \quad (1.11)$$

conocido como el potencial de Born-Oppenheimer.

Retomemos ahora el conjunto de coordenadas (ξ_i, η_i, ζ_i) que representan las coordenadas del i -ésimo núcleo con masa m_i en el sistema de referencia paralelo al de laboratorio. La orientación de los ejes coordenados de un nuevo sistema de referencia *fijo en la molécula* (x, y, z) se determina únicamente en términos de las coordenadas nucleares. La configuración de referencia de la molécula en los nuevos ejes se define como aquella configuración en la cual el momento angular de los núcleos visto desde el sistema se minimiza, esta condición da origen a las ecuaciones de Eckart [64]

$$\sum_i m_i (x_i^e y_i - y_i^e x_i) = 0, \quad (1.12a)$$

$$\sum_i m_i (y_i^e z_i - z_i^e y_i) = 0, \quad (1.12b)$$

$$\sum_i m_i (z_i^e x_i - x_i^e z_i) = 0. \quad (1.12c)$$

Los ángulos de Euler que definen el sistema de referencia rotado se determinan utilizando (1.12) y la relación entre los conjuntos de coordenadas nucleares referidas al sistema fijo en la molécula $(x, y, z)_{Mol}$ y el paralelo al laboratorio $(\xi, \eta, \zeta)_{Lab}$

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}_{Mol} = \mathbf{M}(\chi, \theta, \phi) \begin{pmatrix} \xi \\ \eta \\ \zeta \end{pmatrix}_{Lab}, \quad (1.13)$$

donde la matriz de rotaciones $\mathbf{M}(\chi, \theta, \phi)$ tiene la forma explícita

$$\mathbf{M}(\chi, \theta, \phi) = \begin{pmatrix} \cos \phi \cos \theta \cos \chi - \sin \phi \sin \chi & \sin \phi \cos \theta \cos \chi + \cos \phi \sin \chi & -\sin \theta \cos \chi \\ -\cos \phi \cos \theta \sin \chi - \sin \phi \cos \chi & -\sin \phi \cos \theta \sin \chi + \cos \phi \cos \chi & \sin \theta \sin \chi \\ \cos \phi \sin \theta & \sin \phi \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix}. \quad (1.14)$$

En general, las ecuaciones de Eckart optimizan la separación de los grados de libertad rotacionales y vibracionales en el Hamiltoniano (1.10). Habiendo definido una configuración de referencia de la molécula como (x_i^e, y_i^e, z_i^e) , las $3N - 6$ coordenadas independientes $x_i - x_i^e$, $y_i - y_i^e$ y $z_i - z_i^e$ se emplean para construir el conjunto de *coordenadas normales* vibracionales.

La tarea ahora consiste en hacer el cambio de coordenadas $(\xi_2, \eta_2, \zeta_2, \dots, \xi_N, \eta_N, \zeta_N)$ a las coordenadas rotovibracionales $(\theta, \phi, \chi, Q_1, \dots, Q_{3N-6})$ donde se ha utilizado la notación Q_r para representar una combinación lineal de las coordenadas de desplazamiento $\Delta x_i = x_i - x_i^e$, $\Delta y_i = y_i - y_i^e$ y $\Delta z_i = z_i - z_i^e$ (coordenadas normales). La forma más evidente de hacerlo es utilizar la regla de la cadena para transformar el operador de energía cinética en (1.10) empleando la relación de coordenadas que se obtiene de (1.13). Este método se puede encontrar detallado en la referencia [65]. Un camino alternativo debido a *Podolsky* consiste en obtener el operador mecánico cuántico de energía cinética de la correspondiente expresión clásica escrito en función de las coordenadas generalizadas q_ϵ y su momento conjugado p_ϵ mediante la transformación [66]

$$\hat{T} = \frac{1}{2} g^{-\frac{1}{4}} \sum_{\epsilon\delta} p_\epsilon g^{-\frac{1}{2}} \mathbf{G}_{\epsilon\delta} p_\delta g^{\frac{1}{4}} \quad \text{y} \quad p_\epsilon = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q_\epsilon} \quad (1.15)$$

también conocida como truco de Podolsky. La variable g en (1.15) está relacionada con el determinante de la transformación de coordenadas Cartesianas a las coordenadas generalizadas q_ϵ .

A pesar de que el método desarrollado por Podolsky representaba una alternativa viable para obtener el Hamiltoniano, la forma explícita del operador de energía cinética obtenido resulta bastante compleja. Fue gracias a Watson que fue posible obtener una forma simple de este operador [67], razón por la cual el Hamiltoniano rotovibracional escrito en términos de las coordenadas normales vibracionales y los momentos conjugados a los ángulos de Euler se conoce como Hamiltoniano de Watson.

La forma explícita del operador de Watson se escribe como la suma de la contribución más importante \hat{H}_0 y las diferentes términos correctivos

$$\hat{H} = \hat{H}_{rv}^0 + \hat{H}_{cent} + \hat{H}_{cor} + \hat{H}_{anar} . \quad (1.16)$$

que toman la forma

$$\hat{H}_{rv}^0 = \frac{1}{2} \sum_{\kappa} \mu_{\kappa\kappa}^0 J_\kappa^2 + \frac{1}{2} \sum_k (P_k^2 + \Lambda_k Q_k^2) \quad (1.17)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_{cent} &= \frac{1}{2} \sum_{\kappa} \mu_{\kappa\kappa}^0 p_\kappa^2 - \frac{1}{2} \sum_k \sum_{\kappa\chi\delta\epsilon} \mu_{\kappa\delta}^0 a_{\delta\epsilon}^k \mu_{\epsilon\chi}^0 Q_k J_\kappa J_\chi \\ &+ \frac{3}{4} \sum_{kl} \sum_{\kappa\chi\delta\epsilon\rho\gamma} \mu_{\kappa\delta}^0 a_{\delta\epsilon}^k \mu_{\epsilon\rho}^0 a_{\rho\gamma}^l \mu_{\gamma\chi}^0 Q_k Q_l J_\kappa J_\chi + \dots \end{aligned} \quad (1.18)$$

$$\hat{H}_{cor} = -\frac{1}{2} \sum_{\kappa} \mu_{\kappa\kappa}^0 [p_\kappa J_\kappa + J_\kappa p_\kappa] + \sum_k \sum_{\kappa\chi\delta\epsilon} \mu_{\kappa\delta}^0 a_{\delta\epsilon}^k \mu_{\epsilon\chi}^0 [p_\kappa Q_k J_\kappa + J_\kappa Q_k p_\kappa] + \dots \quad (1.19)$$

$$\hat{H}_{anar} = \frac{1}{3!} \sum_{klm} \Phi_{klm} Q_k Q_l Q_m + \frac{1}{4!} \sum_{klmn} \Phi_{klmn} Q_k Q_l Q_m Q_n + \dots \quad (1.20)$$

La ecuación (1.17) es la suma del Hamiltoniano de rotor rígido y los $(3N - 6)$ Hamiltonianos de oscilador armónico. La ecuación (1.18) da cuenta de la distorsión centrífuga, \hat{H}_{cor} corresponde al acoplamiento vibracional de Coriolis, mientras que (1.20) corresponde a contribuciones anarmónicas. Los detalles de la obtención de este Hamiltoniano, así como de la notación empleada se pueden consultar en las referencias [4, 54].

Como se había mencionado, para valores altos de energía la densidad de estados aumenta considerablemente, pero en ocasiones el espectro puede presentar algunas regularidades inesperadas en los niveles de energía. En este último caso se torna apropiado describir el sistema molecular en términos de desplazamientos nucleares con respecto a las posiciones de equilibrio de las coordenadas internas de la molécula (longitudes y ángulos de enlace). Esto significa que es necesario reescribir el Hamiltoniano rotovibracional en términos de este nuevo conjunto de coordenadas. La relación entre las coordenadas internas t_i y las Cartesianas $\Delta_{\alpha,i}$ (i -ésimo núcleo y componente α) es no lineal y está dada por

$$t_i = \sum_{\alpha} \sum_k B_i^{\alpha,k} \Delta_{\alpha,k} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \sum_{k,n} B_i^{\alpha,k,\beta,n} \Delta_{\alpha,k} \Delta_{\beta,n} + \frac{1}{6} \sum_{\alpha,\beta,\gamma} \sum_{k,n,p} B_i^{\alpha,k,\beta,n,\gamma,p} \Delta_{\alpha,k} \Delta_{\beta,n} \Delta_{\gamma,p} + \dots, \quad (1.21)$$

donde α, β y γ corren sobre x, y y z , mientras que k, n y p corren sobre todos los núcleos. Los coeficientes $B_i^{\alpha,k}, B_i^{\alpha,k,\beta,n}$ y $B_i^{\alpha,k,\beta,n,\gamma,p}$ están dados por la primera, segunda y tercera derivadas de t_i con respecto a las coordenadas Cartesianas de desplazamiento evaluadas en el equilibrio. Estos elementos están determinados por la geometría de la molécula. Este tratamiento es lo que da origen a un esquema local en el modelado de excitaciones vibracionales [10].

Como era de esperarse la mayor dificultad al introducir estas coordenadas consiste en escribir el operador de energía cinética. A la fecha se han publicado un sinnúmero de trabajos que hacen uso de diferentes coordenadas generalizadas. En la mayoría de estos casos, se ha obtenido el Hamiltoniano exacto para sistemas específicos. Es importante mencionar que recientemente *J. Makarewicz* obtuvo el operador de energía cinética vibracional de una molécula poliatómica en términos de las coordenadas de valencia [68]. *James K.G. Watson* por su parte reportó el operador rotovibracional cinético empleando un conjunto de coordenadas internas [69]. En ambos casos la forma explícita del Hamiltoniano es mucho más complicada que la obtenida en (1.16).

Al intentar describir sistemas moleculares en donde hay vibraciones nucleares de gran amplitud (moléculas no rígidas), además de emplear coordenadas internas para describir el sistema se deben tomar en cuenta consideraciones adicionales para simplificar (1.10). Debido a la diferencia de frecuencia entre las vibraciones de gran amplitud y las oscilaciones de pequeños desplazamientos por una parte y su similitud con las energías rotacionales por otra parte, el nuevo conjunto de coordenadas que se debe emplear para describir el sistema molecular es $(\theta, \phi, \chi, \rho_1, \dots, \rho_j, Q_1, \dots, Q_{3N-6-j})$ donde ρ_i son las coordenadas de gran amplitud, llamadas también coordenadas de contorsión en el modelo propuesto por *Hougen, Bunker y Johns* [70] (HBJ). En el modelo HBJ, se obtuvo el Hamiltoniano de rotación-contorsión-vibración de una molécula triatómica cuya coordenada de gran amplitud describía el grado de libertad de flexión en la molécula. Posteriormente este modelo se generalizó a moléculas más complicadas [71].

Para desacoplar en forma aproximada las vibraciones de alta frecuencia de las de gran amplitud, además de las ecuaciones de Eckart (1.12), que definen los ángulos de Euler (θ, ϕ, χ) , es necesario determinar la *configuración de referencia* determinada por las ecuaciones de Sayvetz [53]

$$\sum_{\alpha,k} m_k (\alpha_k - a_{k\alpha}) \frac{\partial a_{k\alpha}}{\partial \rho_i} \quad i = 1, 2, \dots, j \quad (1.22)$$

donde a_{kx}, a_{ky} y a_{kz} son las coordenadas Cartesianas del k -ésimo núcleo en la configuración de referencia y α_k representa las coordenadas Cartesianas instantáneas del núcleo identificado con el índice k . Estas ecuaciones minimizan la interacción del Hamiltoniano puramente

vibracional del Hamiltonio que describe las rotaciones y contorsiones en la molécula. El caso particular de la molécula triatómica se analizará en la sección 2.3.2.

Al igual que en la descripción de sistemas semirrígidos, el estudio de moléculas que presentan vibraciones de gran amplitud ha sido un tema que ha originado un gran número de trabajos, todos ellos involucrando programas muy demandantes computacionalmente hablando. La siguiente sección tiene como objetivo mostrar los métodos algebraicos como una alternativa para describir sistemas moleculares.

1.2. Los métodos algebraicos.

Se dice que un conjunto $G = \{g_1, g_2, g_3, \dots, g_n\}$ es un grupo si dada una ley de composición entre sus elementos se satisfacen las condiciones de cierre, asociatividad, existencia de la identidad y el inverso.

Consideremos la ecuación de Schrödinger para estados estacionarios

$$\hat{\mathcal{H}}\varphi_i^n(\mathbf{r}) = E_n\varphi_i^n(\mathbf{r}), \quad (1.23)$$

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

$$[\hat{\mathcal{O}}_R, \hat{\mathcal{H}}] = 0, \quad \forall R \in G, \quad (1.24)$$

y además el número de transformaciones R es máximo, se dice que G es el grupo de simetría del sistema. Aquí $\hat{\mathcal{O}}_R$ es el operador isomorfo a R que actúa sobre el espacio físico. Las clases del grupo G y de un subgrupo H asociado a una cadena canónica $G \supset H$, junto con el Hamiltoniano son constantes de movimiento que permiten definir un conjunto completo de números cuánticos.

Cuando se consideran grupos continuos o grupos de Lie, los elementos que lo componen (identificados ahora como \hat{G}_i) se obtienen como potencias de un conjunto de elementos generadores, que forman un álgebra de Lie. En general, los generadores \hat{g}_i definen un álgebra de Lie si satisfacen los conmutadores

$$[\hat{g}_i, \hat{g}_j] = \sum_k c_{ij}^k \hat{g}_k, \quad (1.25)$$

y la identidad de Jacobi. Las constantes de estructura c_{ij}^k definen tanto las propiedades del álgebra de Lie como las del grupo asociado al álgebra [72]. Dada un álgebra de Lie, se puede construir al menos un operador invariante o de Casimir \mathcal{C}_l que conmuta con todos los generadores del grupo, \hat{k}_j , tal que

$$[\mathcal{C}_l, \hat{k}_j] = 0 \quad l = 1, 2, \dots, r \quad j = 1, 2, \dots, n. \quad (1.26)$$

En el caso de grupos continuos los conmutadores análogos a (1.24) son

$$[\hat{G}_i, \hat{\mathcal{H}}] = 0 \quad \forall \hat{G}_i \in G. \quad (1.27)$$

Otro concepto importante es el de grupo dinámico de un sistema independiente del tiempo que se define como aquel cuyos generadores permiten conectar todos los estados propios del sistema.

Para presentar el método algebraico consideremos una cadena de grupos del tipo

$$G_1 \supset G_2, \quad (1.28)$$

donde se supone a G_1 como el grupo de simetría del Hamiltoniano \hat{H} de un sistema específico. En este caso el grupo G_2 es un subgrupo cuyos generadores conmutan con \hat{H} . La ecuación de valores propios del Hamiltoniano toma la forma

$$\hat{H}|\alpha\lambda_1\lambda_2\mu\rangle = E_\alpha(\lambda_1)|\alpha\lambda_1\lambda_2\mu\rangle \quad (1.29)$$

donde las etiquetas λ_2 y μ_2 distinguen los estados degenerados que portan la representación irreducible λ_1 del grupo de simetría. En (1.29) se indica que el valor propio de \hat{H} únicamente depende de la etiqueta asociada a la representación de G_1 .

Si se considera una realización de un Hamiltoniano general en términos de los operadores invariantes asociados a la cadena (1.28) se puede escribir como

$$\hat{H}' = a\mathcal{C}_1(G_1) + b\mathcal{C}_2(G_2). \quad (1.30)$$

Para el caso particular $b = 0$ se sigue satisfaciendo que G_1 es el grupo de simetría de \hat{H}' . No obstante, si $b \neq 0$ los operadores asociados a los elementos de G_1 , no contenidos en G_2 , no conmutan con (1.30). Ahora, G_2 es el grupo de simetría y G_1 el grupo dinámico del sistema.

A pesar del rompimiento dinámico de la simetría introducido por las interacciones en (1.30), las funciones $|\alpha\lambda_1\lambda_2\mu_2\rangle$ siguen siendo funciones propias de \hat{H}' . Sin embargo, los valores propios se modifican y tienen la forma explícita

$$\hat{H}'|\alpha\lambda_1\lambda_2\mu_2\rangle = (a E_\alpha(\lambda_1) + b E_\alpha(\lambda_2))|\alpha\lambda_1\lambda_2\mu_2\rangle, \quad (1.31)$$

que recibe el nombre de simetría dinámica. Esto puede extenderse a más subgrupos $G_1 \supset G_2 \supset G_3 \supset \dots$. Por ejemplo, para la cadena

$$G_1 \supset G_2 \supset G_3, \quad (1.32)$$

el Hamiltoniano podría tomar la forma

$$\hat{H} = \alpha\mathcal{C}_1(G_1) + \beta\mathcal{C}_2(G_2) + \gamma\mathcal{C}_3(G_3), \quad (1.33)$$

donde \mathcal{C}_1 , \mathcal{C}_2 y \mathcal{C}_3 son los operadores invariantes. Para una cadena de subgrupos alterna

$$G_1 \supset G'_2 \supset G_3 \quad (1.34)$$

el Hamiltoniano se puede escribir como

$$\hat{H}_2 = \alpha\mathcal{C}_1(G_1) + \beta'\mathcal{C}_2(G'_2) + \gamma\mathcal{C}_3(G_3), \quad (1.35)$$

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

$$\hat{H} = \alpha \mathcal{C}_1(G_1) + \beta \mathcal{C}_2(G_2) + \beta' \mathcal{C}_2(G_2') + \gamma \mathcal{C}_3(G_3). \quad (1.36)$$

La diagonalización puede llevarse a cabo en la base asociada a (1.32) ó (1.34) en forma eficiente y elegante utilizando técnicas de teoría de grupos. En general, el Hamiltoniano y todos los operadores asociados a diferentes observables del sistema se pueden expresar en términos de los generadores del grupo dinámico. La evaluación de los elementos de matriz de estos operadores se realiza empleando las propiedades del álgebra dinámica. Aun cuando el Hamiltoniano se escriba como una combinación de operadores de diferentes cadenas de grupos, las simetrías dinámicas siguen siendo útiles y proveen límites donde todos los observables pueden ser evaluados analíticamente [30]. Las diferentes cadenas de grupos asociadas al grupo dinámico proveen operadores que enriquecen la descripción del sistema bajo esta perspectiva.

1.2.1. Simetría $U(2)$.

Un caso de particular interés en física molecular es el álgebra $u(2)$. Para analizar el Hamiltoniano asociado a esta simetría consideremos el bosón físico $\hat{t}^\dagger(\hat{t})$. Si se introduce el bosón $\hat{s}^\dagger(\hat{s})$ los operadores

$$\mathcal{G}_1^1 \equiv \hat{s}^\dagger \hat{s}, \quad \mathcal{G}_1^2 \equiv \hat{s}^\dagger \hat{t}, \quad \mathcal{G}_2^1 \equiv \hat{t}^\dagger \hat{s}, \quad \mathcal{G}_2^2 \equiv \hat{t}^\dagger \hat{t} \quad (1.37)$$

definen el álgebra $u(2)$

$$[\mathcal{G}_i^j, \mathcal{G}_k^l] = \mathcal{G}_i^l \delta_{jk} - \mathcal{G}_k^j \delta_{il} \quad i, j, k, l = 1, 2. \quad (1.38)$$

La cadena de grupos

$$U(2) \supset U(1), \quad (1.39)$$

cuando es realizada con dos tipos de operadores bosónicos define la base

$$U(2) \supset U(1) \\ |[N], n\rangle, \quad (1.40)$$

cuyas etiquetas están dadas por el valor propio del operador

$$\hat{N} = \hat{t}^\dagger \hat{t} + \hat{s}^\dagger \hat{s} = \hat{n} + \hat{n}_s, \quad (1.41)$$

y del operador \hat{n} . En forma explícita

$$|[N], n\rangle = \frac{(\hat{s}^\dagger)^{N-n} (\hat{t}^\dagger)^n}{\sqrt{(N-n)!n!}} |0\rangle. \quad (1.42)$$

La acción de los operadores (1.37) sobre la base (1.42) es

$$\hat{t}^\dagger \hat{t} |[N], n\rangle = n |[N], n\rangle \quad (1.43a)$$

$$\hat{s}^\dagger \hat{s} |[N], n\rangle = (N-n) |[N], n\rangle \quad (1.43b)$$

$$\hat{s}^\dagger \hat{t} |[N], n\rangle = \sqrt{(N-n+1)n} |[N], n-1\rangle \quad (1.43c)$$

$$\hat{t}^\dagger \hat{s} |[N], n\rangle = \sqrt{(N-n)(n+1)} |[N], n+1\rangle, \quad (1.43d)$$

donde se ha considerado la restricción

$$N = n + n_s = cte . \quad (1.44)$$

Se observa que los generadores de $U(2)$, indicados ahora como

$$\hat{J}_+ = \hat{t}^\dagger \hat{s}, \quad \hat{J}_- = \hat{s}^\dagger \hat{t}, \quad (1.45)$$

son los operadores de ascenso y descenso de las funciones (1.42). Es decir, al demandar que número de cuantos se mantuviera constante mediante (1.44), el grupo $U(2)$ se convierte en el grupo dinámico de un oscilador unidimensional. Al normalizar los operadores (1.45) en la forma \hat{J}_+/\sqrt{N} , \hat{J}_-/\sqrt{N} vemos que coinciden con los operadores de creación y aniquilación del oscilador armónico en el límite $N \rightarrow \infty$.

Dado que cualquier variable dinámica del sistema puede escribirse en función de los generadores (1.37) [30], el Hamiltoniano más general hasta segundo orden y que es diagonal en la base (1.42) es

$$\hat{H} = E'_0 + \epsilon \hat{n} + \alpha \hat{n}^2. \quad (1.46)$$

con los valores propios

$$E(n) = E'_0 + \epsilon n + \alpha n^2, \quad (1.47)$$

donde se han introducido los parámetros ajustables ϵ y α , en las potencias de n , el valor propio del operador \hat{n} definido en (1.41) con

$$n = 0, 1, \dots, N-1, N. \quad (1.48)$$

En el caso particular de $\alpha \approx -\epsilon/N$, los eigenvalores (1.47) reproducen el espectro característico del oscilador de Morse unidimensional para el número cuántico vibracional n , como veremos más adelante.

Si ahora reescribimos los operadores (1.37) como

$$\hat{J}_x = \frac{1}{2} (\hat{s}^\dagger \hat{s} - \hat{t}^\dagger \hat{t}), \quad \hat{J}_y = \frac{1}{2} (\hat{t}^\dagger \hat{s} + \hat{s}^\dagger \hat{t}), \quad \hat{J}_z = \frac{i}{2} (\hat{t}^\dagger \hat{s} - \hat{s}^\dagger \hat{t}), \quad (1.49)$$

se satisfacen las relaciones de conmutación

$$[\hat{J}_j, \hat{J}_k] = i\epsilon_{jkl} \hat{J}_l, \quad j, k, l = x, y, z \quad (1.50)$$

y

$$[\hat{N}, \hat{J}_i] = 0 \quad i = x, y, z. \quad (1.51)$$

Además, se cumple la relación

$$\hat{\mathbf{J}}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2 = \frac{\hat{N}}{2} \left(\frac{\hat{N}}{2} + 1 \right). \quad (1.52)$$

Una cadena de grupos alterna a (1.39) es

$$U(2) \supset O(2). \quad (1.53)$$

La base definida por esta cadena está caracterizada por los números cuánticos

$$\begin{aligned} U(2) &\supset O(2) \\ |[N] \ , \ \sigma \rangle \end{aligned} \quad (1.54)$$

donde σ es el valor propio del generador de $O(2)$. Si se selecciona a \hat{J}_x como generador, obtenemos

$$\hat{J}_x |[N], n\rangle = \frac{1}{2}(N - 2n) |[N], n\rangle = \sigma |[N], n\rangle. \quad (1.55)$$

De (1.52) se tiene que $j = N/2$, que permite obtener la relación

$$n = j - \sigma = 0, 1, 2, \dots, N = 2j, \quad (1.56)$$

con $-j < \sigma < j$. La forma de los estados propios asociados a esta cadena es

$$|j \ \sigma\rangle = \frac{(\hat{s}^\dagger)^{j+\sigma} (\hat{t}^\dagger)^{j-\sigma}}{\sqrt{(j-\sigma)!(j+\sigma)}} |0 \ 0\rangle. \quad (1.57)$$

El Hamiltoniano correspondiente empleando el parámetro α se puede escribir como

$$\hat{H} = E_0'' + \alpha \hat{J}_z^2. \quad (1.58)$$

con el espectro de energías

$$E(n) = E_0 + \gamma(j - n)^2 = E_0'' + \beta \left(n - \frac{n^2}{N} \right), \quad (1.59)$$

donde se han introducido las definiciones

$$E_0'' = E_0 + \gamma j^2 \quad \text{y} \quad \beta = -\gamma N. \quad (1.60)$$

Estos valores propios, corresponden a las energías de los estados ligados del potencial de Morse unidimensional. Esto demuestra que las cadenas de grupos analizadas proporcionan un conjunto de operadores invariantes que permite describir el espectro de estados ligados de un potencial anarmónico. Como veremos más adelante hay una relación formal entre los operadores escalera de las funciones de Morse y el álgebra $su(2)$.

1.2.2. Realización algebraica del oscilador armónico.

Una forma alterna de obtener la representación algebraica del Hamiltoniano consiste en partir del Hamiltoniano escrito en términos de coordenadas y momentos. En esta sección se analiza el oscilador armónico en una dimensión, ampliamente utilizado en espectroscopía vibracional.

El Hamiltoniano cuántico del oscilador armónico unidimensional es

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2, \quad (1.61)$$

con valores propios dados por

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (1.62)$$

donde n es el correspondiente número cuántico y ω es la frecuencia del oscilador, que está relacionada con la constante de fuerza mediante la expresión

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}. \quad (1.63)$$

Las funciones de onda del oscilador armónico pueden escribirse en forma compacta como sigue

$$\psi_n(x) = \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/2} (2^n n!)^{-1/2} e^{-\alpha x^2/2} H_n(\alpha^{1/2} x), \quad (1.64)$$

donde α está definida como

$$\alpha = \frac{(km)^{1/2}}{\hbar}, \quad (1.65)$$

y $H_n(\alpha^{1/2}x)$ son los polinomios de Hermite.

Para introducir la realización algebraica de (1.61), primero reescribimos el Hamiltoniano como

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}^2}{2m} + \frac{1}{2}k\hat{X}^2 \quad (1.66)$$

donde se han realizado las sustituciones

$$-\hbar^2 \frac{d^2}{dx^2} \rightarrow \hat{P}^2; \quad x \rightarrow \hat{X}. \quad (1.67)$$

En unidades adimensionales, (1.66) se reescribe como

$$\frac{\hat{H}}{\hbar\omega} = \hat{\mathcal{H}} = \frac{1}{2}(\hat{p}^2 + \hat{x}^2), \quad \hat{x} = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\hat{X}, \quad \hat{p} = \frac{1}{\sqrt{\hbar\omega m}}\hat{P}, \quad (1.68)$$

con $[\hat{p}, \hat{x}] = i$.

A continuación se definen los operadores

$$\hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{x} - i\hat{p}), \quad \hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{x} + i\hat{p}), \quad (1.69)$$

que satisfacen

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1. \quad (1.70)$$

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

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2} = \hat{N} + \frac{1}{2}, \quad (1.71)$$

donde se introdujo el operador de número

$$\hat{N} = \hat{a}^\dagger \hat{a}. \quad (1.72)$$

Los operadores \hat{a}^\dagger y \hat{a} resultan ser los operadores de creación y aniquilación de las funciones (1.64). La acción específica de estos operadores es [73].

$$\hat{a}^\dagger |\varphi_n\rangle = \sqrt{n+1} |\varphi_{n+1}\rangle, \quad (1.73a)$$

$$\hat{a} |\varphi_n\rangle = \sqrt{n} |\varphi_{n-1}\rangle. \quad (1.73b)$$

donde se utiliza la representación abstracta de las funciones propias $|\varphi_n\rangle$. Empleando estas relaciones se obtiene

$$\hat{N} |\varphi_n\rangle = n |\varphi_n\rangle. \quad (1.74)$$

Con este resultado y tomando en cuenta (1.71) se reproduce (1.62)

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (1.75)$$

Al introducir la realización de los observables x y p en términos de los operadores \hat{a} y \hat{a}^\dagger , cualquier variable dinámica, por ejemplo el Hamiltoniano, puede expresarse como un desarrollo de operadores de creación y aniquilación. Esto es lo que se conoce como la representación algebraica del Hamiltoniano, la cual introduce una simplificación significativa en los cálculos involucrados en la obtención de la representación matricial, ya que se efectúan con base en el conmutador (1.70), a diferencia de las manipulaciones integrodiferenciales requeridas en el espacio de configuración.

1.2.3. El oscilador de Morse y el álgebra $u(2)$.

Toca el turno del potencial de Morse (PM), que al introducir efectos anarmónicos en el espectro de valores propios e involucrar la disociación, representa una alternativa interesante en los modelos vibracionales de especies moleculares.

Al considerar el valor nulo del potencial en el límite de disociación, se tiene que el potencial de Morse está dado por

$$V_M(x) = D(1 - e^{-\beta x})^2, \quad (1.76)$$

y en términos de la coordenada de Morse y ;

$$V_M(q) = D y^2, \quad y = 1 - e^{-\beta x}, \quad (1.77)$$

donde D corresponde a la profundidad del pozo, β está relacionada con el alcance del potencial y x es la posición relativa con respecto a las posiciones de equilibrio. En términos de la variable de Morse el Hamiltoniano asociado a este potencial toma la forma explícita

$$\hat{H}_M = \frac{1}{2\mu} p^2 + \frac{1}{2} f_{rr} \beta^{-2} y^2, \quad (1.78)$$

con la constante de fuerza dada por

$$f_{rr} = 2D\beta^2. \quad (1.79)$$

La solución a la ecuación de Schrödinger asociada a este potencial es [74]

$$\Psi_v^j(z) = N_v^j e^{-\frac{z}{2}} z^s L_v^{2s}(z), \quad (1.80)$$

donde $L_v^{2s}(y)$ son los polinomios asociados de Laguerre, z está relacionada con la coordenada x mediante la relación

$$z = (2j+1)e^{-\beta x}, \quad (1.81)$$

y N_v^j es la constante de normalización

$$N_v^j = \sqrt{\frac{\beta(2j-2v)\Gamma(v+1)}{\Gamma(2j-v+1)}}. \quad (1.82)$$

Las variables j y s se pueden escribir en función de la profundidad del pozo y de la energía como

$$k = 2j+1 = \sqrt{\frac{8\mu D}{\beta^2 \hbar^2}}, \quad s = \sqrt{\frac{-2\mu E}{\beta^2 \hbar^2}}. \quad (1.83)$$

El espectro de valores propios tiene la forma

$$\frac{E_M(v)}{\hbar c} = \omega_e(v+1/2) - \omega_e x_e (v+1/2)^2, \quad (1.84)$$

donde

$$\hbar c \omega_e = \hbar \omega = \hbar \sqrt{\frac{f_{rr}}{\mu}} = 2\hbar\beta \sqrt{\frac{D}{2\mu}}; \quad \hbar c \omega_e x_e = \frac{\hbar^2 \beta^2}{2\mu}. \quad (1.85)$$

Aun cuando los estados ligados del PM (1.80) son un conjunto ortonormal, es decir

$$\langle \Psi_m^j | \Psi_n^j \rangle = \delta_{mn} \quad (1.86)$$

no son un conjunto completo de funciones ya que es necesario tomar en cuenta los estados del continuo. La condición de cierre los estados propios del potencial de Morse se puede escribir como

$$\sum_m^k |\Psi_m^j\rangle \langle \Psi_m^j| + \int_D^\infty dE |\Psi_E\rangle \langle \Psi_E| = \mathbf{1}, \quad (1.87)$$

donde se ha empleado la notación $|\Psi_E\rangle$ para representar las funciones propias del continuo con eigenvalor E . La forma explícita de estas funciones esta dado por [75]

$$\begin{aligned} \Psi_E(z) = & C_E \exp\left(-\frac{z}{2}\right) \left\{ A(\varepsilon) {}_1F_1(-N+i\varepsilon, 2i\varepsilon+1; z) z^{i\varepsilon} \right. \\ & \left. + A^*(\varepsilon) {}_1F_1(-N-i\varepsilon, -2i\varepsilon+1; z) z^{-i\varepsilon} \right\} \end{aligned} \quad (1.88)$$

con

$$A(\varepsilon) = \frac{\Gamma(-2i\varepsilon)}{\Gamma(-N-i\varepsilon)} \quad \text{y} \quad C_E = \frac{1}{\sqrt{2\pi\beta}} \frac{1}{|A(\varepsilon)|} \sqrt{\frac{dk}{dE}} \quad (1.89)$$

donde se ha introducido la variable

$$\varepsilon = \frac{\sqrt{2\mu E}}{\beta\hbar} = \frac{k}{\beta}. \quad (1.90)$$

Empleando el método de factorización, *R. Lemus* y *A. Frank* obtuvieron los operadores de creación y aniquilación de los estados ligados (1.80) [76]. El procedimiento utilizado consiste en obtener los operadores escalera empleando las relaciones de recurrencia de las funciones de Laguerre generalizadas en términos de la variable de Morse y . La forma explícita de los operadores de creación y aniquilación en función de la variable física x es

$$b^\dagger = \left[\frac{e^{\beta x}}{k} \left(-\frac{i\hat{p}}{\beta\hbar} + (j-v) \right) (2(j-v)-1) - \frac{k}{2} \right] \sqrt{\frac{j-v-1}{k(j-v)}}, \quad (1.91a)$$

$$b = \left[\frac{e^{\beta x}}{k} \left(\frac{i\hat{p}}{\beta\hbar} + (j-v) \right) (2(j-v)-1) - \frac{k}{2} \right] \sqrt{\frac{j-v+1}{k(j-v)}}, \quad (1.91b)$$

y satisfacen las relaciones de conmutación

$$[\hat{b}, \hat{b}^\dagger] = 1 - \frac{2\hat{v}+1}{\kappa}, \quad [\hat{v}, \hat{b}^\dagger] = \hat{b}^\dagger, \quad [\hat{v}, \hat{b}] = -\hat{b}. \quad (1.92)$$

Si ahora se introduce la conexión con los operadores de momento angular

$$b^\dagger = \hat{J}_- / \sqrt{\kappa}, \quad (1.93)$$

$$b = \hat{J}_+ / \sqrt{\kappa}, \quad (1.94)$$

$$\hat{v} = j - \hat{J}_0, \quad (1.95)$$

los conmutadores (1.92) se transforman a

$$[\hat{J}_+, \hat{J}_-] = 2\hat{J}_0, \quad [\hat{J}_0, \hat{J}_\pm] = \pm\hat{J}_\pm \quad (1.96)$$

que son las relaciones de conmutación conocidas de $su(2)$. Esto quiere decir que los operadores (1.92) son generadores del grupo $SU(2)$ y por lo tanto el algebra $su(2)$ es el algebra dinámica de los estados ligados del Morse

$$G_{su(2)} = \{\hat{b}^\dagger, \hat{b}, \hat{v}\}. \quad (1.97)$$

El parámetro j etiqueta las representaciones irreducibles del grupo $SU(2)$. La proyección del momento angular m está relacionada con el número cuántico v a través de

$$m = j - v. \quad (1.98)$$

En el espacio algebraico, las funciones propias de Morse se escriben como

$$|\Psi_v^j\rangle = \mathcal{N}_v^j (\hat{b}^\dagger)^v |\Psi_0^j\rangle, \quad (1.99)$$

donde la constante de normalización tiene la forma explícita

$$\mathcal{N}_v^j = \sqrt{\kappa^v \frac{(2j-v)!}{v!(2j)!}}. \quad (1.100)$$

El Hamiltoniano (1.78) en función de los generadores del álgebra $su(2)$ adquiere la forma

$$\hat{H}_M = \frac{\hbar\omega}{2} \left(\hat{b}^\dagger \hat{b} + \hat{b} \hat{b}^\dagger + \frac{1}{4k} \right) \quad (1.101)$$

con valores propios

$$E_M(v) = \hbar\omega(v + 1/2) - \frac{\hbar\omega}{k}(v + 1/2)^2. \quad (1.102)$$

Además del Hamiltoniano, el momento asociado a este potencial se puede escribir como [35]

$$\hat{p} = \frac{i}{2} \sqrt{2\hbar\omega\mu} \left[f_v \hat{b}^\dagger - \hat{b} f_v + \frac{1}{\sqrt{\kappa}} \left(\hat{b} \hat{g}_v - g_v \hat{b}^\dagger \hat{b}^\dagger \right) + O(1/\kappa) \right], \quad (1.103)$$

mientras que el desarrollo de la variable de Morse toma la forma [14]

$$\frac{y}{\beta} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega\mu}} \left[f_v \hat{b}^\dagger + \hat{b} f_v + \frac{1}{\sqrt{\kappa}} \left(f_v^d + g_v \hat{b}^\dagger \hat{b}^\dagger + \hat{b} \hat{g}_v \right) + O(1/\kappa) \right], \quad (1.104)$$

donde

$$f_v^d = 1 + 2v, \quad (1.105)$$

$$f_v = \sqrt{\frac{(\kappa - 2v - 1)(\kappa - 2v + 1)}{(\kappa - v)^2}}, \quad (1.106)$$

$$g_v = -\sqrt{\frac{\kappa^2(\kappa - 2v - 1)(\kappa - 2v + 3)}{(\kappa - v + 1)^2(\kappa - v)^2}}. \quad (1.107)$$

Para valores de κ grande pero finitos, podemos aproximar los desarrollos (1.103) y (1.104) como

$$p \simeq \frac{i}{2} \sqrt{2\hbar\omega\mu} \left[\hat{b}^\dagger - \hat{b} \right], \quad (1.108a)$$

$$\frac{y}{\beta} \simeq x \simeq \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega\mu}} \left[\hat{b}^\dagger + \hat{b} \right]. \quad (1.108b)$$

Retomemos ahora al análisis de las simetrías dinámicas del grupo $U(2)$ de la sección 1.2.1. Todas las posibles cadenas de grupos asociadas al grupo dinámico son

$$U(2) \supset U(1) ; \hat{n}, \quad (1.109a)$$

$$U(2) \supset O(2) ; \hat{J}_x, \quad (1.109b)$$

$$U(2) \supset \bar{O}(2) ; \hat{J}_y, \quad (1.109c)$$

$$U(2) \supset \tilde{O}(2) ; \hat{J}_z, \quad (1.109d)$$

$$(1.109e)$$

donde se han indicado los operadores asociados al subgrupo que etiquetan las funciones de onda además de (1.41). Al normalizar los operadores (1.45) como

$$\hat{c}^\dagger \equiv \frac{\hat{J}_+}{\sqrt{k}} = \frac{\hat{t}^\dagger \hat{s}}{\sqrt{k}}, \quad \hat{c} \equiv \frac{\hat{J}_-}{\sqrt{k}} = \frac{\hat{s}^\dagger \hat{t}}{\sqrt{k}}, \quad (1.110)$$

se obtiene que su acción sobre la base (1.42) es

$$\hat{c}^\dagger |[N], n\rangle = \sqrt{(n+1)\left(1 - \frac{n+1}{k}\right)} |[N], n+1\rangle \quad (1.111a)$$

$$\hat{c} |[N], n\rangle = \sqrt{n\left(1 - \frac{n}{k}\right)} |[N], n-1\rangle. \quad (1.111b)$$

Al introducir estos operadores, es posible construir el Hamiltoniano

$$\hat{H} = \frac{\hbar\omega}{2} \left(\hat{c}^\dagger \hat{c} + \hat{c} \hat{c}^\dagger + \frac{1}{2k} \right), \quad (1.112)$$

cuyos valores propios son

$$E_{(n)} = \hbar\omega \left[\left(n + \frac{1}{2} \right) - \frac{1}{k} \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \right]. \quad (1.113)$$

que como se puede observar es el espectro de energías del oscilador de Morse (1.102) con la identificación $n \rightarrow v$. Esto permite establecer el isomorfismo

$$\hat{c}^\dagger \approx \hat{b}^\dagger, \quad \hat{c} \approx \hat{b}, \quad |[N], n\rangle \approx |j, v\rangle, \quad n \approx v. \quad (1.114)$$

Con esta asociación y utilizando (1.108), los operadores \hat{J}_y y \hat{J}_z en (1.49) se interpretan como

$$\hat{J}_y \approx x, \quad \hat{J}_z \approx p. \quad (1.115)$$

Analícemos nuevamente las cadenas de grupos (1.109). Con (1.115) podemos identificar cada uno de los subgrupos de $U(2)$ como sigue

$$U(2) \supset U(1) \rightarrow \hat{n}, \quad (1.116a)$$

$$U(2) \supset O(2) \rightarrow \hat{N} - 2\hat{n}, \quad (1.116b)$$

$$U(2) \supset \overline{O}(2) \rightarrow x, \quad (1.116c)$$

$$U(2) \supset \tilde{O}(2) \rightarrow p. \quad (1.116d)$$

$$(1.116e)$$

Esto hace evidente que el Hamiltoniano de sistemas físicos ha de incluir operadores asociados a las diferentes cadenas de grupos. Este tratamiento sugiere reinterpretar el método algebraico tradicional en el sentido de que los operadores de Casimir de los subgrupos no son necesariamente Hamiltonianos por sí mismos, sino que también pueden representar parte de las interacciones derivadas de la energía cinética y potencial.

1.2.4. Reformulación del modelo $U(\nu + 1)$ y su conexión con el espacio de configuración.

La generalización del método algebraico a un sistema de ν osciladores equivalentes consiste en la adición de un bosón extra $\hat{s}^\dagger(\hat{s})$. Consideremos el Hamiltoniano de ν osciladores armónicos equivalentes no interactuantes

$$\hat{H} = \frac{\hbar\omega}{2} \sum_{i=1}^{\nu} \left(\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i + \hat{a}_i \hat{a}_i^\dagger \right), \quad (1.117)$$

donde los operadores de creación \hat{a}_i^\dagger y aniquilación \hat{a}_i están asociados al i -ésimo oscilador. Los estados propios se pueden escribir como

$$|n_1, n_2, \dots, n_\nu\rangle = \frac{1}{\sqrt{\prod_j^\nu n_j!}} \prod_i \left(\hat{a}_i^\dagger \right)^{n_i} |0\rangle, \quad (1.118)$$

y están asociados a la cadena canónica [77]

$$U(\nu) \supset U(\nu - 1) \supset U(\nu - 2) \supset \dots U(1) \quad (1.119)$$

Al introducir el bosón adicional \hat{s} se tiene la cadena canónica

$$U(\nu + 1) \supset U(\nu) \supset U(\nu - 1) \supset \dots U(1). \quad (1.120)$$

Los estados propios definidos con esta cadena son

$$|[N]; n_1, n_2, \dots, n_\nu, n_s\rangle = \frac{1}{\sqrt{n_s! \prod_j^\nu n_j!}} \left(\hat{s}^\dagger \right)^{n_s} \prod_i \left(\hat{a}_i^\dagger \right)^{n_i} |0\rangle. \quad (1.121)$$

Emplando la relación entre el número total de cuantos

$$\hat{N} = \hat{n} + \hat{n}_s, \quad (1.122)$$

las funciones (1.121) se pueden reescribir como

$$|[N], n; n_1, n_2, \dots, n_\nu\rangle \equiv |[N]; n_1, n_2, \dots, n_\nu, n_s\rangle \quad (1.123)$$

y explícitamente

$$|[N], n; n_1, n_2, \dots, n_\nu\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{(N - n)! \prod_j^\nu n_j!}} \left(\hat{s}^\dagger \right)^{N - n} \prod_i \left(\hat{a}_i^\dagger \right)^{n_i} |0\rangle. \quad (1.124)$$

Los generadores del grupo $U(\nu + 1)$ están dados por los productos bilineales

$$\hat{C}_{ij} = \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j; \quad \hat{c}_i = \hat{a}_i, \quad i = 1, \dots, \nu; \quad \hat{c}_{\nu+1} = \hat{s}. \quad (1.125)$$

De estos operadores se identifican ν subálgebras $su(2)$ con generadores

$$\hat{J}_{i,+} = \hat{s}\hat{a}_i^\dagger \quad (1.126a)$$

$$\hat{J}_{i,-} = \hat{s}^\dagger\hat{a}_i, \quad (1.126b)$$

$$\hat{J}_{i,0} = -\frac{1}{2}(\hat{s}^\dagger\hat{s} - \hat{a}_i^\dagger\hat{a}_i), \quad (1.126c)$$

que se pueden reescribir como

$$\hat{b}_i^\dagger \equiv \frac{\hat{J}_{i,+}}{\sqrt{N}}; \quad \hat{b}_i \equiv \frac{\hat{J}_{i,-}}{\sqrt{N}}, \quad (1.127)$$

y que satisfacen las relaciones de conmutación

$$[\hat{b}_i, \hat{b}_j^\dagger] = \delta_{ij} - \frac{1}{N} [\hat{n}\delta_{ij} - \hat{a}_j^\dagger\hat{a}_i]. \quad (1.128)$$

Como puede apreciarse, estos operadores, a diferencia de los de Morse (1.95) no conmutan. La acción de los operadores (1.127) sobre los estados propios (1.124) es la siguiente

$$\hat{b}_i^\dagger|[N], n; n_1, n_2, \dots, n_\nu\rangle = \sqrt{(n_i+1)\left(1 - \frac{n}{N}\right)}|[N], n+1; n_1, \dots, n_i+1, \dots, n_\nu\rangle, \quad (1.129a)$$

$$\hat{b}_i|[N], n; n_1, n_2, \dots, n_\nu\rangle = \sqrt{n_i\left(1 - \frac{n-1}{N}\right)}|[N], n-1; n_1, \dots, n_i-1, \dots, n_\nu\rangle, \quad (1.129b)$$

mientras que para los operadores $\hat{a}_i^\dagger(\hat{a}_i)$

$$\hat{a}_i^\dagger|[N], n; n_1, n_2, \dots, n_\nu\rangle = \sqrt{(n_i+1)}|[N], n+1; n_1, \dots, n_i+1, \dots, n_\nu\rangle, \quad (1.130a)$$

$$\hat{a}_i|[N], n; n_1, n_2, \dots, n_\nu\rangle = \sqrt{n_i}|[N], n-1; n_1, \dots, n_i-1, \dots, n_\nu\rangle. \quad (1.130b)$$

El identificar las subálgebras $su(2)$ hace factible proponer la realización de la coordenada q_i y el momento p_i en la siguiente forma

$$q_i \simeq \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega\mu}}(\hat{b}_i^\dagger + \hat{b}_i), \quad (1.131a)$$

$$\hat{p}_i \simeq \frac{i}{2}\sqrt{2\hbar\omega\mu}(\hat{b}_i^\dagger - \hat{b}_i), \quad (1.131b)$$

que en el límite armónico, $N \rightarrow \infty$, permite recuperar la realización algebraica exacta

$$q_i = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega\mu}}(\hat{a}_i^\dagger + \hat{a}_i), \quad (1.132a)$$

$$\hat{p}_i = \frac{i}{2}\sqrt{2\hbar\omega\mu}(\hat{a}_i^\dagger - \hat{a}_i). \quad (1.132b)$$

Las expresiones (1.131) representan una aproximación, no sólo porque estamos proponiendo un desarrollo lineal en términos de los operadores, sino también porque las relaciones de conmutación

$$[q_i, \hat{p}_j] = i\hbar\delta_{ij}, \quad (1.133)$$

no se satisfacen. De cualquier manera estas relaciones se satisfacen en forma exacta en el límite armónico, lo cual nos permite proponer la conexión (1.131) con el espacio de configuración.

Al establecer (1.131), se adquieren las herramientas necesarias para obtener la representación algebraica del Hamiltoniano de sistemas moleculares. Además de que se puede establecer una relación biunívoca con el correspondiente Hamiltoniano en el espacio de configuración.

Capítulo 2

Descripción algebraica de moléculas triatómicas.

La idea central de la descripción algebraica de un sistema molecular basada en grupos unitarios consiste en identificar un algebra dinámica adecuada para obtener la representación algebraica tanto del Hamiltoniano como de cualquier variable dinámica. Como se mencionó en la Introducción, la esencia de este modelo consiste en aproximar al grupo $U(v+1)$ como el grupo dinámico de v osciladores equivalentes al mantener el número de bosones constante. Las ventajas que se adquieren al implementar esta metodología es el número reducido de funciones que se emplean para describir el sistema y la anarmonización introducida mediante la deformación del potencial [49, 50, 51].

El caso bidimensional de este modelo tiene gran importancia y ha sido empleado con gran éxito en la descripción de grados de libertad de flexión en moléculas triatómicas lineales [39, 40] y recientemente en sistemas que en estado basal presentan una configuración no lineal [43, 44]. Del grupo $U(3)$ se pueden identificar tres simetrías dinámicas, cada una de ellas asociada a la cadena de grupos caracterizada por el subgrupo $U(2)$, $O(3)$ u $\bar{O}(3)$. La idea original propuesta por *F. Iachello* y *S. Oss*, asocia la simetría dinámica $U(2)$ con los modos degenerados de flexión de un sistema lineal mientras que la simetría $O(3)$ se identifica con un sistema descrito en términos de un oscilador anarmónico desplazado [39, 43]. Posteriormente, *F. Perez-Bérral et al* generalizaron este modelo empleando operadores invariantes de las simetrías $U(2)$ y $O(3)$ para describir moléculas no rígidas y cuasilineales [41, 42, 43, 44]. Este mismo autor ha propuesto el uso del grupo dinámico $U(3)_1 \times U(3)_2$ para describir las flexiones en moléculas del tipo ABBA [79].

En el contexto de grupos unitarios, un sistema triatómico lineal se puede analizar empleando el grupo dinámico $U(2)_1 \times U(3) \times U(2)_2$, en donde las correspondientes algebras $u(2)_i$ con $i = 1, 2$ describen las tensiones y $u(3)$ las flexiones. Este modelo ha demostrado arrojar mejores resultados que los obtenidos con métodos algebraicos tradicionales basados en osciladores armónicos [40].

La asociación de la simetría dinámica $O(3)$ con los modos del flexión en moléculas no lineales se obtiene estableciendo una relación entre las etiquetas de la base definida por esta cadena de grupos y el número de cuantos de los estados vibracionales asociados a un potencial anarmónico desplazado. Asimismo, el uso de la combinación de operadores de las cadenas $U(2)$

y $O(3)$ se fundamenta en el hecho de que el Hamiltoniano asociado además de contener los límites y no lineal puros, describe su correlación así como los diagramas que caracterizan la monodromía en sistemas no rígidos [43, 44] (ver figura 2.1).

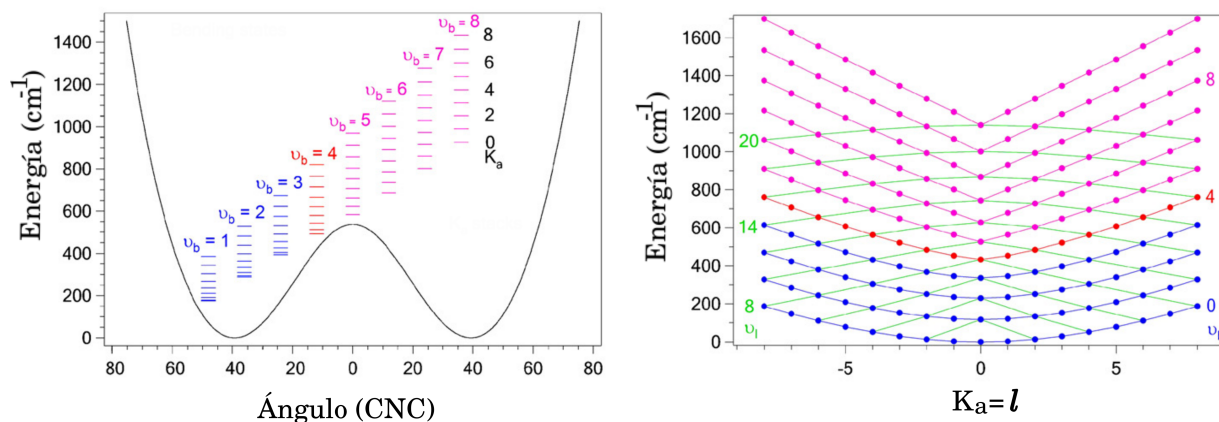


Figura 2.1: El gráfico izquierdo muestra el potencial asociado al modo de flexión v_9 de la molécula HCCNCO en función del ángulo CNC (en grados) [78]. A la derecha se presentan los niveles de energía con las etiquetas lineal (v_l) y no lineal (v_b) para distintos valores de K_a (proyección de momento angular, que coincide con l en el límite lineal). Se observa que para energías por debajo de la barrera de potencial los estados con una misma v_b presentan una dependencia que se puede aproximar de la forma $E = f(l^2)$, espectro característico de un rotor rígido. Además en energías mayores a 600cm^{-1} , los estados v_l con $l = \pm v_l, \pm(v_l - 2), \dots, \pm 1$ ó 0 están cercanos en energía. Este tipo de comportamiento se asemeja al espectro característico de un oscilador armónico bidimensional. En la gráfica también se puede observar que se satisface la relación $v_b = (v_l - |l|)/2$ que permite establecer la correlación lineal-no lineal. El comportamiento del espectro generado por un doble pozo en función del número de cuantos vibracionales y su proyección del momento angular da lugar al concepto de monodromía en espectroscopía, en donde se puede apreciar gráficamente el efecto de este tipo de potenciales en el espectro de energías.

Este capítulo tiene dos objetivos, el primero es establecer la conexión explícita entre el modelo algebraico $U(2)_1 \times U(3) \times U(2)_2$ y el tratamiento tradicional en términos de coordenadas y momentos empleado para describir moléculas triatómicas lineales. De esta forma estableceremos la conexión entre la representación algebraica del Hamiltoniano y la correspondiente descripción en el espacio de configuración, la cual permitirá extraer las constantes de fuerza de un ajuste de energías experimentales. Como ejemplo se analiza el dióxido de carbono en su estado electrónico base.

La segunda tarea del capítulo consiste en proyectar la descripción algebraica $U(3)$ a sistemas no rígidos, vía la obtención de la representación algebraica del Hamiltoniano de una molécula no lineal y su posterior identificación con el Hamiltoniano propuesto por *Bunker et al* [70, 71] para moléculas triatómicas con una flexión de gran amplitud.

2.1. Simetría $U(3)$ en la descripción de sistemas bidimensionales.

El álgebra $u(3)$ se puede escribir en términos de los operadores de creación y aniquilación $\{\hat{t}_a^\dagger, \hat{t}_b^\dagger, \hat{t}_a, \hat{t}_b\}$ asociados a dos osciladores equivalentes y un oscilador adicional con operadores $\{\hat{\sigma}^\dagger, \hat{\sigma}\}$. Estos operadores satisfacen las relaciones de conmutación bosónicas

$$[\hat{\sigma}, \hat{\sigma}^\dagger] = 1 \quad , \quad [\hat{t}_i, \hat{t}_j^\dagger] = \delta_{i,j} \quad , \quad [\hat{t}_i, \hat{\sigma}^\dagger] = 0 \quad ; \quad i, j = a, b \quad . \quad (2.1)$$

Desde el punto de vista físico es conveniente introducir los operadores bosónicos en la base esférica

$$\hat{t}_\pm^\dagger = \mp \frac{\hat{t}_a^\dagger \pm i \hat{t}_b^\dagger}{\sqrt{2}} \quad , \quad (2.2a)$$

$$\hat{t}_\pm = \mp \frac{\hat{t}_a \mp i \hat{t}_b}{\sqrt{2}} \quad . \quad (2.2b)$$

El conjunto de operadores bilineales generadores del grupo $U(3)$ se pueden reescribir entonces como [39, 43]

$$\begin{aligned} \hat{n} &= \hat{t}_+^\dagger \hat{t}_+ + \hat{t}_-^\dagger \hat{t}_- \quad , \quad \hat{n}_s = \hat{\sigma}^\dagger \hat{\sigma} \\ \hat{l} &= \hat{t}_+^\dagger \hat{t}_+ - \hat{t}_-^\dagger \hat{t}_- \\ \hat{D}_+ &= \sqrt{2} (\hat{t}_+^\dagger \hat{\sigma} - \hat{\sigma}^\dagger \hat{t}_-) \quad , \quad \hat{D}_- = \sqrt{2} (-\hat{t}_-^\dagger \hat{\sigma} + \hat{\sigma}^\dagger \hat{t}_+) \\ \hat{Q}_+ &= \sqrt{2} \hat{t}_+^\dagger \hat{t}_- \quad , \quad \hat{Q}_- = \sqrt{2} \hat{t}_-^\dagger \hat{t}_+ \\ \hat{R}_+ &= \sqrt{2} (\hat{t}_+^\dagger \hat{\sigma} + \hat{\sigma}^\dagger \hat{t}_-) \quad , \quad \hat{R}_- = \sqrt{2} (\hat{t}_-^\dagger \hat{\sigma} + \hat{\sigma}^\dagger \hat{t}_+) \quad , \end{aligned} \quad (2.3)$$

donde se identifican operadores *físicos* como el operador de número de cuantos del oscilador bidimensional, \hat{n} , el operador de momento angular \hat{l} , los operadores de momento dipolar \hat{D}_+ , \hat{D}_- y los operadores cuadrupolares \hat{Q}_+ y \hat{Q}_- . Como se planteará más adelante la analogía a (1.116) consiste en identificar a los operadores \hat{D}_+ , \hat{D}_- con las coordenadas del sistema molecular, que es consistente con asignación como operadores de momento dipolar. Además, con esa interpretación los operadores \hat{R}_+ , \hat{R}_- se asocian al momento angular vibracional de la molécula. Para establecer las diferentes simetrías dinámicas se identifican las siguientes cadenas de grupos que contienen al grupo de simetría.

$$U(3) \supset U(2) \supset SO(2) \quad , \quad (2.4a)$$

$$U(3) \supset SO(3) \supset SO(2) \quad , \quad (2.4b)$$

$$U(3) \supset \overline{SO}(3) \supset SO(2) \quad , \quad (2.4c)$$

que representaremos con los índices I, II y III, respectivamente. El álgebra asociada a cada subgrupo es generada por los conjuntos de operadores siguientes

$$\begin{aligned} U(2) & \quad \{\hat{n}, \hat{l}, \hat{Q}_+, \hat{Q}_-\} \\ SO(3) & \quad \{\hat{l}, \hat{D}_+, \hat{D}_-\} \\ \overline{SO}(3) & \quad \{\hat{l}, \hat{R}_+, \hat{R}_-\} \\ SO(2) & \quad \{\hat{l}\} \quad , \end{aligned} \quad (2.5)$$

Los operadores invariantes de las cadenas de grupos (2.4) son

$$\begin{aligned}\hat{C}_1[U(2)] &= \hat{n} \quad , \quad \hat{C}_2[U(2)] = \hat{n}(\hat{n} + 1) \\ \hat{C}_2[SO(3)] &\equiv \hat{W}^2 = (\hat{D}_+\hat{D}_- + \hat{D}_-\hat{D}_+)/2 + \hat{l}^2 \\ \hat{C}_1[SO(2)] &= \hat{l} \quad , \quad \hat{C}_2[SO(2)] = \hat{l}^2\end{aligned}$$

y

$$\hat{C}_2[\overline{SO}(3)] \equiv \overline{W}^2 = (\hat{R}_+\hat{R}_- + \hat{R}_-\hat{R}_+)/2 + \hat{l}^2 \quad .$$

Los operadores de Casimir de segundo orden de $SO(3)$ y $\overline{SO}(3)$ no son otra cosa que el cuadrado del momento angular, aunque aquí sólo la proyección es física.

2.1.1. Simetrías dinámicas.

La identificación de los subgrupos de $U(3)$ dados por (2.4) implican la existencia de diferentes simetrías dinámicas del Hamiltoniano.

Cadena I: Simetría dinámica $SU(2)$.

Los estados propios asociados a esta cadena se identifican con los números cuánticos

$$\begin{array}{ccc} U(3) & \supset & U(2) & \supset & SO(2) \\ |[N] & , & n & , & l \end{array} \quad (2.6)$$

y se representan mediante los kets $|[N]; n, l\rangle$ o también como $|[N], n^l\rangle$. En esta notación n y l son los valores propios de los operadores del número de cuantos físicos y de proyección de momento angular, respectivamente, definidos en (2.3) con las siguientes reglas de ramificación

$$\begin{aligned}n &= N, N-1, N-2, \dots, 0 \\ l &= \pm n, \pm(n-2), \dots, \pm 1 \text{ ó } 0, \quad (n = \text{impar o par}) \quad .\end{aligned} \quad (2.7)$$

Además el número cuántico N etiqueta la representación totalmente simétrica de $U(3)$, $[N]$, y está dado por el valor propio del operador

$$\hat{N} = \hat{n} + \hat{n}_s \quad . \quad (2.8)$$

El Hamiltoniano que contiene operadores de Casimir hasta orden cuadrático asociados a esta cadena es

$$\hat{H}^{(I)} = E_0 + \epsilon \hat{C}_1[U(2)] + \alpha \hat{C}_2[U(2)] + \beta \hat{C}_2[SO(2)] \quad (2.9)$$

con valores propios

$$E^{(I)}(n, l) = E_0 + \epsilon n + \alpha n(n+1) + \beta l^2 \quad . \quad (2.10)$$

El espectro de energías es característico de un oscilador anarmónico bidimensional con número de cuantos $n \leq N$, lo cual sugiere proponer esta cadena para describir las vibraciones degeneradas de flexión en moléculas lineales.

Cadena II: Simetría dinámica $SO(3)$.

Las funciones asociadas a esta cadena están caracterizadas por los números cuánticos

$$\begin{array}{c} U(3) \supset SO(3) \supset SO(2) \\ |[N] \quad , \quad \omega \quad , \quad l \rangle \end{array} \quad (2.11)$$

y se etiquetan como $|[N], \omega, l\rangle$. Las reglas de ramificación asociadas a esta cadena son

$$\begin{aligned} \omega &= N, N-2, N-4, \dots, 1 \text{ ó } 0, \quad (N = \text{impar o par}), \\ l &= \pm\omega, \pm(\omega-1), \dots, 0. \end{aligned} \quad (2.12)$$

Introduciendo la relación

$$v = \frac{N-\omega}{2}, \quad (2.13)$$

es posible establecer las siguientes reglas de ramificación

$$\begin{aligned} v &= 0, 1, \dots, \frac{N-1}{2} \text{ ó } \frac{N}{2}, \quad (N = \text{impar o par}), \\ l &= 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm(N-2v). \end{aligned} \quad (2.14)$$

El Hamiltoniano análogo a (2.10) es

$$\hat{H}^{(II)} = E_0 + \beta \hat{C}_2[SO(2)] + A \hat{C}_2[SO(3)] \quad (2.15)$$

con espectro de energías

$$E^{(II)}(\omega, l) = E_0 + \beta l^2 + A \omega(\omega + 1), \quad (2.16)$$

en términos del número cuántico v definido en (2.13)

$$E^{(II)}(\omega, l) = E'_0 + \beta l^2 - 4A[(N+1/2)v - v^2], \quad (2.17)$$

lo que ha sugerido en las Referencias [39, 43] que este es el espectro energético característico de un oscilador anarmónico bidimensional desplazado, y que por lo tanto la simetría dinámica $SO(3)$ está asociada al grado de libertad de flexión de una molécula no lineal.

Debido a que existe un isomorfismo entre los grupos $SO(3)$ y $\overline{SO}(3)$, el método algebraico tradicional para modelar sistemas bidimensionales considera equivalente la descripción utilizando operadores de Casimir de la cadena (2.4b) o bien de (2.4c).

Un Hamiltoniano general que contiene operadores invariantes de ambas cadenas puede escribirse como

$$\hat{H} = E_0 + \epsilon \hat{n} + \alpha \hat{n}(\hat{n} + 1) + \beta \hat{l}^2 + A \hat{W}^2, \quad (2.18)$$

donde E_0, ϵ, α y A representan parámetros ajustables. Cuando $A = 0$ se recupera el álgebra dinámica $u(2)$ (moléculas lineales), mientras que para $\epsilon = \alpha = 0$, se obtiene el espectro de una molécula rígida no lineal. El espectro asociado con el Hamiltoniano (2.18) se puede obtener diagonalizando su representación matricial en cualquiera de las bases asociadas a las cadenas (2.4). La relevancia del Hamiltoniano (2.18) es que ha sido asociado con moléculas no rígidas, lo que representa una alternativa interesante a los modelos tradicionales en el espacio de configuración para analizar este tipo de moléculas [41, 42, 43, 44].

2.2. Moléculas triatómicas lineales.

El objetivo de esta sección es establecer la conexión del modelo $U(3)$ con las coordenadas y momentos empleadas para modelar flexiones moleculares en un sistema lineal. Esto justificará el empleo de la simetría dinámica asociada a la cadena (2.4a) en sistemas bidimensionales degenerados. El establecer esta relación y el empleo del algebra $u(2)$ para describir los modos de tensión permitirán obtener por primera vez las constantes de fuerza de una molécula triatómica lineal mediante modelos algebraicos basados en grupos unitarios. Como un ejemplo particular se analiza el espectro vibracional del dióxido de carbono.

2.2.1. Hamiltoniano en coordenadas y momentos.

El Hamiltoniano vibracional escrito en términos de los vectores columna \mathbf{q} y \mathbf{p} , que corresponden a las coordenadas internas de desplazamiento q_i y sus momentos conjugados p_i , toma la forma [80, 81]

$$H = \frac{1}{2} \mathbf{p}^\dagger \mathbf{G}(\mathbf{q}) \mathbf{p} + V(\mathbf{q}) , \quad (2.19)$$

donde se han despreciado los términos de energía cinética independientes de los operadores de momento [82]. La matriz $\mathbf{G}(\mathbf{q})$ de Wilson establece la relación entre las coordenadas internas y las coordenadas Cartesianas. En el caso de moléculas triatómicas lineales es necesario introducir dos conjuntos de coordenadas equivalentes como se muestra en la figura 2.2. Para

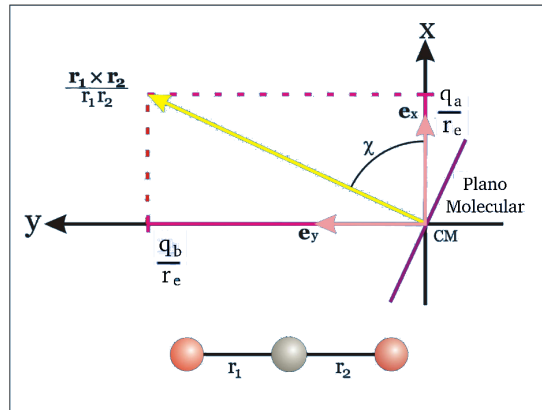


Figura 2.2: Coordenadas internas utilizadas para describir una molécula triatómica lineal. En la parte inferior se muestran las distancias de enlace r_1 y r_2 que describen la flexión. En la parte superior se muestra la interpretación física de las coordenadas de flexión (2.21).

describir los grados de tensión (s) introducimos el conjunto de coordenadas

$$q_i = \Delta r_i = r_i - r_e, \quad i = 1, 2 , \quad (2.20)$$

mientras que (q_a, q_b) se utilizan para modelar los osciladores de flexión (b), y en forma explícita están dados por [83]

$$q_a = r_e \mathbf{e}_x \cdot \frac{\mathbf{r}_1 \times \mathbf{r}_2}{r_1 r_2} , \quad q_b = -r_e \mathbf{e}_y \cdot \frac{\mathbf{r}_1 \times \mathbf{r}_2}{r_1 r_2} . \quad (2.21)$$

Con esta selección de coordenadas los vectores \mathbf{q} y \mathbf{p} introducidos en (2.19) están dados por

$$\begin{aligned}\tilde{\mathbf{q}} &= (q_1, q_2, q_a, q_b), \\ \tilde{\mathbf{p}} &= (p_1, p_2, p_a, p_b),\end{aligned}$$

La obtención de elementos de la matriz de Wilson $\|G\| = g_{q_\alpha, q_\beta}$ asociados al conjunto de coordenadas definidos se detalla en el Apéndice A.

En este momento se podría desarrollar tanto la matriz $\mathbf{G}(\mathbf{q})$ como el potencial de interacción en función de las coordenadas locales q_a, q_b para los osciladores de flexión y la coordenada de Morse para las tensiones, lo cual supone la identificación de un conjunto de osciladores locales interactuantes en el Hamiltoniano (2.19). Sin embargo esta aproximación implicaría una descripción incorrecta para moléculas lineales que presenten un comportamiento normal como se demuestra en el Apéndice B. Con esta observación proponemos el siguiente conjunto de coordenadas

$$Q_{\Sigma_g} = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_1 + q_2), \quad Q_{\Sigma_u} = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_1 - q_2), \quad (2.22a)$$

$$Q_+ = -\frac{1}{\sqrt{2}}(q_a + iq_b), \quad Q_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_a - iq_b), \quad (2.22b)$$

y en forma matricial

$$\tilde{\mathbf{Q}} = \tilde{\mathbf{q}}\mathbf{S}, \quad (2.23)$$

donde

$$\tilde{\mathbf{Q}} = (Q_{\Sigma_u}, Q_{\Sigma_g}, Q_-, Q_+), \quad (2.24)$$

y

$$\mathbf{S} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ -1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & -i & -i \end{pmatrix}. \quad (2.25)$$

La notación empleada $+, -$ es una simplificación de las etiquetas Π^\pm . Al introducir las coordenadas (2.22) se induce la obtención del Hamiltoniano transformado

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{P}} \mathcal{G} \mathbf{P} + V(\mathbf{Q}), \quad (2.26)$$

donde

$$\tilde{\mathbf{P}} = (P_{\Sigma_u}, P_{\Sigma_g}, P_-, P_+), \quad (2.27)$$

$$\mathcal{G} = \tilde{\mathbf{S}}\mathbf{G}\mathbf{S}. \quad (2.28)$$

La matriz de Wilson transformada \mathcal{G} , como se esperaba, es diagonal en bloques. El desarrollo de la matriz \mathcal{G} y el potencial en términos de las coordenadas normales definidas genera el siguiente Hamiltoniano

$$\hat{H} = \hat{H}_s + \hat{H}_b + \hat{H}_{sb}, \quad (2.29)$$

donde \hat{H}_s es la contribución de tensión

$$\begin{aligned} \hat{H}_s &= \frac{1}{2}g_{\Sigma_g\Sigma_g}^0 \hat{P}_{\Sigma_g}^2 + \frac{1}{2}g_{\Sigma_u\Sigma_u}^0 \hat{P}_{\Sigma_u}^2 + \frac{1}{2}f_{\Sigma_g\Sigma_g} Q_{\Sigma_g}^2 + \frac{1}{2}f_{\Sigma_u\Sigma_u} Q_{\Sigma_u}^2 \\ &+ \frac{1}{4!}f_{\Sigma_g\Sigma_g\Sigma_g\Sigma_g} Q_{\Sigma_g}^4 + \frac{1}{4!}f_{\Sigma_u\Sigma_u\Sigma_u\Sigma_u} Q_{\Sigma_u}^4 + \frac{6}{4!}f_{\Sigma_g\Sigma_g\Sigma_u\Sigma_u} Q_{\Sigma_g}^2 Q_{\Sigma_u}^2, \end{aligned} \quad (2.30)$$

el segundo término corresponde al Hamiltoniano de flexión

$$\begin{aligned} \hat{H}_b &= g_{+-}^0 P_+ P_- + f_{+-} Q_+ Q_- + \left(\frac{\partial^2 g_{+-}}{\partial Q_+ \partial Q_-} \right)_0 P_+ Q_+ Q_- P_- \\ &+ \frac{6}{4!} f_{++++} Q_+^2 Q_-^2, \end{aligned} \quad (2.31)$$

mientras que la interacción tensión-flexión está dada por

$$\begin{aligned} \hat{H}_{sb} &= \left(\frac{\partial g_{+-}}{\partial Q_{\Sigma_g}} \right)_0 Q_{\Sigma_g} P_+ P_- + \left(\frac{\partial g_{\Sigma_g+}}{\partial Q_+} \right)_0 Q_{\Sigma_g} (Q_+ P_+ + P_- Q_-) \\ &+ \frac{6}{3!} f_{\Sigma_g+-} Q_{\Sigma_g} Q_+ Q_- + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 g_{+-}}{\partial Q_{\Sigma_g}^2} \right)_0 Q_{\Sigma_g}^2 P_+ P_- + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 g_{+-}}{\partial Q_{\Sigma_u}^2} \right)_0 Q_{\Sigma_u}^2 P_+ P_- \\ &+ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 g_{\Sigma_g\Sigma_g}}{\partial Q_+ \partial Q_-} \right)_0 P_{\Sigma_g}^2 Q_+ Q_- + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 g_{\Sigma_u\Sigma_u}}{\partial Q_+ \partial Q_-} \right)_0 P_{\Sigma_u}^2 Q_+ Q_- \\ &+ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 g_{\Sigma_g+}}{\partial Q_{\Sigma_g} \partial Q_+} \right)_0 P_{\Sigma_g} Q_{\Sigma_g} (Q_+ P_+ + Q_- P_-) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 g_{\Sigma_u+}}{\partial Q_{\Sigma_u} \partial Q_+} \right)_0 P_{\Sigma_u} Q_{\Sigma_u} (Q_+ P_+ + Q_- P_-) \\ &+ \frac{12}{4!} f_{\Sigma_g\Sigma_g+-} Q_{\Sigma_g}^2 Q_+ Q_- + \frac{12}{4!} f_{\Sigma_u\Sigma_u+-} Q_{\Sigma_u}^2 Q_+ Q_- , \end{aligned} \quad (2.32)$$

donde sólo se han incluido términos que dan origen a la preservación de la poliada definida por

$$P = 2(\nu_{\Sigma_g} + \nu_{\Sigma_u}) + (\nu_{\pm}), \quad (2.33)$$

con n_α , el número de cuantos del i -ésimo modo de vibración.

2.2.2. Realización algebraica en términos de osciladores armónicos.

La representación algebraica del Hamiltoniano (2.32) se obtiene introduciendo los operadores bosónicos de oscilador armónico. Para los grados de libertad de tensión se tiene

$$\hat{a}_\Gamma^\dagger = \alpha^\Gamma Q_\Gamma - \frac{i}{2\hbar\alpha^\Gamma} P_\Gamma, \quad (2.34a)$$

$$\hat{a}_\Gamma = \alpha^\Gamma Q_\Gamma + \frac{i}{2\hbar\alpha^\Gamma} P_\Gamma, \quad (2.34b)$$

con las definiciones

$$(\alpha^{\Sigma_g})^2 = \frac{1}{2\hbar} \sqrt{\frac{f_{\Sigma_g \Sigma_g}}{g_{\Sigma_g \Sigma_g}^0}} = \frac{1}{2\hbar} \sqrt{f_{\Sigma_g \Sigma_g} g_{\Sigma_g \Sigma_g}^0} \mu_{\Sigma_g} = \frac{1}{2\hbar} \omega_{\Sigma_g} \mu_{\Sigma_g}, \quad (2.35a)$$

$$(\alpha^{\Sigma_u})^2 = \frac{1}{2\hbar} \sqrt{\frac{f_{\Sigma_u \Sigma_u}}{g_{\Sigma_u \Sigma_u}^0}} = \frac{1}{2\hbar} \sqrt{f_{\Sigma_u \Sigma_u} g_{\Sigma_u \Sigma_u}^0} \mu_{\Sigma_u} = \frac{1}{2\hbar} \omega_{\Sigma_u} \mu_{\Sigma_u}. \quad (2.35b)$$

En el caso de los modos de flexión, la realización algebraica de la coordenada y el momento toma la forma

$$Q_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{\hbar}{\omega_b \mu_b}} (a_{\pm}^{\dagger} - a_{\mp}), \quad (2.36a)$$

$$P_{\pm} = -\frac{i}{\sqrt{2}} \sqrt{\hbar \omega_b \mu_b} (a_{\mp}^{\dagger} + a_{\pm}), \quad (2.36b)$$

donde

$$\omega_b = \sqrt{f_{+-} g_{+-}^0} = \sqrt{f_{q_a q_a} g_{q_a q_a}^0}. \quad (2.37)$$

Tanto en los operadores (2.35) como en las realizaciones (2.36) se tiene que

$$\mu_{\Gamma} = \frac{1}{g_{\Gamma\Gamma}^0}. \quad (2.38)$$

Ahora proponemos la siguiente transformación canónica para los modos de tensión

$$\hat{a}_{\Sigma_g}^{\dagger} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{a}_1^{\dagger} + \hat{a}_2^{\dagger}), \quad (2.39a)$$

$$\hat{a}_{\Sigma_u}^{\dagger} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{a}_1^{\dagger} - \hat{a}_2^{\dagger}), \quad (2.39b)$$

así como los correspondientes operadores adjuntos. Más adelante, los operadores $\{\hat{a}_i^{\dagger}, i = 1, 2\}$ se indentificarán como operadores locales. El Hamiltoniano escrito en términos de operadores bosónicos toma la forma simple

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \tilde{\omega}_s \sum_{i=1}^2 (\hat{a}_i^{\dagger} \hat{a}_i + \hat{a}_i \hat{a}_i^{\dagger}) + \lambda_s \sum_{i \neq j=1}^2 \hat{a}_i^{\dagger} \hat{a}_j + \alpha_1^s (\hat{n}_1^2 + \hat{n}_2^2) \\ &+ \alpha_2^s (\hat{a}_1^{\dagger 2} \hat{a}_2^2 + \hat{a}_2^{\dagger 2} \hat{a}_1^2 + 4\hat{n}_1 \hat{n}_2) + \alpha_3^s (\hat{n}_1 \hat{a}_2^{\dagger} \hat{a}_1 \hat{n}_2 \hat{a}_1^{\dagger} \hat{a}_2 + H.c.) \\ &+ \tilde{\omega}_b \hat{n} + \alpha_1^b \hat{n}^2 + \alpha_2^b \hat{\ell}^2 + \alpha_1^{sb} \left\{ (\hat{a}_1^{\dagger} + \hat{a}_2^{\dagger}) a_+ a_- + H.c. \right\} \\ &+ \alpha_2^{sb} (\hat{n}_1 + \hat{n}_2) \hat{n} + \alpha_3^{sb} (\hat{a}_1^{\dagger} \hat{a}_2 + \hat{a}_2^{\dagger} \hat{a}_1) \hat{n}, \end{aligned} \quad (2.40)$$

con las definiciones

$$\hat{n}_i = \hat{a}_i^{\dagger} \hat{a}_i; \quad i = 1, 2, \quad (2.41a)$$

$$\hat{\ell} = \hat{a}_+^{\dagger} \hat{a}_+ - \hat{a}_-^{\dagger} \hat{a}_- = \hat{n}_+ - \hat{n}_-, \quad (2.41b)$$

$$\hat{n} = \hat{a}_+^{\dagger} \hat{a}_+ + \hat{a}_-^{\dagger} \hat{a}_- = \hat{n}_+ + \hat{n}_-, \quad (2.41c)$$

donde n_i es el número de cuantos del i -ésimo oscilador, \hat{n} es el número total de cuantos de flexión y ℓ es el momento angular vibracional. Las expresiones para los parámetros espectroscópicos en función de las constantes de fuerza y las constantes de estructura se presentan en el Apéndice C.

La base para diagonalizar el Hamiltoniano (2.40) se obtiene proyectando a representaciones irreducibles del grupo $\mathcal{D}_{\infty h}$ el producto directo de funciones

$$|n_1\rangle \otimes |n_2\rangle \otimes |n^\ell\rangle \equiv |n_1 n_2 n^\ell\rangle = \mathcal{N} \left(\hat{a}_1^\dagger \right)^{n_1} \left(\hat{a}_2^\dagger \right)^{n_2} \left(\hat{a}_+^\dagger \right)^{\frac{n+\ell}{2}} \left(\hat{a}_-^\dagger \right)^{\frac{n-\ell}{2}} |0\rangle, \quad (2.42)$$

con la constante de normalización

$$\mathcal{N} = \frac{1}{\sqrt{n_1! n_2! \left(\frac{n+\ell}{2}\right)! \left(\frac{n-\ell}{2}\right)!}}. \quad (2.43)$$

La acción de los operadores bosónicos de flexión sobre los kets (2.42) está dada por

$$\hat{a}_\pm^\dagger |n_1 n_2 n^\ell\rangle = \sqrt{(n_\pm + 1)} |n_1 n_2 (n+1)^{\ell\pm 1}\rangle, \quad (2.44a)$$

$$\hat{a}_\pm |n_1 n_2 n^\ell\rangle = \sqrt{n_\pm} |n_1 n_2 (n-1)^{\ell\mp 1}\rangle. \quad (2.44b)$$

La descripción que se ha presentado hasta esta parte está dada en términos de osciladores armónicos. La ventaja de esta aproximación es que las constantes de fuerza se pueden obtener mediante un ajuste de datos experimentales, sin embargo se pueden presentar problemas en la región de altas energías en donde la mezcla de estados es evidente. A continuación se propone un modelo basado en modos locales haciendo uso de osciladores de Morse para modelar las tensiones, así como un tratamiento que tome en cuenta efectos anarmónicos para los modos de flexión y que a su vez preserve la posibilidad de obtener las constantes de fuerza del sistema molecular en estudio.

2.2.3. Realización algebraica empleando grupos unitarios.

Esta sección está dedicada a presentar un modelo algebraico basado en grupos unitarios que permite establecer la conexión con la representación del Hamiltoniano en el espacio de configuración. La relevancia de esta propuesta es que echa mano de las ventajas de anarmonicidad evidenciadas por *Iachello et al* al emplear el grupo $U_1(2) \times U(3) \times U_2(2)$ como el grupo dinámico de una molécula triatómica lineal [39, 40] (figura 2.3) y la reciente reformulación del modelo $U(v+1)$ [48, 49].

Primero analizaremos el caso de los grados de libertad de flexión degenerados. De acuerdo a la aproximación propuesta por *Álvarez et al* [48, 49], a partir de los generadores (2.3) del grupo unitario $U(3)$ podemos identificar dos $su_i(2)$ subálgebras con generadores

$$\hat{J}_{i,+} = \hat{\sigma} \hat{\tau}_i^\dagger \quad (2.45a)$$

$$\hat{J}_{i,-} = \hat{\sigma}^\dagger \hat{\tau}_i, \quad (2.45b)$$

$$\hat{J}_{i,0} = -\frac{1}{2} \left(\hat{\sigma}^\dagger \hat{\sigma} - \hat{\tau}_i^\dagger \hat{\tau}_i \right); \quad i = a, b. \quad (2.45c)$$

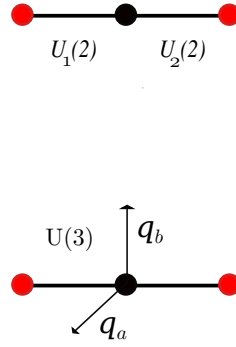


Figura 2.3: En la figura se muestra el grupo dinámico empleado para describir los osciladores asociados a los diferentes grados de libertad en la molécula lineal. Se utiliza un algebra $u(2)$ para cada oscilador de tensión y un algebra $u(3)$ para el modo degenerado de flexión.

que cumplen las relaciones de conmutación de momento angular [111]

$$[\hat{J}_{i,+}, \hat{J}_{i,-}] = 2\hat{J}_{i,0}; \quad [\hat{J}_{i,0}, \hat{J}_{i,\pm}] = \pm\hat{J}_{i,\pm}. \quad (2.45d)$$

Si ahora introducimos los operadores normalizados

$$\hat{b}_i^\dagger \equiv \frac{\hat{J}_{i,+}}{\sqrt{N}}; \quad \hat{b}_i \equiv \frac{\hat{J}_{i,-}}{\sqrt{N}}, \quad (2.46)$$

se satisfacen las relaciones de conmutación

$$[\hat{b}_i, \hat{b}_j^\dagger] = \delta_{ij} - \frac{1}{N} [\hat{n}\delta_{ij} + \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_i]; \quad [\hat{b}_i^\dagger, \hat{b}_j^\dagger] = [\hat{b}_i, \hat{b}_j] = 0. \quad (2.47)$$

En particular

$$[\hat{b}_i, \hat{b}_i^\dagger] = 1 - \frac{1}{N} [\hat{n} + \hat{n}_i] = -\frac{2}{N} \hat{J}_{i,0}. \quad (2.48)$$

Ahora procedemos a identificar los operadores de la base esférica

$$\hat{b}_\pm^\dagger = \mp \frac{\hat{b}_a^\dagger \pm i\hat{b}_b^\dagger}{\sqrt{2}}, \quad (2.49a)$$

$$\hat{b}_\pm = \mp \frac{\hat{b}_a \mp i\hat{b}_b}{\sqrt{2}}. \quad (2.49b)$$

La base de $U(3)$ asociada a la cadena (2.4a) se escribe como

$$|[N]; n_s, n^\ell\rangle = \mathcal{N}_b \left(\hat{s}^\dagger \right)^{n_s} \left(\hat{t}_+^\dagger \right)^{\frac{n+\ell}{2}} \left(\hat{t}_-^\dagger \right)^{\frac{n-\ell}{2}} |0\rangle, \quad (2.50)$$

con la constante de normalización

$$\mathcal{N}_b = \frac{1}{\sqrt{n_s! \left(\frac{n+\ell}{2}\right)! \left(\frac{n-\ell}{2}\right)!}}. \quad (2.51)$$

Para ser consistentes con la notación empleada en (2.6), los kets (2.50) se representarán como

$$|[N]; n_s, n^\ell\rangle = |[N], n^\ell\rangle. \quad (2.52)$$

La acción de los operadores (2.49) sobre la base definida es la siguiente

$$\hat{b}_\pm^\dagger |[N], n^\ell\rangle = \sqrt{\left(\frac{n \pm \ell}{2} + 1\right) \left(1 - \frac{n}{N}\right)} |[N], (n+1)^{\ell \pm 1}\rangle, \quad (2.53a)$$

$$\hat{b}_\pm |[N], n^\ell\rangle = \sqrt{\left(\frac{n \pm \ell}{2}\right) \left(1 - \frac{n-1}{N}\right)} |[N], (n-1)^{\ell \mp 1}\rangle, \quad (2.53b)$$

mientras que para los operadores \hat{t}_\pm^\dagger (\hat{t}_\pm) los correspondientes elementos de matriz están dados por (2.44) con la identificación

$$\hat{t}_\pm^\dagger \leftrightarrow \hat{a}_\pm^\dagger; \quad \hat{t}_\pm \leftrightarrow \hat{a}_\pm, \quad (2.54)$$

y también $\hat{\ell} = \hat{l}$. Como era de esperarse, al analizar el límite armónico de (2.53) con $N \rightarrow \infty$ se obtiene

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \hat{b}_\pm^\dagger = \hat{t}_i^\dagger; \quad \lim_{N \rightarrow \infty} \hat{b}_\pm = \hat{t}_\pm, \quad (2.55)$$

y en consecuencia

$$\lim_{N \rightarrow \infty} [\hat{b}_\alpha, \hat{b}_\beta^\dagger] = \delta_{\alpha\beta}; \quad \alpha, \beta = \pm. \quad (2.56)$$

Para obtener las derivadas de la superficie de energía potencial es indispensable establecer la relación entre los generadores del grupo dinámico con las coordenadas y momentos. Con este fin, proponemos la siguiente aproximación para las coordenadas Q_i y momentos P_i en el esquema del modelo $U(3)$

$$Q_\pm \simeq \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega\mu}} (\hat{d}_\pm^\dagger - \hat{d}_\mp), \quad (2.57a)$$

$$\hat{P}_\pm \simeq -\frac{i}{2} \sqrt{2\hbar\omega\mu} (\hat{d}_\mp^\dagger + \hat{d}_\pm), \quad (2.57b)$$

donde \hat{d}_\pm^\dagger (\hat{d}_\pm) puede ser identificado con \hat{a}_\pm^\dagger (\hat{a}_\pm) ó \hat{b}_\pm^\dagger (\hat{b}_\pm). Aquí se tiene que $\omega = \sqrt{f_{+-}g_{+-}^0} = \sqrt{f_{qaqa}g_{qaqa}^0}$ y $\mu = 1/g_{+-}^0 = 1/g_{qaqa}^0$. Es importante mencionar que en el caso de la identificación \hat{d}_\pm^\dagger (\hat{d}_\pm) \rightarrow \hat{a}_\pm^\dagger (\hat{a}_\pm) se recupera el límite armónico exacto

$$Q_\pm = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega\mu}} (\hat{t}_\pm^\dagger - \hat{t}_\mp), \quad (2.58a)$$

$$\hat{P}_\pm = -\frac{i}{2} \sqrt{2\hbar\omega\mu} (\hat{t}_\mp^\dagger + \hat{t}_\pm). \quad (2.58b)$$

Una consecuencia importante de nuestra propuesta es que con la correspondencia \hat{d}_\pm^\dagger (\hat{d}_\pm) \rightarrow \hat{b}_\pm^\dagger (\hat{b}_\pm) es evidente la relación entre las coordenadas y momentos con los generadores (2.3), previamente definidos, es decir

$$Q_\pm \approx \hat{D}_\pm; \quad \hat{P}_\pm \approx \hat{R}_\pm. \quad (2.59)$$

Esto significa que podemos identificar las coordenadas con los generadores del grupo $SO(3)$, mientras que los momentos se asocian a los operadores de $\overline{SO}(3)$. Esta identificación es análoga a la obtenida del caso unidimensional en (1.115) y (1.116).

La propuesta (2.57) es una aproximación, no sólo por la proposición lineal en términos de los operadores (2.49) sino también porque en este caso las relaciones de conmutación

$$[Q_i, \hat{P}_j] = i\hbar\delta_{ij}, \quad (2.60)$$

no se satisfacen al emplear los operadores $\hat{b}_\pm^\dagger(\hat{b}_\pm)$ en la realización algebraica de las variables dinámicas. Al emplear el desarrollo algebraico de la coordenada y el momento (2.57a) se obtienen los conmutadores

$$[Q_\alpha, Q_\beta] = \frac{\hbar}{2\omega\mu} \frac{1}{N} \left[\hat{a}_\alpha^\dagger \hat{a}_\beta - \hat{a}_\alpha \hat{a}_\beta^\dagger \right]; \quad \alpha, \beta = +, -, \quad (2.61)$$

y

$$[Q_\alpha, \hat{P}_\beta] = i\hbar\delta_{\alpha\beta} - \frac{i\hbar}{2N} \left[2\hat{n} \delta_{\alpha\beta} + \hat{a}_\beta \hat{a}_\alpha^\dagger + \hat{a}_\alpha \hat{a}_\beta^\dagger \right]; \quad \alpha, \beta = +, -. \quad (2.62)$$

Este efecto hace indispensable introducir un proceso de simetrización en las interacciones del Hamiltoniano para tener una relación biunívoca entre la representación algebraica del Hamiltoniano y su correspondiente representación en el espacio de configuración.

Un posible criterio que permite hacer una asignación adecuada de los operadores $\hat{d}_\pm^\dagger(\hat{d}_\pm)$ consiste en emplear la identificación $\hat{d}_\pm^\dagger(\hat{d}_\pm) \rightarrow \hat{a}_\pm^\dagger(\hat{a}_\pm)$ en interacciones donde estén involucrados el operador de número y/o el operador de momento angular, si se desea asociar con números enteros sus valores propios. Por otra parte, la asignación $\hat{d}_\pm^\dagger(\hat{d}_\pm) \rightarrow \hat{b}_\pm^\dagger(\hat{b}_\pm)$ es apropiada en términos resonantes como la interacción de Fermi, por ejemplo. Desde el punto de vista técnico, sin embargo, la anarmonización $\hat{d}_\pm^\dagger(\hat{d}_\pm) \rightarrow \hat{b}_\pm^\dagger(\hat{b}_\pm)$ puede llevarse a cabo en todas las interacciones.

En el caso de los grados de libertad de tensión consideraremos el proceso de anarmonización

$$\hat{a}_i^\dagger \rightarrow \hat{b}_i^\dagger, \quad \hat{a}_i \rightarrow \hat{b}_i; \quad i = 1, 2, \quad (2.63)$$

empleado con éxito previamente [13, 14, 38]. En (2.63), los operadores $\hat{b}_i^\dagger(\hat{b}_i), i = 1, 2$ son los operadores de creación y aniquilación de las funciones de Morse [76]. El proceso de anarmonización (2.63) es equivalente a considerar la aproximación lineal [13, 14, 38]

$$p_i \simeq \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_s\mu_s}} (\hat{b}_i^\dagger + \hat{b}_i), \quad (2.64a)$$

$$\frac{y_i}{\beta} \simeq \frac{i}{2} \sqrt{2\hbar\omega_s\mu_s} (\hat{b}_i^\dagger - \hat{b}_i); \quad i = 1, 2. \quad (2.64b)$$

donde y_i y β son la variable de Morse y el parámetro del potencial de Morse respectivamente, como se mostró en la Sección 1.2.3. Debido a que en una molécula como el CO_2 es más adecuada una descripción en función de coordenadas adaptadas por simetría (vease Apéndice B), no podemos emplear (2.64) de partida para generar un Hamiltoniano con parámetros espectroscópicos como los obtenidos en (2.40). Sin embargo, podemos usar el proceso de anarmonización

(2.63) directamente en el Hamiltoniano algebraico (2.40) y así mantener las ventajas de trabajar con osciladores de Morse además de la conexión adecuada de los parámetros con las constantes de fuerza y las constantes de estructura. Es preciso enfatizar que este proceso sólo puede aplicarse al espacio algebraico, sin analogía en el espacio de configuración.

Habiendo establecido un método que permite introducir los efectos anarmónicos de los grupos $U(2)$ y $U(3)$ en los grados de libertad de tensión y flexión respectivamente, se obtiene el siguiente Hamiltoniano

$$\begin{aligned}
\hat{H} &= \tilde{\omega}_s \sum_{i=1}^2 \left(\hat{b}_i^\dagger \hat{b}_i + \hat{b}_i \hat{b}_i^\dagger \right) + \lambda_s \sum_{i \neq j=1}^2 \hat{b}_i^\dagger \hat{b}_j + \alpha_1^s (\hat{N}_1^2 + \hat{N}_2^2) \\
&+ \alpha_2^s \left(\hat{b}_1^{\dagger 2} \hat{b}_2^2 + \hat{b}_2^{\dagger 2} \hat{b}_1^2 + 4\hat{N}_1 \hat{N}_2 \right) + \alpha_3^s \left(\hat{N}_1 \hat{b}_2^\dagger \hat{b}_1 + \hat{N}_2 \hat{b}_1^\dagger \hat{b}_2 + H.c. \right) \\
&+ \tilde{\omega}_b \hat{n} + \alpha_1^b \hat{n}^2 + \alpha_2^b \hat{\ell}^2 + \alpha_1^{sb} \left\{ \left(\hat{b}_1^\dagger + \hat{b}_2^\dagger \right) \hat{b}_+ \hat{b}_- + H.c. \right\} \\
&+ \alpha_2^{sb} (\hat{N}_1 + \hat{N}_2) \hat{n} + \alpha_3^{sb} \left(\hat{b}_1^\dagger \hat{b}_2 + \hat{b}_2^\dagger \hat{b}_1 \right) \hat{n}, \tag{2.65}
\end{aligned}$$

con la definición

$$\hat{N}_i = \hat{b}_i^\dagger \hat{b}_i, \quad i = 1, 2, \tag{2.66}$$

Los parámetros espectroscópicos son los obtenidos en (2.40) (Apéndice C). El primer término en (2.65) es equivalente a la contribución de dos osciladores de Morse independientes. Con esta interpretación, este Hamiltoniano puede traducirse como el Hamiltoniano de tres osciladores interactuantes, un oscilador bidimensional que describe la flexión y dos osciladores de Morse que modelan las tensiones. La base empleada para diagonalizar (2.65) es

$$|[N_s], [N]; v_1 v_2, n^\ell\rangle = |[N_s]; v_1 v_2\rangle \otimes |[N]; n^\ell\rangle, \tag{2.67}$$

donde $|[N]; n^\ell\rangle$ está dado por (2.50) y para las tensiones

$$|[N_s]; v_1 v_2\rangle = |[N_s]; v_1\rangle \otimes |[N_s]; v_2\rangle, \tag{2.68}$$

con

$$|[N_s]; v_i\rangle = \sqrt{\kappa^{v_i} \frac{(2j - v_i)!}{v_i! (2j)!}} (\hat{b}_i^\dagger)^{v_i} |0\rangle, \tag{2.69}$$

donde $N_s = 2j = \kappa + 1$. Los elementos de matriz de la representación de (2.65) se obtienen mediante (2.53) y

$$\hat{b}_i^\dagger |[N_s]; v_i\rangle = \sqrt{(v_i + 1) \left(1 - \frac{v_i + 1}{\kappa} \right)} |[N_s]; v_i + 1\rangle \tag{2.70}$$

$$\hat{b}_i |[N_s]; v_i\rangle = \sqrt{v_i \left(1 - \frac{v_i}{\kappa} \right)} |[N_s]; v_i - 1\rangle. \tag{2.71}$$

Aunque el Hamiltoniano (2.65), prodría arrojar resultados similares a los obtenidos previamente con el modelo propuesto por *Iachello et al*, la aproximación establecida provee un método para establecer una correspondencia con los tratamientos tradicionales donde la relación con las constantes de fuerza y parámetros de estructura es conocida. La siguiente sección está dedicada a mostrar una aplicación de nuestra propuesta.

2.2.4. Aplicación: CO₂.

Ahora se aplicará el método propuesto para obtener las constantes de fuerza del dióxido de carbono, extraídas de los parámetros espectroscópicos optimizados en un ajuste de energías vibracionales de esta molécula en su estado electrónico base. En este estado basal, el ¹²CO₂ presenta una estructura lineal con una distancia de enlace de $r_e = 1.18\text{Å}$. El grupo de simetría puntual es $\mathcal{D}_{\infty h}$, con cuatro grados de libertad vibracionales: dos grados de libertad de tensión ($\Sigma_g^+ \oplus \Sigma_u^+$) y un modo de flexión degenerado (Π_u^\pm). Las energías de los estados fundamentales son

$$\nu_{\Sigma_g^+} = 1285.41\text{cm}^{-1} \quad \nu_{\Sigma_u^+} = 2349.14\text{cm}^{-1} \quad \nu_{\Pi_u^\pm} = 667.38\text{cm}^{-1}, \quad (2.72)$$

de donde se observa que $2\nu_{\Pi_u^\pm} \sim \nu_{\Sigma_g^+}$, esto se traduce en que la poliada se puede escribir como

$$P = 2(\hat{\nu}_{\Sigma_g^+} + \hat{\nu}_{\Sigma_u^+}) + \hat{\nu}_{\Pi_u^\pm}, \quad (2.73)$$

y en términos de operadores locales toma la forma

$$P = 2(\hat{n}_1 + \hat{n}_2) + \hat{n}. \quad (2.74)$$

El Hamiltoniano (2.65) contiene 11 parámetros espectroscópicos. Sin embargo, del Apéndice C podemos observar que los parámetros α_1^b y α_2^b dependen de la misma constante de fuerza $f_{++\dots}$. En el ajuste, las constantes se considerarán constantes de fuerza efectivas ya que al incluir términos de energía cinética y potencial de orden superior, se espera que sus valores numéricos se modifiquen. La diagonalización del Hamiltoniano (2.65) se lleva a cabo en una base adaptada por simetría, la cual se obtiene proyectando las funciones (2.67) [84]. Los parámetros espectroscópicos son optimizados por un método iterativo de mínimos cuadrados. La calidad de los ajustes que a continuación se presentan se expresan en términos de la desviación, *rms*, calculada como

$$rms = \left[\sum_{i=1}^{N_{exp}} (E_{exp}^i - E_{cal}^i)^2 / (N_{exp} - N_{par}) \right]^{1/2}, \quad (2.75)$$

donde N_{exp} es el total de energías experimentales y N_{par} el número de parámetros libres optimizados en el ajuste. Todos los valores ajustados tuvieron la unidad como factor de peso. En el ajuste se realizó un análisis estadístico para estimar la incertidumbre de los parámetros (x_i) empleando el error delta (δx_i) y el error epsilon (ϵx_i). Éstos se definen en términos de la desviación cuadrática de la energía Q^2 dada por

$$Q^2 = \sum_{i=1}^{N_{exp}} (E_{exp}^i - E_{cal}^i)^2, \quad (2.76)$$

demandando que el valor mínimo de Q^2 no se modifique más que una cantidad Δ al modificar uno de los parámetros. Para un error delta δx_i , se asegura que el valor máximo de la desviación cuadrática es $(1 + \Delta)Q^2$ para los valores de x_i en el intervalo $[x_i - \delta x_i, x_i + \delta x_i]$ alrededor de x_i óptimo al fijar los parámetros restantes en el mejor valor ajustado. Por su parte, el error ϵx_i establece el intervalo de variación de x_i al optimizar los parámetros adicionales. El error épsilon es generalmente más grande que el error delta. Una interpretación más detallada de este

análisis se puede consultar en la Referencia [49]. El primer ajuste realizado involucra todas las energías experimentales reportadas en la literatura hasta $P = 9$. El número de bosones que optimizan el ajuste son $N_s = 160$ y $N = 150$. En la Tabla 2.1 se presentan 101 energías experimentales y los valores obtenidos del ajuste para el $^{12}\text{CO}_2$, con un rms de 0.54 cm^{-1} . Además de la energías teóricas y experimentales, la Tabla 2.1 contiene la etiqueta local y normal de las funciones propias así como el cuadrado de la máxima componente. La asignación simultanea de las etiquetas local y normal (en forma aproximada) es relevante debido a la coexistencia de estados vibracionales que presentan caracter local o normal.

Tabla 2.1: Energías (en cm^{-1}) obtenidas del ajuste empleando el Hamiltoniano (2.65). La desviación obtenida es de 0.59 cm^{-1} . Los valores experimentales se tomaron de las referencias [85, 86].

Estado ^a	Poliada	Estado ^b	Contribución	Estado ^c	Contribución	Energías		
						(normal)	(normal)	(local)
Simetría Σ_g^+								
1	2	1 0 0	0.510	0 0 1 1	0.490	1285.41 ^e	1286.21	-0.80
2	2	0 2 0	0.510	0 0 1 1	0.510	1388.18 ^e	1387.73	0.46
1	4	1 2 0	0.515	0 0 2 2	0.290	2548.37	2549.37	-1.01
2	4	2 0 0	0.660	0 0 2 2	0.335	2671.14	2671.31	0.41
3	4	1 2 0	0.481	0 0 2 2	0.375	2797.14	2796.21	0.93
4	4	0 0 2	1.00	1 1 0 0	0.503	4673.33 ^e	4673.2	0.12
1	6	1 4 0	0.434	1 0 2 2	0.434	3792.70	3793.11	-0.41
2	6	3 0 0	0.515	0 0 3 3	0.247	3942.49	3942.43	0.06
3	6	3 0 0	0.387	0 0 3 3	0.310	4064.27	4064.26	0.02
4	6	1 4 0	0.458	0 0 3 3	0.280	4225.10	4224.12	0.97
5	6	0 2 2	0.547	1 1 1 1	0.275	5915.21	5915.33	-0.11
6	6	1 0 2	0.547	1 1 1 1	0.228	6016.69	6016.63	0.06
2	8	3 2 0	0.336	0 0 4 4	0.184	5197.25	5196.22	1.03
4	8	3 2 0	0.372	0 0 4 4	0.303	5475.57	5476.08	-0.52
6	8	1 2 2	0.509	3 0 1 1	0.379	7133.82	7133.44	0.38
7	8	2 0 2	0.661	4 0 0 0	0.495	7259.74	7259.71	0.03
8	8	1 2 2	0.491	3 0 1 1	0.366	7377.68	7378.12	-0.44
Simetría Σ_u^+								
1	2	0 0 1	1.000	1 0 0 0	1.000	2349.14 ^e	2349.08	0.07
1	4	0 2 1	0.518	1 0 1 1	0.518	3612.84 ^e	3613.29	-0.45
2	4	1 0 1	0.518	2 0 0 0	0.518	3714.78 ^e	3714.53	0.25
1	6	1 2 1	0.513	2 0 1 1	0.513	4853.62 ^e	4853.92	-0.30
2	6	2 0 1	0.662	3 0 0 0	0.500	4977.83 ^e	4977.91	-0.08
3	6	1 2 1	0.487	2 0 1 1	0.487	5099.66 ^e	5099.44	0.22
4	6	0 0 3	1.00	2 1 0 0	0.754	6972.58 ^e	6972.49	0.09
1	8	1 4 1	0.444	2 0 2 2	0.444	6075.98 ^e	6075.27	0.71
2	8	3 0 1	0.486	1 0 3 3	0.262	6227.92 ^e	6227.46	0.46
3	8	3 0 1	0.418	1 0 3 3	0.299	6347.85 ^e	6348.19	-0.34
4	8	1 4 1	0.455	2 0 2 2	0.455	6503.08 ^e	6503.53	-0.45
5	8	0 2 3	0.575	2 1 1 1	0.434	8192.55 ^e	8192.43	0.12
6	8	1 0 3	0.575	2 1 1 1	0.321	8293.95 ^e	8294.13	-0.18
Simetría Π_g								
1	3	0 1 1	1.000	1 0 1 0	1.00	3004.01 ^e	3004.02	-0.01
1	5	1 1 1	0.508	2 0 1 0	0.508	4247.71	4248.18	-0.48
2	5	0 3 1	0.508	1 0 2 1	0.508	4390.63	4390.33	0.30
1	7	1 3 1	0.510	2 0 2 1	0.510	5475.07 ^e	5475.1	-0.02
2	7	2 1 1	0.594	3 0 1 0	0.448	5632.76 ^e	5632.91	-0.15
3	7	1 3 1	0.487	2 0 2 1	0.487	5790.58 ^e	5790.53	0.05
4	7	0 1 3	1.00	2 1 1 0	0.755	7602.51 ^e	7602.52	-0.00
1	9	1 5 1	0.407	2 0 3 2	0.407	6688.17 ^e	6686.71	1.47
2	9	3 1 1	0.470	1 0 4 3	0.283	6863.56 ^e	6863.09	0.47
3	9	3 1 1	0.385	1 0 4 3	0.338	7023.67 ^e	7024.43	-0.75
4	9	1 5 1	0.442	2 0 3 2	0.442	7203.83 ^e	7204.89	-1.06

continua

Tabla 2.1 – Continuación

Estado	Poliada	Estado	Contribución	Estado	Contribución	Energías		
						(normal)	(normal)	(local)
5	9	0 3 3	0.533	2 1 2 1	0.402	8803.27	8802.99	0.27
6	9	1 1 3	0.533	2 1 2 1	0.353	8944.15	8944.54	-0.39
Simetría Π_u								
1	1	0 1 0	1.000	0 0 1 0	1.000	667.38 ^e	667.453	-0.07
1	3	1 1 0	0.529	0 0 2 1	0.471	1932.47	1933.4	-0.93
2	3	0 3 0	0.529	0 0 2 1	0.529	2076.86 ^e	2076.21	0.65
1	5	1 3 0	0.509	1 0 2 1	0.509	3181.46	3182.37	-0.90
2	5	2 1 0	0.592	0 0 3 2	0.400	3339.36	3339.53	-0.17
3	5	1 3 0	0.483	0 0 3 2	0.353	3500.67	3499.66	1.02
4	5	0 1 2	1.00	1 1 1 0	0.503	5315.71 ^e	5315.67	0.05
1	7	1 5 0	0.395	1 0 3 2	0.395	4416.15	4416.04	0.11
2	7	3 1 0	0.486	0 0 4 3	0.271	4591.12	4591.05	0.07
3	7	3 1 0	0.364	0 0 4 3	0.345	4753.45	4753.62	-0.17
4	7	1 5 0	0.446	0 0 4 3	0.254	4938.38	4937.64	0.74
5	7	0 3 2	0.512	1 1 2 1	0.258	6537.96	6538.01	-0.05
6	7	1 1 2	0.512	1 1 2 1	0.245	6679.71	6679.74	-0.03
4	9	3 3 0	0.360	0 0 5 4	0.307	6179.01	6180.15	-1.14
5	9	1 7 0	0.397	1 0 4 3	0.397	6388.08	6388.55	-0.46
6	9	1 3 2	0.509	3 0 2 1	0.380	7743.7	7742.87	0.83
7	9	2 1 2	0.595	4 0 1 0	0.446	7901.48	7901.53	-0.05
8	9	1 3 2	0.490	3 0 2 1	0.365	8056.02	8056.85	-0.82
Simetría Δ_g								
1	2	0 2 0	1.000	0 0 2 0	1.000	1335.13 ^e	1335.25	-0.12
1	4	1 2 0	0.541	0 0 3 1	0.459	2585.02	2585.97	-0.95
2	4	0 4 0	0.541	0 0 3 1	0.541	2760.72	2760.	0.73
1	6	1 4 0	0.505	1 0 3 1	0.505	3821.98	3822.72	-0.73
2	6	2 2 0	0.561	0 0 4 2	0.427	4007.91	4008.13	-0.21
3	6	1 4 0	0.483	0 0 4 2	0.348	4197.36	4196.4	0.96
4	6	0 2 2	1.00	1 1 2 0	0.503	5958.51	5958.48	0.04
2	8	3 2 0	0.473	0 0 5 3	0.279	5245.47	5245.43	0.04
5	8	1 2 2	0.507	1 1 3 1	0.248	7166.05	7165.92	0.12
6	8	0 4 2	0.507	1 1 3 1	0.255	7338.15	7338.3	-0.15
Simetría Δ_u								
1	4	0 2 1	1.000	1 0 2 0	1.000	3659.27 ^e	3659.3	-0.03
1	6	1 2 1	0.524	2 0 2 0	0.524	4887.99	4888.39	-0.41
2	6	0 4 1	0.524	1 0 3 1	0.524	5061.78	5061.5	0.28
1	8	1 4 1	0.507	2 0 3 1	0.507	6103.68 ^e	6103.36	0.33
2	8	2 2 1	0.564	1 0 4 2	0.429	6288.49 ^e	6288.72	-0.23
3	8	1 4 1	0.487	2 0 3 1	0.487	6474.53 ^e	6474.76	-0.23
4	8	0 2 3	1.00	2 1 2 0	0.755	8232.89	8232.89	-0.00
Simetría Φ_g								
1	5	0 3 1	1.000	1 0 3 0	1.000	4314.91	4314.93	-0.01
1	7	1 3 1	0.536	2 0 3 0	0.536	5531.30	5531.57	-0.26
2	7	0 5 1	0.536	1 0 4 1	0.536	5730.61	5730.39	0.22
1	9	1 5 1	0.504	2 0 4 1	0.504	6736.79	6736.04	0.75
2	9	2 3 1	0.546	1 0 5 2	0.444	6944.87	6945.02	-0.16
3	9	1 5 1	0.486	2 0 4 1	0.486	7154.75	7155.1	-0.35
4	9	0 3 3	1.00	2 1 3 0	0.755	8863.68	8863.61	0.07
Simetría Φ_u								
1	3	0 3 0	1.000	0 0 3 0	1.000	2003.25	2003.39	-0.15
1	5	1 3 0	0.551	0 0 4 1	0.449	3240.62	3241.53	-0.90
2	5	0 5 0	0.551	0 0 4 1	0.551	3442.22	3441.49	0.73
3	7	1 5 0	0.482	0 0 5 2	0.349	4890.10	4889.3	0.79
4	7	0 3 2	1.00	1 1 3 0	0.503	6601.71	6601.63	0.09
Simetría Γ_g								
1	4	0 4 0	1.000	0 0 4 0	1.000	2671.72	2671.88	-0.73
1	6	1 4 0	0.560	0 0 5 1	0.440	3898.33	3899.14	-0.82
2	6	0 6 0	0.560	0 0 5 1	0.560	4122.27	4121.61	0.66
Simetría Γ_u								
1	6	0 4 1	1.000	1 0 4 0	1.000	4970.93	4970.9	0.03
1	8	1 4 1	0.546	2 0 4 0	0.546	6176.65	6176.79	-0.14
2	8	0 6 1	0.546	1 0 5 1	0.546	6398.07	6397.93	0.14

continúa

Tabla 2.1 – Continuación

Estado	Poliada	Estado	Contribución	Estado	Contribución	Energías				
						(normal)	(normal)	(local)	(local)	Exp.
Simetría H_g										
1	7	0 5 1	1.000	1 0 5 0	1.000	5627.25	5627.21	0.04		
2	9	0 7 1	0.555	1 0 6 1	0.555	7064.52	7064.59	-0.07		
Simetría H_u										
1	5	0 5 0	1.000	0 0 5 0	1.000	3340.72	3340.71	0.01		
Simetría I_g										
1	6	0 6 0	1.000	0 0 6 0	1.000	4010.07	4009.88	0.19		
Simetría I_u										
1	8	0 6 1	1.000	1 0 6 0	1.000	6283.98	6283.87	0.10		

^a Número de estado de poliada P (segunda columna) asociado a cada simetría.

^b La tercera y cuarta columna indican la componente mayoritaria en la base ($v_1 v_2 v_3$) y el cuadrado de la máxima contribución.

^c En la quinta y sexta columna se representan la componente principal de vector propio en la base local ($v_1 v_2 n_+ n_-$) y el cuadrado de la componente mayoritaria respectivamente.

^d Energías vibracionales experimentales tomadas de [85].

^e Valores experimentales extraídos de la Referencia [86].

Los parámetros espectroscópicos así como los errores extraídos de este ajuste se presentan en la Tabla 2.3. Se puede observar que tanto el error delta como el error epsilon son menores a los correspondientes parámetros. Empleando los valores mostrados en la Tabla 2.3 y las relaciones presentadas en el Apéndice C para los parámetros espectroscópicos, se obtuvieron las constantes de fuerza que se despliegan en la primera columna de la Tabla 2.4. En esta tabla se presentan dos valores para $f_{q_a q_a q_a q_a}$ ya que como se mencionó anteriormente, las constantes de fuerza se asumen efectivas. En la segunda columna de esta tabla se incluyen las constantes de fuerza derivadas del ajuste de 63 energías vibracionales del isotópomo $^{13}\text{CO}_2$ hasta poliada 10. La siguiente columna de la Tabla 2.4 incluyen las derivadas del potencial empleando el límite armónico del Hamiltoniano (2.65). En esta tabla también se presentan las constantes de fuerza obtenidas por *Chedin* [87, 88] para la especie $^{12}\text{CO}_2$ empleando una base normal.

Tabla 2.2: Parámetros del Hamiltoniano (2.65) en cm^{-1} obtenidos del ajuste de 101 energías experimentales del $^{12}\text{CO}_2$. En las dos últimas columnas se muestran los errores epsilon y delta con $\Delta=0.05$ asociados a cada uno de los parámetros.

Parámetro	Ajuste	Errores	
		Epsilon	Delta
$\tilde{\omega}^s$	1684.4	0.3030	0.0304
λ_s	-508.16	0.2351	0.0459
α_1^s	1.4526	0.0827	0.0132
α_2^s	-0.6122	0.0136	0.0061
α_3^s	3.872	0.0825	0.0259
$\tilde{\omega}^b$	667.28	0.1335	0.0170
α_1^b	0.8584	0.0691	0.0034
α_2^b	-0.6870	0.0704	0.0067
α_1^{sb}	36.005	0.0396	0.0175
α_2^{sb}	-7.6167	0.1487	0.0127
α_3^{sb}	4.9365	0.1544	0.0197

Como se puede observar en la Tabla 2.4, el comportamiento general de las constantes de fuerza es comparable a las obtenidas por *Chedin*. La diferencia apreciable en el caso de las constantes de fuerza de cuarto orden se debe a lo siguiente: el equivalente físico del proceso de

anarmonización se traduce en una deformación del potencial que se refleja en la discrepancia de las derivadas del potencial de orden superior, que es donde se espera que la anarmonización tenga efecto. Podría suceder, sin embargo, que exista un ajuste similar con diferentes parámetros espectroscópicos, en cuyo caso las funciones de onda tendrán que ser evaluadas para discriminar la descripción física mediante las probabilidades de transición, por ejemplo.

Tabla 2.3: Parámetros del Hamiltoniano (2.65) en cm^{-1} obtenidos del ajuste de 101 energías experimentales del $^{12}\text{CO}_2$. En las dos últimas columnas se muestran los errores epsilon y delta con $\Delta=0.05$ asociados a cada uno de los parámetros.

Parámetro	Ajuste	Errores	
		Epsilon	Delta
$\bar{\omega}^s$	1684.4	0.3030	0.0304
λ_s	-508.16	0.2351	0.0459
α_1^s	1.4526	0.0827	0.0132
α_2^s	-0.6122	0.0136	0.0061
α_3^s	3.872	0.0825	0.0259
$\bar{\omega}^b$	667.28	0.1335	0.0170
α_1^b	0.8584	0.0691	0.0034
α_2^b	-0.6870	0.0704	0.0067
α_1^{sb}	36.005	0.0396	0.0175
α_2^{sb}	-7.6167	0.1487	0.0127
α_3^{sb}	4.9365	0.1544	0.0197

Tabla 2.4: Constantes de fuerza calculadas en los ajustes de energía de los isotopómeros del dióxido de carbono.

Constante de fuerza	$^{12}\text{CO}_2^a$	$^{13}\text{CO}_2^b$	$^{12}\text{CO}_2^c$	$^{12}\text{CO}_2^d$
$f_{q_1q_1}(aJ\text{Å}^{-2})$	15.98	16.00	15.98	16.01
$f_{q_1q_2}(aJ\text{Å}^{-2})$	1.5310	1.5465	1.5589	1.2526
$f_{q_1q_1q_1q_1}(aJ\text{Å}^{-4})$	189.61	170.51	-581.51	681.87
$f_{q_1q_1q_1q_2}(aJ\text{Å}^{-4})$	152.73	141.18	32.935	12.27
$f_{q_1q_1q_2q_2}(aJ\text{Å}^{-4})$	59.367	53.658	26.232	36.702
$f_{q_aq_a}(aJ\text{Å}^{-2})$	0.5721	0.57153	0.57227	0.5818
$f_{q_aq_aq_aq_a}(aJ\text{Å}^{-4})$	3.3714	3.1593	2.9722	0.75
	-7.1862	-7.6319	-8.1737	-
$f_{q_1q_aq_a}(aJ\text{Å}^{-3})$	-5.4013	-5.2114	-5.3550	-0.8874
$f_{q_1q_1q_aq_a}(aJ\text{Å}^{-4})$	-19.549	-16.884	-16.079	-
$f_{q_1q_2q_aq_a}(aJ\text{Å}^{-4})$	-32.880	-30.814	-31.481	-

^a Constantes de fuerza obtenidas del ajuste del espectro de $^{12}\text{CO}_2$ con el Hamiltoniano (2.65) y los parámetros espectroscópicos mostrados en el Apéndice C

^b Constantes de fuerza extraídas de ajuste del $^{13}\text{CO}_2$ con el Hamiltoniano (2.65) empleando los parámetros espectroscópicos detallados en el Apéndice C

^c Constantes de fuerza del $^{12}\text{CO}_2$ obtenidas de los parámetros espectroscópicos usando el Hamiltoniano (2.65)

^d Constantes de fuerza reportadas [87, 88]

En la Tabla 2.5 se comparan dos columnas, la primera contiene los parámetros espectroscópicos extraídos del ajuste del espectro vibracional del isotopómero $^{13}\text{CO}_2$, la segunda columna despliega los valores de estos parámetros calculados con las constantes de fuerza obtenidas del ajuste de energías del $^{12}\text{CO}_2$, esto último con el objetivo de mostrar la validez del modelo en el contexto de la aproximación de Born-Oppenheimer. El efecto de estos parámetros sobre el ajuste

Tabla 2.5: Parámetros espectroscópicos obtenidos del ajuste de energías experimentales de $^{13}\text{CO}_2$. Los parámetros calculados a partir de las constantes de fuerza de la Tabla 2.4 se incluyen en la segunda columna

Parámetro	Ajuste	Predicción
$\bar{\omega}^s$	1832.3	1830.6
λ_s	-474.22	-475.12
α_1^s	1.2700	1.4656
α_2^s	-0.5283	-0.5406
α_3^s	3.5215	3.7584
$\bar{\omega}^b$	648.06	648.37
α_1^b	0.5900	0.8276
α_2^b	-0.3915	0.6322
α_1^{sb}	34.100	37.100
α_2^{sb}	-6.6485	-7.6930
α_3^{sb}	4.9729	4.7022

de energías depende estrechamente del parámetro que se modifique, un cambio significativo en el valor numérico del parámetro no necesariamente implica un gran efecto en el *rms* del ajuste. Por ejemplo, el parámetro α_1^{sb} predicho y el ajustado difieren en 3cm^{-1} , sin embargo, el espectro predicho presenta un *rms* = 7.9cm^{-1} . Pero al sustituir este parámetro (37.1cm^{-1}) por el valor optimizado en el ajuste (34.1cm^{-1}), la desviación calculada se abate obteniéndose un valor de *rms* = 1.7cm^{-1} .

Por último, en la Tabla 2.6 se presentan las energías asociadas a $P = 10$ y $P = 11$ predichas con el ajuste realizado y los valores reportadas en la literatura para el $^{12}\text{CO}_2$. La calidad de los resultados obtenidos es una evidencia más que soporta el modelo propuesto. Cuando este conjunto de energías se incluye en el ajuste de esta especie isotópica del dióxido de carbono, es decir $N_{exp} = 122$, la desviación que se obtiene es *rms* = 0.75cm^{-1} , que es un valor comparable a la resolución que se alcanza en espectros vibracionales [2].

En la siguiente sección se mostrará el análisis de las funciones de onda provenientes del ajuste del $^{12}\text{CO}_2$, pero antes se discutirá un punto de interés. El Hamiltoniano (2.65) provee de un conjunto de valores propios, la validez de este conjunto de resultados se demuestra con el ajuste de los valores experimentales en el caso de las energías y calculando intensidades de transición para las funciones de onda. Uno esperaría que al modificar alguno de los parámetros en el ajuste presentado en la Tabla 2.1 se obtenga una cierta desviación con respecto a los valores experimentales, sin embargo esto no sucede con el parámetro de Fermi cuando se cambia el signo de α_1^{sb} . En otras palabras, el conjunto de parámetros del Hamiltoniano que da lugar a la descripción óptima del espectro vibracional no es único. En nuestro caso α_1^{sb} y $-\alpha_1^{sb}$ arrojan la misma desviación. La diferencia observada se refleja en las funciones de onda ya que sólo con un valor de $\alpha_1^{sb} = -36.005$ es que se puede obtener la forma del espectro mostrada en la siguiente sección. Empleando este nuevo valor se obtiene una constante de fuerza $f_{q_1q_aq_a} = -0.9592 \text{ aJ } \text{Å}^{-3}$ que es similar al valor reportado en la literatura por Chedin [87, 88]. Ésto demuestra que las funciones de onda obtenidas mediante Hamiltonianos efectivos (con razonables ajustes de energías) pueden no ser representativas, lo que a su vez implica que sea necesario en general someterlas a alguna prueba de veracidad adicional.

Tabla 2.6: Energías predichas (en cm^{-1}) empleando el ajuste mostrado en la Tabla 2.1.

Estado	Poliada	Estado (normal)	Contribución (normal)	Estado (local)	Contribución (local)	Energías		
						Exp.	Teor.	ΔE
Simetría Σ_u^+								
1	10	2 4 1	0.385	2 0 3 3	0.333	7283.98	7281.18	2.80
2	10	3 2 1	0.353	1 0 4 4	0.199	7460.52	7458.87	1.65
3	10	4 0 1	0.568	4 1 0 0	0.316	7593.37	7593.34	0.35
4	10	3 2 1	0.376	1 0 4 4	0.290	7734.45	7736.06	-1.61
5	10	1 6 1	0.408	2 0 3 3	0.408	7920.84	7922.97	-2.13
6	10	1 2 3	1.503	2 1 2 2	0.270	9388.99	9388.05	0.94
7	10	2 0 3	0.655	5 0 0 0	0.404	9516.97	9516.81	0.16
8	10	1 2 3	0.493	3 1 1 1	0.251	9631.35	9632.40	1.05
Simetría Π_g								
2	11	3 3 1	0.297	2 0 4 3	0.217	8080.89	8079.84	1.05
3	11	4 1 1	0.486	4 1 1 0	0.270	8250.63	8250.91	-0.28
4	11	3 3 1	0.360	1 0 5 4	0.297	8425.00	8427.57	-2.57
6	11	1 3 3	0.507	3 1 2 1	0.258	9987.48	9985.81	1.67
7	11	2 1 3	0.594	5 0 1 0	0.367	10145.51	10145.50	0.01
8	11	1 3 3	1.492	3 1 2 1	0.251	10297.05	10298.70	-1.65
Simetría Π_u								
5	11	3 5 0	0.298	0 0 6 5	0.273	7616.62	7619.89	-3.27
Simetría Δ_g								
1	10	1 6 1	0.383	2 0 4 2	0.383	7307.65	7305.42	2.23
2	10	3 2 1	0.461	1 0 5 3	0.290	7505.22	7504.78	0.44
3	10	3 2 1	0.364	1 0 5 3	0.360	7694.42	7695.63	-1.21
4	10	1 6 1	0.436	2 0 4 2	0.436	7897.57	7899.36	-1.79
5	10	0 4 3	0.510	2 1 3 1	0.384	9419.19	9418.68	0.50
6	10	1 2 3	1.510	2 1 3 1	0.370	9589.93	9590.53	-0.60

2.2.5. Intensidades de transición Raman

Para evaluar la calidad de las funciones de onda obtenidas con el Hamiltoniano (2.65) se estimó el espectro Raman puramente vibracional para la especie isotópica $^{12}\text{CO}_2$.

En un estudio Raman de ciertas bandas características del $^{12}\text{CO}_2$, *G. Tejada et al* modelaron la superficie de polarizabilidad de la molécula en términos de las coordenadas normales del sistemas y posteriormente llevaron a cabo una transformación a las coordenadas simetrizadas [89]

$$\begin{aligned}
 S_1(\Sigma_g^+) &= \frac{\Delta r_1 + \Delta r_2}{\sqrt{2}} \\
 S_{2a}(\Pi_u) &= d \mathbf{e}_x \cdot \frac{\mathbf{r}_1 \times \mathbf{r}_2}{r^2} \\
 S_{2b}(\Pi_u) &= -d \mathbf{e}_y \cdot \frac{\mathbf{r}_1 \times \mathbf{r}_2}{r^2} \\
 S_3(\Sigma_u^+) &= \frac{\Delta r_1 - \Delta r_2}{\sqrt{2}}.
 \end{aligned}$$

Como se puede observar, este conjunto de coordenadas es equivalente a las definidas en (2.21) y (2.22a) con la diferencia del factor de normalización de las coordenadas de flexión. El desarrollo

en serie de Taylor del tensor de polarizabilidad que se propuso es [89]

$$\begin{aligned}\bar{\alpha} &= \bar{\alpha}_0 + \left(\frac{\partial \bar{\alpha}}{\partial S_1}\right)_0 S_1 + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 \bar{\alpha}}{\partial S_1^2}\right)_0 S_1^2 + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 \bar{\alpha}}{\partial S_3^2}\right)_0 S_3^2 \\ &+ \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 \bar{\alpha}}{\partial S_{2a}^2}\right)_0 (S_{2a}^2 + S_{2b}^2) + \frac{3}{3!} \left(\frac{\partial^3 \bar{\alpha}}{\partial S_1 \partial S_{2a}^2}\right)_0 S_1 (S_{2a}^2 + S_{2b}^2) + \dots,\end{aligned}$$

con los siguientes valores de las derivadas

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial \bar{\alpha}}{\partial S_1}\right)_0 &= (3.15 \pm 0.02) \times 10^{-30} CV^{-1} m, \\ \left(\frac{\partial^2 \bar{\alpha}}{\partial S_1^2}\right)_0 &= (2.9 \pm 0.2) \times 10^{-20} CV^{-1}, \\ \left(\frac{\partial^2 \bar{\alpha}}{\partial S_3^2}\right)_0 &= (2.0 \pm 0.1) \times 10^{-20} CV^{-1}, \\ \left(\frac{\partial^2 \bar{\alpha}}{\partial S_{2a}^2}\right)_0 &= \left(\frac{\partial^2 \bar{\alpha}}{\partial S_{2b}^2}\right)_0 = (0.36 \pm 0.06) \times 10^{-20} CV^{-1}, \\ \left(\frac{\partial^3 \bar{\alpha}}{\partial S_1 \partial S_{2a}^2}\right)_0 &= (-1.7 \pm 0.3) \times 10^{-10} CV^{-1} m^{-1}.\end{aligned}$$

Por otra parte, *J. M. Fernandez et al* han reportado el espectro Raman de esta misma especie isotópica obtenido a 1743K obtenido en una flama de aire/metano en un intervalo de energías de 1150-1460 (cm⁻¹) [90]. Con base en estos antecedentes, se procedió a evaluar las funciones de onda obtenidas con las descripción presentada. Para estimar el espectro teórico se consideró la siguiente expresión para las intensidades de transición [91]

$$I(i \rightarrow f) \approx \nu^4 w_i \frac{e^{-E_i/k_B T}}{Z(T)} |\langle f | \alpha | i \rangle|^2 \quad (2.77)$$

donde $\langle f | \alpha | i \rangle$ indica el elemento de matriz de (2.77) que involucra la transición entre los estados vibracionales inicial i y final f . Además el número de onda asociado a la transición, ν , está dado por $\nu = (E_f - E_i)/hc$ y w_i es el peso estadístico de espín nuclear del estado inicial de la transición. En (2.77) $Z(T)$ es la función de partición a la temperatura absoluta T y tiene la forma

$$Z(T) = \sum_j w_j e^{-E_j/k_B T} \quad (2.78)$$

donde k_B es la constante de Boltzman.

La Figura 2.4 muestra la comparación entre el espectro obtenido por *Fernandez et al* y el predicho por nuestro modelo. Se observa una estimación bastante aceptable que corrobora la eficacia del método algebraico propuesto. La discrepancia es notoria en la región de altas energías. Es posible mejorar la descripción considerando a las derivadas de la polarizabilidad como parámetros, o bien adicionar derivadas de orden superior.

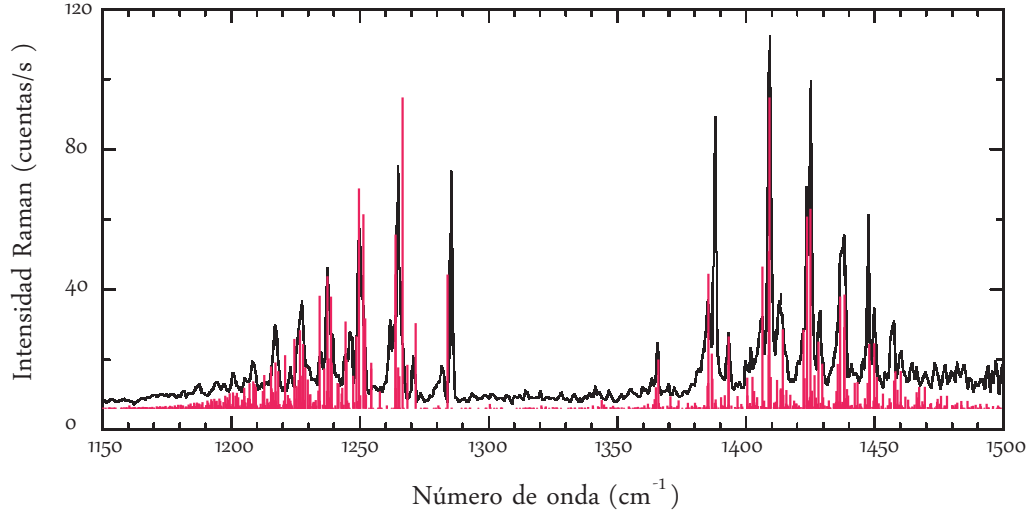


Figura 2.4: Comparación del espectro Raman obtenido con las funciones del onda estimadas empleando modelo algebraico y el espectro experimental (línea continua) reportado por *Montero et al* en la Referencia [90].

2.3. Moléculas triatómicas no lineales.

El objetivo de esta sección consiste en establecer el operador de energía cinética del Hamiltoniano de una molécula triatómica no lineal en el espacio de configuración en términos de un conjunto de coordenadas adecuadas para introducir el mismo grupo dinámico $U(3)$ usado para modelar las flexiones en la molécula lineal.

Primero consideramos el Hamiltoniano exacto en función de coordenadas curvilineas [66]

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha,\beta} g^{-1/4} \frac{\partial}{\partial t_\alpha} g^{1/4} G_{\alpha,\beta}(\mathbf{t}) g^{1/4} \frac{\partial}{\partial t_\beta} g^{-1/4} + V(\mathbf{t}) , \quad (2.79)$$

donde \mathbf{t} representa el conjunto de coordenadas internas. En la ecuación (2.79), g está relacionado con el Jacobiano de la transformación $J(\mathbf{x}, \mathbf{t})$ de la forma [11]

$$J(\mathbf{x}, \mathbf{t}) = g^{1/2} . \quad (2.80)$$

donde g está dado por el determinante de la matriz $\|g_{kk'}\|$, con elementos

$$g_{kk'} = \sum_{i\xi} m_i \frac{\partial x_{i\xi}}{\partial t_k} \frac{\partial x_{i\xi}}{\partial t_{k'}} , \quad (2.81)$$

que satisfacen la relación

$$\sum_k G_{nk} g_{km} = \delta_{nm} , \quad (2.82)$$

donde $G_{kk'}$ son los elementos de la matriz de Wilson. El Hamiltoniano (2.79) implica la normalización

$$\int dt_1 dt_2 \dots dt_n |\psi|^2 = 1 \quad (2.83)$$

y se puede reescribir como

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha,\beta} \frac{\partial}{\partial t_\alpha} G_{\alpha,\beta}(\mathbf{t}) \frac{\partial}{\partial t_\beta} + V'(\mathbf{t}) + V(\mathbf{t}) , \quad (2.84)$$

donde

$$V'(\mathbf{t}) = \frac{\hbar^2}{8} \sum_{\alpha\beta} \left(\frac{\partial G_{\alpha\beta}}{\partial t_\alpha} \frac{\partial \ln g}{\partial t_\beta} + G_{\alpha\beta} \frac{\partial^2 \ln g}{\partial t_\alpha \partial t_\beta} + \frac{1}{4} \frac{\partial \ln g}{\partial t_\alpha} \frac{\partial \ln g}{\partial t_\beta} \right). \quad (2.85)$$

Se ha demostrado que el valor numérico de la contribución $V'(\mathbf{t})$ es pequeño en sistemas triatómicos no lineales y como primera aproximación se puede despreciar [6]. Además del grado de libertad de flexión se considerará la contribución rotacional en el eje z para describir simultáneamente las coordenada de flexión y el ángulo de rotación, y de esta forma relacionar esta descripción con los modos de flexión de una molécula lineal. El conjunto de coordenadas que se consideran son

$$\{q_1, q_2, s, \chi\} \quad (2.86)$$

donde

$$q_1 = r_1 - r_e, \quad q_2 = r_2 - r_e, \quad (2.87)$$

son las coordenadas de desplazamiento de tensión, la variable s representa la coordenada angular definida por

$$s = r_e \sin \theta, \quad (2.88)$$

donde θ es el ángulo entre los dos enlaces de la molécula y χ el ángulo de rotación alrededor del eje z . Debido a que estamos interesados en obtener la representación algebraica en el espacio $U(3)$, es conveniente introducir las coordenadas previamente definidas [83]

$$q_a = r_e \mathbf{e}_y \cdot \frac{\mathbf{r}_1 \times \mathbf{r}_2}{r_1 r_2}, \quad q_b = -r_e \mathbf{e}_x \cdot \frac{\mathbf{r}_1 \times \mathbf{r}_2}{r_1 r_2}, \quad (2.89)$$

con forma explícita

$$q_a = s \cos \chi, \quad q_b = s \sin \chi, \quad (2.90)$$

donde se tiene que

$$s^2 = q_a^2 + q_b^2, \quad (2.91)$$

es un invariante rotacional. Con este nuevo sistema de coordenadas interesa mantener la normalización

$$\int dr_1 dr_2 dq_a dq_b |\psi|^2 = 1, \quad (2.92)$$

que se satisface con la transformación del Hamiltoniano (2.84)

$$\mathcal{H} = s^{-1/2} \hat{H} s^{1/2}, \quad (2.93)$$

donde s es el Jacobiano de la transformación

$$\frac{\partial(s, \chi)}{\partial(q_a, q_b)} = s^{-1}. \quad (2.94)$$

Dado que el conjunto de coordenadas $\{q_a, q_b\}$ está definido en términos tanto de la componente rotacional en z como la coordenadas s , ambos grados de libertad se deben considerar simultáneamente.

Debido a que estamos interesados en analizar el modelo $U(3)$ para describir los grados de flexión de una molécula triatómica no lineal, a partir de este momento utilizaremos únicamente el Hamiltoniano escrito en términos de la coordenadas de flexión y la componente de momento angular \hat{J}_z . Tomando en cuenta que el elemento de la matriz de Wilson $G_{s\chi}$ es cero para una molécula semirrígida no lineal [107], el Hamiltoniano que se considerará es

$$\hat{H}_b = -\frac{\hbar^2}{2} \left\{ \frac{\partial}{\partial s} G_{ss}(\mathbf{t}) \frac{\partial}{\partial s} \right\} + \hat{T}_{rot} + V(s) , \quad (2.95)$$

donde ahora \mathbf{t} representa el par de coordenadas $\{q_a, q_b\}$ y

$$\hat{T}_{rot} = \frac{1}{2} G_{\chi\chi}(\mathbf{t}) \hat{J}_z^2. \quad (2.96)$$

Aquí se han omitido las dos componentes restantes de momento angular. Con el objetivo de generar una representación algebraica del Hamiltoniano, se obtendrá el desarrollo de la matriz de Wilson así como del potencial. Una consideración necesaria por la no linealidad de la molécula, es obtener un desarrollo de la matriz \mathbf{G} alrededor del mínimo de potencial que describe esta configuración. Además, debido a la invariancia axial del Hamiltoniano, se utilizará la coordenada $\zeta \equiv s^2$ para obtener el desarrollo del término cinético. Con esta suposición los elementos de la matriz de Wilson toman la forma

$$G_{ss} = G_{ss}^{(0)} + \left(\frac{\partial G_{ss}}{\partial \zeta} \right)_0 (s^2 - s_e^2) + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 G_{ss}}{\partial \zeta^2} \right)_0 (s^2 - s_e^2)^2 + \dots, \quad (2.97)$$

El primer término de este desarrollo es constante y provee de la contribución a orden cero de la energía cinética que se escribe como

$$\hat{T}_b^{(0)} = -\frac{\hbar^2}{2} G_{ss}^{(0)} \frac{\partial^2}{\partial s^2}, \quad (2.98)$$

y aplicando la transformación (2.93) a este término se obtiene

$$\hat{\mathcal{T}}_b^{(0)} = -\frac{\hbar^2}{2} G_{ss}^{(0)} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial s^2} + \frac{1}{s} \frac{\partial}{\partial s} - \frac{1}{4s^2} \right\}. \quad (2.99)$$

Para introducir la realización algebraica es necesario reescribir (2.99) en términos de la coordenadas (2.90), las cuales en la base esférica se representan como

$$Q_{\pm} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} (q_a \pm i q_b), \quad (2.100a)$$

$$P_{\pm} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{p}_a \mp i \hat{p}_b), \quad (2.100b)$$

donde P_{\pm} son los momentos conjugados. Es necesario escribir el momento asociado a la coordenada s como

$$\hat{P}_s = -i\hbar \frac{\partial}{\partial s} = \frac{q_a}{s} \hat{p}_a + \frac{q_b}{s} \hat{p}_b, \quad (2.101)$$

con las definiciones

$$\hat{p}_a = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_a}; \quad \hat{p}_b = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_b}. \quad (2.102)$$

lo cual permite escribir la primera contribución de la energía cinética de la siguiente forma

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{F}}_b^{(0)} &= \frac{1}{2} G_{ss}^{(0)} \left\{ -\frac{1}{2} (P_+ P_- + P_- P_+) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{s^2} [(Q_+^2 P_+^2 + Q_-^2 P_-^2) - i\hbar (Q_- P_- + Q_+ P_+)] + \frac{1}{4s^2} \right\}. \end{aligned} \quad (2.103)$$

Es conveniente introducir el operador de momento angular

$$\hat{l}_z = q_a \hat{p}_b - q_b \hat{p}_a = -i(Q_- P_- - Q_+ P_+), \quad (2.104)$$

así como las identidades

$$P^2 = -(P_+ P_- + P_- P_+), \quad (2.105a)$$

$$Q^2 = s^2 = -(Q_+ Q_- + Q_- Q_+), \quad (2.105b)$$

en términos de las cuales la energía cinética se simplifica a

$$\hat{\mathcal{F}}_b^{(0)} = \frac{1}{2} G_{ss}^{(0)} \left\{ P^2 - \frac{l_z^2}{Q^2} + \frac{1}{4Q^2} \right\}. \quad (2.106)$$

Consideremos ahora el segundo término del desarrollo (2.97), este término tiene una contribución a (2.106) proveniente de s_e^2 . Empleando la transformación (2.93) sin considerar la contribución s_e^2 , se obtiene

$$\mathcal{F}_b^{(2)} = -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\gamma_0}{2} \left\{ s^2 \frac{\partial^2}{\partial s^2} + 3s \frac{\partial}{\partial s} + \frac{3}{4} \right\}, \quad (2.107)$$

donde

$$\gamma_0 = \frac{1}{s_e} \left(\frac{\partial G_{ss}}{\partial s} \right)_0 \quad (2.108)$$

y sustituyendo la definición de \hat{P}_s se obtiene

$$\mathcal{F}_b^{(2)} = \frac{1}{4} \gamma_0 \left\{ s^2 \hat{P}_s^2 - 3i\hbar s \hat{P}_s + \frac{3}{4} \right\}, \quad (2.109)$$

En coordenadas esféricas (2.107) esta expresión se transforma en

$$\mathcal{F}_b^{(2)} = \frac{1}{4s_e} \left(\frac{\partial G_{ss}}{\partial s} \right)_0 \left\{ Q^2 P^2 - 2i\hbar (Q_+ P_+ + Q_- P_-) + \frac{3\hbar^2}{4} - \hat{l}_z^2 \right\}. \quad (2.110)$$

Aunque no resulta obvio, este operador es Hermitiano. Para hacer evidente esta afirmación es necesario reescribirlo como

$$\mathcal{F}_b^{(2)} = \frac{1}{4} \gamma_0 \left\{ \frac{Q^2 P^2 + P^2 Q^2}{2} - \hat{l}_z^2 + \frac{11}{4} \hbar^2 \right\}. \quad (2.111)$$

El término s_e^2 en el segundo término del desarrollo tiene el efecto de modificar (2.106) en la siguiente forma

$$\hat{\mathcal{H}}_b^{(0)} = \alpha_0 \left\{ P^2 - \frac{l_z^2}{Q^2} + \frac{1}{4Q^2} \right\} ; \quad \alpha_0 = \frac{1}{2} G_{ss}^{(0)} - \frac{s_e}{2} \left(\frac{\partial G_{ss}}{\partial s} \right)_0 . \quad (2.112)$$

Ahora procederemos a proponer un potencial adecuado para describir una molécula semirrígida. El potencial más simple con una barrera finita en el origen, un mínimo desplazado e invariante ante rotaciones se puede escribir como

$$V(s) = as^2 + bs^4, \quad (2.113)$$

con las restricciones

$$a < 0, \quad b > 0. \quad (2.114)$$

Si s_e corresponde a s evaluada en la posición de equilibrio y \mathcal{D} representa la profundidad del potencial, los parámetros a y b involucrados en (2.113) toman la forma

$$a = \frac{2\mathcal{D}}{s_e^2} < 0; \quad b = -\frac{\mathcal{D}}{s_e^4} > 0. \quad (2.115)$$

De estas relaciones se tiene que $\mathcal{D} < 0$. Si además introducimos la definición de k referida al mínimo s_e , se obtiene

$$k \equiv \left(\frac{d^2 V(s)}{ds^2} \right)_e = 2a + 12bs_e^2. \quad (2.116)$$

Empleando las relaciones (2.115) la constante de fuerza se simplifica a

$$k = -\frac{8\mathcal{D}}{s_e^2}. \quad (2.117)$$

Las introducción de (2.115) y (2.117) permite escribir el potencial como

$$V(Q) = \frac{k}{2} Q^2 + \frac{6\mathcal{D}}{s_e^2} Q^2 - \frac{\mathcal{D}}{s_e^4} Q^4, \quad (2.118)$$

con la identificación (2.105b).

En este momento se puede escribir el Hamiltoniano hasta cuarto orden, el cual consta de las contribuciones cinéticas (2.111), (2.112), (2.96) y el potencial (2.118):

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_b^{[4]} &= \alpha_0 \left\{ -\frac{1}{2} (P_+ P_- + P_- P_+) - \frac{l_z^2}{Q^2} + \frac{1}{4Q^2} \right\} \\ &+ \frac{1}{4} \gamma_0 \left\{ \frac{Q^2 P^2 + P^2 Q^2}{2} + \hbar^2 \left(\frac{11}{4} - \hat{l}_z^2 \right) \right\} \\ &+ \frac{k}{2} Q^2 + \frac{6\mathcal{D}}{s_e^2} Q^2 - \frac{\mathcal{D}}{s_e^4} Q^4 + \hat{T}_{rot}. \end{aligned} \quad (2.119)$$

Como estamos interesados en describir un sistema semirrígido no lineal, podemos establecer la siguiente aproximación

$$-\frac{l_z^2}{Q^2} + \frac{1}{4Q^2} \approx -\frac{l_z^2}{Q_e^2} + \frac{1}{4Q_e^2} \quad (2.120)$$

en el término cinético y las correspondientes asunciones en los parámetros (2.115). La siguiente sección se enfoca en introducir la representación del Hamiltoniano (2.119) en el espacio algebraico $U(3)$.

2.3.1. Realización algebraica $U(3)$

De forma similar que en la sección 2.2.2, el Hamiltoniano (2.119) se puede reescribir en una realización algebraica a través de la conexión entre las coordenadas y momentos y los operadores bosónicos (2.2)

$$Q_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{\hbar}{\omega\mu}} (\tau_{\pm}^{\dagger} - \tau_{\mp}), \quad (2.121a)$$

$$P_{\pm} = -\frac{i}{\sqrt{2}} \sqrt{\hbar\omega\mu} (\tau_{\mp}^{\dagger} + \tau_{\pm}). \quad (2.121b)$$

La base apropiada para diagonalizar el Hamiltoniano es la de un oscilador armónico bidimensional dada por

$$|n^l\rangle = \frac{1}{\sqrt{(\frac{n+l}{2})! (\frac{n-l}{2})!}} (\tau_{+}^{\dagger})^{\frac{n+l}{2}} (\tau_{-}^{\dagger})^{\frac{n-l}{2}} |0\rangle. \quad (2.122)$$

Sin embargo, emerge el problema de lidiar con una base infinita que debe truncarse de forma arbitraria. Una alternativa consiste en utilizar un bosón adicional y demandar que se mantenga constante el valor propio de operador (2.8), que corresponde al número total de bosones. El mantener el número de bosones constantes se traduce en cortar el espacio de funciones asociadas a las cadenas de grupos de $U(3)$. Una ventaja adicional de la restricción en N es que se trabaja con un grupo compacto como grupo dinámico del sistema molecular. En la aproximación algebraica tradicional el Hamiltoniano y cualquier variable dinámica se escriben como un desarrollo de los generadores del grupo dinámico. En este caso, se empleará un proceso de anarmonización que ha sido empleado previamente y mostrado en la sección 2.2.3 para moléculas lineales [35, 36, 37, 48, 49, 92].

En este caso, el proceso de anarmonización consiste en la identificación

$$\hat{\tau}_{\pm}^{\dagger} \rightarrow \hat{b}_{\pm}^{\dagger}; \quad \hat{\tau}_{\pm} \rightarrow \hat{b}_{\pm}, \quad (2.123)$$

en la expresiones (2.121), donde

$$\hat{b}_{\mp}^{\dagger} = \frac{\tau_{\mp}^{\dagger} \sigma}{\sqrt{N}}; \quad \hat{b}_{\mp} = \frac{\sigma^{\dagger} \tau_{\mp}}{\sqrt{N}}. \quad (2.124)$$

Esta aproximación nos permite introducir la realización algebraica anarmónica

$$Q_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{\hbar}{\omega\mu}} (\hat{b}_{\pm}^{\dagger} - \hat{b}_{\mp}), \quad (2.125a)$$

$$P_{\pm} = -\frac{i}{\sqrt{2}} \sqrt{\hbar\omega\mu} (\hat{b}_{\mp}^{\dagger} + \hat{b}_{\pm}), \quad (2.125b)$$

que en función de los generadores de $U(3)$ (2.3) se ven como

$$Q_{\pm} \rightarrow (-1)^{(1\mp 1)/2} \sqrt{\frac{\hbar}{\omega\mu}} \frac{1}{2\sqrt{N}} \hat{D}_{\pm}, \quad (2.126a)$$

$$P_{\pm} \rightarrow -i\sqrt{\hbar\omega\mu} \frac{1}{2\sqrt{N}} \hat{R}_{\mp}, \quad (2.126b)$$

Tomando en cuenta esto la representación algebraica del Hamiltoniano (2.119) toma la forma

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_b^{[4]} &= \hbar\omega \left[\left(1 - \frac{1}{2N}\right) \hat{n} + 1 - \frac{\hat{n}^2}{N} - \frac{3}{4} \left(\frac{\hat{D}^2}{4N}\right) \right] \\ &+ \frac{1}{4} \gamma_0 \left\{ \frac{\hbar^2}{32} \frac{\hat{D}^2 \hat{R}^2 + \hat{R}^2 \hat{D}^2}{N^2} + \left(\frac{11\hbar^2}{4} - \hat{l}_z^2\right) \right\} \\ &+ \eta \left(\frac{D^2}{4N}\right)^2 - \frac{s_3^2}{8N} \gamma_0 \hat{R}^2 - \left\{ \frac{1}{2} G_{ss}^{(0)} \frac{\omega\mu}{\hbar s_e^2} - \frac{1}{2} G_{\chi\chi}^{(0)} \frac{\gamma_0}{2} \right\} \hat{l}_z^2, \end{aligned} \quad (2.127)$$

donde se ha definido

$$\eta = \frac{\hbar^2}{8s_e^2\mu}, \quad (2.128)$$

y también se ha usado la identidad

$$\frac{D^2 + R^2}{8N} = \left[\left(1 - \frac{1}{2N}\right) \hat{n} + 1 - \frac{\hat{n}^2}{N} \right]. \quad (2.129)$$

Además de la contribución rotacional, el Hamiltoniano (2.127) cuenta con tres grados de libertad, representados por la profundidad del pozo \mathcal{D} , la distancia de equilibrio s_e y el número de bosones N . Para un sistema específico el valor de s_e está dado por el ángulo en la posición de equilibrio de la molécula, y como consecuencia se cuenta con la variable η . A partir del ajuste de energías experimentales es posible determinar $\hbar\omega$ y N , lo cual provee del parámetro del potencial \mathcal{D} a través de la relación

$$\mathcal{D} = -\frac{(\hbar\omega)^2}{8^2\eta}. \quad (2.130)$$

Por construcción, el límite armónico del Hamiltoniano (2.127) se reduce a un sistema asociado con un potencial bidimensional invariante ante rotaciones y con la profundidad del pozo cuantificada por \mathcal{D} . El proceso de anarmonización induce un ingrediente práctico evidente al contar con un espacio finito de funciones. Una ventaja extra de esta aproximación es que los subgrupos de $U(3)$, $O(3)$ y $\bar{O}(3)$ proveen de dos bases adicionales para diagonalizar el Hamiltoniano. También es evidente que el Hamiltoniano (2.127) hace referencia al uso de generadores de diferentes cadenas de grupos, ya que la coordenada y el momento están relacionados con los generadores de $O(3)$ y $\bar{O}(3)$ respectivamente. El efecto de anarmonización se puede interpretar como una deformación del potencial evidenciada con el número total de bosones, N , que aparece en el Hamiltoniano como un parámetro.

Las descripción que se analizó en esta parte del trabajo tuvo como premisa una estructura no lineal del sistema triatómico estudiado. Sin embargo, el potencial considerado permite

describir movimientos de gran amplitud, que corresponde a un comportamiento no rígido. La idea que surge ahora es obtener un Hamiltoniano para este tipo de sistemas, visto como una generalización del Hamiltoniano (2.127). La siguiente sección está dedicada a proponer un Hamiltoniano en el espacio $U(3)$ para modelar vibraciones de gran amplitud.

2.3.2. Hamiltoniano de una molécula triatómica no rígida

Una molécula no rígida se caracteriza por presentar oscilaciones de gran amplitud. Las coordenadas que describen este tipo de vibraciones se conocen como coordenadas contorsionales y el Hamiltoniano asociado a este tipo de sistemas tiene la notación \hat{H}_{rcv} . *P. R. Bunker y colaboradores* han obtenido el Hamiltoniano de una molécula triatómica en función de las coordenadas $\{\theta, \phi, \xi, \rho, Q_1, Q_2\}$ [70, 71, 93, 94, 95, 96, 97, 98], donde los ángulos de Euler θ, ϕ y ξ junto con la coordenada contorsional ρ definen la *configuración de referencia*, concepto fundamental en sistemas no rígidos. También se tiene que Q_1 y Q_3 corresponden a las coordenadas normales de tensión. Debido a la diferencia de frecuencia entre los osciladores modelados con las coordenadas Q_i y la vibración de gran amplitud, la separación del Hamiltoniano de rotación-contorsión del Hamiltoniano de tensión ha demostrado ser la mejor alternativa para abordar el análisis de vibraciones de gran amplitud. El Hamiltoniano de rotación-contorsión obtenido por *Bunker et al* es [71]

$$\hat{H}_{rc} = \frac{1}{2} \mu^{\frac{1}{4}} \sum_{\alpha\beta} \hat{J}_\alpha \mu^{-\frac{1}{2}} \mu_{\alpha\beta}^{\text{ref}} \hat{J}_\beta \mu^{\frac{1}{4}} + V_0(\rho, \mathbf{Q}), \quad (2.131)$$

donde $\alpha, \beta = x, y, z$, mientras que μ es el determinante de la matriz μ^{ref} de dimensión 4×4 , cuyos elementos están escritos en función de la coordenada de gran amplitud ρ . Se puede observar en este Hamiltoniano que existe una dependencia explícita del potencial con las coordenadas de tensión, esto es debido a la relación que surge entre Q_1, Q_3 y ρ al definir esta última coordenada. Estos mismos autores han demostrado que la contribución del potencial dependiente únicamente de la coordenada contorsional es un buen punto de partida para describir el Hamiltoniano de rotación-contorsión [93, 94]. Partiendo de esta premisa podemos escribir el Hamiltoniano a orden cero

$$\begin{aligned} \hat{H}_{rb}^0 &= \frac{1}{2} \mu_{\rho\rho}^0 \hat{J}_\rho^2 + \frac{1}{2} \left(\hat{J}_\rho \mu_{\rho\rho}^0 \right) \hat{J}_\rho + \frac{1}{2} (\mu^0)^{1/4} \left\{ \hat{J}_\rho \mu_{\rho\rho}^0 (\mu^0)^{-1/2} \left[\hat{J}_\rho (\mu^0)^{1/4} \right] \right\} \\ &+ V_0(\rho) + \frac{1}{2} \mu_{zz}^0 \hat{J}_z^2, \end{aligned} \quad (2.132)$$

donde $\mu_{\rho\rho}^0$ así como μ^0 dependen de la variable ρ . Ahora reescribiremos el Hamiltoniano (2.119) como

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_b^{[4]} &= \frac{\alpha_0}{2} P^2 + \frac{1}{4} \gamma_0 \left\{ \frac{Q^2 P^2 + P^2 Q^2}{2} \right\} \\ &+ \left(\frac{k}{2} + \frac{6\mathcal{D}}{s_e^2} \right) Q^2 - \frac{\mathcal{D}}{s_e^4} Q^4 \\ &- \frac{\alpha_0}{2} \left\{ \frac{l_z^2}{Q^2} - \frac{1}{4Q^2} \right\} + \frac{1}{4} \gamma_0 \left\{ \hbar^2 \left(\frac{11}{4} - \hat{l}_z^2 \right) \right\} + \hat{T}_{rot}. \end{aligned} \quad (2.133)$$

y lo compararemos con (2.132). Si en las expresiones (2.132) y (2.133) consideramos la correspondencia $\hat{J}_\rho \leftrightarrow P, \rho \leftrightarrow Q$, el Hamiltoniano (2.133) se puede entender como un desarrollo de Taylor de los términos $\mu_{\rho\rho}^0$ y μ^0 en función de las variables ρ con la identificación de los términos del desarrollo de \mathbf{G} en sistemas semirrígidos. Siguiendo con la interpretación, el cuarto y quinto término de (2.133) se pueden identificar con un potencial hasta cuarto orden y el operador de momento angular.

Antes de seguir con el análisis retomemos el Hamiltoniano de flexión de una molécula lineal con un potencial armónico expresado en las mismas coordenadas

$$H_{lin} = \frac{1}{2}G_{aa}^{(0)}P^2 + \frac{1}{4}\left(\frac{\partial G_{aa}}{\partial q_a^2}\right)\left\{\frac{Q^2P^2 + P^2Q^2}{2 + 2\hbar^2}\right\} + \frac{1}{2}k_aQ^2 \quad (2.134)$$

donde G_{aa} y k_a son los elementos de matriz de Wilson y la constante de fuerza de segundo orden para una molécula lineal. Los Hamiltonianos (2.133) y (2.134) tienen la misma forma general con sus respectivos parámetros espectroscópicos. Habiendo identificado estas generalizaciones es posible proponer un Hamiltoniano para una molécula no rígida como

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_{nr} &= g_1P^2 + g_2(Q^2P^2 + P^2Q^2) \\ &+ v_1Q^2 + v_2Q^4 \\ &+ r_1\hat{l}_z^2 + r_2(Q^2\hat{l}_z^2 + \hat{l}_z^2Q^2). \end{aligned} \quad (2.135)$$

donde g_i, v_i, r_i son parámetros por ajustar. Ahora podemos establecer la representación algebraica del Hamiltoniano introduciendo las realizaciones (2.125) en términos de los generadores de $U(3)$. El resultado es el siguiente

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_{nr} &= g'_1\left(\frac{\hat{R}}{2\sqrt{N}}\right)^2 + g'_2\left(\frac{1}{4N}\right)^2(\hat{D}^2\hat{R}^2 + \hat{R}^2\hat{D}^2) \\ &+ v'_1\left(\frac{\hat{D}}{2\sqrt{N}}\right)^2 + v'_2\left(\frac{\hat{D}}{2\sqrt{N}}\right)^4 \\ &+ r_1\hat{l}_z^2 + r'_2\left(\frac{1}{2\sqrt{N}}\right)^2\hat{D}^2\hat{l}_z^2, \end{aligned} \quad (2.136)$$

donde se ha tomado en cuenta que $[\hat{D}^2, \hat{l}_z^2] = 0$. Empleando la relación (2.129), el Hamiltoniano puede reescribirse como

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_{nr} &= 2g'_1\left[\left(1 - \frac{1}{2N}\right)\hat{n} + 1 - \frac{\hat{n}^2}{N}\right] + g'_2\left(\frac{1}{4N}\right)^2(\hat{D}^2\hat{R}^2 + \hat{R}^2\hat{D}^2) \\ &+ (v'_1 - g'_1)\left(\frac{\hat{D}}{2\sqrt{N}}\right)^2 + v'_2\left(\frac{\hat{D}}{2\sqrt{N}}\right)^4 \\ &+ r_1\hat{l}_z^2 + r'_2\left(\frac{1}{2\sqrt{N}}\right)^2\hat{D}^2\hat{l}_z^2, \end{aligned} \quad (2.137)$$

que tiene la misma forma que (2.127). En una descripción espectroscópica se puede utilizar tanto (2.136) como el Hamiltoniano (2.137). Es importante recalcar que el Hamiltoniano obtenido representa una aproximación muy cruda a la vista del Hamiltoniano (2.132) pero que al

incluir términos de orden superior es de esperarse una mejora en la descripción espectroscópica. Esto sin embargo no asegura la convergencia, la cual dependerá del sistema molecular en cuestión.

Capítulo 3

Rompimiento de poliada en sistemas anarmónicos.

El problema de la mezcla de estados excitados de distinta poliada en la descripción vibracional de sistemas moleculares es un tema que ha sido estudiado desde años atrás. Ha sido atacado mediante diferentes técnicas, con sus respectivas ventajas y desventajas. Los métodos variacionales utilizando operadores exactos de energía cinética se han utilizado satisfactoriamente para describir estados vibracionales de alta energía, pero desafortunadamente son muy demandantes computacionalmente hablando y se tornan imprácticos a medida que se incrementa el número de átomos en la molécula [6]. También se han desarrollado técnicas recursivas basadas en el método de Lanczos, pero no han resultado apropiados para describir el conjunto de sobretonos del espectro [56]. Adicionalmente se han utilizado aproximaciones basadas en la descripción semiclásica de vibraciones moleculares, sin embargo, los efectos caóticos a altas energías dificultan su uso [56].

Como se mencionó en la Introducción, la teoría de perturbaciones de Van Vleck es una herramienta muy poderosa que ha sido ampliamente utilizada para analizar este problema [24, 23]. La idea básica consiste en transformar el Hamiltoniano del sistema escrito como un desarrollo en términos perturbativos a través de un operador unitario, con lo que se obtiene el mismo espectro de energías. Los operadores involucrados en las transformaciones permiten introducir los efectos de la mezcla de poliada en una representación matricial en bloques que preserva la poliada. Debido a la naturaleza perturbativa del método, es indispensable establecer el orden de importancia de las diferentes contribuciones del Hamiltoniano. Un caso particular de esta asignación consiste en incluir términos cúbicos (por ejemplo la resonancia de Fermi), resultantes de desarrollar el Hamiltoniano en función de las coordenadas seleccionadas, como la primera contribución perturbativa. En este mismo contexto, una resonancia de cuarto orden, como es la de Darling-Dennison, suele considerarse en la contribución de segundo orden del Hamiltoniano. No obstante, en descripciones basadas en modos locales, se pueden hacer otras asignaciones [62, 61]. Aun cuando este método ha sido aplicado en el espacio de configuración, la realización algebraica de las interacciones representa la forma natural para clarificar su efecto, además de que implica una simplificación en los cálculos numéricos. *Sibert y colaboradores* han desarrollado [57] y utilizado [58, 59, 60] programas generales y eficientes para utilizar este método perturbativo, aunque utilizando una base armónica. A pesar de que

existen descripciones donde se utilizan osciladores de Morse para modelar los modos de tensión, usualmente los términos de interacción se suponen armónicos [62, 61], aproximación que se conoce como modelo de osciladores anarmónicos acoplados armónicamente (HCAO). Esta simplificación es muy usada en modelos vibracionales debido a la simplificación numérica que implica utilizar la base de oscilador armónico.

El objetivo de esta parte del proyecto es utilizar la riqueza que provee la realización algebraica de las variables dinámicas de un sistema molecular, modelado en términos de osciladores de Morse interactuantes para obtener un desarrollo convergente del Hamiltoniano en función de un parámetro perturbativo en el contexto de la teoría de perturbaciones de Van Vleck.

La importancia de este trabajo radica en establecer las bases teóricas de un método general y sistemático que permita tomar en cuenta el rompimiento de poliadas en moléculas arbitrarias semirrígidas. Para ello se estudia un sistema de dos osciladores de Morse interactuantes con un análisis detallado de las correcciones al espectro de energías así como de las funciones de onda.

3.1. El concepto de poliada.

Con el propósito de introducir el concepto de poliada consideraremos un Hamiltoniano algebraico de la forma

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \sum_{ij} \hat{V}_2^{ij} + \sum_{ijk} \hat{V}_3^{ijk} + \dots \quad (3.1)$$

El primer término corresponde al Hamiltoniano de $3N - 6$ osciladores independientes que describen los modos de vibración del sistema molecular. Los términos adicionales representan las resonancias de n -ésimo orden que acoplan los modos vibracionales i, j, k, \dots . Los estados propios de (3.1) se obtienen al diagonalizar su representación matricial en la base

$$|n_1, n_2, \dots, n_{3N-6}\rangle = \prod_{i=1}^{3N-6} \otimes |n_i\rangle \quad (3.2)$$

Debido a los operadores resonantes \hat{V}_n , las etiquetas n_i de (3.2) dejan de ser buenos números cuánticos pero ciertas combinaciones, llamadas *poliadas*, pueden serlo. Cuando las componentes de las funciones propias del Hamiltoniano (3.1) son de una misma poliada se satisface

$$[\hat{H}_P, \hat{P}] = 0 \quad , \quad (3.3)$$

donde se especifica que el Hamiltoniano del sistema conserva la poliada. A pesar de que la poliada no es consecuencia de la simetría del sistema y por lo tanto no es un número cuántico en el sentido estricto [46], considerada como integral de movimiento es una muy buena aproximación para el describir el Hamiltoniano vibracional.

En el método propuesto por Kellman para determinar la poliada se consideran N modos vibracionales. Los M operadores \hat{V}_n se representan mediante los vectores resonantes $\vec{V}_n = \{n_1, n_2, \dots, n_N\}$ y forman un subespacio lineal M -dimensional ($M \leq N$). La proposición central del método consiste identificar un subespacio de vectores $(N - M)$ -dimensional asociados a las *constantes de movimiento* (poliadas) ortogonal al subespacio de los vectores resonantes. Esto se representa gráficamente en la figura 3.1.

Para ejemplificar este método se considera la molécula de agua. La base que se utiliza para este sistema está definida en el espacio de modos normales por los kets

$$|v_s, v_b, v_a\rangle, \quad (3.4)$$

donde s y a designan los modos simétrico y antisimétrico de tensión, respectivamente, y b al modo de flexión simétrico. Las resonancias relevantes para describir el espectro vibracional son la de Fermi y la de Darling-Dennison. Los operadores asociados a estas interacciones son

$$\hat{V}_3 = \hat{a}_s^\dagger \hat{a}_b \hat{a}_b + H.c. ; \quad \hat{V}_4 = \hat{a}_s^\dagger \hat{a}_s^\dagger \hat{a}_a \hat{a}_a + H.c. \quad (3.5)$$

Los vectores representativos de estos operadores de acuerdo con la acción sobre la base (3.4) son

$$\vec{V}_3 = (1, -2, 0) ; \quad \vec{V}_4 = (2, 0, -2) . \quad (3.6)$$

De acuerdo al método de Kellman la poliada estará definida por un vector ortogonal a \vec{V}_3 y \vec{V}_4 , cuya forma explícita es

$$\vec{P} = (2, 1, 2). \quad (3.7)$$

El operador definido por este vector es

$$\hat{P} = 2\hat{v}_s + \hat{v}_b + 2\hat{v}_a . \quad (3.8)$$

En general, el Hamiltoniano vibracional de un sistema molecular no conserva la poliada, lo cual se traduce en estados excitados cuyas componentes pertenecen a distintas poliadas. Si no se desea perder la simplicidad que se obtiene al hacer la diagonalización del Hamiltoniano en una aproximación de conservación de poliada, resulta apropiado aplicar la teoría de perturbaciones de Van Vleck, que como se mostrará, permite considerar en forma sistemática la mezcla de poliada, cuyos detalles se pueden consultar en las referencias [24, 23].

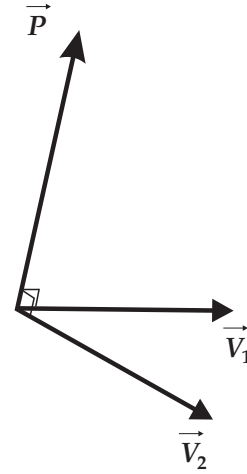


Figura 3.1: Representación gráfica del método de Kellman para obtener la poliada.

3.2. Transformaciones de contacto.

Consideremos un Hamiltoniano escrito en función de un parámetro perturbativo λ de la siguiente forma

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1 + \lambda^2 \hat{H}_2 + \lambda^3 \hat{H}_3 + \dots \quad (3.9)$$

cuyas funciones propias $|\Phi^{(j)}\rangle$ satisfacen la ecuación

$$\hat{H}|\Phi^{(j)}\rangle = E^{(j)}|\Phi^{(j)}\rangle. \quad (3.10)$$

Los kets $|\Phi^{(j)}\rangle$ pueden escribirse como una combinación lineal de los vectores propios del Hamiltoniano a orden cero, con lo que se tiene

$$|\Phi^{(j)}\rangle = \sum_i a_i^{(j)} |\phi_i\rangle, \quad (3.11)$$

donde

$$\hat{H}_0 |\phi_i\rangle = E_i |\phi_i\rangle. \quad (3.12)$$

La aplicación de una transformación unitaria

$$\hat{U}_1 = e^{i\lambda \hat{S}_1}; \quad \hat{S}_1 = \hat{S}_1^\dagger, \quad (3.13)$$

que involucra un operador Hermitiano \hat{S}_1 , genera el Hamiltoniano

$$\tilde{H} = \hat{U}_1 \hat{H} \hat{U}_1^\dagger \quad (3.14)$$

con el mismo espectro de energías que el Hamiltoniano (3.9) y cuyo desarrollo perturbativo en función de λ es

$$\tilde{H} = \tilde{H}_0 + \lambda \tilde{H}_1 + \lambda^2 \tilde{H}_2 + \lambda^3 \tilde{H}_3 + \dots, \quad (3.15)$$

donde ahora

$$\tilde{H}_0 = \hat{H}_0, \quad (3.16a)$$

$$\tilde{H}_1 = \hat{H}_1 + i[\hat{S}_1, \hat{H}_0], \quad (3.16b)$$

$$\tilde{H}_2 = \hat{H}_2 + i[\hat{S}_1, \hat{H}_1] - \frac{1}{2!}[\hat{S}_1, [\hat{S}_1, \hat{H}_0]], \quad (3.16c)$$

$$\tilde{H}_3 = \hat{H}_3 + i[\hat{S}_1, \hat{H}_2] - \frac{1}{2!}[\hat{S}_1, [\hat{S}_1, \hat{H}_1]] - \frac{1}{3!}i[\hat{S}_1, [\hat{S}_1, [\hat{S}_1, \hat{H}_0]]]. \quad (3.16d)$$

Podríamos considerar una transformación adicional sobre el Hamiltoniano (3.15) de la forma

$$\hat{U}_2 = e^{i\lambda^2 \hat{S}_2}; \quad \hat{S}_2 = \hat{S}_2^\dagger, \quad (3.17)$$

en cuyo caso obtendríamos el nuevo Hamiltoniano

$$\tilde{\tilde{H}} = \hat{U}_2 \tilde{H} \hat{U}_2^\dagger, \quad (3.18)$$

cuyos términos en el desarrollo son

$$\tilde{H}_0 = \hat{H}_0, \quad (3.19a)$$

$$\tilde{H}_1 = \hat{H}_1 + i[\hat{S}_1, \hat{H}_0], \quad (3.19b)$$

$$\tilde{H}_2 = \hat{H}_2 + i[\hat{S}_1, \hat{H}_1] - \frac{1}{2!}[\hat{S}_1, [\hat{S}_1, \hat{H}_0]] + i[S_2, H_0], \quad (3.19c)$$

$$\begin{aligned} \tilde{H}_3 = & \hat{H}_3 + i[\hat{S}_1, \hat{H}_2] - \frac{1}{2!}[\hat{S}_1, [\hat{S}_1, \hat{H}_1]] - \frac{1}{3!}i[\hat{S}_1, [\hat{S}_1, [\hat{S}_1, \hat{H}_0]]], \\ & + i[S_2, H_1] - [S_2, [S_1, \hat{H}_0]]. \end{aligned} \quad (3.19d)$$

Hasta ahora los operadores \hat{S}_1 y \hat{S}_2 están indeterminados. Si $|m\rangle$ y $|n\rangle$ son estados de una misma poliada $P(n)$, mientras que los kets $|\alpha\rangle$, $|\beta\rangle$ y $|\gamma\rangle$ representan estados que pertenecen a poliadas distintas

$$P(\alpha) \neq P(\beta) \neq P(\gamma); \quad P(s) \neq P(n) = P(m); \quad s = \alpha, \beta, \gamma, \quad (3.20)$$

y se demanda

$$\langle m|\tilde{H}_1|n\rangle = \langle m|\hat{H}_1|n\rangle; \quad \langle m|\tilde{H}_1|\alpha\rangle = 0, \quad (3.21)$$

entonces los elementos de matriz del operador \hat{S}_1 deben satisfacer

$$\langle m|\hat{S}_1|n\rangle = 0; \quad \langle m|\hat{S}_1|\alpha\rangle = -i \frac{\langle m|\hat{H}_1|\alpha\rangle}{E_m - E_\alpha}. \quad (3.22)$$

Tomando en cuenta este resultado, los elementos de matriz de los diferentes términos del Hamiltoniano (3.15) toman la forma

$$\langle m|\tilde{H}_0|n\rangle = \langle m|\hat{H}_0|n\rangle = E_n \delta_{mn}, \quad (3.23a)$$

$$\langle m|\tilde{H}_1|n\rangle = \langle m|\hat{H}_1|n\rangle, \quad (3.23b)$$

$$\begin{aligned} \langle m|\tilde{H}_2|n\rangle = & \langle m|\hat{H}_2|n\rangle \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \left(\frac{1}{E_m - E_\alpha} + \frac{1}{E_n - E_\alpha} \right) \langle m|\hat{H}_1|\alpha\rangle \langle \alpha|\hat{H}_1|n\rangle, \end{aligned} \quad (3.23c)$$

$$\begin{aligned} \langle m|\tilde{H}_3|n\rangle = & \langle m|\hat{H}_3|n\rangle + \sum_{\alpha} \left(\frac{\langle m|\hat{H}_1|\alpha\rangle \langle \alpha|\hat{H}_2|n\rangle}{E_m - E_\alpha} + \frac{\langle m|\hat{H}_2|\alpha\rangle \langle \alpha|\hat{H}_1|n\rangle}{E_n - E_\alpha} \right) \\ & - \sum_{\alpha, \beta} \frac{2}{3} \{E_m - E_n + 3E_\beta - 3E_\alpha\} \frac{\langle m|\hat{H}_1|\alpha\rangle \langle \alpha|\hat{H}_1|\beta\rangle \langle \beta|\hat{H}_1|n\rangle}{(E_m - E_\alpha)(E_\alpha - E_\beta)(E_\beta - E_n)}. \end{aligned} \quad (3.23d)$$

Lo que se ha logrado con esta transformación es que el Hamiltoniano sea diagonal en bloques hasta (3.23b), lo que implica que los términos que mezclan poliada en \hat{H}_1 de (3.9) se toman en cuenta a partir de la segunda contribución perturbativa. Se podría pensar que (3.23) es diagonal hasta cualquier orden perturbativo, pero se debe recordar que hay términos que rompen la poliada en cualquier contribución de (3.9) y son estas interacciones las que impiden que se tenga un Hamiltoniano diagonal en bloques cuando se toman en cuenta (3.23c) o perturbaciones de orden superior.

En el caso de la segunda transformación \hat{S}_2 queda determinada con las condiciones

$$\langle m|\tilde{\hat{H}}_2|n\rangle = \langle m|\hat{H}_2 + i[\hat{S}_1, \hat{H}_1] - \frac{1}{2!}[\hat{S}_1, [\hat{S}_1, \hat{H}_0]]|n\rangle, \quad (3.24a)$$

$$\langle m|\tilde{\hat{H}}_2|\alpha\rangle = 0, \quad (3.24b)$$

las cuales se satisfacen con

$$\langle m|\hat{S}_2|n\rangle = 0, \quad (3.25a)$$

$$\begin{aligned} \langle m|\hat{S}_2|\alpha\rangle &= -i \frac{\langle m|\hat{H}_2|\alpha\rangle}{E_m - E_\alpha} \\ &- \frac{i}{2} \frac{1}{(E_m - E_\alpha)} \sum_{\beta} \left(\frac{1}{E_m - E_\beta} + \frac{1}{E_\alpha - E_\beta} \right) \langle m|\hat{H}_1|\beta\rangle \langle \beta|\hat{H}_1|\alpha\rangle. \end{aligned} \quad (3.25b)$$

Tomando en cuenta esto, los elementos de matriz de (3.18) toman la forma explícita

$$\langle m|\tilde{\hat{H}}_0|n\rangle = \langle m|\hat{H}_0|n\rangle = E_n \delta_{mn}, \quad (3.26a)$$

$$\langle m|\tilde{\hat{H}}_1|n\rangle = \langle m|\hat{H}_1|n\rangle, \quad (3.26b)$$

$$\langle m|\tilde{\hat{H}}_2|n\rangle = \langle m|\hat{H}_2|n\rangle + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \left(\frac{1}{E_m - E_\alpha} + \frac{1}{E_n - E_\alpha} \right) \langle m|\hat{H}_1|\alpha\rangle \langle \alpha|\hat{H}_1|n\rangle, \quad (3.26c)$$

$$\begin{aligned} \langle m|\tilde{\hat{H}}_3|n\rangle &= \langle m|\hat{H}_3|n\rangle + \sum_{\alpha} \left(\frac{\langle m|\hat{H}_1|\alpha\rangle \langle \alpha|\hat{H}_2|n\rangle}{E_m - E_\alpha} + \frac{\langle m|\hat{H}_2|\alpha\rangle \langle \alpha|\hat{H}_1|n\rangle}{E_n - E_\alpha} \right) \\ &- \sum_{\alpha, \beta} \frac{2}{3} \{E_m - E_n + 3E_\beta - 3E_\alpha\} \frac{\langle m|\hat{H}_1|\alpha\rangle \langle \alpha|\hat{H}_1|\beta\rangle \langle \beta|\hat{H}_1|n\rangle}{(E_m - E_\alpha)(E_\alpha - E_\beta)(E_\beta - E_n)}. \end{aligned} \quad (3.26d)$$

Con esta transformación adicional se ha logrado que el nuevo Hamiltoniano sea diagonal en bloques al considerar únicamente la corrección lineal y cuadrática en λ . Si se continúa con este procedimiento tomando en cuenta suficientes transformaciones de tal forma que todos los términos del Hamiltoniano que no conservan poliada sean tomados en cuenta, se tendría el Hamiltoniano diagonal en bloques

$$\hat{U}_k \begin{pmatrix} \hat{H}_{P,P} & \hat{H}_{P,P+1} & \hat{H}_{P,P+2} & \dots \\ \hat{H}_{P+1,P} & \hat{H}_{P+1,P+1} & \hat{H}_{P+1,P+2} & \dots \\ \hat{H}_{P+2,P} & \hat{H}_{P+2,P+1} & \hat{H}_{P+2,P+2} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \hat{U}_k^\dagger = \begin{pmatrix} H_P & 0 & 0 & \dots \\ 0 & H_{P+1} & 0 & \dots \\ 0 & 0 & H_{P+2} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}. \quad (3.27)$$

donde

$$U_k = U_n U_{n-1} \dots U_2 U_1. \quad (3.28)$$

Las correcciones sucesivas de las energías se obtienen diagonalizando la representación matricial del Hamiltoniano transformado (3.27). Es necesario, sin embargo, establecer la forma sistemática para determinar los coeficientes $\alpha_i^{(j)}$ involucrados en el desarrollo (3.11) y obtener así las correcciones correspondientes a las funciones de onda del sistema molecular.

Los kets $|\Psi^{(j)}\rangle$ definidos mediante

$$\tilde{H}|\Psi^{(j)}\rangle = E^{(j)}|\Psi^{(j)}\rangle, \quad (3.29)$$

están relacionados con los estados $|\Phi^{(j)}\rangle$ mediante la transformación

$$|\Psi^{(j)}\rangle = \hat{U}|\Phi^{(j)}\rangle. \quad (3.30)$$

La diagonalización de (3.23) provee de los kets $|\Psi^{(j)}\rangle$, de los cuales se puede obtener $|\Phi^{(j)}\rangle$ a través de

$$|\Phi^{(j)}\rangle = \hat{U}^{-1}|\Psi^{(j)}\rangle = e^{-i\lambda\hat{S}_1}|\Psi^{(j)}\rangle. \quad (3.31)$$

Si ahora se considera el desarrollo en serie de Taylor de la exponencial y se introduce el desarrollo de los kets en función de las componentes de la base

$$|\Phi^{(j)}\rangle = \sum_{m \in P} a_m^{(j)}|m\rangle \text{ y } |\Psi^{(j)}\rangle = \sum_{n \in P(n)} b_n^{(j)}|n\rangle, \quad (3.32)$$

se obtiene

$$\begin{aligned} a_n^{(j)} &= b_n^{(j)} - \lambda \sum_{\alpha} b_{\alpha}^{(j)} \frac{\langle n|\hat{H}_1|\alpha\rangle}{E_n - E_{\alpha}} + \lambda^2 \frac{1}{2!} \sum_{m,\alpha} b_m^{(j)} \frac{\langle n|\hat{H}_1|\alpha\rangle \langle \alpha|\hat{H}_1|m\rangle}{(E_n - E_{\alpha})(E_{\alpha} - E_m)} \\ &+ \lambda^2 \frac{1}{2!} \sum_{\alpha,\beta} b_{\alpha}^{(j)} \frac{\langle n|\hat{H}_1|\beta\rangle \langle \beta|\hat{H}_1|\alpha\rangle}{(E_n - E_{\beta})(E_{\beta} - E_{\alpha})} \\ &- \lambda^3 \frac{1}{3!} \sum_{\alpha,\beta,\gamma} b_{\alpha}^{(j)} \frac{\langle n|\hat{H}_1|\gamma\rangle \langle \gamma|\hat{H}_1|\beta\rangle \langle \beta|\hat{H}_1|\alpha\rangle}{(E_n - E_{\gamma})(E_{\gamma} - E_{\beta})(E_{\beta} - E_{\alpha})} \\ &- \lambda^3 \frac{1}{3!} \sum_{m,\alpha,\beta} b_m^{(j)} \frac{\langle n|\hat{H}_1|\alpha\rangle \langle \alpha|\hat{H}_1|\beta\rangle \langle \beta|\hat{H}_1|m\rangle}{(E_n - E_{\alpha})(E_{\alpha} - E_{\beta})(E_{\beta} - E_m)} + \dots \end{aligned} \quad (3.33)$$

Esta expresión permite obtener las correcciones a la función de onda en forma sistemática al igual que se planteó previamente con las energías. Cuando se considera la transformación adicional (3.17), la expresión equivalente a (3.33) es

$$\begin{aligned} a_n^{(j)} &= b_n^{(j)} - \lambda \sum_{\alpha} b_{\alpha}^{(j)} \frac{\langle n|\hat{H}_1|\alpha\rangle}{E_n - E_{\alpha}} + \lambda^2 \frac{1}{2!} \sum_{m,\alpha} b_m^{(j)} \frac{\langle n|\hat{H}_1|\alpha\rangle \langle \alpha|\hat{H}_1|m\rangle}{(E_n - E_{\alpha})(E_{\alpha} - E_m)} \\ &+ \lambda^2 \sum_{\alpha,\beta} b_{\alpha}^{(j)} \frac{\langle n|\hat{H}_1|\beta\rangle \langle \beta|\hat{H}_1|\alpha\rangle}{(E_n - E_{\alpha})(E_{\beta} - E_{\alpha})} + \lambda^2 \sum_{\alpha} b_{\alpha}^{(j)} \frac{\langle n|\hat{H}_2|\alpha\rangle}{E_n - E_{\alpha}} \\ &- \lambda^3 \frac{1}{3!} \sum_{\alpha,\beta,\gamma} b_{\alpha}^{(j)} \frac{\langle n|\hat{H}_1|\gamma\rangle \langle \gamma|\hat{H}_1|\beta\rangle \langle \beta|\hat{H}_1|\alpha\rangle}{(E_n - E_{\gamma})(E_{\gamma} - E_{\beta})(E_{\beta} - E_{\alpha})} \\ &- \lambda^3 \frac{1}{3!} \sum_{m,\alpha,\beta} b_m^{(j)} \frac{\langle n|\hat{H}_1|\alpha\rangle \langle \alpha|\hat{H}_1|\beta\rangle \langle \beta|\hat{H}_1|m\rangle}{(E_n - E_{\alpha})(E_{\alpha} - E_{\beta})(E_{\beta} - E_m)} \\ &+ \lambda^3 \sum_{m,\alpha,\beta} b_m^{(j)} \frac{\langle m|\hat{H}_1|\alpha\rangle \langle \alpha|\hat{H}_2|\beta\rangle}{(E_m - E_{\alpha})(E_{\alpha} - E_{\beta})} + \dots \end{aligned} \quad (3.34)$$

donde se observa que la contribución cuadrática de λ contiene los términos de \hat{H}_2 que mezclan la poliada, enriqueciendo con esto el número de términos que permiten corregir la función de onda.

Ya que se presentaron los fundamentos de esta teoría, procederemos a hechar mano de la realización algebraica del Hamiltoniano molecular de un sistema anarmónico y reformular el método tradicional para estudiar la mezcla de poliada en estados vibracionales.

3.3. Desarrollo perturbativo del Hamiltoniano de un sistema de osciladores de Morse interactuantes.

El Hamiltoniano mecánico cuántico que describe las excitaciones vibracionales escrito en función de las coordenadas internas de desplazamiento q_i es [80, 81]

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{p}} \mathbf{G}(\mathbf{q}) \mathbf{p} + V(\mathbf{q}) , \quad (3.35)$$

donde no se han incluido los términos del potencial dependientes de la masa [82], \mathbf{q} y \mathbf{p} son vectores columna que corresponden a las coordenadas de desplazamiento y sus momentos conjugados

$$\hat{p}_k = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_k} , \quad (3.36)$$

respectivamente. La matriz $\mathbf{G}(\mathbf{q})$ de Wilson establece las conexión entre las coordenadas internas y las coordenadas Cartesianas. Cuando los osciladores se modelan en términos de potenciales de Morse es conveniente escribir los elementos de la matriz de Wilson y el potencial $V(\mathbf{q})$ como un desarrollo en función de la variable de Morse

$$y_i = 1 - e^{-\beta q_i} , \quad (3.37)$$

donde β_i corresponde al parámetro de alcance del potencial de Morse. El desarrollo del Hamiltoniano hasta cuarto orden asegura la inclusión de las interacciones más importantes como son la de Fermi y la de Darling-Dennison. Los osciladores de Morse en el Hamiltoniano se identifican a través de los términos cuadráticos del potencial y la parte diagonal a orden cero del desarrollo de la matriz $\mathbf{G}(\mathbf{q})$. El Hamiltoniano toma la forma general

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}_{int}(\mathbf{y}, \mathbf{p}) , \quad (3.38)$$

donde la contribución a orden cero corresponde a la suma de los osciladores de Morse independientes

$$\hat{H}_0 = \sum_i \hat{H}_i^M , \quad (3.39)$$

y $\hat{V}_{int}(\mathbf{y}, \mathbf{p})$ son los términos de interacción. Las funciones propias estarán dadas como una combinación lineal de la base

$$\Psi_{\mathbf{v}}(\mathbf{z}) = \prod_i \Psi_{v_i}^{j_i}(z_i) , \quad (3.40)$$

donde $\Psi_{v_i}^{j_i}(z_i)$ es función propia del Hamiltoniano de Morse \hat{H}_i^M . La variable natural de las funciones de Morse es $z_i = \kappa e^{-\beta q_i}$ que está asociado con la variable (3.37) mediante la relación $y_i = 1 - z_i/\kappa$.

La representación algebraica del Hamiltoniano se obtiene substituyendo la realización del momento

$$\hat{p}_i = \frac{i}{2} \sqrt{2\hbar\omega\mu} \left\{ f_v \hat{b}_i^\dagger - \hat{b}_i f_v + \frac{1}{\sqrt{\kappa}} \left(g_v \hat{b}_i^\dagger \hat{b}_i^\dagger - \hat{b}_i \hat{b}_i g_v \right) + O(1/\kappa) \right\}, \quad (3.41)$$

y la coordenada de Morse [104]

$$\frac{y_i}{\beta} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega\mu}} \left\{ f_v \hat{b}_i^\dagger + \hat{b}_i f_v + \frac{1}{\sqrt{\kappa}} \left(f_v^d + g_v \hat{b}_i^\dagger \hat{b}_i^\dagger + \hat{b}_i \hat{b}_i g_v \right) + O(1/\kappa) \right\}. \quad (3.42)$$

Será necesario, sin embargo, establecer un criterio poder expresar el Hamiltoniano en función de un parámetro perturbativo, y así poder introducir de forma natural el método de transformaciones de contacto.

La descripción de la zona baja del espectro de energías se puede efectuar despreciando los términos de orden $1/\sqrt{\kappa}$ en los desarrollos (3.41) y (3.42), y considerando el límite de las funciones diagonales

$$\lim_{\kappa \rightarrow \infty} f_v = 1; \quad \lim_{\kappa \rightarrow \infty} g_v = -1, \quad (3.43)$$

obteniendo

$$p_i \simeq \frac{i}{2} \sqrt{2\hbar\omega\mu} \left[\hat{b}_i^\dagger - \hat{b}_i \right], \quad (3.44a)$$

$$\frac{y_i}{\beta} \simeq \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega\mu}} \left[\hat{b}_i^\dagger + \hat{b}_i \right]. \quad (3.44b)$$

Se observa la similitud de estas expresiones con la realización algebraica de la coordenada y momento del oscilador armónico

$$\lim_{\kappa \rightarrow \infty} p_i = \frac{i}{2} \sqrt{2\hbar\omega\mu} \left[\hat{a}_i^\dagger - \hat{a}_i \right], \quad (3.45a)$$

$$\lim_{\kappa \rightarrow \infty} \frac{y_i}{\beta} = q_i = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega\mu}} \left[\hat{a}_i^\dagger + \hat{a}_i \right], \quad (3.45b)$$

donde \hat{a}_i^\dagger (\hat{a}_i) son los operadores bosónicos de este oscilador.

Para establecer el desarrollo perturbativo primero reescribimos (3.38) como

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_{int}(\mathbf{y}, \mathbf{p}), \quad (3.46)$$

es decir, todos los términos de interacción se consideran una perturbación. Ahora es necesario reescribir (3.46) en la forma

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \sum_n \lambda^n \hat{H}_{int}^{(n)}, \quad (3.47)$$

donde el superíndice n en λ especifica el orden de importancia que se le asignará a cada conjunto de interacciones $\hat{H}_{int}^{(n)}$ en $\hat{H}_{int}(\mathbf{y}, \mathbf{p})$.

En el espacio de configuración, para escribir el Hamiltoniano vibracional como (3.47) es necesario establecer criterios empíricos para definir el orden de importancia de los distintos términos. Por ejemplo, para describir la mezcla de poliada en el amoniaco y el agua utilizando modos locales *Hallonen et al* asocian los términos cuadráticos y cúbicos del Hamiltoniano a $H_{int}^{(1)}$ mientras que los de acuarto orden a $H_{int}^{(2)}$ [62, 61]. En el modelo HCAO las coordenadas y los momentos se aproximan mediante (3.45), pero es posible tener una mejor descripción con (3.44), o aún mejor, considerando los desarrollos (3.41) y (3.42) [13, 14].

Nuestra propuesta para identificar los diferentes términos que deben estar contenidos en $\hat{H}_{int}^{(n)}$ tomando ventaja de la realización algebraica de la coordenada (3.42) y el momento (3.41) consiste en establecer un criterio de importancia de los operadores involucrados en función del parámetro perturbativo λ y hacer la sustitución en (3.46).

Es claro que no todos los términos de los desarrollos (3.41) y (3.42) tienen la misma importancia, como se puede observar por la dependencia del factor $1/\sqrt{\kappa}$. La primera propuesta puede ser el considerar un orden perturbativo en los desarrollos de y_i y \hat{p}_i que sea consistente con el factor $1/\sqrt{\kappa}$. En este caso se tiene

$$\hat{p}_i \approx \frac{i}{2} \sqrt{2\hbar\omega\mu} \left\{ \lambda^0 (f_v \hat{b}_i^\dagger - \hat{b}_i f_v) + \frac{\lambda}{\sqrt{\kappa}} (g_v \hat{b}_i^\dagger \hat{b}_i^\dagger - \hat{b}_i \hat{b}_i g_v) \right\}, \quad (3.48a)$$

$$\frac{y_i}{\beta} \approx \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega\mu}} \left\{ \lambda^0 (f_v \hat{b}_i^\dagger + \hat{b}_i f_v) + \frac{\lambda}{\sqrt{\kappa}} (f_v^d + g_v \hat{b}_i^\dagger \hat{b}_i^\dagger + \hat{b}_i \hat{b}_i g_v) \right\}. \quad (3.48b)$$

Este desarrollo perturbativo tiene la ventaja que en el límite armónico, $\kappa \rightarrow \infty$, se reproduce el orden perturbativo propuesto tradicionalmente en la base armónica. Sin embargo, esta propuesta implica que los efectos del rompimiento de poliada están en la región de energías donde las contribuciones de orden $1/\sqrt{\kappa}$ representan sólo una corrección del espectro. Esto es cierto en la región de bajas energías pero no en la region alta del espectro, donde la función diagonal f_v^d se vuelve importante [14]. En este último caso los elementos de matriz de los operadores del desarrollo algebraico de la coordenada y el momento se pueden considerar en las diferentes contribuciones perturbativas de acuerdo a la siguiente asignación

$$\lambda^0 \rightarrow f_v^d / \sqrt{\kappa}, \quad (3.49a)$$

$$\lambda^1 \rightarrow (f_v \hat{b}_i^\dagger \pm \hat{b}_i f_v), \quad (3.49b)$$

$$\lambda^2 \rightarrow (g_v \hat{b}_i^{\dagger 2} \pm \hat{b}_i^2 g_v) / \sqrt{\kappa}. \quad (3.49c)$$

El desarrollo perturbativo (3.49) permite asignar un orden de importancia a cada uno de los términos que mezclan estados de distinta poliada, eliminando con ello el cálculo de elementos de matriz que sean despreciables para la descripción del sistema molecular.

Para el potencial de Pöshl Teller (PT), que ha sido utilizado para describir los modos de vibración fuera del plano [15, 16], se pude hacer un análisis similar. Los desarrollos equivalentes

a (3.42) y (3.41) para el potencial de PT es [106]

$$\hat{p}_i = \frac{i}{2} \sqrt{2\hbar\mu\omega} \left[g_v^{(1)} \hat{b}_i^\dagger + \frac{1}{\kappa} g_v^{(3)} (\hat{b}_i^\dagger)^3 + \frac{1}{\kappa^2} g_v^{(5)} (\hat{b}_i^\dagger)^5 + O\left(\frac{1}{\kappa^7}\right) - H.c. \right], \quad (3.50a)$$

$$\frac{u_i}{\alpha} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}} \left[f_v^{(1)} \hat{b}_i^\dagger + \frac{1}{\kappa} f_v^{(3)} (\hat{b}_i^\dagger)^3 + \frac{1}{\kappa^2} f_v^{(5)} (\hat{b}_i^\dagger)^5 + O\left(\frac{1}{\kappa^7}\right) + H.c. \right], \quad (3.50b)$$

donde $u_i = \tanh(\alpha q)$ es la variable natural de este potencial. La forma explícita de los operadores diagonales $g_v^{(i)}$ y $f_v^{(i)}$ es mucho más complicada y se pueden consultar en la referencia [106]. Las moléculas de formaldehído y trifloruro de boro son ejemplos de sistemas moleculares que han sido estudiados en un esquema algebraico utilizando potenciales de Morse y Pöshl Teller [15, 16]. El formaldehído presenta una anarmonicidad negativa en el modo vibracional fuera del plano con un parámetro $\kappa \approx 335$. Esto significa que una aproximación equivalente a (3.44) puede ser adecuada como primera aproximación, pero para mejorar la descripción se pueden utilizar las expresiones (3.50). El espectro del trifloruro de boro fue ajustado con un valor de $\kappa = 335$. En este caso se observa una mayor anarmonicidad asociada a este modo de vibración, alentando aún más el uso de (3.50) para analizar la zona alta del espectro. En el potencial de PT no aparece la contribución diagonal en el desarrollo de la coordenada, con lo cual se propone que (3.50) se puedan reescribir como

$$\hat{p}_i = \frac{i}{2} \sqrt{2\hbar\mu\omega} \left[\lambda g_v^{(1)} \hat{b}_i^\dagger + \frac{\lambda^2}{\kappa} g_v^{(3)} (\hat{b}_i^\dagger)^3 + \frac{\lambda^3}{\kappa^2} g_v^{(5)} (\hat{b}_i^\dagger)^5 + O\left(\frac{1}{\kappa^7}\right) - H.c. \right], \quad (3.51a)$$

$$\frac{u_i}{\alpha} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}} \left[\lambda f_v^{(1)} \hat{b}_i^\dagger + \frac{\lambda^2}{\kappa} f_v^{(3)} (\hat{b}_i^\dagger)^3 + \frac{\lambda^3}{\kappa^2} f_v^{(5)} (\hat{b}_i^\dagger)^5 + O\left(\frac{1}{\kappa^7}\right) + H.c. \right], \quad (3.51b)$$

3.4. Aplicación

Para evaluar el desarrollo perturbativo propuesto para la coordenada y el momento a continuación se analiza un sistema de dos osciladores de Morse interactuantes. Los casos análogos considerando osciladores armónicos y osciladores anarmónicos acoplados armónicamente (HCAO) han sido previamente analizados [56, 57]. A diferencia del caso armónico reportado por *Sibert et al* donde se estudia sólo un subconjunto de estados, en este trabajo se analizará todo el espectro vibracional.

Consideraremos los grados de libertad vibracionales de tensión de una molécula triatómica con un átomo central de masa M y los átomos de los extremos con masa m como muestra la figura 3.2. Los elementos de la matriz \mathbf{G} de Wilson del Hamiltoniano (3.35) son $g_{rr} = \frac{1}{\mu}$ y $g_{rr'} = \cos\theta/M$, donde se ha introducido la definición de masa reducida $\mu = \frac{Mm}{M+m}$ y θ es el ángulo entre los dos enlaces de

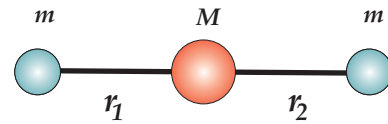


Figura 3.2: Coordenadas utilizadas para describir una molécula triatómica del tipo XY_2

la molécula.

Las coordenadas internas que se utilizan para describir los osciladores de tensión son

$$q_1 = \Delta r_1 = r_1 - r_e, \quad q_2 = \Delta r_2 = r_2 - r_e. \quad (3.52)$$

Desarrollando el potencial $V(\mathbf{y})$ hasta orden cuadrático en función de la variable de Morse el Hamiltoniano del sistema se puede escribir como

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^2 \frac{\hat{p}_i^2}{2\mu} + g_{rr'} p_1 p_2 + \frac{1}{2} \frac{f_{rr'}}{\beta^2} (y_1^2 + y_2^2) + \frac{f_{rr'}}{\beta^2} y_1 y_2. \quad (3.53)$$

Una de las ventajas de utilizar esta variable para el desarrollo es la posibilidad de identificar el Hamiltoniano Morse para cada uno de los osciladores independientes además de que se asegura la convergencia del desarrollo para grandes oscilaciones. La identificación del Hamiltoniano a orden cero permite escribir el Hamiltononiano (3.53) de la forma

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^2 \hat{H}_i^M + g_{rr'} p_1 p_2 + \frac{f_{rr'}}{\beta^2} y_1 y_2, \quad (3.54)$$

donde \hat{H}_i^M corresponde al Hamiltoniano del i -ésimo oscilador de Morse. Para introducir las unidades de energía $\hbar\omega$ se expresa el parámetro de Morse β como

$$\beta = \sqrt{\hbar\omega \frac{\mu}{\hbar^2}} \sqrt{\frac{2}{\kappa}}, \quad (3.55)$$

lo cual permite reescribir el Hamiltoniano de la siguiente forma

$$\frac{\hat{H}}{\hbar\omega} = \sum_{i=1}^2 \frac{\hat{H}_i^M}{\hbar\omega} - \frac{2\mu}{M\kappa} \left[\frac{1}{\hbar^2 \beta^2} p_1 p_2 \right] + F_{rr'} y_1 y_2, \quad (3.56)$$

donde

$$F_{rr'} = \frac{f_{rr'}}{\beta^2 \hbar\omega}. \quad (3.57)$$

En unidades de $\hbar\omega$ la energía de Morse tiene la forma simple

$$E_v = \left[(v + 1/2) - \frac{1}{\kappa} (v + 1/2)^2 \right]. \quad (3.58)$$

La ecuación de Schrödinger asociada al Hamiltoniano (3.54) puede resolverse en forma exacta ya sea utilizando métodos variacionales [107] o el método de representación de variable discreta (DVR) [108]. Ambos métodos han demostrado gran precisión en el estudio de moléculas con pocos átomos. Por ejemplo, *Ian et al* realizan una comparación detallada entre el método variacional Jacobi-Wilson y el método de transformaciones de contacto [109]. En este trabajo, sin embargo, no se pretende reproducir las soluciones exactas de (3.54), sino evaluar la propuesta (3.49). Para este fin es suficiente considerar como solución exacta (sin considerar los efectos del

continuo [3, 110]) la diagonalización de la representación matricial del Hamiltoniano (3.56) en la base

$$\Psi_{v_1, v_2}^j(z_1, z_2) = \psi_{v_1}^j(z_1) \psi_{v_2}^j(z_2), \quad (3.59)$$

con número de cuantos $v_1, v_2 = 0, 1, \dots, j-1$. La solución da lugar al espectro de estados ligados con funciones propias de la forma

$$|\nu\Gamma\rangle = \sum_{v_1 v_2=0}^{j-1} C_{v_1 v_2}^{\nu\Gamma} |\psi_{v_1}^j\rangle |\psi_{v_2}^j\rangle, \quad (3.60)$$

donde el índice ν enumera los estados con simetría Γ . Por ejemplo, para una molécula triatómica como el agua, las simetrías de los modos de tensión son $\Gamma = A$ (simétrico) y $\Gamma = B$ (antisimétrico). Para el caso de los dos osciladores interactuantes la poliada P corresponde al número de cuantos

$$\hat{P} = \hat{v}_1 + \hat{v}_2. \quad (3.61)$$

El Hamiltoniano (3.56) no conserva la poliada ya que como se puede observar, las funciones propias (3.60) no cuentan con una etiqueta asociada a P . Para tomar en cuenta la mezcla de poliada primero se establecerá un desarrollo equivalente a (3.47). En este caso se tiene

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_{int}(\mathbf{y}, \mathbf{p}), \quad (3.62)$$

con

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^2 \frac{\hat{H}_i^M}{\hbar\omega} \quad (3.63)$$

y

$$\hat{H}_{int}^{(1)}(\mathbf{y}, \mathbf{p}) = -\frac{2\mu}{M\kappa} \left[\frac{1}{\hbar^2 \beta^2} p_1 p_2 \right] + F_{rr'} y_1 y_2. \quad (3.64)$$

Con el propósito de evaluar los efectos de anarmonicidad se consideran dos osciladores con $j = 10$. La base de los estados ligados para cada uno de los osciladores es $\{|\psi_{v_i}^{j=10}\rangle, v_i = 0, 1, \dots, 9\}$ con $i = 1, 2$. Los valores numéricos de masa en (3.56) que se utilizan son $M = 16$ y $m = 1$ para asegurar un comportamiento local. El potencial de interacción se modela utilizando un valor de $F_{rr'} = -0.3$ que coincide en magnitud con la constante de fuerza de la molécula de agua en unidades de $\hbar\omega$. La diagonalización de los elementos de matriz (3.56) en la base (3.59) provee de vectores propios con las etiquetas $|\nu\Gamma\rangle$ como se muestra en (3.60). Debido a que los términos de interacción en el Hamiltoniano son de orden menor a \hat{H}_0 , es posible asignar una poliada a cada estado propio del sistema. La desviación estandar de las energías por poliada, σ_P , se calcula como

$$\sigma_P = \sqrt{\frac{\sum_i (E_{exp}^i - E_n^i)^2}{n_P}}, \quad (3.65)$$

donde E_{exp}^i corresponde a las energías obtenidas al diagonalizar el Hamiltoniano exacto, E_n^i hace referencia a los eigenvalores que se obtienen en alguna aproximación y n_P representa el número de estados en la poliada P . Para justificar los desarrollos obtenidos con la propuesta (3.49), en la figura 3.3 se muestra la desviación de las energías por poliada σ_P de tres Hamiltonianos. El primero, que presenta los valores más altos de desviación en todo el intervalo de

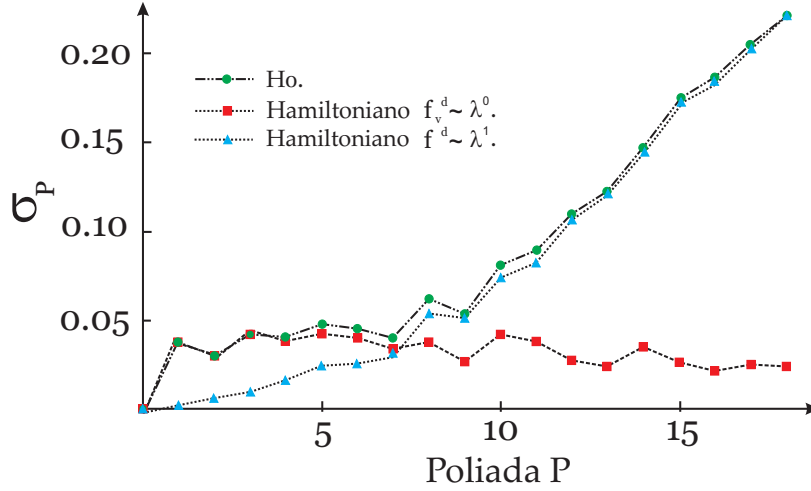


Figura 3.3: Desviación estándar acumulada σ_{P_m} obtenida al comparar los valores propios de la representación algebraica del Hamiltoniano (3.56) con la aproximación cuadrática de (3.41) y (3.42) y las energías obtenidas con a) el Hamiltoniano más simple (3.70a) (símbolo \bullet), b) el Hamiltoniano (3.66) (■) y c) el Hamiltoniano (3.67) (símbolo \blacktriangle).

poliadas corresponde al Hamiltoniano de orden cero (3.70a). El segundo caso que se analiza (■) corresponde a las desviaciones obtenidas con los valores propios del Hamiltoniano

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \frac{\alpha_2}{\kappa} f_{v_1}^d f_{v_2}^d, \quad (3.66)$$

mientras que el tercer conjunto de valores (\blacktriangle) corresponde a la comparación de las energías exactas con las obtenidas del Hamiltoniano

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + [\alpha_1 \{f_{v_1} \hat{b}_1^\dagger \hat{b}_2 f_{v_2}\} + H.c.] \quad (3.67)$$

Se observa que mientras (3.66) es relevante para describir la segunda mitad del espectro, el Hamiltoniano (3.67) es importante para abatir los valores de desviación estándar en la zona de bajas energías. Esto demuestra que un desarrollo del tipo

$$\hat{p}_i \approx \frac{i}{2} \sqrt{2\hbar\omega\mu} \left\{ \lambda^0 (f_v \hat{b}_i^\dagger - \hat{b}_i f_v) + \frac{\lambda}{\sqrt{\kappa}} (g_v \hat{b}_i^\dagger \hat{b}_i^\dagger - \hat{b}_i \hat{b}_i g_v) \right\}, \quad (3.68a)$$

$$\frac{y_i}{\beta} \approx \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega\mu}} \left\{ \lambda^0 \left(f_v \hat{b}_i^\dagger + \hat{b}_i f_v + \frac{f_v^d}{\sqrt{\kappa}} \right) + \frac{\lambda}{\sqrt{\kappa}} (g_v \hat{b}_i^\dagger \hat{b}_i^\dagger + \hat{b}_i \hat{b}_i g_v) \right\}. \quad (3.68b)$$

toma en cuenta una corrección consistente en todo el intervalo de energías que se estudie. Con esto, la representación algebraica del Hamiltoniano (3.62) se obtiene substituyendo los desarrollos (3.68), lo cual conduce a la expresión

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1 + \lambda^2 \hat{H}_2 + \lambda^3 \hat{H}_3, \quad (3.69)$$

con las siguientes contribuciones

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^2 \frac{1}{2} \left(\hat{b}_i^\dagger \hat{b}_i + \hat{b}_i \hat{b}_i^\dagger + \frac{1}{2\kappa} \right), \quad (3.70a)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_1 &= \frac{\alpha_2}{2\kappa} f_{v_1}^d f_{v_2}^d + \alpha_1 \{f_{v_1} \hat{b}_1^\dagger \hat{b}_2 f_{v_2}\} + \alpha_3 \{f_{v_1} f_{v_2} \hat{b}_1^\dagger \hat{b}_2^\dagger\} \\ &+ \frac{\alpha_2}{\sqrt{\kappa}} \{f_{v_2}^d f_{v_1} \hat{b}_1^\dagger + f_{v_1}^d f_{v_2} \hat{b}_2^\dagger\} + H.c., \end{aligned} \quad (3.70b)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_2 &= \frac{\alpha_1}{\sqrt{\kappa}} \{f_{v_1} \hat{b}_1^\dagger \hat{b}_2^2 g_{v_2} + f_{v_2} \hat{b}_2^\dagger \hat{b}_1^2 g_{v_1}\} + \frac{\alpha_3}{\sqrt{\kappa}} \{f_{v_1} g_{v_2} \hat{b}_1^\dagger \hat{b}_2^{\dagger 2} + f_{v_2} g_{v_1} \hat{b}_2^\dagger \hat{b}_1^{\dagger 2}\} \\ &+ \frac{\alpha_2}{\kappa} \{f_{v_2}^d g_{v_1} \hat{b}_1^{\dagger 2} + f_{v_1}^d g_{v_2} \hat{b}_2^{\dagger 2}\} + H.c., \end{aligned} \quad (3.70c)$$

$$\hat{H}_3 = \frac{\alpha_1}{\kappa} \{g_{v_1} \hat{b}_1^{\dagger 2} \hat{b}_2^2 g_{v_2}\} + \frac{\alpha_3}{\kappa} \{g_{v_1} g_{v_2} \hat{b}_1^{\dagger 2} \hat{b}_2^{\dagger 2}\} + H.c., \quad (3.70d)$$

donde los parámetros espectroscópicos están dados por

$$\alpha_1 = \frac{F_{rr'}}{\kappa} - \frac{\mu}{2M}, \quad (3.71a)$$

$$\alpha_2 = \frac{F_{rr'}}{\kappa}, \quad (3.71b)$$

$$\alpha_3 = \frac{F_{rr'}}{\kappa} + \frac{\mu}{2M}. \quad (3.71c)$$

A excepción de las contribuciones del Hamiltoniano a orden cero, todos los demás términos rompen la poliada. La contribución de \hat{H}_1 contiene las interacciones más importantes que conservan la poliada además de las que conectan estados de poliadas contiguas. La contribución de segundo orden \hat{H}_2 también contiene interacciones que mezclan poliadas contiguas pero con un orden mayor en el factor $1/\sqrt{\kappa}$.

Es interesante obtener el límite armónico del Hamiltoniano (3.69)

$$\lim_{\kappa \rightarrow \infty} \hat{H} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \lambda \hat{\mathcal{H}}_1, \quad (3.72)$$

donde ahora

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = \sum_{i=1}^2 \frac{1}{2} \left(\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i + \hat{a}_i \hat{a}_i^\dagger \right), \quad (3.73)$$

$$\hat{\mathcal{H}}_2 = \alpha'_1 \{\hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2 + \hat{a}_2^\dagger \hat{a}_1\} + \alpha'_3 \{\hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2^\dagger + \hat{a}_1 \hat{a}_2\}, \quad (3.74)$$

y

$$\alpha'_1 = \frac{1}{2} \left(\frac{f_{rr'}}{f_{rr}} - \frac{\mu}{M} \right), \quad (3.75a)$$

$$\alpha'_3 = \frac{1}{2} \left(\frac{f_{rr'}}{f_{rr}} + \frac{\mu}{M} \right). \quad (3.75b)$$

Se observa que se recupera el desarrollo usual que se obtiene al hacer el estudio un una base armónica [56]. Además es evidente la pérdida de riqueza en las interacciones que conectan

poliadas; mientras que el Hamiltoniano (3.69) contiene interacciones que mezclan estados de poliadas adyacentes en \hat{H}_1 , el límite armónico contiene únicamente términos resonantes que relacionan estados de la poliada P con los de poliada $P + 2$ y $P + 4$. Como se demostrará esto repercute notablemente en la descripción de las energías y la funciones de onda del sistema que se estudia.

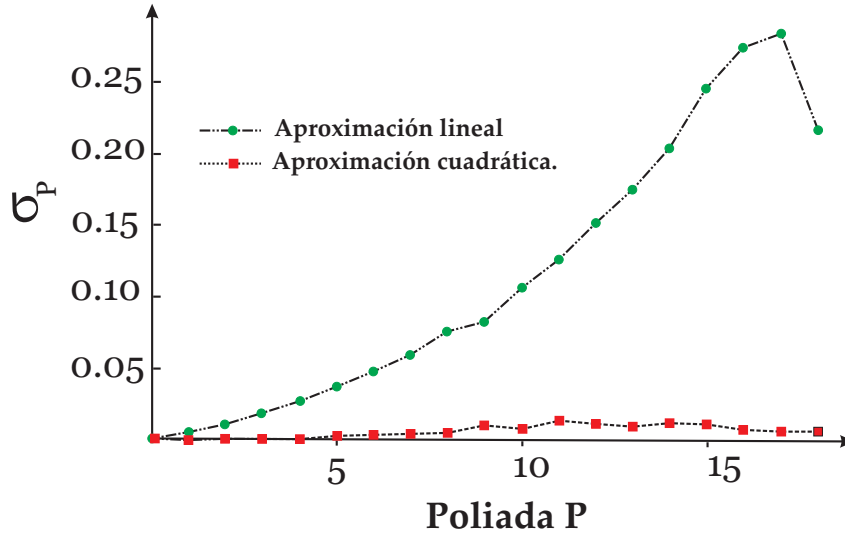


Figura 3.4: Desviación estándar por poliada σ_P obtenidas en la comparación de las energías resultantes de la diagonalización del Hamiltoniano exacto (3.56) con los valores propios de la aproximación algebraica (3.69) (símbolo ■) y con el Hamiltoniano obtenido con la aproximación lineal (3.45) (•). La energía está dada en unidades de $\hbar\omega$ con $\kappa = 21$. La constante de fuerza utilizada es $F_{rr'} = -0.3$.

En la figura 3.4 se reproduce la desviación por poliada obtenida cuando los valores propios del Hamiltoniano algebraico (3.69) se comparan con los resultados exactos asociados al Hamiltoniano (3.56) [104]. En la misma figura se incluye la desviación estándar calculada utilizando la aproximación lineal (3.44) que es la que se utiliza con frecuencia para describir las excitaciones vibracionales en moléculas. Es notable la desviación moderada en todo el intervalo de poliadas cuando se utiliza el Hamiltoniano (3.69) incluyendo todos los estados ligados, lo cual está en contraste con los valores que se obtienen al considerar la aproximación lineal, en donde sólo a energías bajas la descripción es razonable.

Para realizar un análisis completo y evaluar las funciones de onda obtenidas con la aproximación (3.70), en principio se puede hacer la comparación directa de las componentes de cada uno de los estados propios. Resulta más eficiente utilizar la densidad de probabilidad del conjunto de estados asociados a una poliada α_P definida mediante [104]

$$\alpha_P = \sum_{i(P)} \frac{\sum_{j(P)} |\alpha_j^{i(P)}|^2}{n_P}, \quad (3.76)$$

donde las sumas involucradas consideran únicamente funciones de la poliada P . El parámetro

α_P es un indicador de la mezcla de poliada que existe en los estados de una poliada dada y consecuentemente de la calidad de las funciones de onda cuando se comparan las distintas aproximaciones.

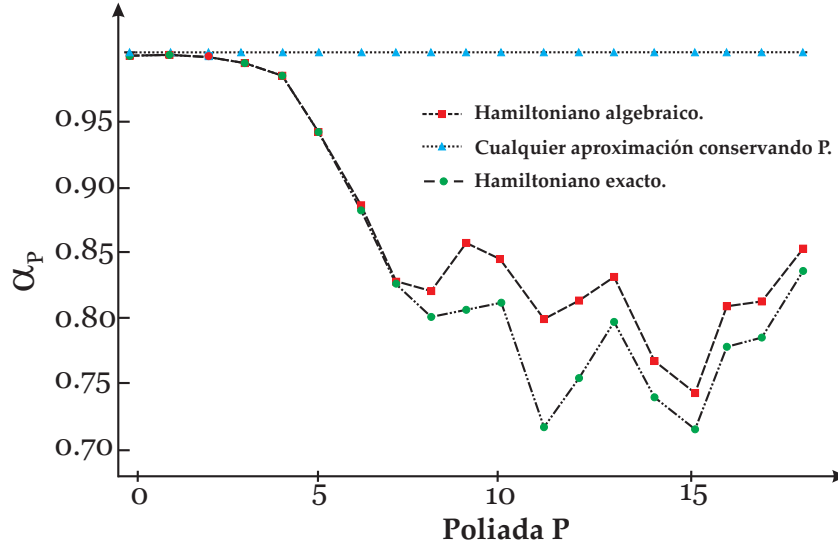


Figura 3.5: Parámetro α_P obtenido en la diagonalización del Hamiltoniano exacto (3.56) (símbolo \bullet) y el Hamiltoniano algebraico (3.69)(símbolo \blacksquare). También se muestra cualquier aproximación que conserva poliada (\blacktriangle), en donde se obtiene que $\alpha_P = 1$.

En la figura 3.5 se representa α_P para las funciones de onda exactas y las funciones propias del Hamiltoniano (3.69). Debido al comportamiento análogo entre ambos conjuntos de funciones, se utilizará el Hamiltoniano algebraico (3.69) como referencia para estudiar el efecto de la mezcla de poliada. Además se espera que esta similitud sea más notable a medida que κ aumente ya que los términos con factor $1/\kappa$ se vuelven menos importantes en el desarrollo algebraico de la coordenada y el momento. A partir de este punto al hacer referencia a las energías o funciones exactas consideraremos los autovalores y funciones propias del Hamiltoniano (3.69).

Para analizar el desarrollo perturbativo del Hamiltoniano algebraico (3.69) se introduce la desviación acumulada por poliada σ_{P_m} definida mediante

$$\sigma_{P_m} = \sum_{P=0}^{P_m} \sigma_P, \tag{3.77}$$

donde P_m es la máxima poliada que se considera en el cálculo de la desviación estándar. Con esta definición cuando P_m es el valor máximo permitido, σ_{P_m} es la desviación estándar total.

En la figura 3.6 se grafican la desviación acumulada para tres aproximaciones; la primera corresponde al Hamiltoniano a orden cero (\bullet). La descripción del sistema mejora notablemente cuando se incluyen los elementos de matriz del Hamiltoniano transformado \tilde{H} hasta el primer

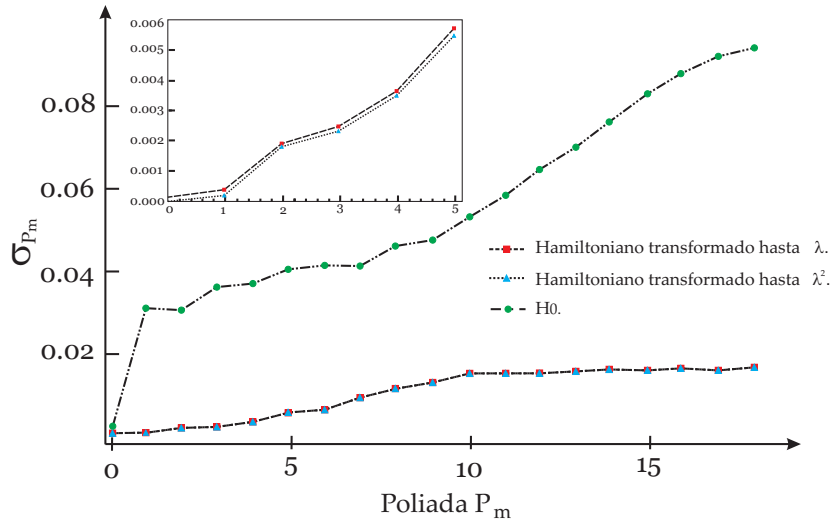


Figura 3.6: Desviación acumulada por poliada σ_{P_m} de la comparación del Hamiltoniano algebraico (3.69) y los valores propios de las aproximaciones: a) el Hamiltoniano a orden cero 3.70a) (\bullet), b) la primera corrección en λ (símbolo \blacksquare) y d) la corrección cuadrática (símbolo \blacktriangle).

orden en λ (\blacksquare) (3.23b) con (3.70b). Al añadir los términos cuadráticos en λ del Hamiltoniano transformado mediante los elementos de matriz (3.23c) (\blacktriangle) se observa una disminución en los valores de desviación acumulada consistente con un orden de magnitud diferente del desarrollo perturbativo de (3.70), pero que puede considerarse irrelevante. Esto demuestra que los valores propios de (3.56) se pueden describir en forma adecuada considerando el Hamiltoniano transformado hasta primer orden mediante (3.23b).

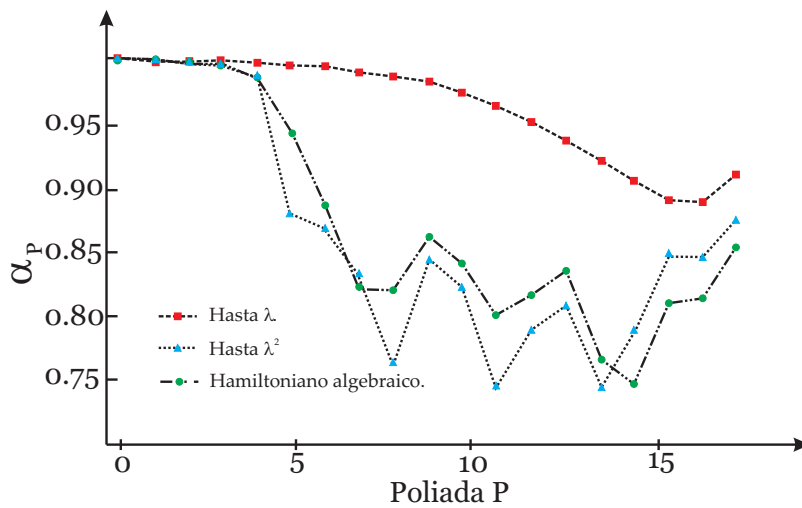


Figura 3.7: Análisis de la función de onda. Mezcla de poliada α_P correspondiente a las correcciones hasta a) primer orden en λ (símbolo \blacksquare), b) corrección cuadrática de (3.34) (símbolo \blacktriangle), y c) el Hamiltoniano exacto (\bullet).

En la figura 3.7 se muestran las correcciones de la función de onda. Debido a que la diagonalización de la matriz del Hamiltoniano (3.23) se lleva a cabo en bloques de distinta poliada se tiene que $\alpha_P = 1$ para los kets $|\Psi^j\rangle$. Las correcciones a la función de onda a través de (3.33) hasta λ se representan con el símbolo (■). Si se intenta corregir la función de onda agregando la segunda contribución de λ en (3.33) no se observa una mejora notable, por lo que es necesario recurrir a una transformación adicional para obtener una mejor descripción de la función de onda. Así pues, es al agregar los elementos de matriz de λ^2 (▲) utilizando (3.34) que se observa una mejora considerable en las correcciones a la función de onda. En el mismo gráfico se incluyen los resultados obtenidos con las funciones de onda del Hamiltoniano algebraico (3.70) (•). Se observa una excelente descripción al considerar la corrección de segundo orden de la función de onda. Es importante recalcar que en este caso particular (dos osciladores anarmónicos), al utilizar una segunda transformación, no se modifica el análisis del conjunto de valores propios ya que el primer efecto de la transformación adicional se observa en los términos de λ^4 porque el Hamiltoniano del sistema no tiene términos que conservan la poliada en \hat{H}_2 .

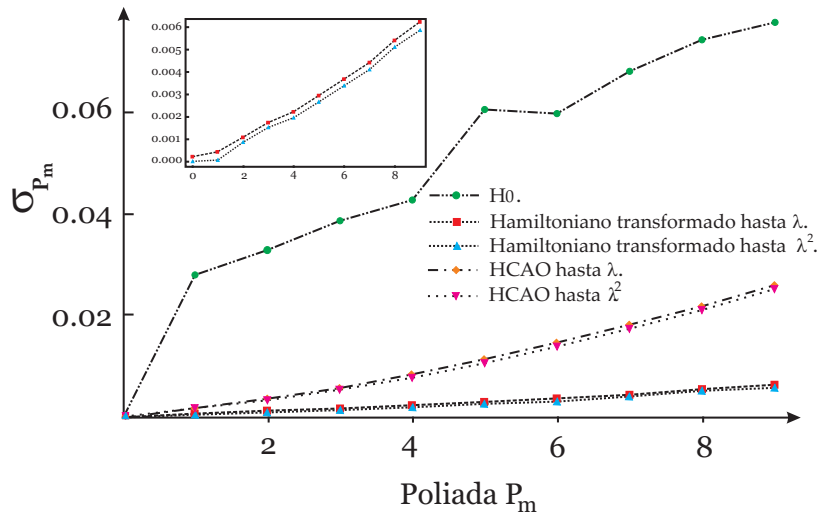


Figura 3.8: Desviación estándar acumulada por poliada σ_{P_m} resultantes de la comparación del espectro de autovalores del Hamiltoniano (3.69) y las energías obtenidas de a) la contribución simple (3.70a) (•), b) el Hamiltoniano hasta primer orden (símbolo ■), c) el Hamiltoniano hasta segundo orden (símbolo ▲), d) la primera (◇) y segunda (▼) corrección perturbativa del modelo HCAO. En este caso se utiliza $\kappa = 41$.

En la figura 3.8 se presenta la desviación acumulada por poliada para el caso con $\kappa = 41$. En este caso, sólo se pudo asignar la poliada a la mitad de los estados del sistema. Se muestran los mismos casos que en la figura 3.6. Se observan resultados similares a los observados previamente lo que demuestra que el desarrollo (3.68) es congruente para diferentes valores de κ . Para comparar esta propuesta con el modelo HCAO, en la misma figura se incluye la desviación estándar acumulada para los valores propios del Hamiltoniano

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{H}_0 + \lambda(\alpha_1\{\hat{a}_1^\dagger\hat{a}_2 + \hat{a}_2^\dagger\hat{a}_1\} + \alpha_3\{\hat{a}_1^\dagger\hat{a}_2^\dagger + \hat{a}_1\hat{a}_2\}), \quad (3.78)$$

donde \hat{H}_0 corresponde a los dos osciladores de Morse independientes, mientras que los térmi-

nos de interacción se calculan utilizando la base armónica. Como era de esperarse a medida que aumenta la poliada los valores de desviación se incrementan.

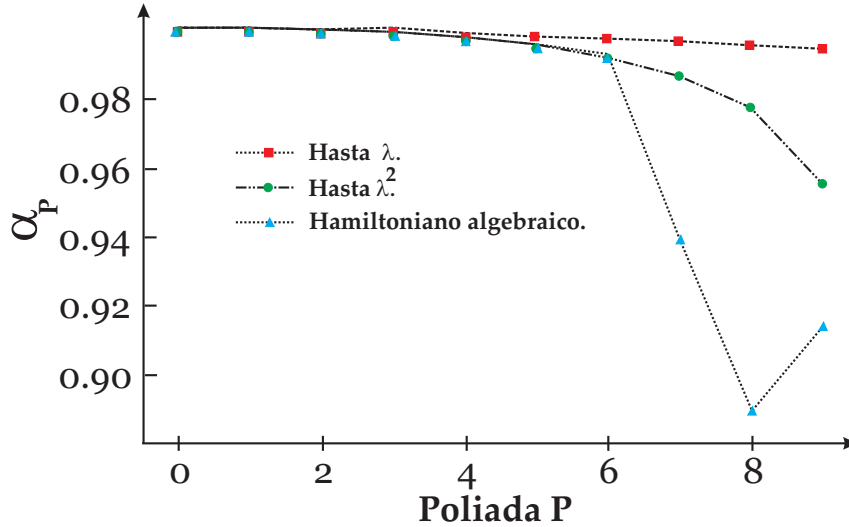


Figura 3.9: Mezcla de poliada α_P de las funciones propias considerando correcciones hasta a) primer orden en λ (símbolo ■) b) segundo orden en λ (●) y c) el Hamiltoniano algebraico (▲).

Las correcciones a la función de onda del sistema con $\kappa = 41$ se muestran en la figura 3.9. El símbolo ■ representa la primera corrección en λ , los efectos del término cuadrático (●) mejoran considerablemente la descripción de los estados propios. En el mismo gráfico se incluye los valores de α_P para el Hamiltoniano algebraico (3.70) con el nuevo valor de κ (▲). Aparentemente la descripción con la aproximación (●) no es adecuada pero con la escala que se está trabajando se puede concluir que en este caso también se puede describir satisfactoriamente la función de onda para $\kappa = 41$.

Con el estudio de estos sistemas simples se ha demostrado la eficacia de los métodos algebraicos para tomar en cuenta la mezcla de poliada en sistemas anarmónicos al describir las funciones propias y el conjunto de autovalores. En este caso se utilizaron osciladores de Morse, pero esta aproximación es general. Aunque como se hará notar en las perspectivas del proyecto, esta metodología pretende dar los fundamentos para analizar sistemas reales donde es indispensable estudiar el rompimiento de poliada.

Conclusiones

Haciendo uso de una perspectiva novedosa de los modelos algebraicos [48, 49], se ha propuesto una conexión entre la aproximación algebraica $U(3)$ para moléculas lineales y la correspondiente descripción en el espacio de configuración. La esencia de esta propuesta es la identificación de un conjunto de operadores anarmónicos que satisfacen las relaciones de conmutación del grupo $SU(2)$, con cada una de las coordenadas Cartesianas definidas. La realización algebraica de las coordenadas y momentos permite tomar como punto de partida la representación del Hamiltoniano en el espacio de configuración para generar la respectiva representación algebraica. Una ventaja inducida por este procedimiento es que permite hacer una identificación biunívoca entre las interacciones en el contexto algebraico y la formulación tradicional en términos de coordenadas internas. Además, una vez que se optimizan los parámetros espectroscópicos, se pueden obtener las derivadas de la superficie de potencial en la aproximación de Born-Oppenheimer. Esta propuesta toma como ventaja la simplicidad del método algebraico $U(3)$ sin perder la conexión con el espacio de configuración.

Una aplicación que se analizó en este proyecto es el anhídrido carbónico. Se utilizó el grupo $U_1(2) \times U(3) \times U_2(2)$ como el grupo dinámico del gas carbónico, donde las álgebras $u_i(2)$ y $u(3)$ están asociadas con los grados de libertad de tensión y el modo de flexión degenerado, respectivamente. Es importante mencionar que esta descripción se tiene que utilizar un conjunto de coordenadas locales simetrizadas debido al comportamiento armónico que presentan las tensiones en el dióxido de carbono. Al escribir el Hamiltoniano en términos de las coordenadas normales se introdujo la representación algebraica a través de la realización de las coordenadas y momentos en función de los operadores bosónicos. La última etapa consistió en un procedimiento de anarmonización para introducir los operadores de creación y aniquilación de las funciones de Morse y los operadores \hat{b}_\pm del álgebra $u(3)$. Este paso tiene la tarea de preservar las ventajas de los métodos algebraicos tradicionales e introduce los efectos anarmónicos observados en sistemas reales.

Los resultados de los ajustes muestran una mejora del 50% al utilizar la realización en términos de los generadores del grupo unitario comparado con el límite armónico del Hamiltoniano empleado. Las constantes de fuerza obtenidas son comparables a las obtenidas en estudios previos del anhídrido carbónico. Como prueba adicional del modelo se comprobó la invariancia isotópica de la superficie de potencial analizando el isotópomo $^{13}\text{CO}_2$. Las discrepancias observadas son razonables considerando la aproximación empleada en la propuesta.

Las constantes de fuerza de la especie $^{12}\text{CO}_2$ se compararon con las reportadas por *Chedin* [87, 88] empleando una metodología diferente. Los resultados muestran un comportamiento análogo en ambos casos como se observa en la tabla 2.4. Además, con el ajuste de 101 energías

experimentales, adicionalmente se predijeron 22 energías de $P = 10$ y $P = 11$ con discrepancias menores a 1cm^{-1} , en la mayoría de los casos.

Al analizar el espectro Raman, objetivo planteado inicialmente para validar las funciones de onda del dióxido de carbono, nos percatamos de que una predicción razonable sólo era posible utilizando un valor negativo del parámetro espectroscópico asociado a la interacción de Fermi. Sorpresivamente, esto no indujo una modificación de la desviación estandar previamente calculada. Sin embargo, con las funciones de onda obtenidas con esta suposición se obtuvo una predicción del espectro Raman comparable al espectro experimental, en el intervalo de energías estudiado. Además, este nuevo valor numérico del parámetro arrojó una constante de fuerza de tercer orden similar a la reportada en la literatura. Esta observación hace referencia a la necesidad que existe de evaluar las funciones de onda extraídas de los modelos algebraicos mediante el cálculo de probabilidades de transición y no únicamente modelar el espectro energético.

En la primera sección también se presentó un modelo para establecer la representación algebraica del Hamiltoniano de una molécula triatómica no lineal en el espacio $U(3)$. Para lograrlo se partió del análisis de los grados de libertad de flexión del sistema triatómico en el espacio de configuración utilizando las coordenadas empleadas en la molécula lineal ya que es la forma natural de introducir el modelo $U(3)$. El potencial seleccionado fue de orden cuártico con una barrera finita en el origen, e invariante ante rotaciones.

El tratamiento se generalizó a moléculas no rígidas, esto implicó la identificación de los coeficientes del desarrollo de la energía cinética como parámetros relacionados con términos del desarrollo de Taylor de tensor $\mu_{\rho\rho}$, su determinante μ , así como μ_{zz} . El Hamiltoniano propuesto se escribió como una serie, con parámetros optimizables mediante un ajuste a las energías vibracionales experimentales. El modelo fenomenológico propuesto se puede entender como una representación del Hamiltoniano en el espacio de configuración. A diferencia del método tradicional basado en grupos unitarios, esta propuesta establece en forma sistemática el Hamiltoniano efectivo del sistema.

Esta aproximación implica el uso de una base finita para diagonalizar el Hamiltoniano al introducir el bosón σ , además de contar con un grupo continuo compacto como grupo dinámico. La identificación del algebra dinámica $u(3)$ simplifica considerablemente la descripción del sistema triatómico ya que es posible asociar la coordenadas y momentos con los generadores de los grupos ortogonales $O(3)$ y $\overline{O}(3)$, respectivamente. Esta conexión facilita la identificación de los diferentes términos en el desarrollo del Hamiltoniano.

La acción de los operadores anarmónicos definidos sobre la base asociada al subgrupo $U(2)$ introduce efectos anarmónicos que se pueden interpretar como una deformación del potencial, a la vista del cálculo de constantes de fuerza. La última conclusión de esta parte del proyecto es que la propuesta que hacemos, a diferencia de la descripción tradicional en coordenadas y momentos desarrollada por autores como *Bunker*, plantea una simplificación evidente al emplear el espacio algebraico $U(3)$ para describir la flexión de moléculas triatómicas no rígidas.

En el Capítulo 3 se ha propuesto un método general y sistemático para tomar en cuenta el rompimiento de poliadas en sistemas donde se emplean osciladores de Morse para describir los grados de libertad vibracionales de un sistema molecular. La propuesta se basa en los desarrollos (3.68), apropiados para generar el Hamiltoniano como un desarrollo perturbativo

de la forma (3.69), a través de la teoría de perturbaciones de Van Vleck.

Para evaluar el modelo se estudió a detalle el espectro de energías y las funciones propias de un sistema simple de dos osciladores de Morse interactuantes. Las energías se describen de forma satisfactoria empleando el primér término correctivo (que en este sistema particular corresponde al término de Hamiltoniano transformado de orden λ) que toma en cuenta la mezcla de poliadas (3.23). Para obtener un conjunto de funciones de onda comparables a las obtenidas con la solución algebraica exacta analizada, se recurrió a una transformación adicional. El efecto de esta transformación en el conjunto de energías no fue tan apreciable como en el caso de las funciones de onda, evaluado con la densidad de probabilidad asociado a cada poliada

Cuando se considera un sistemas de osciladores anarmónicos acoplados armónicamente (HCAO) se pierde la riqueza de la interacciones que incluyen el efecto de mezcla de estados de distinta poliada. En la aproximación que proponemos utilizamos la representación algebraica del Hamiltoniano para generar un desarrollo perturbativo para tomar en cuenta la mezcla de poliada en forma efectiva y sistemática. De esta forma es posible identificar fácilmente los términos más importantes que tienen el efecto analizado y no se tiene que recurrir a métodos empíricos como suele hacerse para identificar este orden de importancia. Las mejoras que emergen de la propuesta se traduce en menores tiempos de cálculo en sistemas complejos. La metodología que se propone es general y se puede aplicar en cualquier sistema molecular que se modele en términos de potenciales de Morse y/o Pöschl-Teller.

Bibliografía

- [1] Herzberg G. *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Vols 1-3, New York: Van Nostrand, 1966.
- [2] J. M. Hollas, *High Resolution Spectroscopy*, Second Edition. John Wiley & Sons, 1992.
- [3] O.Álvarez-Bajo, J.M.Arias, J.Gómez-Camacho y R.Lemus, *Mol.Phys.* **106** (2008) 1275-1289.
- [4] O. Álvarez Bajo, Tesis Doctoral: Descripción algebraica de vibraciones moleculares en sistemas altamente excitados, UNAM, 2008.
- [5] E. B. Wilson, J. C. Decius y P.C. Cross, *Molecular Vibrations* Second Edition. Dover 1992.
- [6] P. Jensen y P. R. Bunker. *Computational Molecular Spectroscopy*. John Wiley and Sons, New York.2000.
- [7] J. T. Hougen, *J. Chem. Phy.* **36** (1962) 519-534.
- [8] G. Brocks, A. van der Avoird, B. T. Sutcliffe y J. Tennyson, *Mol. Phys.* **50** (1983) 1025-1043.
- [9] I. M. Mills y A .G. Robiette, *Mol Phys.* **56** (1985) 743-765.
- [10] M. S. Child y L. Halonen, *Adv. Chem. Phys.* **1** (1984) 1-57.
- [11] L.Halonen, *Adv.Chem.Phys.* **104** (1998) 41-179.
- [12] P.Jensen, *Mol.Phys.* **98** (2000)1253-1285.
- [13] R.Lemus, M.Carvajal, J.C.López y A.Frank, *J. Mol. Spectrosc.* **214** (2002) 52-68.
- [14] R.Lemus, *J. Mol. Spectrosc.* **225** (2004) 73-92.
- [15] R.Bernal y R.Lemus, *J. Mol. Spectrosc.* **235** (2006) 218-234.
- [16] C.A. Amezcua-Eccius y R. Lemus, *J. Mol. Spectrosc.* **260** (2010) 36-49.
- [17] J. Tennyson, S. Miller y C. R. Lesueur, *Comput. Phys. Commun.* **75** (1993) 339-364.
- [18] P. Jensen, *Comput. Phys. Rep.* **1** (1983) 1-55.

- [19] Sergei N. Yurchenko, Walter Thiel y Per Jensen, *J. Mol. Spectrosc.* **245** (2007) 126-140.
- [20] T. Šedivcová-Uhlíková, Hewa Y. Abdullah y Nicola Manini, *J. Phys. Chem.* **113** (2009) 6142-6148.
- [21] M. E. Kellman, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **46** (1995) 395-421.
- [22] M. E. Kellman *Int. J. Quant. Chem.* **65** (1997) 399-409.
- [23] S. Califano, *Vibrational States*, Wiley, New York, 1976.
- [24] D. Papoušek y M. R. Aliev, *Molecular Vibrational-Rotational Spectra*. Elsevier, Amsterdam, 1982.
- [25] B. T. Darling y D. M. Dennison, *Phys. Rev.* **57** (1940) 128-139.
- [26] E. Fermi, *Z. Phys.* **71** (1931) 250-259.
- [27] D. Janssen, R.V. Jolos y F Donau, *Nuc.Phys. A*, **224**, (1974) 93-115.
- [28] A. Arima y F. Iachello, *Ann. of Phys.* **99** (1976) 253-317.
- [29] F. Iachello y A. Arima, *The Interacting Boson Model*, Cambridge University Press, Cambridge, 1987.
- [30] A. Frank y P. Van Isacker, *Algebraic Methods in Molecular and Nuclear Structure Physics*, Wiley, New York, 1994.
- [31] F. Iachello y R. D. Levine, *J. Chem Phys.* **82** (1997) 3046-3055.
- [32] F. Iachello, S. Oss y R. Lemus, *J. Mol. Spectrosc.* **149** (1991) 132-251
- [33] F. Iachello y R. D. Levine, *Algebraic Theory of Molecules*, Oxford University Press, Oxford, 1995.
- [34] F. Michelot y J. Moret-Bailly, *J. Phys.* **48** (1987) 51-72.
- [35] M. Carvajal, R. Lemus, A. Frank, C. Jung y E. Ziemniak, *Chem. Phys.* **260** (2000) 105-123.
- [36] A. Frank, R. Lemus, M. Carvajal, C. Jung y E. Ziemniak, *Chem. Phys. Lett.* **308** (1999) 91-98.
- [37] R. Lemus y R. Bernal , *Chem. Phys.* **283** (2002) 401-417.
- [38] M. Sánchez-Castellanos, C. A .Amezcuca-Eccius, O. Álvarez-Bajo y R. Lemus, *J. Mol. Spectrosc.* **238** (2006) 247-258.
- [39] F. Iachello y S. Oss, *J. Chem. Phys.* **104**, (1996) 6956-6963.
- [40] T. Sako, D. Aoki, K. Yamanouchi y F. Iachello, *J. Chem. Phys.* **113**, (2000) 6063-6069.

- [41] F. Iachello, F. Pérez-Bernal y P. H. Vaccaro, *Chem. Phys. Lett.* **375** (2003) 309-320.
- [42] F. Pérez Bernal, L. F. Santos, P. H. Vaccaro y F.Iachello, *Chem. Phys. Lett.* **414** (2005) 309-404.
- [43] F. Pérez-Bernal y F. Iachello, *Phys.Rev.A*, **77** (2008) 032115-032143.
- [44] F. Pérez-Bernal y O. Álvarez-Bajo, *Phys. Rev. A*, (2010) en prensa.
- [45] O. S. van Roosmalen, I. Benjamin y R. D. Levine, *J. Chem. Phys.* **81** (1984) 5986-5997.
- [46] O. Castaños, A. Frank y R. Lopez-Peña, *J. Phys. A: Math. Gen* **23** (1990) 5141-5151.
- [47] O. Castaños y R. Lemus, *Mol. Phys.* **108** (2010) 597-610.
- [48] O. Álvarez-Bajo, M. Sánchez-Castellanos y R.Lemus, *J. Mol. Spectrosc.* **236** (2006) 134-146.
- [49] O. Álvarez-Bajo, M. Sánchez-Castellanos, C. A. Amezcua-Eccius y R.Lemus, *J. Mol. Spectrosc.* **236** (2006) 134-146.
- [50] M. Sánchez-Castellanos, O. Álvarez-Bajo, C. A. Amezcua-Eccius y R.Lemus, *J. Mol. Spectrosc.* **240** (2006) 81-92.
- [51] C. A. Amezcua-Eccius, O. Álvarez-Bajo, M. Sánchez-Castellanos y R.Lemus, *J. Mol. Spectrosc.* **240** (2006) 164-173.
- [52] M. E. Kellman, *J. Chem. Phys.* **93** (1990) 6630-6635.
- [53] P. R. Bunker y P. Jensen, *Molecular Symmetry and Spectroscopy*, Ottawa:NRC Research Press. Second Edition. 1998.
- [54] H. Meyer, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **53** 2002 141-72
- [55] Richard N. Zare, *Angular moment: Understanding spatial aspects in chemistry and physics*, John Wiley & Sons, Inc, USA, 1988.
- [56] E. L. Sibert III, *J. Chem. Phys.* **88** (1988) 4378-4390.
- [57] E. L. Sibert III, *Com. Phys. Comm.* **51** (1988) 149-160.
- [58] X.-G. Wang, E. L. Sibert III y J. L. M. Martin, *J. Chem. Phys.* **112** (2000) 1353-11366.
- [59] J. Castillo-Chará y E. L. Sibert III, *J. Chem. Phys.* **119** (2003) 11671-11681.
- [60] S. Ramesh y E. L. Sibert III, *J. Chem. Phys.* **120** (2004) 11011-11025.
- [61] E. Kauppi y L. Halonen, *J. Chem. Phys.* **96** (1992) 2933-2941.
- [62] E. Kauppi y L. Halonen, *J. Chem. Phys.* **103** (1995) 6861-6872.

- [63] A. Frank, *La simetría en física*, 1-16.
- [64] C. Eckart, *Phys. Rev.* **47** (1935) 552-558.
- [65] J. D. Louck, *J. Mol. Spectrosc.* **61** (1976) 107.
- [66] B. Podolsky, *Phys. Rev.* **32** (1928) 812.
- [67] J. K. G. Watson, *Mol. Phys.* **15** (1935) 479.
- [68] J. Makarewicz y A. Skalozub, *Chem. Phys. Lett.* **306** (1999) 352-356
- [69] J. K. G. Watson, *J. Mol. Spectrosc.* **228** (2004) 645-658.
- [70] J. T. Hougen, P. R. Bunker y J. W. C. Johns, *J. Mol. Spectrosc.* **34** (1970) 136.
- [71] P. Jensen, *Comp. Phys. Rep.* **1** (1983) 1-55.
- [72] B. G. Wybourne, *Classical Groups for Physicists*, John Wiley and Sons, 1974.
- [73] Cohen-Tanoudji, Claude, Din Bernard y Lalöe Franck, *Quantum Mechanics* John Wiley and Sons, 1977.
- [74] P. M. Morse, *Phys. Rev.* **34** (1929) 57-64.
- [75] J. A. Castañeda Montes, Tesis de Maestría: Estados coherentes moleculares, UNAM, 2007.
- [76] S. H. Dong, R. Lemus y A. Frank, *Int. J. Quant. Chem.* **86** (2002) 433-439.
- [77] M. Moshinsky, *Group Theory y the Many Body Problem*, Gordon and Breach, NewYork, 1967.
- [78] M. Winnewisser, B. P. Winnewisser, I. R. Medvedev, F. C. De Lucia, S. C. Ross y L. M. Bates, *J. Mol. Struct.* **798** (2006) 1-26.
- [79] F. Iachello y F. Pérez-Bernal, *Mol. Phys.* **106** (2008) 223-231.
- [80] R. Meyer y H. H. Günthard, *J. Chem. Phys.* **49** (1968) 1510-1520.
- [81] H. M. Pickett, *J. Chem. Phys.* **56** (1972) 1715-1723.
- [82] H. Wei y T. Carrington Jr. *J. Chem. Phys.* **97** (1992) 3029-3037.
- [83] A. R. Hoy, I. M. Mills y G. Strey, *Mol. Phys.* **24** (1972) 1265-1290.
- [84] R. Lemus, *Mol. Phys.* **101** (2003) 2511-2528.
- [85] L. S. Rothman, *Applied Optics* **25** (1986) 1795-1816.
- [86] C. E. Miller y L. R. Brown, *J. Mol. Spectrosc.* **228** (2004) 329-354

- [87] A. Cheding, *J. Mol. Spectrosc.* **76** (1979) 430-491.
- [88] A. Chedin y J. L. Teffo, *J. Mol. Spectrosc.* **107** (1984) 333-342.
- [89] G. Tejeda, B. Mate y S. Montero, *J. Chem. Phys.* **103** (1995) 568-576.
- [90] J. M. Fernández, A. Punge, G. Tejeda y S. Montero, *J. Raman Spectrosc.* **37** (2006) 175-182.
- [91] G. Avila, J. M. Fernández, B. Maté, G. Tejeda y S. Montero, *J. Mol. Spectrosc.* **196** (1999) 77-92.
- [92] M. Sánchez-Castellanos, R. Lemus, M. Carvajal y F. Pérez-Bernal *J. Mol. Spectrosc.* **253** (2009) 1-15.
- [93] P. R. Bunker y J. M. R. Stone, *J. Mol. Spectrosc.* **41** (1972) 310-332.
- [94] A. R. Hoy y P. R. Bunker, *J. Mol. Spectrosc.* **52** (1974) 439-456.
- [95] A. R. Hoy y P. R. Bunker, *J. Mol. Spectrosc.* **74** (1979) 1-8.
- [96] P. Jensen, P. R. Bunker y A. R. Hoy, *J. Chem. Phys.* **77** (1982) 5370-5374.
- [97] P. R. Bunker y P. Jensen, *J. Chem. Phys.* **79** (1983) 1224-1228.
- [98] P. Jensen y P. R. Bunker, *J. Mol. Spectrosc.* **99** (1983) 348-356
- [99] M. L. Sage y J. Jortner, *Adv. Chem. Phys.* **47** (1981) 293-322.
- [100] R. Mecke y R. Ziegler, *Z. Phys.* **101** (1936) 405-417.
- [101] M. Child y R. T. Lawton, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **71** (1981) 273-289.
- [102] J. C. Keske y B. H. Pate, *A. Rev. Phys. Chem.* **51** (2000) 323-353.
- [103] S. H. Dong, R. Lemus y A. Frank *Int. J. Quant. Chem.* **86** (2002) 433-439.
- [104] R. Lemus y A. Frank, *Chem. Phys. Lett.* **349** (2001) 471-476.
- [105] M. E. Rose, *Elementary Theory of Angular Momentum*. Dover, New York, 1995.
- [106] J. Gómez-Camacho, R. Lemus y J. M. Arias, *J. Phys. A: Math. Gen.* **37**(2004) 5237-5242.
- [107] S. Carter y N. C. Handy, *Comp. Phys. Rep.* **5** (1986) 117-171.
- [108] H. Wei y T. Carrington Jr. *J. Chem. Phys.* **97** (1992) 3029-3037.
- [109] C. Iung, F. Ribeiro y E. L. Sibert III, *J. Phys. Chem. A* **110** (2006) 5420-5429.
- [110] R. Lemus, J. M. Arias y J. Gómez-Camacho, *J. Phys. A: Math. Gen.* **37** (2004) 1805-1820.
- [111] M. E. Rose, *Elementary Theory of Angular Momentum*. Dover, New York, 1995.
- [112] S. Carter y N. C. Handy, *Mol. Phys.* **87** (1987) 4294-4301.

Apéndice A

Matriz G en moléculas triatómicas

Este apéndice está enfocado al cálculo de los elementos de la matriz de Wilson en términos del conjunto de coordenadas locales $\mathbf{q} = \{q_1, q_2, q_a, q_b\}$. Los elementos de matriz $g_{q_\alpha q_\beta}$ están definidos por

$$g_{q_\alpha q_\beta} = \sum_{\zeta} \sum_i \frac{1}{m_i} \left(\frac{\partial q_\alpha}{\partial x_{i\zeta}} \right) \left(\frac{\partial q_\beta}{\partial x_{i\zeta}} \right); \quad \zeta = x, y, z \quad . \quad (\text{A.1})$$

Empleando la regla de la cadena

$$\left(\frac{\partial q_\alpha}{\partial x_{i\zeta}} \right) = \sum_j \left(\frac{\partial q_\alpha}{\partial t_j} \right) \left(\frac{\partial t_j}{\partial x_{i\zeta}} \right), \quad (\text{A.2})$$

obtenemos la relación entre la matriz de Wilson escrita en los diferentes conjuntos de coordenadas

$$g_{q_\alpha q_\beta} = \sum_{j,k} \left(\frac{\partial q_\alpha}{\partial t_j} \right) \left(\frac{\partial q_\beta}{\partial t_k} \right) g_{t_j t_k}. \quad (\text{A.3})$$

Esto quiere decir que podemos obtener los elementos de la matriz de Wilson en las coordenadas $\mathbf{q} = \{q_1, q_2, q_a, q_b\}$ representados como $g_{q_\alpha q_\beta}$, en términos de los elementos de matriz análogos escritos en función de las coordenadas $\mathbf{t} = \{q_1, q_2, q_\theta, q_\chi\}$, y que se identifican como $g_{t_j t_k}$. Las relaciones entre los conjuntos de coordenadas \mathbf{q} y \mathbf{t} son

$$q_a = r_e \sin \theta \cos \chi, \quad (\text{A.4a})$$

$$q_b = r_e \sin \theta \sin \chi, \quad (\text{A.4b})$$

$$\sin \theta = \frac{1}{r_e} \sqrt{q_a^2 + q_b^2}, \quad (\text{A.4c})$$

$$\cos \theta = -\frac{1}{r_e} \sqrt{r_e^2 - q_a^2 - q_b^2}, \quad (\text{A.4d})$$

donde el ángulo θ está descrito por los dos enlaces en la molécula, que tiene un valor de $\theta = 180^\circ$ en la configuración lineal y el ángulo χ está determinado por el plano molecular y el plano XZ en el sistema de ejes de laboratorio. El eje Z en el sistema de laboratorio se selecciona de tal manera que coincida con el eje z de sistema fijo en la molécula. Además, los elementos

de matriz de matriz $g_{t_i t_j}$ de una molécula no lineal del tipo XY_2 reportados por *Carter et al.* [107, 112]

$$g_{q_1 q_1} = g_{q_2 q_2} = \frac{1}{m_X} + \frac{1}{m_Y}, \quad (\text{A.5a})$$

$$g_{q_\theta q_\theta} = r_e^2 \left\{ \frac{1}{m_Y} \left(\frac{1}{r_1^2} + \frac{1}{r_2^2} \right) + \frac{1}{m_X} \left(\frac{1}{r_1^2} + \frac{1}{r_2^2} - \frac{2 \cos \theta}{r_1 r_2} \right) \right\}, \quad (\text{A.5b})$$

$$g_{q_1 q_2} = \frac{\cos \theta}{m_X}, \quad (\text{A.5c})$$

$$g_{q_1 q_\theta} = -r_e \frac{\sin \theta}{m_X r_2}, \quad (\text{A.5d})$$

$$g_{q_\chi q_\chi} = g_{zz} = \frac{r_e^2}{4 \cos^2(\theta/2)} \left\{ \frac{1}{m_Y} \left(\frac{1}{r_1^2} + \frac{1}{r_2^2} \right) + \frac{1}{m_X} \left(\frac{1}{r_1^2} + \frac{1}{r_2^2} + \frac{2}{r_1 r_2} \right) \right\}, \quad (\text{A.5e})$$

$$g_{q_1 q_\chi} = g_{q_\theta q_\chi} = 0. \quad (\text{A.5f})$$

Con estos elementos y empleando la relación de coordenadas (A.4), de (A.3) obtenemos los elementos de matriz $g_{q_\alpha q_\beta}$ siguientes

$$g_{q_1 q_1} = g_{q_2 q_2} = \frac{1}{m_X} + \frac{1}{m_Y}, \quad (\text{A.6a})$$

$$g_{q_1 q_2} = \frac{\cos \theta}{m_X} = -\frac{1}{r_e m_X} \sqrt{r_e^2 - q_a^2 - q_b^2}, \quad (\text{A.6b})$$

$$g_{q_1 q_a} = -\frac{r_e}{m_X r_2} \cos \theta \cos \chi \sin \theta = \frac{1}{r_e} \frac{q_a}{m_X r_2} \sqrt{r_e^2 - q_a^2 - q_b^2}, \quad (\text{A.6c})$$

$$g_{q_1 q_b} = -\frac{r_e}{m_X r_2} \cos \theta \sin \chi \sin \theta = \frac{1}{r_e} \frac{q_b}{m_X r_2} \sqrt{r_e^2 - q_a^2 - q_b^2}, \quad (\text{A.6d})$$

$$\begin{aligned} g_{q_a q_a} = & r_e \frac{r_e + \sqrt{r_e^2 - q_a^2 - q_b^2}}{2} \left\{ \frac{A_{12}}{m_Y} + \frac{1}{m_X} \left(A_{12} + \frac{2}{r_1 r_2} \right) \right\} \\ & - r_e^2 \frac{q_a^2}{q_a^2 + q_b^2} \left[\left\{ \frac{r_e + \sqrt{r_e^2 - q_a^2 - q_b^2}}{2 r_e} \right\} \left\{ \frac{A_{12}}{m_Y} + \frac{1}{m_X} \left(A_{12} + \frac{2}{r_1 r_2} \right) \right\} \right. \\ & \left. - \frac{1}{r_e^2} \{ r_e^2 - q_a^2 - q_b^2 \} \left\{ \frac{A_{12}}{m_Y} + \frac{1}{m_X} \left(A_{12} + \frac{2 \sqrt{r_e^2 - q_a^2 - q_b^2}}{r_e r_1 r_2} \right) \right\} \right] \end{aligned} \quad (\text{A.6e})$$

con la definición

$$A_{12} = \frac{1}{r_1^2} + \frac{1}{r_2^2}.$$

El elemento de matriz $g_{q_b q_b}$ se obtiene de $g_{q_a q_a}$ por medio de la sustitución $q_a \rightarrow q_b$ y $q_b \rightarrow q_a$ en (A.6e).

La validez del procedimiento propuesto está determinada por la calidad de las predicciones de la especie isotópica que se analiza y la comparación con los valores de las constantes de

fuerza reportados en la literatura, esta última afirmación debido a la dependencia que existe de los parámetros espectroscópicos del Apéndice C con las derivadas del potencial y los elementos de la matriz de Wilson.

Apéndice B

Localidad y normalidad en vibraciones moleculares

En este Apéndice se muestra la importancia de seleccionar un conjunto de coordenadas adecuados para describir sistemas que presentan un comportamiento armónico similar al observado en los modos de tensión del dióxido de carbono en su estado electrónico base. Por simplicidad, se analizarán únicamente los grados de libertad de tensión y se presentará la diferencia que existe cuando se utilizan las coordenadas locales o el conjunto de coordenadas internas adaptadas por simetría.

Consideremos el Hamiltoniano (3.35) asociado a los modos de tensión en la aproximación armónica. La sustitución de la realización algebraica de las coordenadas y momentos

$$r_i = \frac{1}{2\beta}(\hat{a}_i^\dagger + \hat{a}_i), \quad i = 1, 2, \quad (B.1)$$

$$p_i = i\hbar\beta(\hat{a}_i^\dagger - \hat{a}_i); \quad \beta^2 = \frac{1}{2\hbar} \sqrt{\frac{f_{rr}}{g_{rr}}} \quad (B.2)$$

nos permite expresar el Hamiltoniano como

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{\hbar}{2} \sqrt{f_{rr}g_{rr}} \sum_{i=1}^2 (\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i + a_i \hat{a}_i^\dagger) \\ &+ \frac{\hbar}{2} \sqrt{f_{rr}g_{rr}} \left(\frac{f_{rr'}}{f_{rr}} + \frac{g_{rr'}}{g_{rr}} \right) (\hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2 + \hat{a}_1 \hat{a}_2^\dagger) \\ &+ \frac{\hbar}{2} \sqrt{f_{rr}g_{rr}} \left(\frac{f_{rr'}}{f_{rr}} - \frac{g_{rr'}}{g_{rr}} \right) (\hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2^\dagger + \hat{a}_1 \hat{a}_2). \end{aligned} \quad (B.3)$$

El primer término corresponde a dos osciladores armónicos unidimensionales mientras que el segundo término representa la interacción que conserva poliada entre los dos osciladores. El último término de (B.3) que no conserva el número total de cuantos, representa la interacción que usualmente es despreciada en un descripción en términos de modos locales. En este

esquema el Hamiltoniano se simplifica a

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \frac{\hbar}{2} \sqrt{f_{rr} g_{rr}} \sum_{i=1}^2 (\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i + a_i \hat{a}_i^\dagger) \\ &+ \frac{\hbar}{2} \sqrt{f_{rr} g_{rr}} \left(\frac{f_{rr'}}{f_{rr}} + \frac{g_{rr'}}{g_{rr}} \right) (\hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2 + \hat{a}_1 \hat{a}_2^\dagger).\end{aligned}\quad (\text{B.4})$$

Si ahora partimos del Hamiltoniano (2.19) nuevamente y lo expresamos en función de las coordenadas simetrizadas, el Hamiltoniano algebraico se puede obtener introduciendo los operadores bosónicos

$$\hat{a}_\Gamma^\dagger = \alpha_\Gamma \mathcal{Q}_\Gamma - \frac{i}{2\hbar\alpha_\Gamma} \mathcal{P}_\Gamma \quad (\text{B.5a})$$

$$\hat{a}_\Gamma = \alpha_\Gamma \mathcal{Q}_\Gamma + \frac{i}{2\hbar\alpha_\Gamma} \mathcal{P}_\Gamma, \quad (\text{B.5b})$$

donde $\Gamma = \Sigma_g, \Sigma_u$. Las coordenadas \mathcal{Q}_Γ son las coordenadas (2.22a), y los parámetros α_Γ son

$$\alpha_{\Sigma_g}^2 = \frac{1}{2\hbar} \sqrt{\frac{f_{rr} + f_{rr'}}{g_{rr} + g_{rr'}}}, \quad (\text{B.6a})$$

$$\alpha_{\Sigma_u}^2 = \frac{1}{2\hbar} \sqrt{\frac{f_{rr} - f_{rr'}}{g_{rr} - g_{rr'}}}. \quad (\text{B.6b})$$

En esta caso el Hamiltoniano toma la forma simple

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \frac{\hbar}{2} \sqrt{(f_{rr} + f_{rr'})(g_{rr} + g_{rr'})} (\hat{a}_{\Sigma_g}^\dagger \hat{a}_{\Sigma_g} + a_{\Sigma_g} \hat{a}_{\Sigma_g}^\dagger) \\ &+ \frac{\hbar}{2} \sqrt{(f_{rr} - f_{rr'})(g_{rr} - g_{rr'})} (\hat{a}_{\Sigma_u}^\dagger \hat{a}_{\Sigma_u} + a_{\Sigma_u} \hat{a}_{\Sigma_u}^\dagger).\end{aligned}\quad (\text{B.7})$$

Para escribir este Hamiltoniano como (B.4) se introducen las transformaciones canónicas

$$\hat{a}_{\Sigma_g}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{a}_1^\dagger + \hat{a}_2^\dagger), \quad (\text{B.8a})$$

$$\hat{a}_{\Sigma_u}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{a}_1^\dagger - \hat{a}_2^\dagger) \quad (\text{B.8b})$$

produciendo el Hamiltoniano

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \frac{\hbar}{4} \left(\sqrt{(f_{rr} + f_{rr'})(g_{rr} + g_{rr'})} + \sqrt{(f_{rr} - f_{rr'})(g_{rr} - g_{rr'})} \right) \sum_{i=1}^2 (\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i + a_i \hat{a}_i^\dagger) \\ &+ \frac{\hbar}{2} \left(\sqrt{(f_{rr} + f_{rr'})(g_{rr} + g_{rr'})} - \sqrt{(f_{rr} - f_{rr'})(g_{rr} - g_{rr'})} \right) (\hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2 + \hat{a}_1 \hat{a}_2^\dagger).\end{aligned}\quad (\text{B.9})$$

La primera observación que emerge es que la transformación (B.8) no permite recuperar el Hamiltoniano local (B.3), dado que la transformación se definió para conservar la poliada. Una transformación de Bogoliubov sería necesaria si se quisiera recuperar (B.3). Por otra parte, se

debe recalcar que la desigualdad entre los Hamiltonianos (B.4) y (B.9) está dada únicamente por la diferencia en la dependencia que existe de los parámetros espectroscópicos con las constantes de fuerza y los elementos de la matriz \mathbf{G} . Esta observación es interesante ya que implica que ambos Hamiltonianos arrojan el mismo ajuste de energías experimentales pero distintas constantes de fuerza.

Habiendo establecido la diferencia entre las dos descripciones algebraicas, surge la duda de cómo obtener un criterio que permita elegir el conjunto de coordenadas adecuado. Para analizar este punto, los parámetros espectroscópicos en (B.9) se reescriben de la forma $\sqrt{1+x}$ y se emplea la relación

$$\sqrt{1+x} = 1 + \frac{1}{2}x + \frac{1}{8}x^2 + \dots \quad (\text{B.10})$$

La identificación de la variable x ya sea con $g_{rr'}/g_{rr}$ o con el cociente $x = f_{rr'}/f_{rr}$, el Hamiltoniano (B.9) se transforma en

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{\hbar}{2} \sqrt{f_{rr}g_{rr}} \left(1 + \frac{g_{rr'}f_{rr'}}{g_{rr}f_{rr}} + \mathcal{O}(x^2) \right) \sum_{i=1}^2 \left(\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i + a_i \hat{a}_i^\dagger \right) \\ &+ \frac{\hbar}{2} \sqrt{f_{rr}g_{rr}} \left(\frac{f_{rr'}}{f_{rr}} + \frac{g_{rr'}}{g_{rr}} + \mathcal{O}(x^2) \right) \left(\hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2 + \hat{a}_1 \hat{a}_2^\dagger \right). \end{aligned} \quad (\text{B.11})$$

Esta expresión coincide con (B.4) cuando

$$\frac{g_{rr'}f_{rr'}}{g_{rr}f_{rr}} \ll 1 \quad (\text{B.12})$$

Para la molécula de agua se tiene

$$\frac{g_{rr'}f_{rr'}}{g_{rr}f_{rr}} \simeq 2.86 \times 10^{-4}, \quad \left(\frac{g_{rr'}}{g_{rr}} \right)^2 \simeq 2.16 \times 10^{-4}, \quad \left(\frac{f_{rr'}}{f_{rr}} \right)^2 \simeq 3.76 \times 10^{-4}, \quad (\text{B.13})$$

lo que indica que la molécula puede describirse empleando un conjunto de osciladores locales. El caso contrario ocurre para el dióxido de carbono, donde

$$\frac{g_{rr'}f_{rr'}}{g_{rr}f_{rr}} \simeq -0.054, \quad \left(\frac{g_{rr'}}{g_{rr}} \right)^2 \simeq 0.326, \quad \left(\frac{f_{rr'}}{f_{rr}} \right)^2 \simeq 0.01, \quad (\text{B.14})$$

que refleja el comportamiento normal que caracteriza la molécula. Con esto se demuestra que el anhídrido carbónico requiere de un Hamiltoniano del tipo (B.9) para modelar las vibraciones nucleares.

Apéndice C

Parámetros espectroscópicos

En este apéndice se presenta la forma explícita de los parámetros espectroscópicos asociados con el Hamiltoniano (2.40) en función de los constantes de fuerza y de las constantes de estructura. Para los parámetros de tensión tenemos

$$\begin{aligned}
\tilde{\omega}_s &= \frac{1}{2}\hbar\omega_{\Sigma_g} + \frac{1}{2}\hbar\omega_{\Sigma_u} + \frac{9}{2} \frac{1}{4!} \frac{1}{(2\alpha^{\Sigma_g})^4} f_{\Sigma_g\Sigma_g\Sigma_g\Sigma_g} + \frac{9}{2} \frac{1}{4!} \frac{1}{(2\alpha^{\Sigma_u})^4} f_{\Sigma_u\Sigma_u\Sigma_u\Sigma_u} \\
&+ \frac{1}{2} \frac{6}{4!} \frac{1}{(2\alpha^{\Sigma_g})^2 (2\alpha^{\Sigma_u})^2} f_{\Sigma_g\Sigma_g\Sigma_u\Sigma_u} - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 g_{+-}}{\partial Q_{\Sigma_g}^2} \right)_0 \frac{\hbar^2 \alpha^2}{(2\alpha^{\Sigma_g})^2} \\
&- \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 g_{\Sigma_g\Sigma_g}}{\partial Q_+ \partial Q_-} \right)_0 \frac{\hbar^2 (\alpha^{\Sigma_g})^2}{(2\alpha)^2} - \frac{12}{4!} \frac{1}{(2\alpha^{\Sigma_g})^2 (2\alpha)^2} f_{\Sigma_g\Sigma_g+-} \\
&- \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 g_{+-}}{\partial Q_{\Sigma_u}^2} \right)_0 \frac{\hbar^2 \alpha^2}{(2\alpha^{\Sigma_u})^2} - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 g_{\Sigma_u\Sigma_u}}{\partial Q_+ \partial Q_-} \right)_0 \frac{\hbar^2 (\alpha^{\Sigma_u})^2}{(2\alpha)^2} \\
&- \frac{12}{4!} \frac{1}{(2\alpha^{\Sigma_u})^2 (2\alpha)^2} f_{\Sigma_u\Sigma_u+-}, \tag{C.1}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\lambda_s &= \frac{1}{2}\hbar\omega_{\Sigma_g} - \frac{1}{2}\hbar\omega_{\Sigma_u} + 6 \frac{1}{4!} \frac{1}{(2\alpha^{\Sigma_g})^4} f_{\Sigma_g\Sigma_g\Sigma_g\Sigma_g} - 6 \frac{1}{4!} \frac{1}{(2\alpha^{\Sigma_u})^4} f_{\Sigma_u\Sigma_u\Sigma_u\Sigma_u} \\
&- \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 g_{+-}}{\partial Q_{\Sigma_g}^2} \right)_0 \frac{\hbar^2 \alpha^2}{(2\alpha^{\Sigma_g})^2} - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 g_{\Sigma_g\Sigma_g}}{\partial Q_+ \partial Q_-} \right)_0 \frac{\hbar^2 (\alpha^{\Sigma_g})^2}{(2\alpha)^2} \\
&- \frac{12}{4!} \frac{1}{(2\alpha^{\Sigma_g})^2 (2\alpha)^2} f_{\Sigma_g\Sigma_g+-} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 g_{+-}}{\partial Q_{\Sigma_u}^2} \right)_0 \frac{\hbar^2 \alpha^2}{(2\alpha^{\Sigma_u})^2} \\
&+ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 g_{\Sigma_u\Sigma_u}}{\partial Q_+ \partial Q_-} \right)_0 \frac{\hbar^2 (\alpha^{\Sigma_u})^2}{(2\alpha)^2} + \frac{12}{4!} \frac{1}{(2\alpha^{\Sigma_u})^2 (2\alpha)^2} f_{\Sigma_u\Sigma_u+-}, \tag{C.2}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \alpha_1^s &= \frac{6}{4} \frac{1}{4!} \frac{1}{(2\alpha^{\Sigma_g})^4} f_{\Sigma_g \Sigma_g \Sigma_g \Sigma_g} + \frac{6}{4} \frac{1}{4!} \frac{1}{(2\alpha^{\Sigma_u})^4} f_{\Sigma_u \Sigma_u \Sigma_u \Sigma_u} \\ &+ \frac{3}{2} \frac{6}{4!} \frac{1}{(2\alpha^{\Sigma_g})^2 (2\alpha^{\Sigma_u})^2} f_{\Sigma_g \Sigma_g \Sigma_u \Sigma_u}, \end{aligned} \quad (C.3)$$

$$\begin{aligned} \alpha_2^s &= \frac{6}{4} \frac{1}{4!} \frac{1}{(2\alpha^{\Sigma_g})^4} f_{\Sigma_g \Sigma_g \Sigma_g \Sigma_g} + \frac{6}{4} \frac{1}{4!} \frac{1}{(2\alpha^{\Sigma_u})^4} f_{\Sigma_u \Sigma_u \Sigma_u \Sigma_u} \\ &- \frac{1}{2} \frac{6}{4!} \frac{1}{(2\alpha^{\Sigma_g})^2 (2\alpha^{\Sigma_u})^2} f_{\Sigma_g \Sigma_g \Sigma_u \Sigma_u}, \end{aligned} \quad (C.4)$$

$$\alpha_3^s = 3 \frac{1}{4!} \frac{1}{(2\alpha^{\Sigma_g})^4} f_{\Sigma_g \Sigma_g \Sigma_g \Sigma_g} - 3 \frac{1}{4!} \frac{1}{(2\alpha^{\Sigma_u})^4} f_{\Sigma_u \Sigma_u \Sigma_u \Sigma_u}. \quad (C.5)$$

Por otra parte, para los parámetros de flexión se obtienen

$$\begin{aligned} \tilde{\omega}_b &= \hbar\omega + \frac{\hbar^2}{4} \left(\frac{\partial^2 g_{+-}}{\partial Q_+ \partial Q_-} \right)_0 + \frac{6}{4!} \frac{1}{(2\alpha)^4} f_{++++} - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 g_{+-}}{\partial Q_{\Sigma_g}^2} \right)_0 \frac{\hbar^2 \alpha^2}{(2\alpha^{\Sigma_g})^2} \\ &- \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 g_{\Sigma_g \Sigma_g}}{\partial Q_+ \partial Q_-} \right)_0 \frac{\hbar^2 (\alpha^{\Sigma_g})^2}{(2\alpha)^2} - \frac{12}{4!} \frac{1}{(2\alpha^{\Sigma_g})^2 (2\alpha)^2} f_{\Sigma_g \Sigma_g +-} - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 g_{+-}}{\partial Q_{\Sigma_u}^2} \right)_0 \frac{\hbar^2 \alpha^2}{(2\alpha^{\Sigma_u})^2} \\ &- \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 g_{\Sigma_u \Sigma_u}}{\partial Q_+ \partial Q_-} \right)_0 \frac{\hbar^2 (\alpha^{\Sigma_u})^2}{(2\alpha)^2} - \frac{12}{4!} \frac{1}{(2\alpha^{\Sigma_u})^2 (2\alpha)^2} f_{\Sigma_u \Sigma_u +-}, \end{aligned} \quad (C.6)$$

$$\alpha_1^b = \frac{\hbar^2}{8} \left(\frac{\partial^2 g_{+-}}{\partial Q_+ \partial Q_-} \right)_0 + \frac{3}{2} \frac{6}{4!} \frac{1}{(2\alpha)^4} f_{++++}, \quad (C.7)$$

$$\alpha_2^b = \frac{\hbar^2}{8} \left(\frac{\partial^2 g_{+-}}{\partial Q_+ \partial Q_-} \right)_0 - \frac{1}{2} \frac{6}{4!} \frac{1}{(2\alpha)^4} f_{++++}, \quad (C.8)$$

mientras que los parámetros de tensión-flexión están dados por

$$\alpha_1^{sb} = -\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{\partial g_{+-}}{\partial Q_{\Sigma_g}} \right)_0 \frac{\hbar^2 \alpha^2}{2\alpha^{\Sigma_g}} - \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{\partial g_{+\Sigma_g}}{\partial Q_+} \right)_0 \hbar^2 \alpha^{\Sigma_g} + \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{6}{3!} \frac{1}{2\alpha^{\Sigma_g} (2\alpha)^2} f_{\Sigma_g +-} \quad (C.9)$$

$$\alpha_2^{sb} = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 g_{+-}}{\partial Q_{\Sigma_g}^2} \right)_0 \frac{\hbar^2 \alpha^2}{(2\alpha^{\Sigma_g})^2} - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 g_{\Sigma_g \Sigma_g}}{\partial Q_+ \partial Q_-} \right)_0 \frac{\hbar^2 (\alpha^{\Sigma_g})^2}{(2\alpha)^2} - \frac{12}{4!} \frac{1}{(2\alpha^{\Sigma_g})^2 (2\alpha)^2} f_{\Sigma_g \Sigma_g +-} \quad (C.10)$$

$$\alpha_3^{sb} = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 g_{+-}}{\partial Q_{\Sigma_u}^2} \right)_0 \frac{\hbar^2 \alpha^2}{(2\alpha^{\Sigma_u})^2} - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 g_{\Sigma_u \Sigma_u}}{\partial Q_+ \partial Q_-} \right)_0 \frac{\hbar^2 (\alpha^{\Sigma_u})^2}{(2\alpha)^2} - \frac{12}{4!} \frac{1}{(2\alpha^{\Sigma_u})^2 (2\alpha)^2} f_{\Sigma_u \Sigma_u +-} \quad (C.11)$$

Las derivadas de los elementos de la matriz de Wilson transformada, \mathcal{G} (2.28), están rela-

cionadas con los términos de la matriz original G de la siguiente manera

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial g_{+-}}{\partial Q_{\Sigma_g}}\right)_0 &= \sqrt{2}\left(\frac{\partial g_{q_a q_a}}{\partial q_1}\right)_0 \\
\left(\frac{\partial g_{+\Sigma_g}}{\partial Q_+}\right)_0 &= -\sqrt{2}\left(\frac{\partial g_{q_1 q_a}}{\partial q_a}\right)_0 \\
\left(\frac{\partial^2 g_{+-}}{\partial Q_+ \partial Q_-}\right)_0 &= \left(\frac{\partial^2 g_{q_a q_a}}{\partial q_a^2}\right)_0 \\
\left(\frac{\partial^2 g_{\Sigma_g \Sigma_g}}{\partial Q_+ \partial Q_-}\right)_0 &= -\left(\frac{\partial^2 g_{\Sigma_u \Sigma_u}}{\partial Q_+ \partial Q_-}\right)_0 = -\left(\frac{\partial^2 g_{q_1 q_2}}{\partial q_a^2}\right)_0 \\
\left(\frac{\partial^2 g_{+-}}{\partial Q_{\Sigma_g}^2}\right)_0 &= -\left(\frac{\partial^2 g_{q_a q_a}}{\partial q_1^2}\right)_0 - \left(\frac{\partial^2 g_{q_a q_a}}{\partial q_1 \partial q_2}\right)_0 \\
\left(\frac{\partial^2 g_{+-}}{\partial Q_{\Sigma_u}^2}\right)_0 &= -\left(\frac{\partial^2 g_{q_a q_a}}{\partial q_1^2}\right)_0 + \left(\frac{\partial^2 g_{q_a q_a}}{\partial q_1 \partial q_2}\right)_0.
\end{aligned} \tag{C.12}$$

Las relaciones de las constantes de fuerza escritas en términos de las coordenadas normales (2.22) y las constantes de fuerza definidas en el esquema local con las coordenadas (2.20) y (2.21) son

$$\begin{aligned}
f_{\Sigma_g \Sigma_g} &= f_{q_1 q_1} + f_{q_1 q_2}, \\
f_{\Sigma_u \Sigma_u} &= f_{q_1 q_1} - f_{q_1 q_2}, \\
f_{+-} &= -f_{q_a q_a}, \\
f_{\Sigma_g +-} &= -\sqrt{2}f_{q_1 q_a q_a}, \\
f_{+- +-} &= \frac{2}{3}f_{q_a q_a q_a q_a}, \\
f_{\Sigma_g \Sigma_g \Sigma_g \Sigma_g} &= \frac{1}{2}f_{q_1 q_1 q_1 q_1} + 2f_{q_1 q_1 q_1 q_2} + \frac{3}{2}f_{q_1 q_1 q_2 q_2}, \\
f_{\Sigma_u \Sigma_u \Sigma_u \Sigma_u} &= \frac{1}{2}f_{q_1 q_1 q_1 q_1} - 2f_{q_1 q_1 q_1 q_2} + \frac{3}{2}f_{q_1 q_1 q_2 q_2}, \\
f_{\Sigma_g \Sigma_g \Sigma_u \Sigma_u} &= \frac{1}{2}f_{q_1 q_1 q_1 q_1} - \frac{1}{2}f_{q_1 q_1 q_2 q_2}, \\
f_{\Sigma_g \Sigma_g +-} &= -f_{q_1 q_1 q_a q_a} - f_{q_1 q_2 q_a q_a}, \\
f_{\Sigma_u \Sigma_u +-} &= -f_{q_1 q_1 q_a q_a} + f_{q_1 q_2 q_a q_a}.
\end{aligned} \tag{C.13}$$

