



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

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

**EFFECTOS DEL ROMPIMIENTO DE POLIADAS EN LA DESCRIPCIÓN
ESPECTROSCÓPICA DE MOLÉCULAS**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTORA EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. MARISOL BERMÚDEZ MONTAÑA

**Dr. RENATO LEMUS CASILLAS
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES**

CIUDAD DE MÉXICO, MÉXICO. JULIO DE 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

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

**EFFECTOS DEL ROMPIMIENTO DE POLIADAS EN LA DESCRIPCIÓN
ESPECTROSCÓPICA DE MOLÉCULAS**

**TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

DOCTORA EN CIENCIAS

**PRESENTA
M. en C. MARISOL BERMÚDEZ MONTAÑA**

**Dr. RENATO LEMUS CASILLAS
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES**



CIUDAD DE MÉXICO, MÉXICO. JULIO DE 2017

A David y a Diego, mis amore

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 Ciencias Integrales, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Huelva, España con la colaboración del Dr. Francisco Pérez Bernal y del Dr. Miguel Carvajal Zaera.

Agradecimientos

Quiero dar las gracias al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para realizar mis estudios de doctorado. A la Universidad Nacional Autónoma de México por abrirme sus puertas y aportar tanto en mi formación académica. Al Instituto de Ciencias Nucleares y al posgrado en Ciencias Químicas por el apoyo brindado. Al Departamento de Ciencias Integrales de la Facultad de Ciencias Experimentales de la Universidad de Huelva por la ayuda brindada en la estancia de investigación.

El más sincero agradecimiento al Dr. Renato. Gracias profe por hacer de mi doctorado una experiencia maravillosa, fui muy afortunada en poder trabajar a su lado. Todo lo que aprendí de usted va más allá de lo académico, es una gran persona y lo admiro muchísimo. Gracias por brindarme su conocimiento, apoyo y confianza.

A la Dra. María Villa y al Dr. Emilio Orgaz miembros del comité tutor por los aportes y comentarios que enriquecieron este trabajo. Al Dr. Octavio Castaños por su importante colaboración en el desarrollo de la investigación. Al Dr. Tomás Rocha y al Dr. Carlos Amador integrantes del jurado por sus comentarios de la tesis. 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 todos los integrantes del Departamento de Ciencias Integrales por hacer mi vida fácil y agradable en tierras andaluzas.

A mi amado hermano David por ser tan valiente y generoso conmigo, por darme la posibilidad de realizar mis sueños y alcanzar mis metas. A mi compañero de camino, por su tierno amor y apoyo incondicional, a Diego por hacer esto realidad y hacer de mi una mejor persona. A mi mami por su gran ejemplo de constancia y responsabilidad, y a mi papi por su ejemplo de superación y deseo de aprender.

A las secretarias Lucila González y Trinidad Ramírez por su invaluable ayuda y colaboración. Al departamento de computo por el soporte y asesoría. Al departamento de docencia por brindarme los espacios y apoyos necesarios para el buen desarrollo de mi investigación. Al programa de acondicionamiento acuático y al centro médico de la UNAM por mantenerme sana física y mentalmente en esta crucial etapa de mi vida.

A todos mi amigos y amigas que han sido mi gran familia en este país. Gracias por todo el apoyo, los consejos y sobre todo los buenos momentos: ¡mi más sincero agradecimiento!

Publicaciones y participación en eventos

- M. Bermúdez-Montaña, R. Lemus, *A study of vibrational excitations of ozone in the framework of a polyad preserving model of interacting Morse oscillators*, Journal of Molecular Spectroscopy, Volume 331, January 2017, Pages 89-105, ISSN 0022-2852, <https://doi.org/10.1016/j.jms.2016.10.003>.
- M. Bermúdez-Montaña, R. Lemus and O. Castaños, *Fidelity, entropy, and Poincaré sections as tools to study the polyad breaking phenomenon*, EPL (Europhysics Letters), Volume 116, Number 1, November 2016, Page 13001, <http://stacks.iop.org/0295-5075/116/i=1/a=13001>.
- Marisol Bermudez-Montaña, Renato Lemus, Francisco Pérez-Bernal, Miguel Carvajal, *Comprehensive vibrational analysis of CO₂ based on a polyad-preserving model*, The European Physical Journal D, Volume 71, Number 6, June 2017, Page 147, ISSN 1434-6079, DOI 10.1140/epjd/e2017-80178-6, <http://dx.doi.org/10.1140/epjd/e2017-80178-6>
- Bermúdez-Montaña, M., Lemus, R., Castaños, O. (2017). *Polyad breaking phenomenon associated with a local-to-normal mode transition and suitability to estimate force constants*. Molecular Physics, 1-28. DOI 10.1080/00268976.2017.1349347, <http://dx.doi.org/10.1080/00268976.2017.1349347>
- Cruz, H., Bermúdez-Montaña, M., Lemus, R. *Time-dependent local-to-normal mode transition in triatomic molecules* Aceptado en Molecular Physics
- 8th Workshop on Quantum Phase Transitions in Nuclei and Many-Body Systems. Praga, República Checa, Junio 6 – 9 2016, Ponencia: “A new point of view of the local to normal mode transition”
- XIV Reunión Mexicana de Físicoquímica Teórica. Guadalajara, México, Noviembre 19 – 21 2015, Póster: “Estudio cuántico y clásico del rompimiento de la poliada en vibraciones moleculares ”
- Problems of Mathematical and Quantum Physics. Cuernavaca, México, Junio 8 – 12 2015, Póster: “Time-Evolution of Vibrational States in Triatomic Molecules”
- New experimental and theoretical developments in molecular spectroscopy – pushing the limits. SPECMO 2014. Corsica, Francia, Septiembre 7 – 13 2014. Póster: “On the local normal mode transition in molecular vibration: a polyad braking point of view”

Índice general

1. Introducción	1
I Transición local normal	9
2. Dos osciladores armónicos interactuantes	11
2.1. Modelo local	12
2.2. Modelo normal	15
3. Transición de modos locales a normales en el oscilador armónico	19
3.1. Conexión entre los modos locales y normales	19
3.2. Carácter local y normal en moléculas triatómicas	23
3.3. middling version	25
3.4. Herramientas para identificar el rompimiento de la poliada	29
3.4.1. Componentes	31
3.4.2. Densidad de probabilidad	32
3.4.3. Fidelidad	39
3.4.4. Enredamiento	40
3.4.5. Mapas de Poncairé	43
4. Dependencia temporal en la transición local-normal para dos osciladores armónicos interactuantes	47
4.1. Descripción dependiente del tiempo de estados vibracionales	48
4.1.1. Esquema normal	48
4.1.2. Esquema local	52
4.2. Dependencia temporal en el comportamiento molecular	54
4.2.1. Moléculas locales	56
4.2.2. Moléculas normales	58

5. Transición de modos locales a normales en osciladores de Morse	63
5.1. Potencial de Morse	64
5.2. Osciladores de Morse interactuantes	65
5.3. Detección de la transición local-normal	67
5.3.1. Componentes	67
5.3.2. Fidelidad y entropía	71
5.3.3. Densidad de probabilidad y mezcla de poliada	74
5.3.4. Secciones de Poincaré	76
5.4. Análisis de cruces evitados	76
5.5. Representación algebraica del potencial de Morse	87
II Análisis espectroscópico	93
6. Descripción espectroscópica de moléculas triatómicas del tipo A_2B	95
6.1. Ozono	95
6.1.1. Hamiltoniano en el espacio de configuraciones	96
6.1.2. Representación algebraica	103
6.1.3. Funciones base	105
6.1.4. Análisis espectroscópico del ozono	106
6.1.4.1. $\hat{H}_{P_{11}}$	108
6.1.4.2. $\hat{H}_{P_{21}}$	112
6.1.4.3. $\hat{H}_{P_{32}}$	116
6.1.5. Resultados	119
6.2. Dióxido de carbono	129
6.2.1. Hamiltoniano en el espacio de configuraciones	129
6.2.2. Hamiltoniano algebraico	131
6.2.3. Funciones base	134
6.2.4. Resultados	135
6.2.4.1. \hat{H}_{212}	135
6.2.4.2. \hat{H}_{213}	141
6.2.4.3. \hat{H}_{214}	147
7. Teoría de perturbaciones de van Vleck	155
7.1. Planteamiento del problema	156
7.2. Teoría de perturbaciones de van Vleck	157
7.3. Rompimiento de la poliada en el ozono	159

8. Conclusiones y perspectivas	161
Apéndice A. Relación entre los operadores locales	165
Apéndice B. Constantes de fuerza y parámetros espectroscópicos en el ozono	167
Bibliografía	181

Capítulo 1

Introducción

Las vibraciones moleculares pueden estudiarse en términos de coordenadas cartesianas o internas [1]. La primera alternativa tiene la ventaja de que la energía cinética es diagonal, pero con la desventaja de que es necesario eliminar los grados de libertad de rotación y translación. Un inconveniente adicional es que las constantes de fuerza resultantes no tienen una interpretación física directa. Por el contrario, la segunda alternativa provee un punto de vista físico más profundo dado que las constantes de fuerza pueden ser interpretadas en el marco de la teoría del enlace de valencia, con la ventaja de que los grados de libertad de rotación y translación se eliminan desde el principio. La desventaja de las coordenadas internas radica en que la energía cinética no es diagonal y en sistemas altamente simétricos surgen modos espurios ¹ que deben ser eliminados.

En cualquiera de estas alternativas es posible llevar a cabo una aproximación en modos normales para desarrollar una descripción espectroscópica vibracional [2–4]. A causa de la importancia del concepto de modo normal como herramienta básica para la asignación de transiciones en espectroscopía el esquema normal ha sido ampliamente usado y puede considerarse sobrevalorado. El procedimiento en modos normales consiste en describir el sistema molecular como un conjunto de osciladores armónicos interactuantes con contribuciones en el Hamiltoniano diagonales y no diagonales, las interacciones no diagonales dan lugar al concepto de poliada, un número pseudo-cuántico que conecta los estados a través de las resonancias más importantes. [5]. El esquema de modos normales puede llevarse a cabo en el espacio de configuraciones o en el algebraico, siendo este último particularmente práctico dado que los cálculos se reducen a manipulaciones algebraicas y además se pueden identificar las interacciones que preservan la poliada de manera directa [3, 4, 6].

¹Un modo espurio es un grado de libertad no físico y aparecen en sistemas altamente simétricos cuando se considera la simetría del sistema.

En tiempos en que la resolución de las técnicas espectroscópicas era baja, la descripción en modos normales fue la base teórica para la descripción de las vibraciones moleculares. El esquema normal fue la única herramienta para interpretar los espectros IR y Raman. Tan pronto como los avances tecnológicos permitieron desarrollar técnicas más refinadas, como por ejemplo la espectroscopía de bombeo de emisión estimulada, se detectaron irregularidades en algunos patrones [7–11]. Algunas de estas irregularidades son debidas a la aparición de barreras de potencial, una situación común en moléculas no rígidas con mínimos múltiples [4, 12, 13]. Otra fuente de anomalías surge cuando la energía incrementa hacia la región de interés químico con la aparición de dobletes de niveles de energía que son difíciles de explicar en el marco de los modos normales (cuando no se tienen en cuenta resonancias). Dichos dobletes surgen naturalmente de un modelo local el cual consiste en describir el sistema molecular como un conjunto de osciladores locales interactuantes y está asociado con los modos de tensión de enlaces que involucran átomos con una gran diferencia de masa, como por ejemplo los enlaces de tipo X-H [14–21].

Aunque la teoría vibracional en modos locales fue principalmente desarrollada en la década de los ochenta, los modelos locales fueron propuestos mucho antes [22–28], pero olvidados dado el éxito relativo de la teoría de modos normales como consecuencia de la baja calidad de la espectroscopía experimental. Es por esto que cuando se retomaron los modelos locales para entender los patrones en las regiones de altas energías, hubo mucho interés en establecer la conexión entre los dos modelos y en el proceso de transferencia de energía vibracional intramolecular dado su importante papel en la reactividad química. Esto ha estimulado estudios desde la mecánica cuántica [29–39], y también en la mecánica clásica con el uso de herramientas modernas extraídas de la teoría de catástrofes [40–48].

La descripción natural de un modelo en modos locales para moléculas semirrígidas es dada en el marco de coordenadas internas, es decir, cuando la energía cinética y potencial son desarrolladas en términos de las coordenadas locales [49]. De esta manera la descripción vibracional se identifica como un conjunto de osciladores locales interactuantes. Este es el caso cuando se consideran las tensiones de osciladores que involucran grandes diferencias de masa. Desde el punto de vista espectroscópico esto se manifiesta a través de pequeños desdoblamientos, medidos en relación a las energías de vibración fundamentales de dos osciladores equivalentes. Una importante ventaja de la descripción local es que se preserva una poliada, esto no resulta obvio ya que la poliada se define en un esquema de modos normales a través de la identificación de resonancias entre las frecuencias fundamentales, sobretonos y combinaciones. Cuando las interacciones entre los osciladores locales no son fuertes, la conexión entre el esquema local y normal se da mediante una transformación

canónica y provee la relación entre los parámetros espectroscópicos conocidos como relaciones x - K introducidas en la década de los 80 y usadas para determinar el carácter local de las moléculas [29–37].

En una descripción en modos locales las principales interacciones consisten en las contribuciones diagonales armónicas y anarmónicas, mientras que las no diagonales corresponden a interacciones que preservan la poliada, para producir el desdoblamiento de estados pertenecientes a la misma poliada [17]. Dicho desdoblamiento da una medida del grado de localidad [18, 19]. Tan pronto como las interacciones no diagonales incrementan, los niveles de energía de diferentes poliadas se acercan y la poliada deja de conservarse. Desde el punto de vista físico un aumento en la interacción no sólo puede interpretarse como un cambio en la geometría o en la razón de masas, sino también en el incremento de las fuerzas de acoplamiento. En esta situación la poliada local \hat{P}_L asociada al esquema local se rompe, deja de conservarse, y se prefiere la descripción en modos normales con una poliada normal \hat{P}_N bien definida. Este fenómeno se manifiesta como un proceso de rompimiento de poliada y tiene como consecuencia la imposibilidad de estimar correctamente las constantes de fuerza a partir del esquema en modos locales [50]. Se tiene entonces una transición entre los modos locales y los modos normales cuando la poliada local deja de estar bien definida. El objetivo de la primera parte de este trabajo es detectar dicha transición.

Cabe hacer notar que se ha estudiado extensamente un sistema de osciladores de Morse cinéticamente acoplados desde diferentes perspectivas. En una serie de tres artículos Matssushita *et al* estudiaron dicho sistema con el fin de detectar comportamiento no ergódico cerca al umbral de disociación [51] y ver tanto la estabilidad de los toros KAM² a través de cambios en la relación de masas [52], como identificar caos en el espectro de energía cuantizado analizando la distribución del espaciamiento de niveles [53]. Análisis semiclásicos usando operadores bosónicos también han identificado la presencia de caos cuando la fuerza de interacción incrementa [54]. A pesar de esto, el punto de vista de este trabajo es diferente y está direccionado a establecer la transición asociada al cambio entre modos locales a normales en un sistema de dos osciladores interactuantes usando el potencial armónico y el de Morse.

Así como se ha planteado en los párrafos anteriores, la transición local-normal en un sistema de dos osciladores interactuantes puede analizarse desde un punto de vista paramétrico en el cual se cambia las propiedades del sistema a través de la parametrización de las

²El teorema KAM (Kolmogorov–Arnold–Moser) provee un criterio de estabilidad en términos de las trayectorias en el espacio fase que son confinadas a un toro.

constantes de fuerza y estructura. Otra manera de abordar la descripción de la transición local-normal es a través de una dependencia temporal en la geometría del sistema. A diferencia de un sistema unidimensional con un Hamiltoniano independiente del tiempo donde la energía es una constante de movimiento, la dependencia temporal conduce a que en ese mismo sistema la energía deje de conservarse. La búsqueda de cantidades invariantes en sistemas paramétricos donde la frecuencia y la masa dependen del tiempo han sido ampliamente estudiados. Lorentz en 1911 [55] introdujo por primera vez un invariante adiabático para el problema del oscilador paramétrico que hoy en día se conoce como el invariante de Ermakov [56]. A través de este invariante es posible obtener de manera analítica la dinámica de un sistema dependiente del tiempo y en este trabajo es usado para determinar la transición local-normal asociada al rompimiento de la poliada en el tiempo.

El desarrollo de métodos teóricos que describan los espectros vibracionales experimentales de moléculas es fundamental en campos de la astronomía, química y física, entre otras disciplinas científicas. El estudio de reacciones químicas que involucran procesos de disociación y recombinación demandan datos espectroscópicos precisos con el fin de validar la superficie de energía potencial SEP estimada a partir de modelos teóricos electrónicos [13]. Los métodos variacionales, donde la energía cinética se calcula de manera exacta y el potencial se desarrolla en términos de las coordenadas escogidas modelan con gran precisión los niveles de energía vibracionales experimentales pero con costos computacionales altos. En estos métodos las coordenadas de fuerza son determinadas por métodos *ab initio* o por ajuste de las energías experimentales. El aspecto crucial de esos métodos está en la definición de las coordenadas y la base en la cual va a ser diagonalizado el Hamiltoniano. Cuatro décadas atrás, cuando los primeros cálculos variacionales se llevaron a cabo [57–59] y se tenían pocos niveles de energía experimentales reportados, la calidad de la SEP no era buena y por lo tanto no se requería mucha precisión en estos cálculos. En la actualidad se cuentan con nuevas herramientas [7–11] que proporcionan espectros de alta resolución promoviendo mejoras significativas en los modelos teóricos con el fin de obtener descripciones precisas y acordes a los datos experimentales disponibles.

Probablemente una de las maneras más simples para describir un espectro molecular vibracional es la construcción de un Hamiltoniano algebraico efectivo basado en el desarrollo de las coordenadas y los momentos en términos de operadores bosónicos para después ajustar los parámetros espectroscópicos [43]. Este enfoque permite identificar las resonancias de manera directa. Sin embargo, dado que la acción de los operadores está asociada a la base del oscilador armónico se espera que el uso de estos operadores presente problemas de convergencia en la región de altas energías del espectro. En particular, límites

bajos en energías de disociación hacen inadecuado el modelo desarrollado sobre la base armónica. Los bajos límites de disociación están relacionados con la anarmonicidad y ésta a su vez con los modos locales, por lo que se espera que en un modelo local sea más conveniente en la descripción de las excitaciones vibracionales de moléculas locales, es decir moléculas con enlaces formados por átomos con masa muy diferente como el caso del agua [17–21]. Se conoce que una descripción apropiada de los grados de libertad de tensión puede llevarse a cabo mediante osciladores de Morse, una característica que se ve reflejada tanto en la base como en el desarrollo de las variables en el potencial [49]. Por otra parte, los operadores de ascenso y descenso del potencial de Morse y Pöschl-Teller [60] satisfacen el álgebra del momento angular [61]. Esta conexión da la posibilidad de obtener una representación algebraica $su(2)$, usando operadores de creación y aniquilación que satisfacen las reglas de conmutación del momento angular, de un Hamiltoniano vibracional molecular completo cuando se considera una molécula semirrígida [50].

El enfoque algebraico basado en el álgebra $su(2)$ estuvo primero restringido a los modos de tensión [62–64], pero más tarde extendido para incluir grados de libertad de flexión moléculas semirrígidas [65–67]. Luego el enfoque basado en $su(2)$ fue reformulado en una forma tensorial aportando un camino sistemático para construir Hamiltonianos efectivos que tomen en cuenta de manera directa la simetría puntual del sistema [68]. En cualquiera de sus formulaciones los modelos algebraicos de $su(2)$ fueron usados de manera fenomenológica donde los parámetros espectroscópicos fueron ajustados a los niveles de energía experimental sin ninguna conexión con las constantes de fuerza y estructura. Este enfoque provee de estados propios pero no la SEP, siendo los estados coherentes³ una alternativa para extraerla [63, 67, 69, 70]. Sin embargo, en el marco de los estados coherentes no se tiene la contribución de la energía cinética por lo que no se pueden hacer predicciones de espectros de especies isotópologas⁴. Este problema fue superado a través de la conexión explícita entre los osciladores de Morse y Pöschl-Teller con el álgebra $su(2)$ [71–73], permitiendo estimar la SEP [50], lo que posibilitó la descripción del espectro Raman para el CO_2 usando el modelo $U(2) \times U(3) \times U(2)$ para el modo de flexión [74].

Una ventaja importante de los métodos algebraicos es que es posible identificar de manera simple las interacciones entre los osciladores, por lo que la selección de los términos del Hamiltoniano se hace de manera sencilla a través de la poliada. De ahí que es posible considerar Hamiltonianos que conserven diferentes poliadas despreciando desde el principio las interacciones que no son importantes. De esta manera, la representación matricial del

³El estado coherente $|\alpha\rangle$ es el vector propio del operador de aniquilación a

⁴Una especie isotópologa de una molécula es aquella que difiere únicamente en su composición isotópica de los átomos.

Hamiltoniano toma la forma de bloques caracterizados por la poliada y la representación irreducible del grupo de simetría. Los métodos algebraicos no pretenden competir con los métodos variacionales sino ofrecer un enfoque simple basado en la teoría de grupos para obtener una descripción vibracional razonable manteniendo la conexión con las coordenadas físicas.

El uso de la poliada resulta válido únicamente a bajas energías por lo que conforme ésta se incrementa se ve la necesidad de romper la poliada. Dado que la poliada se define en términos de los modos normales fundamentales no siempre será posible transformar la poliada a un esquema local, sobre todo en sistemas donde el comportamiento normal es muy fuerte. En ambos casos es necesario tener en cuenta los términos del Hamiltoniano que no preservan la poliada si se quiere trabajar bajo el modelo local y/o obtener el espectro a energías altas [75]. El rompimiento de poliada permite mejorar sensiblemente las funciones de onda, lo que tiene una repercusión importante en la descripción de los espectros, en este caso el Raman e IR. El método perturbativo de van Vleck a través de transformaciones de contacto [76] permite tomar en cuenta interacciones que no preservan la poliada en un Hamiltoniano donde todas sus interacciones conservan dicha poliada, y así incluir interacciones importantes que se han excluido con la aproximación de la poliada. Este método se introdujo inicialmente para estudiar la contribución de los términos de acoplamiento de vibración-rotación en el Hamiltoniano molecular no relativista de moléculas semirrígidas desarrollado por Watson [1, 4, 77, 78]. En cuanto a vibraciones moleculares varios trabajos se han publicado donde se aplica estos métodos para tener en cuenta la mezcla de poliadas de estados altamente excitados [79–83]. Zúñiga ha usado este método para corregir las constantes de fuerza en la base armónica de un ajuste variacional del ozono [84]. En este trabajo se implementa en la descripción vibracional del ozono.

Esta tesis está organizada de la siguiente manera. En la primera parte se estudia la transición local-normal desde el punto de vista del rompimiento de la poliada. En el capítulo dos se establecen las diferencias teóricas entre los esquemas de modos locales y normales usando el potencial armónico lo que da pauta para el planteamiento de la transición entre dichos modos. En el capítulo tres se introducen las herramientas con las que se va a detectar y caracterizar la transición local-normal para dos osciladores armónicos interactuantes. En el capítulo cuatro se estudia la transición local-normal como un problema dinámico y se evalúa el rompimiento de la poliada temporalmente. Por último en el capítulo cinco se detecta la transición local-normal en un sistema de dos osciladores de Morse interactuantes. Se analizan dos tipos de cruces evitados y

se desarrolla la aproximación lineal del potencial de Morse en una representación algebraica.

En la segunda parte de la tesis se consideran las moléculas de ozono y dióxido de carbono. En la primera parte del capítulo seis se realiza la descripción vibracional del ozono comparando tres poliadas. En la segunda parte se tiene en cuenta al dióxido de carbono y tres posibles poliadas para hacer la descripción vibracional. Por último en el capítulo siete se desarrolla un método sistemático a partir del método de perturbaciones de van Vleck para incluir términos de diferentes poliadas en los ajustes realizados del ozono. Finalmente se presentan las principales conclusiones de este proyecto de investigación.

Parte I

Transición local normal

Capítulo 2

Dos osciladores armónicos interactuantes

De manera general, la descripción vibracional de una molécula puede llevarse a cabo bajo un esquema local o normal. El uso de coordenadas internas es el marco natural para emplear el esquema local. El capítulo inicia con el estudio de los grados de libertad de tensión usando coordenadas internas y tomando como modelo el sistema de dos osciladores armónicos que interactúan, en analogía a una molécula triatómica del tipo A_2B . En la segunda parte se toma en cuenta las coordenadas normales y se resaltan las diferencias entre los dos esquemas como se muestra en la Figura 2.1.

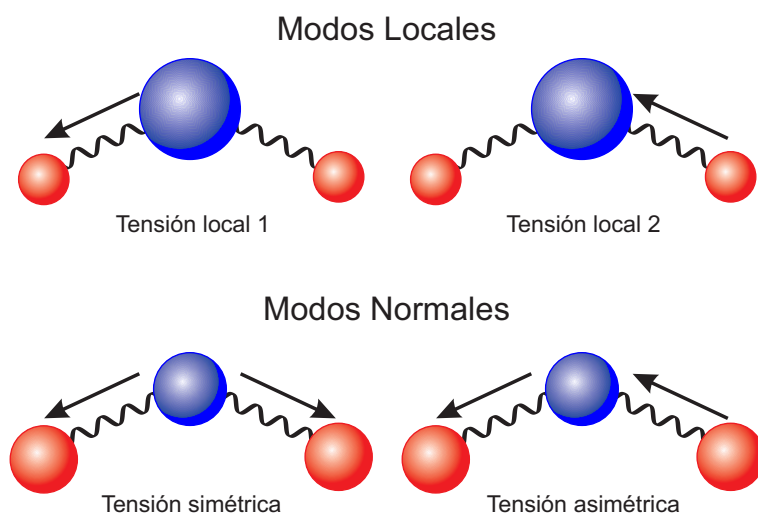


Figura 2.1 Descripción de los esquemas en los que se van a estudiar las vibraciones moleculares.

2.1. Modelo local

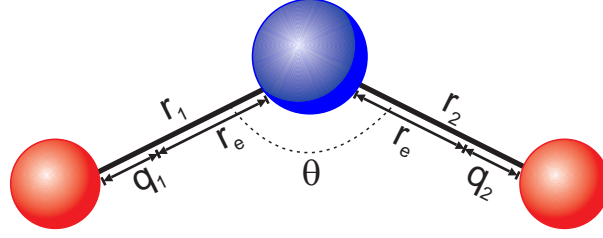


Figura 2.2 Descripción de las coordenadas internas.

El Hamiltoniano que describe los modos vibracionales en términos de las coordenadas de los desplazamientos internos para una molécula del tipo A_2B tiene la siguiente forma general [20]:

$$H^{vib} = \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{p}} \mathbf{G}(\mathbf{q}) \mathbf{p} + V(\mathbf{q}), \quad (2.1)$$

donde \mathbf{q} es el vector que incluye las coordenadas de desplazamiento internos $q_1 = r_1 - r_e$ y $q_2 = r_2 - r_e$, siendo r_e la distancia de equilibrio, Figura 2.2, y \mathbf{p} es el vector de sus momentos asociados $p_k = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k}$. $\mathbf{G}(\mathbf{q})$ es la matriz de Wilson [1] y da la conexión entre las coordenadas cartesianas y las internas. Para este caso dicha matriz evaluada en el equilibrio tiene como elementos las siguientes expresiones

$$g_{rr}^0 = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}, \quad g_{rr'}^0 = \frac{\cos \theta}{m_B}; \quad (2.2)$$

donde θ es el ángulo formado por los dos enlaces, m_A corresponde a la masa de los átomos externos y m_B a la masa del átomo central. Por último, $V(\mathbf{q})$ es el potencial de interacción, como primera aproximación se toma el potencial armónico y posteriormente el potencial de Morse. El problema consiste entonces en resolver la ecuación de valores propios para el Hamiltoniano vibracional dada por

$$H^{vib} |\Psi\rangle = E^{vib} |\Psi\rangle. \quad (2.3)$$

Considerando el desarrollo de \mathbf{G} y V hasta orden cuadrático, el Hamiltoniano (2.1) tiene la siguiente forma

$$\hat{H} = \frac{1}{2} g_{rr}^0 \sum_{i=1}^2 \hat{p}_i^2 + \frac{1}{2} f_{rr} \sum_{i=1}^2 \hat{q}_i^2 + g_{rr'}^0 \hat{p}_1 \hat{p}_2 + f_{rr'} \hat{q}_1 \hat{q}_2, \quad (2.4)$$

donde f_{rr} es la constante de fuerza de cada oscilador y $f_{rr'}$ la constante de fuerza del potencial de interacción entre los dos osciladores.

La estrategia para resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo consiste en transformar el Hamiltoniano (2.4) a la representación algebraica haciendo uso de los operadores bosónicos de creación \hat{a}_i^\dagger y aniquilación \hat{a}_i , de ahora en adelante notado como $\hat{a}_i^\dagger(\hat{a}_i)$. Esto se logra a través de las siguientes expresiones

$$\hat{p}_i = i \hbar \alpha_0 (\hat{a}_i^\dagger - \hat{a}_i), \quad \hat{q}_i = \frac{1}{2 \alpha_0} (\hat{a}_i^\dagger + \hat{a}_i), \quad (2.5)$$

con

$$\alpha_0^2 = \frac{1}{2\hbar} \sqrt{\frac{f_{rr}}{g_{rr}^o}} = \frac{\mu \omega_0}{2\hbar}, \quad (2.6)$$

donde $\mu = 1/g_{rr}^o$ y la frecuencia es $\omega_0 = \sqrt{f_{rr}/g_{rr}^o}$. Los operadores $\hat{a}_i^\dagger(\hat{a}_i)$ satisfacen las siguientes reglas de conmutación

$$\begin{aligned} [\hat{a}_i, \hat{a}_i^\dagger] &= 1, \\ [\hat{N}_i, \hat{a}_i^\dagger] &= \hat{a}_i^\dagger, \\ [\hat{N}_i, \hat{a}_i] &= -\hat{a}_i. \end{aligned} \quad (2.7)$$

El Hamiltoniano (2.4) en la representación algebraica queda entonces expresado como

$$\hat{H} = \frac{\hbar \omega_0}{2} \left\{ \sum_{i=1}^2 (\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i + \hat{a}_i \hat{a}_i^\dagger) + \lambda (\hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2 + \hat{a}_1 \hat{a}_2^\dagger) + \lambda' (\hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2^\dagger + \hat{a}_1 \hat{a}_2) \right\}, \quad (2.8)$$

con

$$\lambda = (x_f + x_g), \quad \lambda' = (x_f - x_g), \quad (2.9)$$

donde por conveniencia se toman las siguientes definiciones

$$x_f = \frac{f_{rr'}}{f_{rr}}, \quad x_g = \frac{g_{rr'}^o}{g_{rr}^o}. \quad (2.10)$$

Se introduce ahora el operador de poliada local bajo la expresión

$$\hat{P}_L = \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_1 + \hat{a}_2^\dagger \hat{a}_2 = \hat{n}_1 + \hat{n}_2, \quad (2.11)$$

donde $\{\hat{n}_1, \hat{n}_2\}$ son los operadores locales de número. Evaluando el conmutador entre el Hamiltoniano (2.8) y la poliada (2.11) usando las relaciones (2.7) se obtiene

$$[\hat{H}, \hat{P}_L] = 2\lambda' (\hat{a}_1 \hat{a}_2 - \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2^\dagger), \quad (2.12)$$

es decir, el último término del Hamiltoniano (2.8) no conmuta con la poliada \hat{P}_L . Se puede proponer un Hamiltoniano local que satisfaga $[\hat{H}, \hat{P}_L] = 0$, al hacer $\lambda' = 0$ en (2.8)

$$\hat{H}_{\text{loc}} = \frac{\hbar \omega_0}{2} \left[\sum_{i=1}^2 (\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i + \hat{a}_i \hat{a}_i^\dagger) + \lambda (\hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2 + \hat{a}_1 \hat{a}_2^\dagger) \right]. \quad (2.13)$$

Desde el punto de vista de la mecánica clásica, que el corchete de Poisson del Hamiltoniano con una función de coordenadas y momentos $f(q, p)$ sea cero, $\{f, H\} = 0$, implica que f es una cantidad conservada, una constante de movimiento que reduce los grados de libertad del sistema. Desde el punto de vista cuántico, se tiene un buen número cuántico que clasifica los estados con una etiqueta adicional. En el sistema que se está analizando, que el Hamiltoniano local conmute con \hat{P}_L permite clasificar la base armónica local $|n_1 n_2\rangle = |n_1\rangle \otimes |n_2\rangle$ por número de P_L estableciendo así subespacios donde los estados con la misma P_L sólo interactúan entre ellos. El Hamiltoniano (2.13) se identifica con sistemas con comportamiento de modos locales, es decir, sistemas donde predomina un Hamiltoniano a orden cero, que consiste en los Hamiltonianos de osciladores independientes, y un potencial de interacción pequeño

$$\hat{H}_L = \hat{H}_0^{\text{loc}} + \hat{V}_{\text{int}}^{\text{loc}}. \quad (2.14)$$

En moléculas triatómicas el ejemplo por excelencia de comportamiento local lo da el agua. En esta molécula la razón entre las masas del hidrógeno y el oxígeno es tan grande que la transferencia de energía entre los osciladores es pobre haciendo que el potencial de interacción sea pequeño. Para esta molécula la \hat{P}_L abarca todas las resonancias que conmutan con el Hamiltoniano.

Un modelo más realista es considerar osciladores anarmónicos para \hat{H}_0 , como por ejemplo osciladores con potencial de Morse, y dejar un potencial que preserve \hat{P}_L . Este modelo es conocido como *osciladores anarmónicos acoplados armónicamente* (AOHC, por sus siglas en inglés) con el Hamiltoniano expresado como

$$\hat{H}_{\text{AOHC}} = \hat{H}_1^{\text{M}} + \hat{H}_2^{\text{M}} + \lambda (\hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2 + \hat{a}_1 \hat{a}_2^\dagger), \quad (2.15)$$

donde \hat{H}_i^M son los Hamiltonianos de Morse dados por

$$\hat{H}_i^M = \hbar\omega_0(\hat{v}_i + 1/2) - \omega x(\hat{v}_i + 1/2)^2, \quad (2.16)$$

con v_i igual al número de cuantos asociados al i -ésimo oscilador y ωx igual al parámetro de anarmonicidad. El Hamiltoniano (2.15) es la base de la teoría de modos locales desarrollada en la década de los ochenta [17–21].

En la Figura 2.3 se presenta un esquema del espectro generado por un Hamiltoniano del tipo local. Si se inicia con dos osciladores sin interacción (color negro), el espectro tendrá multipletes igualmente espaciados. Al adicionar un término anarmónico (en azul) los multipletes se desdoblán parcialmente. Ahora bien, cuando la interacción entre los dos osciladores es permitida a través del último término (en verde) los dobletes se desdoblán completamente. La magnitud de los desdoblamientos está en función de los parámetros espectroscópicos ωx y λ , para este caso es pequeña permitiendo identificar a los estados por poliada \hat{P}_L evitando un traslape entre estados de diferentes poliadas. A medida que la interacción incrementa, los estados se cruzan y la poliada local deja de ser un buen número cuántico.

Por otro lado, es posible diferenciar el comportamiento de los estados dentro de una misma poliada. Para dar un ejemplo, se van a tomar los estados de la poliada cuatro. Se puede apreciar un par de estados muy cercanos en energía, casi degenerados, mientras que los demás estados están separados unos de los otros. Esto se da porque la interacción de los estados $|40\rangle$ y $|04\rangle$ se lleva a cabo a través de los estados $|31\rangle$, $|22\rangle$ y $|13\rangle$ dado que el término de interacción transfiere un cuanto cada vez. En cambio, los estados $|31\rangle$ y $|13\rangle$ interactúan sólo a través del estado $|22\rangle$ permitiendo una mayor transferencia de energía. Desde el punto de vista del modelo de transición local-normal desarrollado en la década de los ochenta [18, 19, 85] se identifica a los estado $|40\rangle$ y $|04\rangle$ como estados con comportamiento local y a los estados $|31\rangle$, $|22\rangle$ y $|13\rangle$ como estados con comportamiento normal. Es importante resaltar en este punto, que dicha clasificación del carácter de los estados se da para una sistema donde la interacción es pequeña.

2.2. Modelo normal

El modelo normal se prefiere en sistemas donde las masas de los átomos involucrados en cada enlace son similares y presentan geometría lineal. La forma general del Hamiltoniano

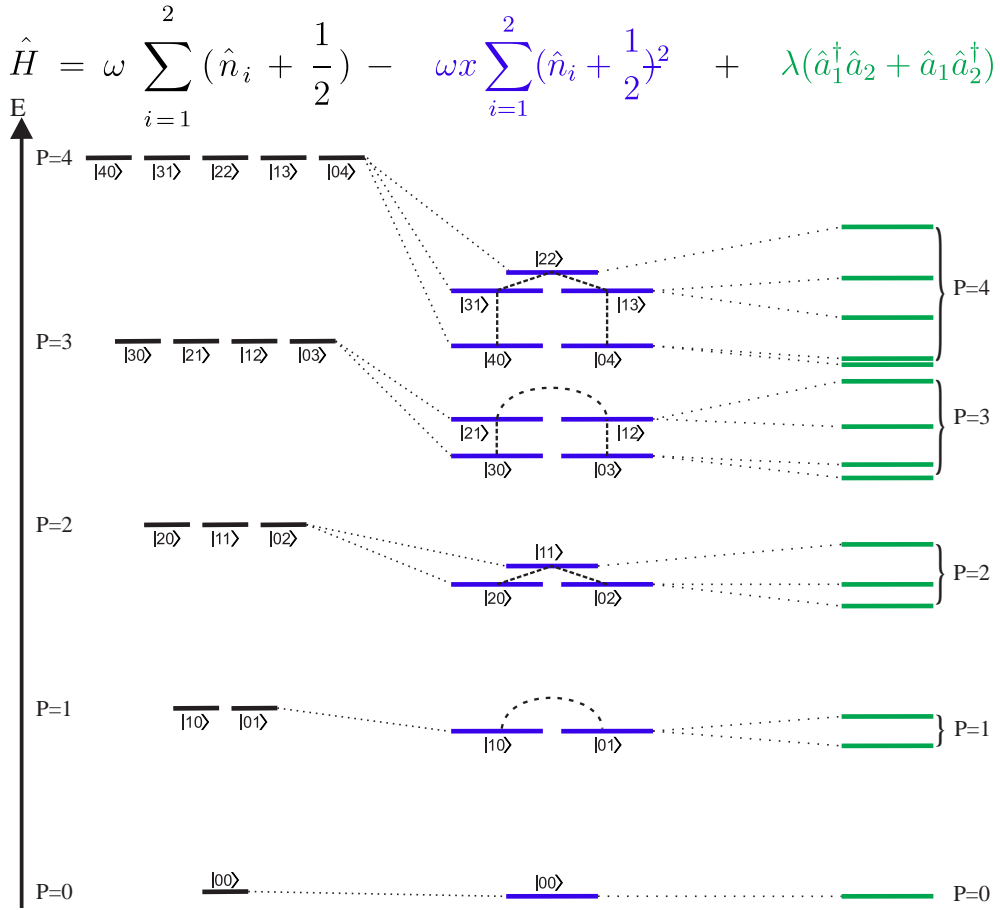


Figura 2.3 Comparación de los espectros de energía en función de los términos incluidos para un Hamiltoniano de dos osciladores armónicos. Todos los términos del Hamiltoniano preservan la paridad \hat{P}_L y cada término del Hamiltoniano tiene un asociado un color que es el mismo al color del espectro.

para este modelo es

$$\hat{H}_{\text{Nor}} = \hat{H}_0^{\text{nor}} + \hat{V}_{\text{int}}^{\text{nor}}, \quad (2.17)$$

donde \hat{H}_0^{nor} representa la contribución de dos osciladores armónicos no interactuantes asociados con los modos normales y la interacción $\hat{V}_{\text{int}}^{\text{nor}}$ involucra interacciones diagonales así como términos resonantes que define una poliada normal \hat{P}_N . En general esta poliada no es igual a la poliada local \hat{P}_L definida (2.11) como se probará más adelante mediante un cambio de coordenadas en el Hamiltoniano (2.4). Para ello se introducen las coordenadas normales

$$\hat{S}_g = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{q}_1 + \hat{q}_2), \quad \hat{S}_u = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{q}_1 - \hat{q}_2), \quad (2.18)$$

con la correspondiente transformación en los momentos conjugados

$$\hat{P}_g = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{p}_1 + \hat{p}_2), \quad \hat{P}_u = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{p}_1 - \hat{p}_2). \quad (2.19)$$

En estas nuevas coordenadas, el Hamiltoniano (2.4) es diagonal y toma la forma de dos osciladores armónicos independientes (los modos normales)

$$\hat{H} = \frac{1}{2}(G_{gg}^0 \hat{P}_g^2 + G_{uu}^0 \hat{P}_u^2) + \frac{1}{2}(F_{gg} \hat{S}_g^2 + F_{uu} \hat{S}_u^2), \quad (2.20)$$

con las siguientes expresiones para las constantes

$$G_{gg}^0 = g_{rr}^o + g_{rr'}^o, \quad G_{uu}^0 = g_{rr}^o - g_{rr'}^o, \quad (2.21)$$

$$F_{gg} = f_{rr} + f_{rr'}, \quad F_{uu} = f_{rr} - f_{rr'}. \quad (2.22)$$

La representación algebraica del Hamiltoniano (2.20) se obtiene usando los siguientes operadores bosónicos

$$\hat{a}_\gamma^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2\hbar}} \left(\frac{1}{\alpha_\gamma} \hat{S}_\gamma - i \alpha_\gamma \hat{P}_\gamma \right), \quad \hat{a}_\gamma = \frac{1}{\sqrt{2\hbar}} \left(\frac{1}{\alpha_\gamma} \hat{S}_\gamma + i \alpha_\gamma \hat{P}_\gamma \right), \quad (2.23)$$

donde $\gamma = g, u$ tienen las siguientes definiciones

$$\alpha_g^2 = \sqrt{\frac{G_{gg}^0}{F_{gg}}} = \frac{1}{2\hbar\alpha_0^2 r}, \quad \alpha_u^2 = \sqrt{\frac{G_{uu}^0}{F_{uu}}} = \frac{1}{2\hbar\alpha_0^2 s}, \quad (2.24)$$

y por conveniencia se ha definido

$$r = \sqrt{\frac{1+x_f}{1+x_g}}, \quad s = \sqrt{\frac{1-x_f}{1-x_g}}, \quad (2.25)$$

ya que en el límite local $r, s \rightarrow 1$. La representación algebraica de (2.20) toma la siguiente forma

$$\hat{H} = \frac{\hbar\omega_g}{2}(\hat{a}_g^\dagger\hat{a}_g + \hat{a}_g\hat{a}_g^\dagger) + \frac{\hbar\omega_u}{2}(\hat{a}_u^\dagger\hat{a}_u + \hat{a}_u\hat{a}_u^\dagger), \quad (2.26)$$

donde

$$\begin{aligned} \omega_g &= \omega_0\sqrt{(1+x_f)(1+x_g)}, \\ \omega_u &= \omega_0\sqrt{(1-x_f)(1-x_g)}. \end{aligned} \quad (2.27)$$

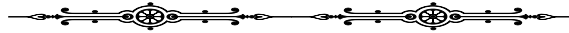
Bajo esta descripción, la poliada es definida teniendo en cuenta las resonancias establecidas por las frecuencias ω_g y ω_u . La molécula de CO_2 es un buen ejemplo para ser modelada bajo el esquema normal, las razón en la masa entre el oxígeno y el carbono es 4:3, y presenta una geometría lineal. Como consecuencia de esto, el desdoblamiento entre los estados fundamentales es grande estableciéndose una resonancia dada por $2\omega_u \approx 4\omega_g$. Entonces, se puede considerar como posible poliada la siguiente expresión

$$\hat{P}_N = 2\hat{n}_g + 4\hat{n}_u, \quad (2.28)$$

donde han sido definidos los operadores número simétrico y antisimétrico como $\hat{n}_g = \hat{a}_g^\dagger\hat{a}_g$ y $\hat{n}_u = \hat{a}_u^\dagger\hat{a}_u$, respectivamente. De manera general la poliada normal toma siguiente forma

$$\hat{P}_N = \gamma_1 \hat{n}_g + \gamma_2 \hat{n}_u, \quad (2.29)$$

donde $\hat{n}_\gamma = \hat{a}_\gamma^\dagger\hat{a}_\gamma$, mientras que $\{\gamma_1, \gamma_2\}$ son enteros que se establecen a través de las resonancias entre los modos de tensión. Es fácil ver que $[\hat{P}_N, \hat{H}] = 0$ y la poliada \hat{P}_N se preserva.



En este capítulo han quedado establecidas las principales características del esquema local y normal así como las diferencias entre la poliada local y normal. En el siguiente capítulo se establecerá la transición de modos locales a normales probándose que en general $\hat{P}_N \neq \hat{P}_L$ a menos que se presente un comportamiento de modos locales.

Capítulo 3

Transición de modos locales a normales en el oscilador armónico

En el capítulo anterior se presentaron dos esquemas en los que se puede estudiar los modos de tensión de dos osciladores armónicos que interactúan. En este capítulo se establecerá la conexión que existe entre los dos esquemas para así poder plantear la transición entre los modos locales y normales.

3.1. Conexión entre los modos locales y normales

La conexión entre el modelo local (2.8) y el modelo normal (2.26) queda establecida en términos de los operadores bosónicos (locales y normales) como una transformación del tipo Bogoliubov [86] de la siguiente manera

$$\begin{aligned}\hat{a}_g^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{2}}\{f_{1g}(\hat{a}_1^\dagger + \hat{a}_2^\dagger) + f_{2g}(\hat{a}_1 + \hat{a}_2)\}, \\ \hat{a}_u^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{2}}\{f_{1u}(\hat{a}_1^\dagger - \hat{a}_2^\dagger) + f_{2u}(\hat{a}_1 - \hat{a}_2)\},\end{aligned}\tag{3.1}$$

con

$$\begin{aligned}f_{1g} &= \frac{(r+1)}{2\sqrt{r}}, & f_{2g} &= \frac{(r-1)}{2\sqrt{r}}, \\ f_{1u} &= \frac{(s+1)}{2\sqrt{s}}, & f_{2u} &= \frac{(s-1)}{2\sqrt{s}},\end{aligned}\tag{3.2}$$

donde $r, s \neq 0$ dada su definición en (2.25). Ahora se puede ver la conexión entre las poliadas \hat{P}_L y \hat{P}_N reemplazando (3.1) en (2.29). Este procedimiento conduce a

$$\hat{P}_N = \zeta_0 + \beta_0 \hat{P}_L + \beta_1 (\hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2 + \hat{a}_1 \hat{a}_2^\dagger) + \beta_2 (\hat{a}_1^{\dagger 2} + \hat{a}_2^{\dagger 2} + \hat{a}_1^2 + \hat{a}_2^2) + \beta_3 (\hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2^\dagger + \hat{a}_1 \hat{a}_2), \quad (3.3)$$

donde

$$\begin{aligned} \zeta_0 &= \frac{2}{8rs} [\gamma_1 s (r-1)^2 + \gamma_2 r (s-1)^2], \\ \beta_0 &= \frac{2}{8rs} [\gamma_1 s (r^2 + 1) + \gamma_2 r (s^2 + 1)], \\ \beta_1 &= \frac{2}{8rs} [\gamma_1 s (r^2 + 1) - \gamma_2 r (s^2 + 1)], \\ \beta_2 &= \frac{1}{8rs} [\gamma_1 s (r^2 - 1) + \gamma_2 r (s^2 - 1)], \\ \beta_3 &= \frac{1}{8rs} [\gamma_1 s (r^2 - 1) - \gamma_2 r (s^2 - 1)]. \end{aligned} \quad (3.4)$$

Esto muestra que en general $\hat{P}_N \neq \hat{P}_L$. La cuestión ahora es determinar bajo qué condición se cumple $\hat{P}_L = \hat{P}_N$. Una solución trivial es tomar el límite local de manera extrema con

$$|x_f| \rightarrow 0; \quad |x_g| \rightarrow 0, \quad (3.5)$$

lo cual implica $\gamma_1 = \gamma_2$ dado que los desdoblamiento desaparecen. En este límite $r = s = 1$ y es claro que $\hat{P}_L = \hat{P}_N$.

Sin embargo, se quiere estudiar el caso cuando la \hat{P}_L es aún preservada bajo la condición $\hat{P}_L \approx \hat{P}_N$, pero no en el límite trivial de interacción nula entre ambos osciladores.

Como punto de partida es conveniente introducir la siguiente transformación unitaria

$$\begin{aligned} \hat{a}_g^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{c}_1^\dagger + \hat{c}_2^\dagger), & \hat{a}_u^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{c}_1^\dagger - \hat{c}_2^\dagger), \\ \hat{a}_g &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{c}_1 + \hat{c}_2), & \hat{a}_u &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{c}_1 - \hat{c}_2). \end{aligned} \quad (3.6)$$

Cuando se reemplaza (3.6) en el Hamiltoniano (2.26) se obtiene

$$\hat{H} = \frac{\hbar \omega_{\text{nor}}}{2} \sum_{i=1}^2 (\hat{c}_i^\dagger \hat{c}_i + \hat{c}_i \hat{c}_i^\dagger) + \frac{\hbar \lambda_{\text{nor}}}{2} (\hat{c}_1^\dagger \hat{c}_2 + \hat{c}_1 \hat{c}_2^\dagger) \quad (3.7)$$

con los parámetros espectroscópicos definidos como

$$\omega_{\text{nor}} = \frac{\omega_0}{2} \left(\sqrt{(1+x_f)(1+x_g)} + \sqrt{(1-x_f)(1-x_g)} \right), \quad (3.8a)$$

$$\lambda_{\text{nor}} = \omega_0 \left(\sqrt{(1+x_f)(1+x_g)} - \sqrt{(1-x_f)(1-x_g)} \right). \quad (3.8b)$$

Es importante notar que los operadores $\hat{c}_i^\dagger(\hat{c}_i)$ no corresponden a los operadores locales físicos $\hat{a}_i^\dagger(\hat{a}_i)$, pero puede establecerse el isomorfismo

$$\hat{c}_i^\dagger \longleftrightarrow \hat{a}_i^\dagger, \quad \hat{c}_i \longleftrightarrow \hat{a}_i. \quad (3.9)$$

a través de una base local física escogiendo que la acción de dichos operadores sea la misma que la de los operadores físicos, con lo que el Hamiltoniano (3.7) resulta en

$$\widehat{H} = \omega_{\text{nor}} \sum_{i=1}^2 (a_i^\dagger a_i + a_i a_i^\dagger) + \lambda_{\text{nor}} (a_1^\dagger a_2 + a_1 a_2^\dagger), \quad (3.10)$$

es decir, se tiene el mismo Hamiltoniano algebraico que puede describir moléculas con comportamiento local o normal, según la interpretación de las constantes.

Esto implica que ambos Hamiltonianos, (2.8) y (3.10) generan el mismo espectro de energía, pero las constantes de fuerza derivan de parámetros espectroscópicos diferentes. Desde el punto de vista espectroscópico, si se usa el modelo local para estimar las constantes de fuerza en una molécula normal el resultado será incorrecto ya que se estarán usando ω y λ de (2.13). Si se quieren determinar correctamente las constantes de fuerza y usar un esquema local es necesario aplicar una transformación canónica al Hamiltoniano (2.26) para obtener unos nuevos operadores locales donde los parámetros espectroscópicos provean las constantes de fuerza correctas.

La diferencia entre los operadores locales \hat{c}_i y \hat{a}_i se manifiesta en el hecho de que los parámetros espectroscópicos $\{\omega_0, \lambda\}$ involucrados en (2.13) no son iguales a $\{\omega_{\text{nor}}, \lambda_{\text{nor}}\}$ en (3.7). Sin embargo, se espera una coincidencia en estos parámetros para moléculas con comportamiento local. Con el objetivo de elucidar las condiciones que se deben satisfacer para que $\hat{P}_L \approx \hat{P}_N$ se cumpla sin caer en el caso trivial (3.5) se considera el desarrollo en serie de Taylor de los parámetros espectroscópicos (3.8) como función de las variables x_f y

x_g alrededor de cero con el siguiente resultado

$$\begin{aligned}\omega_{\text{nor}} &= \frac{\omega_0}{2} \left(1 + \frac{1}{8}(x_g - x_f)^2 + \dots \mathcal{O}(x^3) \right), \\ \lambda_{\text{nor}} &= \omega_0(x_g + x_f) \left(1 + \frac{1}{8}(x_g - x_f)^2 + \dots \mathcal{O}(x^3) \right),\end{aligned}\tag{3.11}$$

Manteniendo solo los términos lineales x_f y x_g , se puede imponer la siguiente condición sobre los términos cuadráticos

$$\gamma \equiv \frac{1}{8}(x_f - x_g)^2 \ll 1\tag{3.12}$$

con el fin de recuperar los parámetros locales involucrados en (2.13). Dado que este resultado debe ser consistente con el límite estrictamente local (3.5) esta condición también debe considerarse junto con

$$|x_f| \ll 1; \quad |x_g| \ll 1.\tag{3.13}$$

Bajo las condiciones (3.12) y (3.13) se recuperan los parámetros espectroscópicos asociados a la interacción de dos osciladores armónicos con comportamiento local, y en consecuencia el Hamiltoniano (2.26) se reduce al esquema local (2.8) con $\lambda' = 0$ y con los parámetros espectroscópicos dados por λ y ω_0 . Estas condiciones establecen el límite local, caracterizado por la facilidad del modelo local de estimar las constantes de fuerza a orden cero. Fuera de este límite, existe entonces una discrepancia entre las constantes de fuerza obtenidas a través de (3.8) y (2.13):

$$\omega_0 = \sqrt{f_{rr}g_{rr}^o}; \quad \lambda = x_f + x_g.\tag{3.14}$$

Haciendo ahora un análisis similar sobre la poliada local \hat{P}_L y la normal \hat{P}_N se hace el desarrollo en serie de Taylor de los términos r y s en la ecuación (2.25) en términos de las variables x_f y x_g :

$$\begin{aligned}r &= 1 + \frac{1}{2}(x_f - x_g) - \frac{1}{8}(x_f + x_g)^2 + \frac{x_g^2}{2} + \dots, \\ s &= 1 - \frac{1}{2}(x_f - x_g) - \frac{1}{8}(x_f + x_g)^2 + \frac{x_g^2}{2} + \dots.\end{aligned}\tag{3.15}$$

Reemplazando (3.15) en (3.4) y teniendo en cuenta las condiciones del límite local (3.12) y (3.13) se obtiene

$$\beta_0 \approx 1; \quad \zeta_0 = \beta_i \approx 0; \quad i = 1, 2, 3.\tag{3.16}$$

Adicionalmente, dado que en el límite local la interacción entre los osciladores es poca se produce un desdoblamiento pequeño haciendo que $\gamma_1 = \gamma_2 = 1$ y por lo tanto

$$\hat{P}_N \approx \hat{P}_L. \quad (3.17)$$

3.2. Carácter local y normal en moléculas triatómicas

La capacidad para estimar las constantes a orden cero está relacionada a la condición (3.12) como se mostrará ahora. Es posible estimar las constantes de fuerza usando la descripción local o normal en términos de las energías de los modos fundamentales E_g y E_u . En general se espera que los valores obtenidos por los dos esquemas sean diferentes, un hecho que se demuestra en esta investigación. En el marco de la descripción local, los estados propios de un cuanto son

$$|\Psi_g\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|10\rangle + |01\rangle), \quad |\Psi_u\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|10\rangle - |01\rangle), \quad (3.18)$$

con valores propios dados por

$$E_g = \hbar\omega_0(1 + \lambda/2); \quad E_u = \hbar\omega_0(1 - \lambda/2). \quad (3.19)$$

A partir de estas expresiones y de (3.14) se pueden obtener las constantes de fuerzas que se resumen en la columna izquierda de la Tabla 3.1. Por otra parte, a partir del Hamiltoniano (2.26) y las frecuencias (2.27) se obtienen las constantes de fuerza mostradas en la columna de la derecha de la misma tabla.

Tabla 3.1 Constantes de fuerza como función de los parámetros espectroscópicos para ambos esquemas, local y normal.

Esquema de modos locales	Esquema de modos normales
$f_{rr} = \frac{1}{\hbar^2 g_{rr}^0} \left(\frac{E_g + E_u}{2} \right)^2$	$f_{rr} = \frac{(1+\epsilon)}{2\epsilon} \frac{E_u^2}{\hbar^2 g_{rr}^0}$
$f_{rr'} = f_{rr} \left(\frac{E_g - E_u}{(E_g + E_u)/2} - \frac{g_{rr'}^0}{g_{rr}^0} \right)$	$f_{rr'} = f_{rr} \left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 1} \right)$
$f_{rr} \rightarrow F_{rr}; \quad f_{rr'} \rightarrow F_{rr'}$	$\epsilon = \left(\frac{E_g}{E_u} \right)^2 \left(\frac{1 - x_g}{1 + x_g} \right)$

Evidentemente las expresiones son diferentes y resulta interesante poder establecer una medida de su diferencia. Para llevar esto a cabo se introducen los siguientes parámetros

$$\eta = \frac{\epsilon_1 + \epsilon_2}{2}; \quad \epsilon_1 = \left| 1 - \frac{f_{rr}}{F_{rr}} \right|, \quad \epsilon_2 = \left| 1 - \frac{f_{rr'}}{F_{rr'}} \right|. \quad (3.20)$$

donde se ha usado la notación $F_{rr}, F_{rr'}$ para las constantes extraídas a partir del esquema de modos locales con el objetivo de distinguirlas de las obtenidas del esquema normal $f_{rr}, f_{rr'}$. El parámetro η da una medida de la capacidad del modelo local para proveer las constantes de fuerza adecuadas. Éste se hace cero en el límite local e incrementa cuando se manifiesta el carácter normal. En ese mismo sentido es conveniente introducir el parámetro ζ como

$$\zeta = \frac{2}{\pi} \left| \arctan \left(\frac{E_g - E_u}{(E_g + E_u)/2} \right) \right|, \quad (3.21)$$

el cual da una medida del grado de localidad [87]. En la Tabla 3.2 se presentan los valores de las energías fundamentales, las constantes de estructura y el parámetro ζ , mientras que en la Tabla 3.3 se presentan las constantes de fuerza y los parámetros ϵ, η y γ , para algunas moléculas triatómicas en orden de carácter normal dado por el parámetro ζ . El parámetro η indica que desde H₂Se a F₂O una descripción en modos locales proveerá una buena estimación de las constantes de fuerza mientras que de SO₂ a CS₂ se deberá considerar el esquema normal.

Tabla 3.2 Energías fundamentales, constantes de estructura y parámetro ζ para algunas moléculas triatómicas.

Molécula	m_A/m_B	x_g	E_g (cm ⁻¹)	E_u (cm ⁻¹)	ζ
H ₂ Se [21]	79	-0.0002	2344.36	2357.66	0.0036
H ₂ O [88]	16	-0.0147	3657.1	3755.9	0.0170
O ₃ [89]	1	-0.2254	1103.14	1042.8	0.0358
Cl ₂ O [90]	0.452	-0.2457	641.96	686.54	0.0427
F ₂ O [91]	0.842	-0.12211	899	1010	0.0737
SO ₂ [92]	2	-0.1631	1151.24	1361.76	0.1057
NO ₂ [93]	0.875	-0.3725	1319.77	1619	0.1279
CO ₂ [94]	0.75	-0.5714	1285.4	2349.14	0.3371
CS ₂ [95]	0.375	-0.7273	676.848	1558.787	0.4253

Tabla 3.3 Constantes de fuerza y parámetros ϵ, η y γ para algunas moléculas triatómicas.

Molécula	F_{rr}	$F_{rr'}$	X_F	f_{rr}	$f_{rr'}$	x_f	η	γ
H ₂ Se	3.215	-0.0175	-0.0054	3.2513	-0.0177	-0.0054	0.0112	$3.407 \cdot 10^{-6}$
H ₂ O	7.617	-0.0909	-0.0119	7.9158	-0.0944	-0.0119	0.0392	$9.805 \cdot 10^{-7}$
O ₃	5.426	1.5283	0.2817	4.0097	1.1151	0.2781	0.2657	$3.16 \cdot 10^{-2}$
Cl ₂ O	2.864	0.5115	0.1786	2.5894	0.4703	0.1816	0.0882	$2.283 \cdot 10^{-2}$
F ₂ O	4.662	0.0272	0.0058	5.1869	0.0327	0.0063	0.1586	$2.062 \cdot 10^{-3}$
SO ₂	9.921	-0.0438	-0.0044	11.6915	-0.0391	-0.0033	0.1437	$3.191 \cdot 10^{-3}$
NO ₂	9.497	1.6035	0.1688	9.7310	1.7984	0.1848	0.0731	$3.882 \cdot 10^{-2}$
CO ₂	13.340	-0.1857	-0.0139	21.2988	0.9931	0.0466	3.4719	$4.775 \cdot 10^{-2}$
CS ₂	6.424	-0.3964	-0.0617	11.4769	1.0153	0.0885	2.1738	$8.318 \cdot 10^{-2}$

Este análisis muestra que si se empieza de un comportamiento de modos locales debe existir una región donde la igualdad $\hat{P}_L = \hat{P}_N$ deje de ser válida y por lo tanto la capacidad del modelo local para estimar correctamente las constantes de fuerza. Se deduce entonces que existe una transición entre los modos locales a modos normales. Esta transición debe estar promovida por un cambio en la fuerza de interacción en la energía cinética, lo cual puede ser interpretado como una modificación en la razón de masas entre los átomos [51–53], lo que conlleva a decir que se está transformando completamente el sistema molecular de uno a otro [87]. A fin de analizar esta región se propone estudiar el cambio entre la molécula H₂O a CO₂, estudio que se desarrolla en la siguiente sección.

3.3. Transición de modos locales en el agua a modos normales en el dióxido de carbono

En la Figura 3.1 se muestra la distribución de las moléculas de la Tabla 3.2 según sus valores de ζ y γ . Se pueden detectar dos zonas: una donde se sitúan las moléculas con carácter local y donde se espera que $\hat{P}_L = \hat{P}_N$; y otra donde se encuentran las moléculas con carácter normal y \hat{P}_L deja de ser un buen número cuántico. Se puede inferir que existe entonces un punto (o región) donde ocurre la transición entre los modos locales y los normales. Para encontrar este punto y poder estudiar dicha transición se propone una trayectoria lineal para ir del agua (molécula con comportamiento fuertemente local) al dióxido de carbono (molécula con comportamiento fuertemente normal). Esta trayectoria es una parametrización lineal indicada por la flecha que correlaciona los espectros de ambas moléculas.

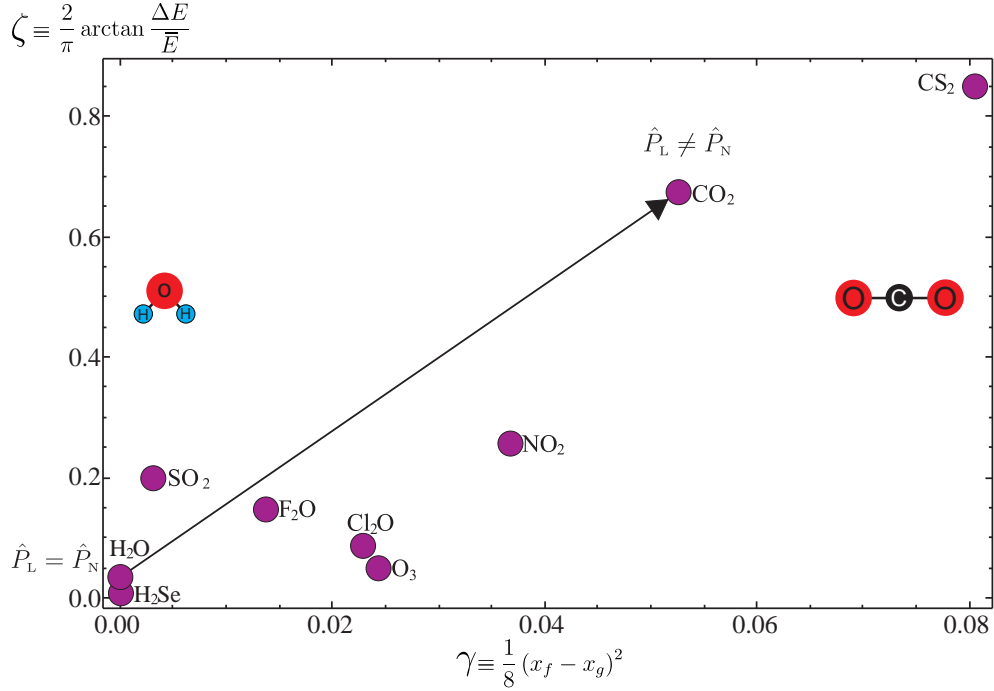


Figura 3.1 Ubicación de las moléculas de la Tabla 3.2 en un diagrama de ζ vs. γ . La flecha indica que la trayectoria que se va a considerar para estudiar la transición local-normal es a partir del agua hacia el dióxido de carbono.

El parámetro que se va a usar para estudiar la transición es x_g que por simplicidad en la notación se va a tomar como $t \equiv x_g$. Las frecuencias ω_g y ω_u en (2.27) en función de t toman la siguiente forma

$$\begin{aligned}\omega_g(t) &= \omega_0(t) \sqrt{(1 + x_f(t))(1 + t)}, \\ \omega_u(t) &= \omega_0(t) \sqrt{(1 - x_f(t))(1 - t)},\end{aligned}\tag{3.22}$$

donde

$$\begin{aligned}\omega_0(t) &= m_\omega(t - x_g^{(\text{CO}_2)}) + \omega^{(\text{CO}_2)}; & m_\omega &= \frac{\omega^{(\text{CO}_2)} - \omega^{(\text{H}_2\text{O})}}{x_g^{(\text{CO}_2)} - x_g^{(\text{H}_2\text{O})}}, \\ x_f(t) &= m_f(t - x_g^{(\text{CO}_2)}) + x_f^{(\text{CO}_2)}; & m_f &= \frac{x_f^{(\text{CO}_2)} - x_f^{(\text{H}_2\text{O})}}{x_g^{(\text{CO}_2)} - x_g^{(\text{H}_2\text{O})}}.\end{aligned}\tag{3.23}$$

con $t \in [x_g^{(\text{H}_2\text{O})}, x_g^{(\text{CO}_2)}]$, mientras que $(x_g^{(\text{H}_2\text{O})}, x_f^{(\text{H}_2\text{O})})$ y $(x_g^{(\text{CO}_2)}, x_f^{(\text{CO}_2)})$ corresponden a los valores de los parámetros de H₂O y CO₂ dados en las Tablas 3.2 y 3.3. Con el propósito de reproducir las energías de los modos fundamentales se han tomado las frecuencias $\omega^{(\text{CO}_2)} = 959 \text{ cm}^{-1}$ y $\omega^{(\text{H}_2\text{O})} = 1853 \text{ cm}^{-1}$. En la Figura 3.2 se muestran las frecuencias

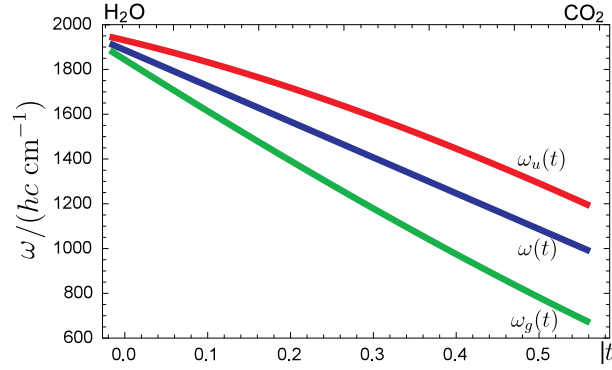


Figura 3.2 Frecuencias (3.22) como función del parámetro t . El desdoblamiento incrementa a medida que el sistema adquiere un carácter normal.

(3.22) en función de t y se puede ver que a medida que t incrementa la diferencia entre ω_g y ω_u crece, fenómeno reflejado con el parámetro ζ . Mientras que en H_2O el desdoblamiento es pequeño, en el CO_2 la diferencia de energía entre frecuencias ω_u comienza a ser considerable.

Es interesante ver el efecto de la parametrización en los coeficientes (3.2) de la transformación de tipo Bogoliubov (3.1). En la Figura 3.3 están las gráficas de dichos coeficientes como función de t . Se puede observar que en el límite local los coeficientes f_{1g} y f_{1u} se hacen uno mientras que los coeficientes f_{2g} y f_{2u} van a cero obteniéndose así la transformación canónica dada por (3.6) cuando se satisface (3.9).

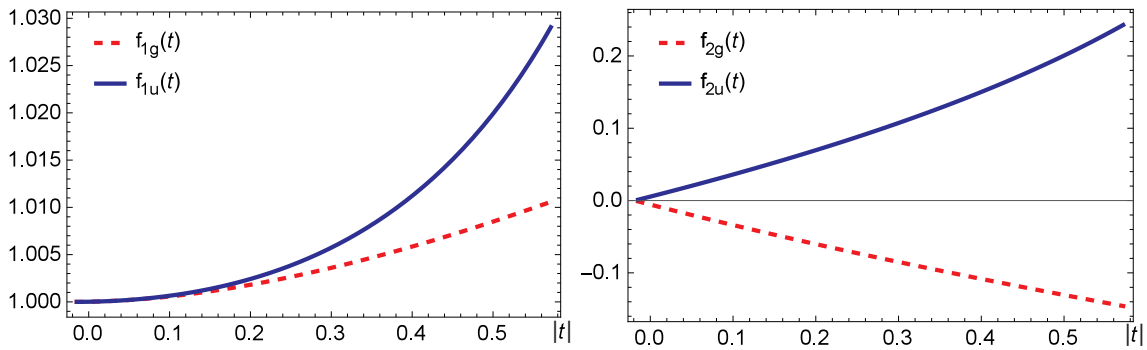


Figura 3.3 Coeficientes (3.1) en función de t .

La expresión de la energía en función de t se obtiene a través del Hamiltoniano (2.26) en la base armónica y toma la siguiente forma:

$$E(n_g, n_u, t) = \hbar\omega_g(t)(n_g + 1/2) + \hbar\omega_u(t)(n_u + 1/2) - E_0(t), \quad (3.24)$$

donde $E_0(t) = E(0, 0, t)$. En la Figura 3.4, se encuentra el diagrama de correlación de energías para los estados simétricos de las primeras 11 poliadas, $P_N^{\text{máx}} = n_g + n_u = 11$, en función del parámetro $|t|$. En el límite local (parte izquierda de la imagen), cuando t toma el valor de x_g de H_2O se puede identificar grupos de estados que están caracterizados por poliada, en este límite se satisface que

$$\hat{P}_L = \hat{n}_1 + \hat{n}_2 = \hat{n}_g + \hat{n}_u = \hat{P}_N. \quad (3.25)$$

A medida que t se mueve al límite normal, los grupos de estados definidos por \hat{P}_L empiezan a traslaparse, como consecuencia de que el término que rompe la poliada en (2.8) deja de ser despreciable.

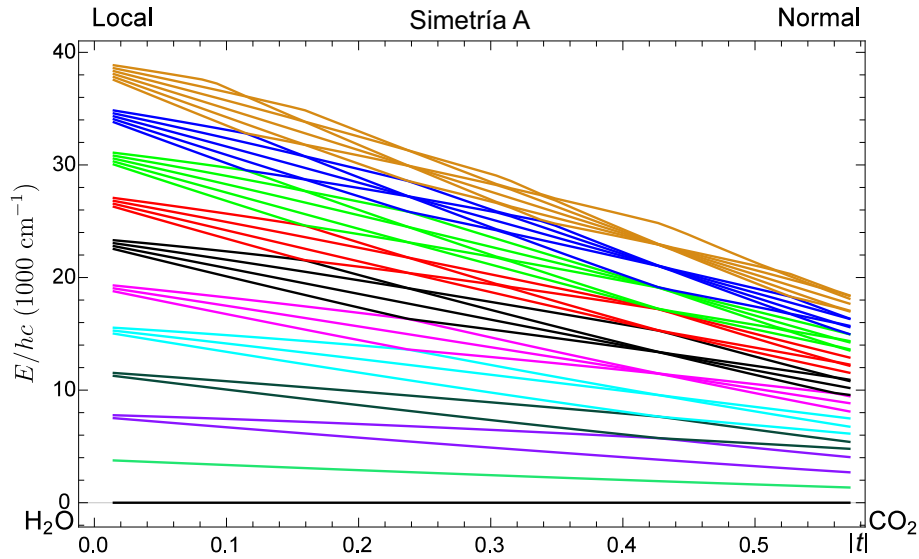


Figura 3.4 Diagrama de correlación de energías para los estados simétricos de las primeras 11 poliadas para dos osciladores armónicos que interactúan.

Dado que se están considerando osciladores armónicos, la poliada \hat{P}_N se conserva a lo largo de toda la parametrización. Los números cuánticos n_g y n_u se preservan de manera individual por lo que los cruces de energía aparecen de forma natural. Para poder detectar algún cambio a lo largo de la trayectoria parametrizada es necesario tener en cuenta la base local. La conexión entre las bases está dada por

$$|n_g n_u; t\rangle = \sum_{n_1, n_2=0}^{\infty} \langle n_1 n_2; t | n_g n_u; t \rangle |n_1 n_2; t\rangle, \quad (3.26)$$

la cual puede ser calculada numéricamente a través de la diagonalización de la representación matricial del Hamiltoniano (2.8).

Hasta el momento se ha establecido la trayectoria donde se espera que ocurra la transición local-normal y se ha establecido la correlación de energía entre los dos casos límites. En la siguiente sección se utilizarán algunas herramientas que permitirán caracterizar el rompimiento de la poliada.

3.4. Herramientas para identificar el rompimiento de la poliada

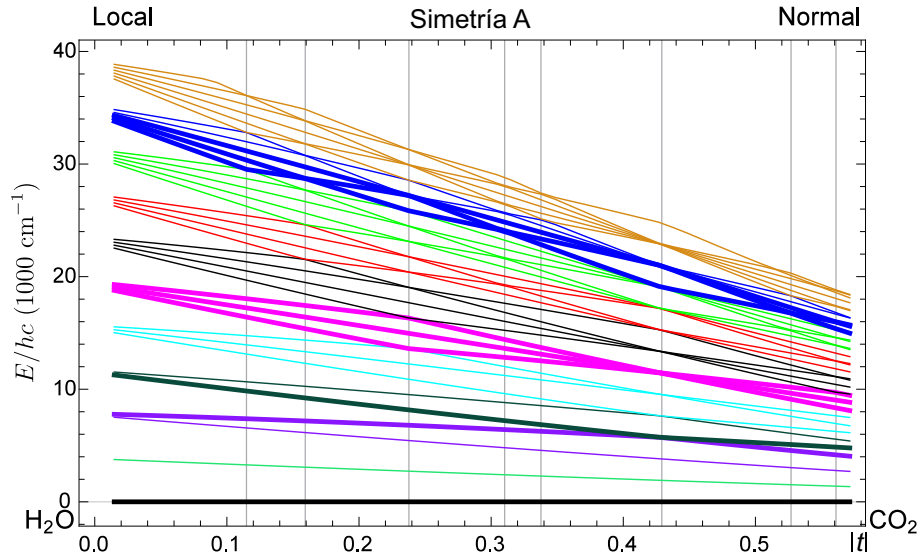


Figura 3.5 Diagrama de correlación de energía donde se han seleccionado tres estados en baja, media y alta energía para ser caracterizados.

Para identificar la región donde se lleva a cabo la transición local-normal es necesario resolver la ecuación de Schrödinger (2.3)

$$\hat{H} |\Psi_i\rangle = E_i |\Psi_i\rangle, \quad (3.27)$$

donde \hat{H} tiene la forma

$$\hat{H}(t) = \frac{\hbar\omega_0(t)}{2} \left\{ \sum_{i=1}^2 (\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i + \hat{a}_i \hat{a}_i^\dagger) + \lambda(t) (\hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2 + \hat{a}_1 \hat{a}_2^\dagger) + \lambda'(t) (\hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2^\dagger + \hat{a}_1 \hat{a}_2) \right\}. \quad (3.28)$$

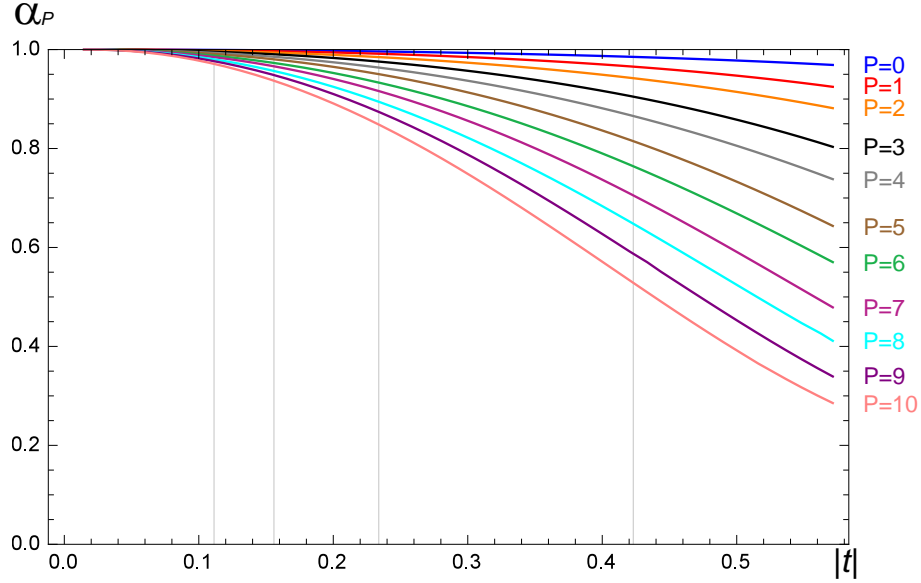


Figura 3.6 Gráfica del rompimiento de la poliada medido a través de la ecuación (3.31) en función de t para las primeras 11 poliadas. Las líneas verticales indican los puntos de cruce de la Figura 3.4.

Al resolver la ecuación (3.27) se obtiene el espectro de energía y las funciones de onda. Estas funciones de onda son una combinación lineal de la base local $|n_1 n_2\rangle$ (3.40):

$$|\Psi_i\rangle = \sum_{n_1 n_2} C_{n_1 n_2}^i |n_1 n_2\rangle. \quad (3.29)$$

En los estados $|\Psi_i\rangle$ está la información del sistema, en este caso la de la transición local-normal. Los coeficientes $C_{n_1 n_2}^i$ van a tener el efecto de la variación de t y por consecuencia que los estados $|\Psi\rangle$ sean dependientes de t

$$|\Psi_i(t)\rangle = \sum_{n_1 n_2} C_{n_1 n_2}^i(t) |n_1 n_2\rangle. \quad (3.30)$$

Una manera de medir el rompimiento (la no conservación) de la poliada local \hat{P}_L producto de la transición local-normal es evaluando la densidad de probabilidad de cada grupo de estados asociados a una poliada \hat{P}_L dada. Se introduce entonces la función $\alpha_{P_L}(t)$ como

$$\alpha_{P_L}(t) = \sum_{\nu} \frac{\sum_{n_1 n_2} |C_{n_1 n_2}^{\nu}(t)|^2}{\vartheta}, \quad (3.31)$$

donde ν es la etiqueta del estado que pertenece a \hat{P}_L y ϑ el número de estados que pertenecen a dicha poliada. En el límite local se espera que $\alpha \rightarrow 1$ ya que las contribuciones

estarán dadas únicamente por los componentes de la base local de la poliada dada, y disminuirá cuando \hat{P}_L deje de ser un buen número cuántico y haya contribuciones a los estados propios de otras poliadas. En la Figura 3.6 se encuentra la gráfica de la función $\alpha_{P_L}(t)$ a lo largo del parámetro t . Como es de esperarse α decrece a medida que t va al límite normal, con cambios más notables para poliadas mayores.

Con el fin de caracterizar la región donde se lleva a cabo la transición local-normal se evalúan las componentes de la función de onda, la densidad de probabilidad, la fidelidad, la entropía y los mapas de Poincaré. Se analizan tres estados de baja energía (estados 1, 4 y 5 correspondientes a $|00\rangle$, $|02\rangle$ y $|30\rangle$), tres de energía media (10, 11 y 12 correspondientes a $|50\rangle$, $|32\rangle$ y $|14\rangle$ con poliada $\hat{P}_L = 5$) y tres de alta energía (26, 27 y 28 correspondientes a $|90\rangle$, $|72\rangle$ y $|54\rangle$, $\hat{P}_L = 9$), líneas resaltadas en la Figura 3.5, con el fin de tener una mirada amplia del rompimiento de la poliada en la transición local-normal.

3.4.1. Componentes

Para cada estado $|\Psi_i\rangle$ se toma la contribución máxima de la base local $|n_1 n_2\rangle$ (el $C_{n_1 n_2}^2$ máximo la ecuación (3.29)). En la Figura 3.7 se muestran las contribuciones máximas en la base local para los estados 1, 4 y 5 en función de t . Los círculos \bullet y rombos \blacklozenge representan la base normal, que es la base en la que el Hamiltoniano (2.26) es diagonal, por lo que se espera que sea cercana uno. Las estrellas \star y picas \spadesuit representan la base local.

Los estados 4 y 5 se cruzan alrededor de $t = 0.44$, y justo en ese punto las componentes presentan una “discontinuidad” de la contribución máxima en la base local y un cambio en la poliada para ambas bases. Antes y después del cruce, la contribución máxima en la base local

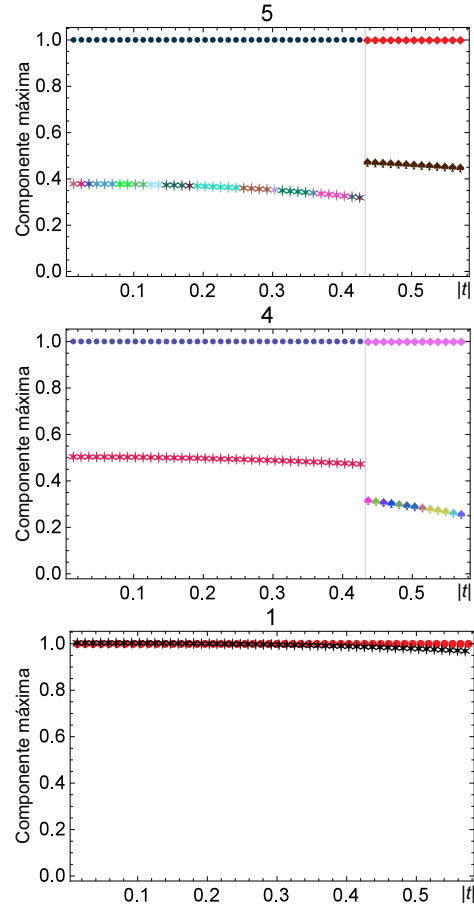


Figura 3.7 Contribución de la componente máxima para la base local (\star , \spadesuit) y para la base normal (\bullet , \blacklozenge); para los estados 1, 4 y 5. Un cambio en el color indica que la posición del máximo ha cambiado mientras que un cambio en la forma indica que la poliada ha cambiado. Las líneas verticales corresponden a los

cambia constantemente de posición pero sin cambiar de poliada. Si se hace una superposición de las dos gráficas, Figura 3.8, se puede ver que en el punto de cruce hay un intercambio de estados haciendo parecer que cada uno sigue sin alteración.

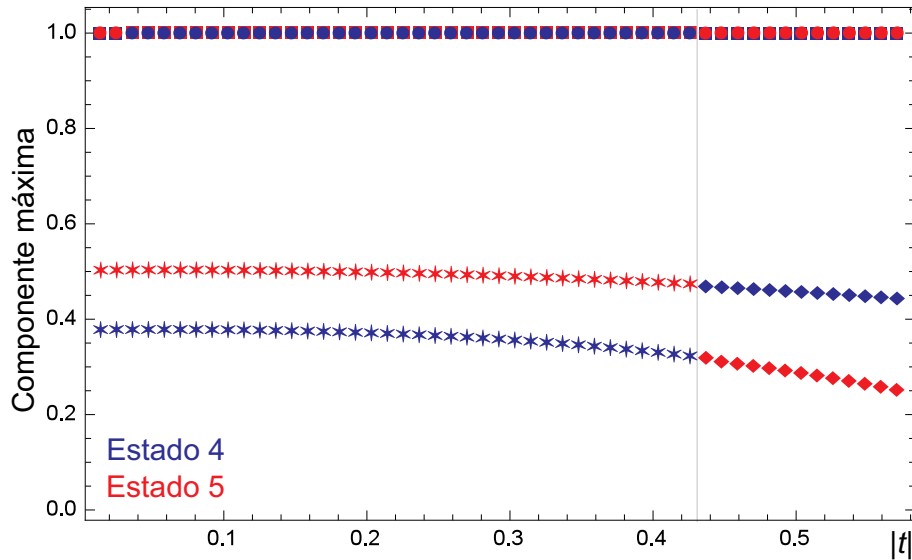


Figura 3.8 Contribución de la componente máxima para los estados 4 y 5.

En la Figura 3.9 se encuentran las gráficas de los estados de las poliadas cinco y nueve, el comportamiento es similar y en cada punto de cruce hay un cambio de poliada de la contribución máxima. Es de esperarse que esto corresponda a un intercambio de estados como en el caso anterior. Para los estados de mayor energía es natural que el comportamiento sea más complejo ya que a medida que incrementa la energía se presentan más cruces.

3.4.2. Densidad de probabilidad

Se ha probado que la densidad de probabilidad refleja el carácter local o normal de un sistema [18], por lo que se calcula la densidad de probabilidad ρ_α asociada con el estado propio $|\Psi_\alpha\rangle$ en la representación de coordenadas. Las funciones de onda en la

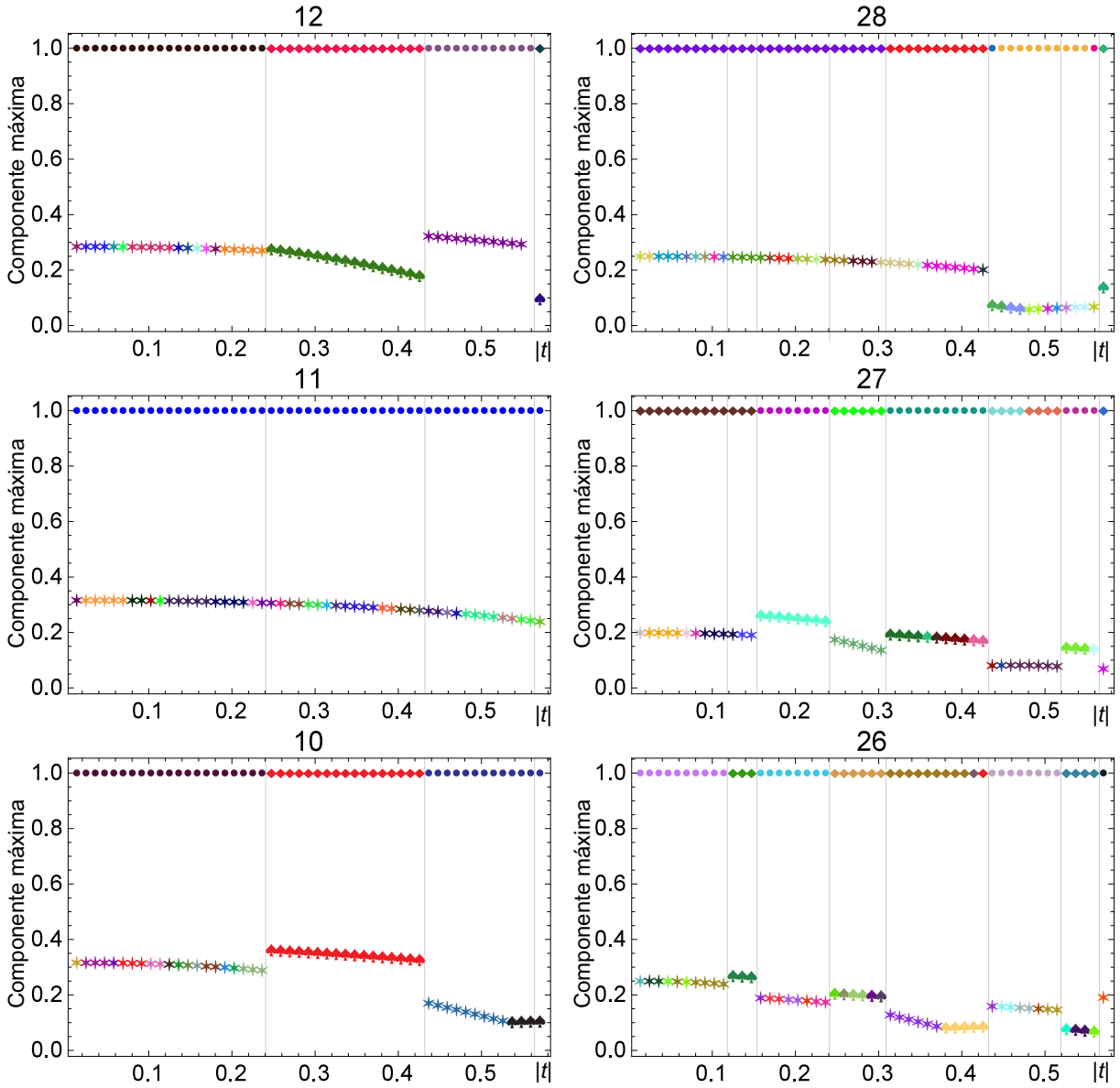


Figura 3.9 Contribución de la componente máxima para la base local (★, ♠) y para la base normal (●, ◆); para los estados 10, 11 y 12 (parte izquierda) y 26, 27 y 28 (parte derecha).

representación de coordenadas están dadas por:

$$\begin{aligned}
 \Psi(q_1, q_2; t) &= \sum_{n_1, n_2} C_{n_1, n_2} \langle q_1 q_2 | n_1 n_2 \rangle \\
 &= \sum_{n_1, n_2} C(t)_{n_1, n_2} \Psi_{n_1}(q_1; t) \Psi_{n_2}(q_2; t),
 \end{aligned} \tag{3.32}$$

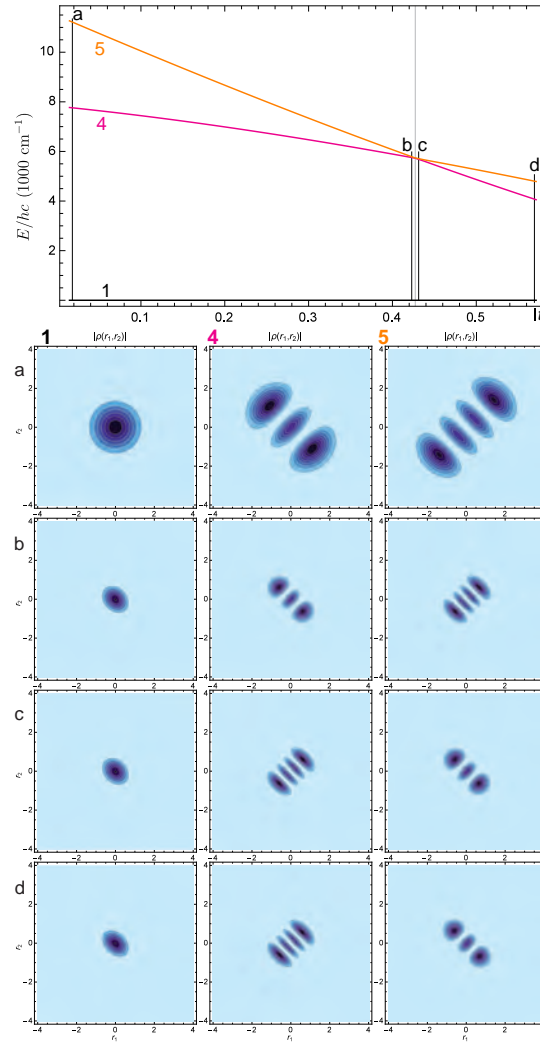


Figura 3.10 Diagrama de correlación de energía y densidades de probabilidad en la representación de coordenadas para los estados 1, 4 y 5. Las líneas etiquetadas con a, b, c y d representan el punto donde se ha calculado la densidad de probabilidad.

con

$$\Psi_n(q; t) = \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \sqrt{\frac{\mu(t)\omega(t)}{\pi\hbar}} \text{Exp} \left(-\frac{\mu(t)\omega(t)}{2\hbar} q^2 \right) H_n \left(\sqrt{\frac{\mu(t)\omega(t)}{\hbar}} q \right), \quad (3.33)$$

y la densidad de probabilidad como:

$$\rho = |\Psi(q_1, q_2; t)|^2. \quad (3.34)$$

En la Figura 3.10 se encuentran los diagramas de densidad de probabilidad de los estados 1, 4 y 5 de los puntos marcados (a, b, c, y d) del diagrama de energía de la parte superior de la misma figura. Los puntos a y d son el extremo local y normal respectiva-

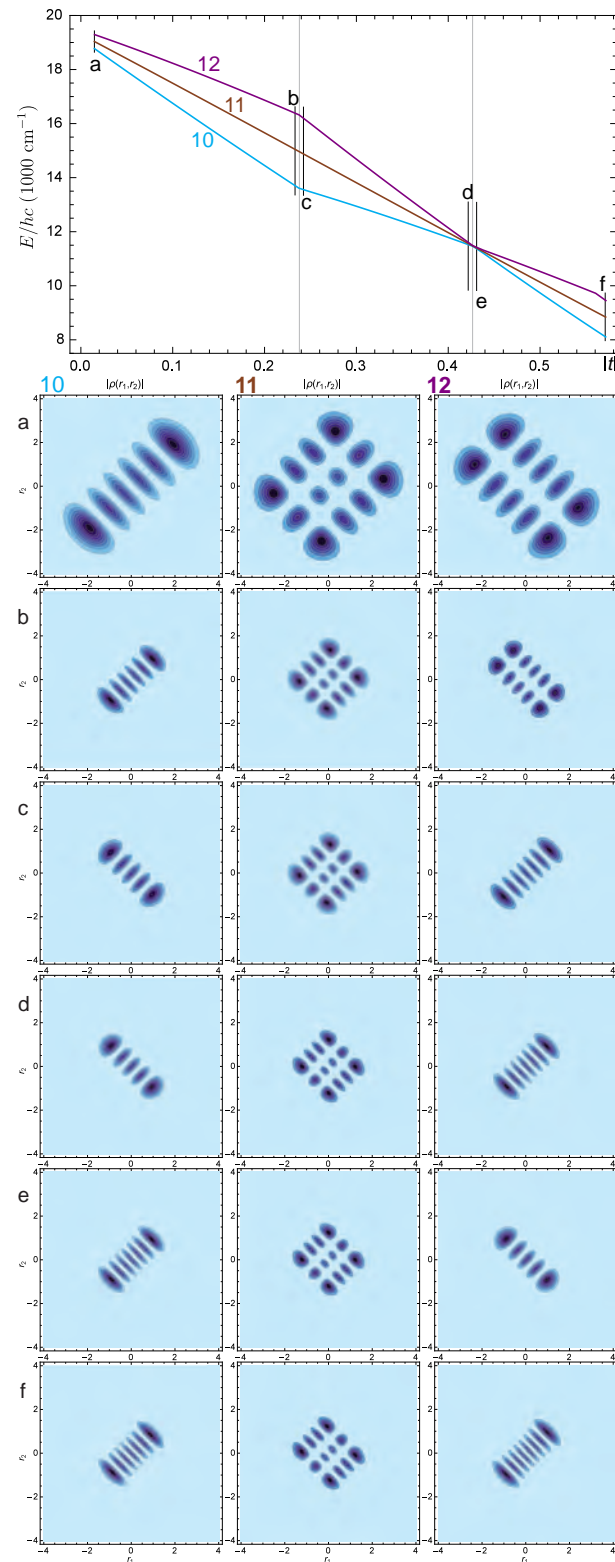


Figura 3.11 Diagrama de correlación de energía y densidades de probabilidad en la representación de coordenadas para los estados 10, 11 y 12. Las líneas etiquetadas representan el punto donde se ha calculado la densidad de probabilidad.

mente, mientras que los puntos b y c están justo antes y después del cruce. Como era de esperarse, para el estado fundamental 1 ($|00\rangle$) la densidad de probabilidad se encuentra concentrada en el origen y no sufre alteraciones considerables en su forma. Sin embargo se puede ver que la forma de la distribución de probabilidad del punto a es diferente a la del punto d, en este punto el radio es menor y presenta una deformación en un eje. Los contornos de nivel para la distribución de probabilidad de los estados 4 y 5 cambian de tamaño entre el punto a y b, pero la forma es la misma. Después de cruce, ambos estados cambian de forma y permanecen iguales hasta el fin de la trayectoria. Así como se mostró en la Figura 3.8, en el punto de cruce hay un intercambio en la densidad de probabilidad.

Para los estados de la poliada 5 (10, 11 y 12), el análisis es bastante similar. Se graficaron las densidades de probabilidad en los puntos extremos justo antes y después de cada cruce, Figura 3.11. En los tres estados hay un cambio de tamaño entre el punto a y b, que se mantiene en el resto de la trayectoria. También en cada punto de cruce ocurre un intercambio de estados. Los diagramas muestran que el estado 11 permanece sin alteración a lo largo de toda la trayectoria, los estados 10 y 12 se cruzan con otros estados (9 y 13 respectivamente) en el primer cruce aproximadamente a $|t| = 0.24$ y se cruzan entre ellos en el segundo cruce a $|t| = 0.42$.

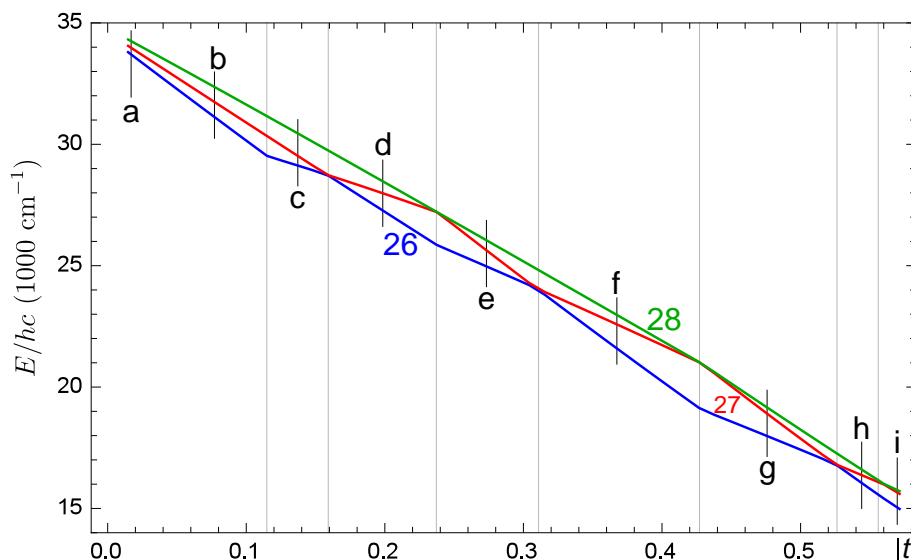


Figura 3.12 Diagrama de correlación de energía para los estados 26, 27 y 28.

Para los estados de la poliada 9 (26, 27 y 28) el diagrama de correlación de energía, Figura 3.12 muestra siete puntos de cruce. Para estudiar el comportamiento de la función de onda de estos estados se evaluó la densidad de probabilidad en nueve puntos (indicados

con letras), Figura 3.13. El comportamiento es similar a los casos ya estudiados: del punto a al b hay una disminución en el tamaño pero la forma es la misma, en cada punto de cruce ocurre un intercambio entre los estados que se cruzan y no hay cambios cualitativos en la forma de la gráfica después del punto b que permitan detectar un cambio en el comportamiento del sistema.

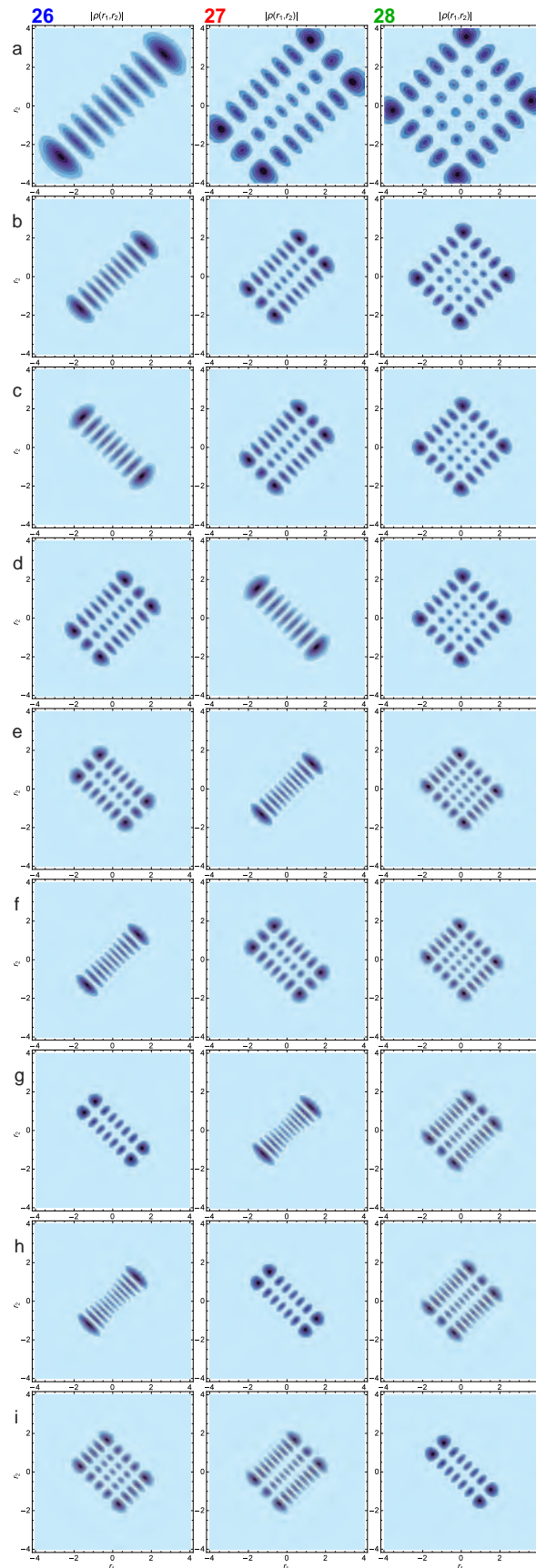


Figura 3.13 Densidades de probabilidad en la representación de coordenadas para los estados 26, 27 y 28. Los puntos a-i están indicados en la Figura 3.12

3.4.3. Fidelidad

Otra manera de evaluar el cambio de las funciones de onda es a través de la función fidelidad [96], usada generalmente en la teoría de la información clásica para medir la precisión con la que se transmite un mensaje. Este concepto fue extendido a la teoría cuántica donde la fidelidad es usada para comparar cuantitativamente dos funciones de probabilidad de densidad la cual para estados puros está relacionada al traslape de dos estados cuánticos. El concepto de fidelidad ha sido usado para determinar transiciones de fase cuánticas del estado fundamental de un sistema cuando el Hamiltoniano cambia constantemente [97, 98]. De manera general, si se define el traslape entre dos estados como:

$$f(\Psi', \Psi) = \langle \Psi' | \Psi \rangle, \quad (3.35)$$

la fidelidad entonces es el cuadrado del módulo de ese traslape:

$$F(\Psi', \Psi) = |f(\Psi', \Psi)|^2 = |\langle \Psi' | \Psi \rangle|^2. \quad (3.36)$$

En nuestro caso la fidelidad queda definida como el traslape entre dos estados propios separados paramétricamente por [99, 100]:

$$F(\Psi', \Psi) = |\langle \Psi(t + \delta t) | \Psi(t) \rangle|^2. \quad (3.37)$$

La fidelidad entre dos estados no da información acerca de la propiedad que está cambiando entre estos, tan solo es una cantidad geométrica entre estados cuánticos que mide qué tanto cambia dicha propiedad de un punto a otro, en este caso mide el cambio de la función de onda.

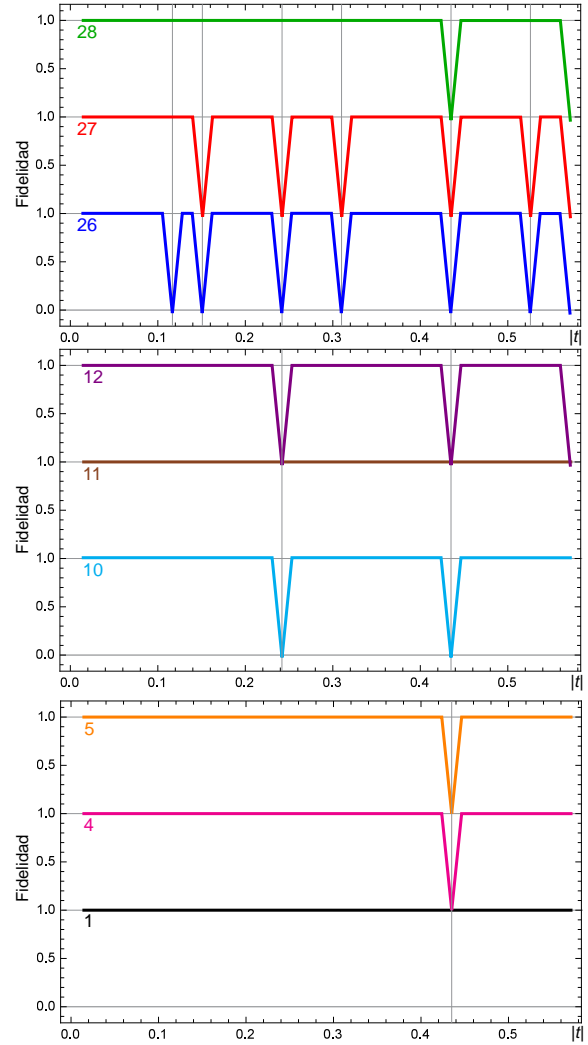


Figura 3.14 Fidelidad para los estados 1, 4, 5, 10, 11, 12, 26, 27 y 28, calculada numéricamente en la base local considerando estados hasta $\hat{P}_L = 20$. Los puntos de cruce se indican con líneas verticales.

Las gráficas de la función fidelidad para los nueve estados objeto de estudio se encuentran en la Figura 3.14. Se ha ilustrado de esa manera para una fácil visualización teniendo en cuenta que la fidelidad va de 0 a 1, las líneas verticales tienen la misma posición que en la Figura 3.5, indicando los puntos de cruce. En esta gráfica se puede ver que por cada cruce entre los estados la fidelidad se hace cero, es decir, la función de onda cambia completamente en el punto de cruce. Esto sucede porque al existir un intercambio de estados en el punto de cruce, el traslape entre el estado anterior y el siguiente es cero. En el caso de los estados 1 y 11, tal y como se había observado en la densidad de probabilidad, éstos no sufren cambio alguno a lo largo de la trayectoria.

3.4.4. Enredamiento

La transición también se puede detectar a través del enredamiento entre los dos osciladores, una propiedad cuantitativa que se mide calculando la entropía de von Neumann S_α para el estado α . La entropía de Shannon es otro concepto introducido de la teoría de la información clásica y extendida a la teoría de la información cuántica, que está relacionada con los teoremas de codificación [101] y mide que tanto puede comprimirse un mensaje sin pérdida de información. La entropía de von Neumann toma un papel análogo en canales cuánticos y para sistemas bipartitos mide el grado de entrecruzamiento de los componentes del sistema. Se ha encontrado que la entropía de Von Neumann toma valores extremos en una transición de fase cuántica [97] dado que las propiedades del estado basal cambian repentinamente. En el caso de dos osciladores interactuantes se espera que la entropía crezca conforme el acoplamiento entre los dos osciladores sea ma-

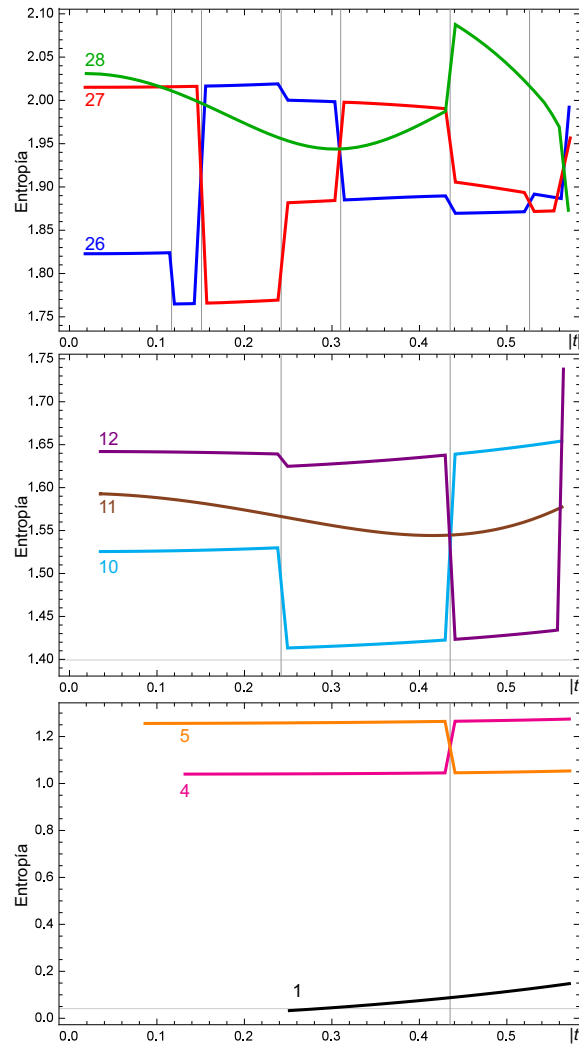


Figura 3.15 Gráficas de entropía para los nueve estados objeto de estudio. Las líneas verticales indican los puntos de cruce en la Figura 3.5.

yor.

De manera general la entropía de von Neumann está definida como [102]:

$$S = -\text{Tr}_1 \hat{\rho}_1 \ln \hat{\rho}_1. \quad (3.38)$$

donde $\hat{\rho}_1$ es el operador densidad reducida del oscilador 1 y Tr su traza. El operador de densidad se define como

$$\hat{\rho} = |\Psi\rangle \langle \Psi|, \quad (3.39)$$

donde el estado arbitrario $|\Psi\rangle$ es una combinación lineal de la base local

$$|\Psi\rangle = \sum_{n_1 n_2} C_{n_1 n_2} |n_1 n_2\rangle, \quad (3.40)$$

por lo que la ecuación (3.39) se expresa como

$$\hat{\rho} = \sum_{n_1 n_2} C_{n_1 n_2} \sum_{n'_1 n'_2} C_{n'_1 n'_2}^* |n_1 n_2\rangle \langle n'_1 n'_2|. \quad (3.41)$$

El operador de densidad reducida para el oscilador 1 se define como

$$\hat{\rho}_1 = \text{Tr}_2 |\Psi\rangle \langle \Psi|, \quad (3.42)$$

teniendo en cuenta (3.40) y que $|n_1 n_2\rangle = |n_1\rangle \otimes |n_2\rangle$ se tiene que

$$\begin{aligned} \hat{\rho}_1 &= \sum_{m_2} \langle m_2 | \Psi \rangle \langle \Psi | m_2 \rangle \\ &= \sum_{m_2} \sum_{n_1 n_2} \sum_{n'_1 n'_2} C_{n_1 n_2} C_{n'_1 n'_2}^* \langle m_2 | n_1 n_2 \rangle \langle n'_1 n'_2 | m_2 \rangle \\ &= \sum_{m_2} \sum_{n_1 n_2} \sum_{n'_1 n'_2} C_{n_1 n_2} C_{n'_1 n'_2}^* \langle m_2 | n_2 \rangle \langle n'_2 | m_2 \rangle |n_1\rangle \langle n'_1|. \end{aligned}$$

Finalmente, sumando sobre m_2 y n'_2 se tiene la expresión de $\hat{\rho}_1$

$$\hat{\rho}_1 = \sum_{n_1 n'_1} \sum_{n_2} C_{n_1 n_2} C_{n'_1 n_2}^* |n_1\rangle \langle n'_1|. \quad (3.43)$$

Los elementos de matriz del operador $\hat{\rho}_1$ en la base del oscilador 1 están dados por:

$$\langle \lambda_1 | \hat{\rho}_1 | \lambda'_1 \rangle = \sum_{n_1 n'_1} \sum_{n_2} C_{n_1 n_2} C_{n'_1 n_2}^* \langle \lambda_1 | n_1 \rangle \langle n'_1 | \lambda'_1 \rangle, \quad (3.44)$$

$$= \sum_{n_2} C_{\lambda_1 n_2} C_{\lambda'_1 n_2}^*. \quad (3.45)$$

Al diagonalizar esta matriz se obtienen los vectores propios del operador $\hat{\rho}_1$

$$\hat{\rho}_1 |\mu\rangle = \mu |\mu\rangle, \quad (3.46)$$

con los que se puede calcular la entropía (3.38):

$$\begin{aligned} S &= -\text{Tr}_1 \hat{\rho}_1 \ln \hat{\rho}_1 \\ &= -\sum_{\mu} \langle \mu | \hat{\rho}_1 \ln \hat{\rho}_1 | \mu \rangle \\ &= -\sum_{\mu} \sum_{\mu'} \langle \mu | \hat{\rho}_1 | \mu' \rangle \langle \mu' | \ln \hat{\rho}_1 | \mu \rangle \\ &= -\sum_{\mu} \sum_{\mu'} \mu' \langle \mu | \mu' \rangle \ln \mu \langle \mu' | \mu \rangle \\ S &= -\sum_{\mu} \mu \ln \mu. \end{aligned} \quad (3.47)$$

La entropía $S_{\alpha}(t)$ asociada al estado α va a estar dada a través del estado $|\Psi^{\alpha}\rangle$ de la ecuación (3.40) para cada valor de t . Es importante resaltar que se ha calculado la entropía en la base local por lo que es cero cuando la interacción entre los osciladores es nula y aumenta conforme el acoplamiento da origen al esquema normal. Si se calcula en la base normal la tendencia es inversa, la entropía es cero en el límite normal y crece cuando el carácter local aumenta.

En la Figura 3.15 se encuentra la gráfica de $S_{\alpha}(t)$ para los estados 1, 4, 5, 10, 11, 12, 26, 27 y 28. Nuevamente, las líneas verticales representan los puntos de cruce. Se puede ver que entre más energético es el estado, los valores de entropía crecen. Para el estado 1 los valores que toma son muy cercanos a 0, indicando poca interacción entre los dos osciladores. Se observa el mismo comportamiento ya analizado, en los puntos de cruce existe un cambio abrupto de pendiente producto del intercambio de estados, cada estado sigue la misma tendencia después del cruce sin cambio en su comportamiento. El estado 11 no presenta cambios bruscos, sólo cambios muy suaves a causa del incremento de la interacción a lo largo de la trayectoria en t . Los estados de mayor energía presentan un comportamiento más complejo, como era de esperarse.

3.4.5. Mapas de Poincaré

El estudio semiclásico de un sistema da información de la dinámica en el espacio fase. Al ser el oscilador armónico un sistema integrable no se espera obtener comportamiento caótico, pero se puede usar como base para luego considerar el potencial de Morse.

El objetivo es entonces estudiar la dinámica del sistema en el espacio fase. Para esto se resuelven las ecuaciones de movimiento dadas por las ecuaciones de Hamilton:

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i}. \quad (3.48)$$

Una técnica particular para representar las trayectorias de movimiento de un espacio fase de cuatro dimensiones son los mapas de Poincaré [103]. En un espacio fase reducido se escoge una superficie, llamada sección de Poincaré, que parte el espacio fase de tal manera que la trayectoria intersecte la sección repetidamente, como se muestra en la Figura 3.16. Las secciones de Poincaré resultan bastante útiles al momento de detectar transiciones de fase a través de la identificación de caos representando estados de inestabilidad y en este caso en particular dicha inestabilidad está asociada al rompimiento de la poliada.

En la Figura 3.17 se encuentran los mapas de Poincaré para el estado 27 en los puntos de la Figura 3.12 como estado representativo del comportamiento global. El corte se hace sobre $q_2 = 0$ y se grafica q_1 en relación a p_1 para la energía dada por el diagrama de correlación 3.4 indicada en cada mapa. Tal y como se esperaba de un sistema integrable, las trayectorias son cerradas y no hay apariencia de caos. Sin embargo, se puede visualizar el cambio en la forma de las trayectorias desde el límite local al normal.



El análisis previo muestra con claridad que los cambios abruptos en las cantidades analizadas se debe al entrecruzamiento de estados, al menos bajo las aproximaciones usadas

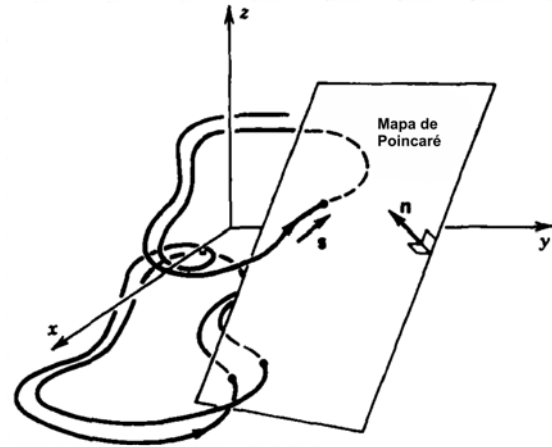


Figura 3.16 Sección de Poincaré.

al trabajar con una base finita.

Resumiendo, el análisis de dos osciladores armónicos interactuantes permite identificar un rompimiento en la poliada local a través de la capacidad para calcular las constantes de fuerza, pero propiedades como las aquí analizadas son incapaces de dar información acerca de la región en la que ocurre la transición local-normal, los puntos de cruce solamente representan discontinuidades en las propiedades calculadas y son independientes de la transición local-normal. La razón de esto es la integrabilidad del sistema. Se puede concluir que los cruces son debido a que la poliada normal \hat{P}_N se preserva siempre, pero este fenómeno no tiene que ver con el rompimiento de la poliada \hat{P}_L .

En este capítulo han quedado establecidas las herramientas para la detección del rompimiento de la poliada en la transición local-normal para dos osciladores con potencial de Morse que interactúan, como se verá en capítulos posteriores.

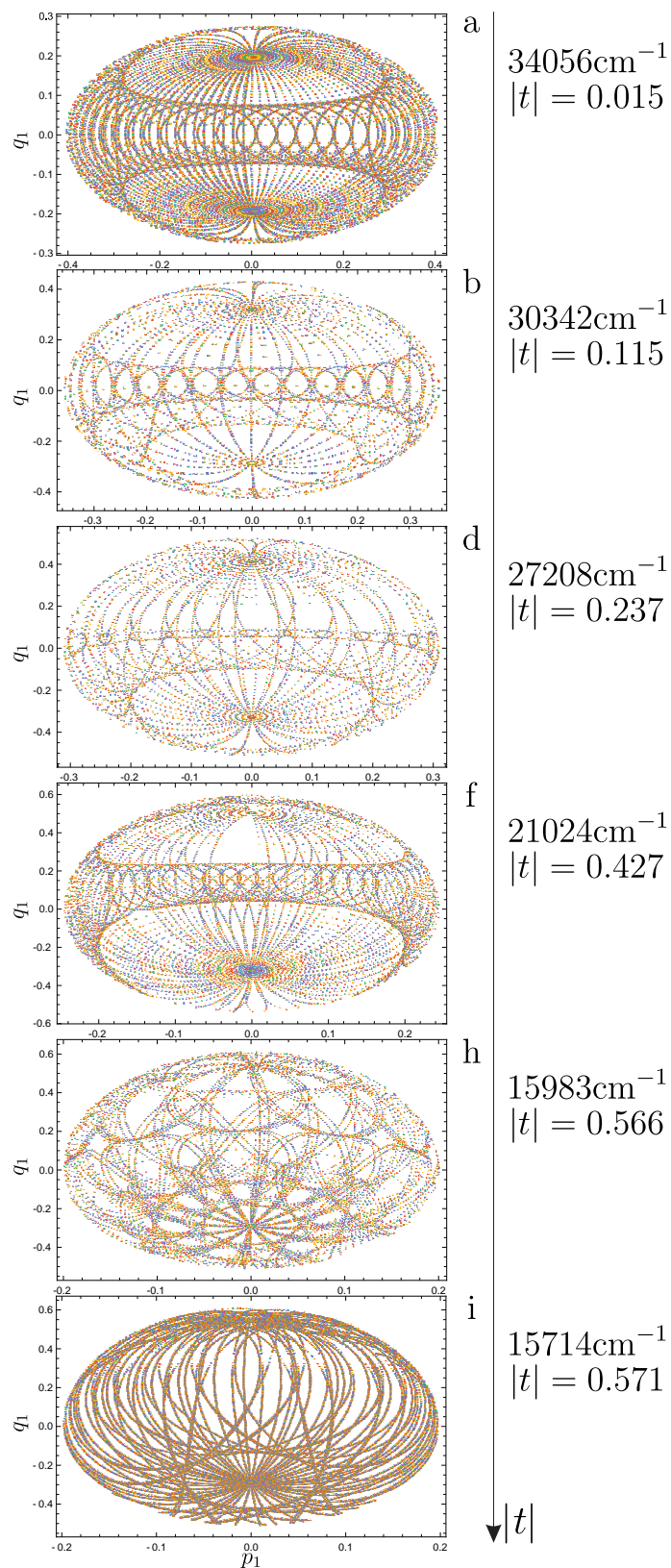


Figura 3.17 Secciones de Poincaré para el estado 27. Se tomaron algunos de los puntos indicados en 3.12.

Capítulo 4

Dependencia temporal en la transición local-normal para dos osciladores armónicos interactuantes

En el capítulo anterior se planteó la transición local-normal a través de una parametrización en las masas y las frecuencias, es decir, a lo largo de la trayectoria propuesta en la Figura 3.1 hay un cambio de sistema y dicho sistema se estudia de manera estacionaria. Cada punto de la trayectoria representa un sistema diferente con un Hamiltoniano y ecuaciones de movimiento distintos.

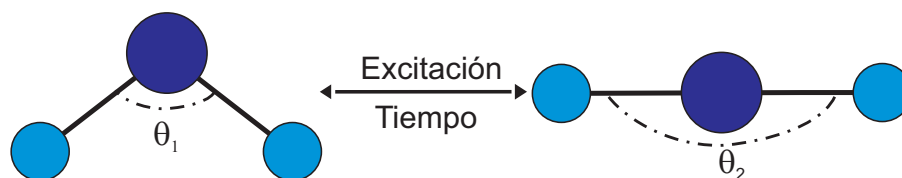


Figura 4.1 Cambio del ángulo de una molécula del tipo A_2B en el tiempo.

Si se considera que sólo cambia el ángulo y dicho cambio es temporal, se podría estar hablando de un modelo dinámico para estudiar los modos vibracionales de una molécula que está siendo excitada produciendo un cambio en su geometría como se muestra en la Figura 4.1. En este capítulo se estudia la evolución temporal de los estados vibracionales de los modos de tensión de cuatro moléculas triatómicas, H_2O , O_3 , NO_2 y CO_2 , cuando el ángulo entre los enlaces cambia en el tiempo esperando que haya un cambio en el comportamiento local o normal de la molécula. La evolución establece la transición local-normal a través del cambio en la geometría y la dinámica de los estados se determina con un método de ecuaciones diferenciales no lineales a través de la ecuación de Ermakov [104].

4.1. Descripción dependiente del tiempo de estados vibracionales

El problema consiste en resolver la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = \widehat{H}(t) |\Psi(t)\rangle. \quad (4.1)$$

Para resolver (4.1) se puede considerar el esquema normal a través del Hamiltoniano (2.20) y el esquema local con el Hamiltoniano (2.4). En cada caso, las constantes de estructura son las que dependen explícitamente del tiempo a través del elemento de la matriz de Wilson $g_{rr'}$, en (2.2). Sin embargo, desde el punto de vista físico, un cambio en la geometría implica también un cambio en la superficie de energía potencial por lo que las constantes f_{rr} y $f_{rr'}$ también dependerán del tiempo.

4.1.1. Esquema normal

El Hamiltoniano (2.20) dependiente del tiempo queda expresado como

$$\widehat{H} = \frac{1}{2} \left\{ G_{gg}(t) \widehat{P}_g^2 + F_{gg}(t) \widehat{S}_g^2 + G_{uu}(t) \widehat{P}_u^2 + F_{uu}(t) \widehat{S}_u^2 \right\}, \quad (4.2)$$

con

$$G_{gg}(t) = \frac{1}{\mu} + \frac{\cos \theta(t)}{m_B}, \quad G_{uu}(t) = \frac{1}{\mu} - \frac{\cos \theta(t)}{m_B}, \quad (4.3)$$

$$F_{gg}(t) = f_{rr}(t) + f_{rr'}(t), \quad F_{uu}(t) = f_{rr}(t) - f_{rr'}(t). \quad (4.4)$$

Las soluciones a la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo (4.1) correspondiente al Hamiltoniano (4.2) pueden obtenerse mediante el método de operadores invariantes [105–108], como se mostrará a continuación.

En el esquema de Heisenberg un operador $\widehat{I}(t)$ es invariante cuando su derivada total en el tiempo es cero, i.e.

$$\frac{d\widehat{I}}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\widehat{H}, \widehat{I}] + \frac{\partial \widehat{I}}{\partial t} = 0. \quad (4.5)$$

De manera equivalente, en el esquema de Schrödinger un operador $\widehat{I}(t)$ es invariante cuando el valor medio con respecto a cualquier estado es independiente del tiempo. En este caso $\langle \widehat{I} \rangle$ es una constante de movimiento del sistema. De manera particular, un oscilador paramétrico tiene un invariante que se conoce como el operador de Ermakov [108–110]. En el caso del Hamiltoniano (4.2) que corresponde a dos osciladores paramétricos desacoplados

el invariante de Ermakov toma la siguiente forma

$$\hat{I}(t) = \hat{I}_g(t) + \hat{I}_u(t), \quad (4.6)$$

donde $\hat{I}_g(t)$ y $\hat{I}_u(t)$ son los operadores de Ermakov dados por

$$\hat{I}_\gamma(t) = \frac{1}{2\hbar} \left[\left(\alpha_\gamma(t) \hat{P}_\gamma - \frac{\dot{\alpha}_\gamma(t)}{G_{\gamma\gamma}(t)} \hat{S}_\gamma \right)^2 + \left(\frac{\hat{S}_\gamma}{\alpha_\gamma(t)} \right)^2 \right], \quad (4.7)$$

con $\gamma = g, u$. Aquí cada operador es por sí mismo un invariante de (4.2) y las funciones dependientes del tiempo $\alpha_\gamma(t)$ son las soluciones de la ecuación no lineal del tipo Ermakov

$$\ddot{\alpha}_\gamma - \frac{\dot{G}_{\gamma\gamma}(t)}{G_{\gamma\gamma}(t)} \dot{\alpha}_\gamma + G_{\gamma\gamma}(t) F_{\gamma\gamma}(t) \alpha_\gamma = \frac{G_{\gamma\gamma}^2(t)}{\alpha_\gamma^3(t)}. \quad (4.8)$$

Las soluciones de la ecuación de Schrödinger asociada con el Hamiltoniano (4.2) se determinan a través de los vectores propios del invariante $\hat{I}_\gamma(t)$ [105, 107, 108]. Para obtener los vectores propios es necesario expresar cada invariante $I_\gamma(t)$ como

$$\hat{I}_\gamma(t) = \hat{A}_\gamma^\dagger(t) \hat{A}_\gamma(t) + \frac{1}{2}, \quad (4.9)$$

donde los operadores $\hat{A}_\gamma^\dagger(t)$ y $\hat{A}_\gamma(t)$ son también operadores invariantes dados por

$$\hat{A}_\gamma(t) = \frac{e^{i\phi_\gamma(t)}}{\sqrt{2\hbar}} \left[\left(\frac{1}{\alpha_\gamma(t)} - i \frac{\dot{\alpha}_\gamma(t)}{G_{\gamma\gamma}(t)} \right) \hat{S}_\gamma + i \alpha_\gamma(t) \hat{P}_\gamma \right], \quad (4.10a)$$

$$\hat{A}_\gamma^\dagger(t) = \frac{e^{-i\phi_\gamma(t)}}{\sqrt{2\hbar}} \left[\left(\frac{1}{\alpha_\gamma(t)} + i \frac{\dot{\alpha}_\gamma(t)}{G_{\gamma\gamma}(t)} \right) \hat{S}_\gamma - i \alpha_\gamma(t) \hat{P}_\gamma \right]. \quad (4.10b)$$

con un factor de fase $\phi_\gamma(t) = \int^t \frac{G_{\gamma\gamma}(\tau)}{\alpha_\gamma^2(\tau)} d\tau$ [111]. Los operadores lineales (4.10) obedecen las siguientes relaciones de conmutación

$$[\hat{A}_{\gamma'}(t), \hat{A}_\gamma^\dagger(t)] = \delta_{\gamma\gamma'}; \quad [\hat{A}_{\gamma'}(t), \hat{A}_\gamma(t)] = 0, \quad (4.11)$$

y por lo tanto estos operadores poseen las mismas propiedades algebraicas de los operadores bosónicos asociados al oscilador armónico (2.5) y que corresponden al bien conocido grupo de Heisenberg-Weyl H_4 [112]. De ahí que el espacio de Hilbert pueda ser generado por los estados de Fock dependientes del tiempo $|n_\gamma, t\rangle$

$$|n_\gamma, t\rangle = \frac{1}{\sqrt{n_\gamma!}} [\hat{A}_\gamma^\dagger(t)]^{n_\gamma} |0_\gamma, t\rangle. \quad (4.12)$$

Por lo tanto, los vectores propios del operador de Ermakov $\hat{I}_\gamma(t)$ son los estados $|n_\gamma, t\rangle$ con valores propios $n_\gamma + 1/2$. Tomando el producto directo $|n_g, n_u, t\rangle = |n_g, t\rangle \otimes |n_u, t\rangle$, se obtienen los vectores propios asociados a $\hat{I}(t)$:

$$\hat{I}(t)|n_g, n_u, t\rangle = (n_g + n_u + 1)|n_g, n_u, t\rangle. \quad (4.13)$$

La expresión para el estado fundamental $|0_\gamma, t\rangle$ en la representación de coordenadas normales se obtiene resolviendo la ecuación diferencial parcial dada por $\langle S_\gamma | \hat{A}_\gamma | 0_\gamma, t \rangle = 0$, cuya solución normalizada es

$$\psi_{0_\gamma}(S_\gamma, t) = \frac{1}{(\pi\hbar)^{1/4}} \frac{1}{\sqrt{\alpha_\gamma(t)}} \exp \left\{ \frac{i}{2\hbar G_{\gamma\gamma}(t)} \left(\frac{\dot{\alpha}_\gamma(t)}{\alpha_\gamma(t)} + i \frac{G_{\gamma\gamma}(t)}{\alpha_\gamma^2(t)} \right) S_\gamma^2 - \frac{i}{2} \int^t \frac{G_{\gamma\gamma}(\tau)}{\alpha_\gamma^2(\tau)} d\tau \right\}. \quad (4.14)$$

Por otra parte, a partir de estado fundamental $\psi_{0_\gamma}(S_\gamma, t)$ y la definición (4.12) es posible encontrar la función de onda para un estado de Fock arbitrario a través de aplicar sucesivamente el operador de creación $\hat{A}_\gamma^\dagger(t)$, con lo que se obtiene que

$$\psi_{n_\gamma}(S_\gamma, t) = \frac{\psi_{0_\gamma}(S_\gamma, t)}{\sqrt{2^{n_\gamma} n_\gamma!}} H_{n_\gamma} \left(\frac{1}{\sqrt{\hbar}} \frac{S_\gamma}{\alpha_\gamma(t)} \right) e^{i n_\gamma \phi_\gamma(t)}. \quad (4.15)$$

Finalmente, por sustitución directa es fácil probar que las funciones de onda

$$\Psi_{n_g n_u}(S_g, S_u, t) = \psi_{n_g}(S_g, t) \psi_{n_u}(S_u, t) \quad (4.16)$$

son soluciones a la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo asociada al Hamiltoniano (4.2).

Para completar el estudio del sistema dinámico, se incluyen las incertidumbres cuánticas de cada oscilador paramétrico definidas como

$$\sigma_{S_\gamma}^2(t) = \langle \hat{S}_\gamma^2 \rangle - \langle \hat{S}_\gamma \rangle^2, \quad \sigma_{P_\gamma}^2(t) = \langle \hat{P}_\gamma^2 \rangle - \langle \hat{P}_\gamma \rangle^2, \quad (4.17)$$

también como las evolución de su correlación

$$\sigma_{S_\gamma P_\gamma}(t) = \frac{1}{2} \langle \hat{S}_\gamma \hat{P}_\gamma + \hat{P}_\gamma \hat{S}_\gamma \rangle - \langle \hat{S}_\gamma \rangle \langle \hat{P}_\gamma \rangle, \quad (4.18)$$

las cuales se pueden determinar por el cálculo directo del valor medio con respecto a las funciones de onda (4.15), lo que produce

$$\sigma_{S_\gamma}^2(t) = \frac{\hbar}{2} \alpha_\gamma^2(t)(2n_\gamma + 1), \quad (4.19)$$

$$\sigma_{P_\gamma}^2(t) = \frac{\hbar}{2} \left[\left(\frac{\dot{\alpha}_\gamma(t)}{G_{\gamma\gamma}(t)} \right)^2 + \frac{1}{\alpha_\gamma^2(t)} \right] (2n_\gamma + 1), \quad (4.20)$$

$$\sigma_{S_\gamma P_\gamma}(t) = \frac{\hbar}{2} \frac{1}{G_{\gamma\gamma}(t)} \dot{\alpha}_\gamma(t) \alpha_\gamma(t) (2n_\gamma + 1). \quad (4.21)$$

Además, el valor medio del Hamiltoniano (4.2) tiene la forma

$$\langle \hat{H} \rangle(t) = \sum_{\gamma=g,u} \frac{G_{\gamma\gamma}(t)}{2} \sigma_{P_\gamma}^2(t) + \frac{F_{\gamma\gamma}(t)}{2} \sigma_{S_\gamma}^2(t), \quad (4.22)$$

y por lo tanto puede ser calculado mediante las expresiones (4.19) y (4.20).

Del análisis anterior se puede concluir que es posible determinar completamente la dinámica de las propiedades cuánticas solucionando la ecuación no lineal de Ermakov (4.8) con las condiciones iniciales

$$\alpha_\gamma(t_0) \equiv \alpha_{0_\gamma} = \left(\frac{G_{\gamma\gamma}(t_0)}{F_{\gamma\gamma}(t_0)} \right)^{\frac{1}{4}}, \quad \dot{\alpha}_\gamma(t_0) \equiv \dot{\alpha}_{0_\gamma} = 0. \quad (4.23)$$

De la condición inicial se puede ver que la solución $\alpha_\gamma(t)$ tiene dimensiones de [tiempo/masa]^{-1/2}, y en este estudio se tomarán como [fs/uma]^{-1/2}.

En esta descripción dependiente del tiempo la poliada normal \hat{P}_N definida en (2.29) ya no es un buen número cuántico ya que no es un operador invariante para el sistema. De hecho, la evolución temporal del valor medio de \hat{P}_N es dependiente del tiempo y toma la siguiente forma

$$\langle \hat{P}_N \rangle(t) = \frac{1}{2\hbar} \sum_{\gamma=g,u} \eta_i \left[\alpha_{\gamma_0}^2 \sigma_{P_\gamma}^2(t) + \frac{1}{\alpha_{\gamma_0}^2} \sigma_{S_\gamma}^2(t) \right] - 1. \quad (4.24)$$

Sin embargo, si se define una poliada normal dependiente del tiempo $\hat{P}_N(t)$ de la siguiente forma

$$\hat{\mathcal{P}}_N(t) = \eta_1 \hat{A}_g^\dagger(t) \hat{A}_g(t) + \eta_2 \hat{A}_u^\dagger(t) \hat{A}_u(t) = \eta_1 \hat{N}_g(t) + \eta_2 \hat{N}_u(t) \quad (4.25)$$

donde al igual que en el caso estacionario η_1 y η_2 se definen a través de las resonancias al tiempo inicial, se tiene un operador invariante con valor medio $\langle \hat{\mathcal{P}}_N \rangle = \eta_1 n_g + \eta_2 n_u$

donde a tiempo $t = t_0$ la poliada (4.25) coincide con (2.29), esto es, $\hat{\mathcal{P}}_N(t_0) = \hat{P}_N$ ya que $\hat{A}_\gamma^\dagger(t_0) = \hat{a}_\gamma^\dagger$ y $\hat{A}_\gamma(t_0) = \hat{a}_\gamma$.

4.1.2. Esquema local

Para el caso de las coordenadas internas se retoma el Hamiltoniano (2.4) cuya dependencia temporal queda expresada como

$$\hat{H} = \frac{1}{2}g_{rr}^\circ \sum_{i=1}^2 \hat{p}_i^2 + \frac{1}{2}f_{rr}(t) \sum_{i=1}^2 \hat{q}_i^2 + g_{rr'}^\circ(t) \hat{p}_1 \hat{p}_2 + f_{rr'}(t) \hat{q}_1 \hat{q}_2. \quad (4.26)$$

Dado que la conexión entre las coordenadas locales y normales está dada por la transformación canónica (2.18), los operadores $\hat{A}_\gamma(t)$ y $\hat{A}_\gamma^\dagger(t)$, así como el invariante de Ermakov $\hat{I}(t)$ y la poliada $\hat{\mathcal{P}}_N(t)$ son operadores invariantes del Hamiltoniano (4.26). Cuando esos operadores se escriben en términos de las coordenadas internas (\hat{q}_j, \hat{p}_j) toman la siguiente forma

$$\hat{A}_g(t) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\hat{A}_{1g}(t) + \hat{A}_{2g}(t)], \quad \hat{A}_u(t) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\hat{A}_{1u}(t) - \hat{A}_{2u}(t)], \quad (4.27)$$

con los operadores locales bosónicos $\hat{A}_{j\gamma}^\dagger(t)$ y $\hat{A}_{j\gamma}(t)$ dados por

$$\hat{A}_{j\gamma}(t) = \frac{e^{i\phi_\gamma(t)}}{\sqrt{2\hbar}} \left[\left(\frac{1}{\alpha_\gamma(t)} - i \frac{\dot{\alpha}_\gamma(t)}{G_{\gamma\gamma}(t)} \right) \hat{q}_j + i\alpha_\gamma(t) \hat{p}_j \right], \quad (4.28a)$$

$$\hat{A}_{j\gamma}^\dagger(t) = \frac{e^{-i\phi_\gamma(t)}}{\sqrt{2\hbar}} \left[\left(\frac{1}{\alpha_\gamma(t)} + i \frac{\dot{\alpha}_\gamma(t)}{G_{\gamma\gamma}(t)} \right) \hat{q}_j - i\alpha_\gamma(t) \hat{p}_j \right], \quad (4.28b)$$

donde $j = 1, 2$. Es importante notar que los operadores $\hat{A}_{j\gamma}(t)$ y $\hat{A}_{j\gamma}^\dagger(t)$ no son invariantes ante (4.26).

Para estudiar la transición local-normal como un problema temporal se analiza el límite local (3.12) en (4.8) y se encuentra que en dicho límite las soluciones $\alpha_g(t)$ y $\alpha_u(t)$ coinciden, esto es, $\alpha_g(t) = \alpha_u(t) = \alpha(t)$, y ambas son soluciones a la ecuación de Ermakov

$$\ddot{\alpha} + \omega^2(t)\alpha = \frac{1}{\mu^2\alpha^3}, \quad (4.29)$$

con condiciones iniciales

$$\alpha(t_0) \equiv \alpha_0 = \frac{1}{\sqrt{\mu\omega(t_0)}}, \quad \dot{\alpha}(t_0) = \dot{\alpha}_0 = 0, \quad (4.30)$$

considerando la frecuencia con dependencia temporal como $\omega(t) = \sqrt{g_{rr}^o f_{rr}(t)}$ y la masa reducida como $\mu = 1/g_{rr}^o$. También se tiene que $\hat{A}_{1g}(t) = \hat{A}_{1u}(t) = \hat{A}_1(t)$ y $\hat{A}_{2g}(t) = \hat{A}_{2u}(t) = \hat{A}_2(t)$. Por lo tanto, la conexión entre los operadores bosónicos locales y normales se expresa como

$$\hat{A}_g(t) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\hat{A}_1(t) + \hat{A}_2(t)], \quad \hat{A}_u(t) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\hat{A}_1(t) - \hat{A}_2(t)], \quad (4.31)$$

donde

$$\hat{A}_j(t) = \frac{e^{i\phi(t)}}{\sqrt{2\hbar}} \left[\left(\frac{1}{\alpha(t)} - i \frac{\dot{\alpha}(t)}{\mu} \right) \hat{q}_j + i\alpha(t) \hat{p}_j \right], \quad (4.32)$$

con $j = 1, 2$, y $\alpha(t)$ solución de (4.29). A partir de (4.27-4.28b) y (4.31-4.32) la conexión entre los operadores locales $\hat{a}_i^\dagger(\hat{a}_i)$ y los operadores dependientes del tiempo $\hat{A}_i^\dagger(t)(\hat{A}_i(t))$ se puede establecer. Esta correspondencia se muestra en el Apéndice A.

El operador de Ermakov en las coordenadas internas toma la siguiente forma

$$\hat{I}_L(t) = \hat{A}_1^\dagger(t)\hat{A}_1(t) + \hat{A}_2^\dagger(t)\hat{A}_2(t) + 1, \quad (4.33)$$

con estados propios $|n_1, n_2, t\rangle = |n_1, t\rangle \otimes |n_2, t\rangle$ y valores propios $n_1 + n_2 + 1$. La función de onda la representación de posiciones está dada por

$$\Psi_{n_1 n_2}(q_1, q_2, t) = \psi_{n_1}(q_1, t) \psi_{n_2}(q_2, t). \quad (4.34)$$

El estado fundamental de dichas funciones esta determinado por

$$\psi_{0_j}(q_j, t) = \frac{1}{(\pi\hbar)^{1/4}} \frac{1}{\sqrt{\alpha(t)}} \exp \left\{ \frac{i\mu}{2\hbar} \left(\frac{\dot{\alpha}(t)}{\alpha(t)} + i \frac{1}{\mu\alpha^2(t)} \right) q_j^2 - \frac{i}{2} \int^t \frac{d\tau}{\mu\alpha^2(\tau)} \right\}, \quad (4.35)$$

y para las funciones de onda $\psi_{n_j}(q_j, t)$ se tiene que

$$\psi_{n_j}(q_j, t) = \frac{\psi_{0_j}(q_j, t)}{\sqrt{2^{n_j} n_j!}} H_{n_j} \left(\frac{1}{\sqrt{\hbar}} \frac{q_j}{\alpha(t)} \right) e^{i n_j \phi(t)}, \quad (4.36)$$

donde H_{n_j} es el n_j -ésimo polinomio de Hermite.

De forma general la evolución temporal de los valores medios de la poliada local \hat{P}_L (2.11) tiene la siguiente forma

$$\langle \hat{P}_L \rangle(t) = \frac{1}{2\hbar} \sum_{\gamma=g,u} \left[\mu\omega\sigma_{S_\gamma}^2(t) + \frac{1}{m\omega}\sigma_{P_\gamma}^2(t) \right] - 1 \quad (4.37)$$

y es evidente que no es una cantidad conservada y por lo tanto no es un buen número cuántico. Sin embargo, la expresión de los operadores locales $\hat{A}_1(t)$ y $\hat{A}_2(t)$ sugiere la introducción del operador poliada local dependiente del tiempo $\hat{P}_L(t)$ como

$$\hat{\mathcal{P}}_L(t) = \hat{A}_1^\dagger(t)\hat{A}_1(t) + \hat{A}_2^\dagger(t)\hat{A}_2(t) = \hat{N}_1(t) + \hat{N}_2(t) \quad (4.38)$$

el cual se preserva en el tiempo en el límite local y cuyo valor medio corresponde a $\langle \hat{\mathcal{P}}_L \rangle = n_1 + n_2$. A tiempo inicial t_0 $\hat{P}_L(t)$ coincide con la poliada local estacionaria \hat{P}_L . La conexión entre la poliada local y normal dependientes del tiempo se establece bajo el límite local (3.12)

$$\lim_{|x(t)| \ll 1} \hat{\mathcal{P}}_N(t) = \hat{\mathcal{P}}_L(t). \quad (4.39)$$

En esta sección han quedado las bases para poder hacer el estudio de la transición local-normal bajo el análisis de la evolución temporal del sistema. El análisis de las moléculas propuestas se verá a continuación.

4.2. Dependencia temporal en el comportamiento molecular

De igual manera que en el caso estacionario, es necesario evaluar el carácter local o normal de una molécula en el tiempo. Para ello, se introduce la dependencia temporal en el parámetro ζ dado en la ecuación (3.21).

$$\zeta(t) = \frac{2}{\pi} \arctan \left(\frac{\Delta E(t)}{\bar{E}(t)} \right), \quad (4.40)$$

donde

$$\Delta E(t) = |\langle H \rangle_{\nu_g}(t) - \langle H \rangle_{\nu_u}(t)|, \quad \bar{E}(t) = \frac{\langle H \rangle_{\nu_g}(t) + \langle H \rangle_{\nu_u}(t)}{2}, \quad (4.41)$$

siendo $\langle H \rangle_{\nu_\gamma}(t)$ la energía del oscilador correspondiente. Por lo tanto, el parámetro $\zeta(t)$ dependiente del tiempo caracteriza la evolución temporal del comportamiento molecular. Cuando $\zeta(t)$ decrece el desdoblamiento entre los estados de la misma poliada disminuye tendiendo a estar degenerados. Esto implica que $\alpha_g(t)$ y $\alpha_u(t)$ se aproximan simultáneamente a $\alpha(t)$: $\hat{\mathcal{P}}_N \rightarrow \hat{\mathcal{P}}_L$. De manera inversa, cuando ζ crece el desdoblamiento también lo hace.

Tabla 4.1 Parámetros espectroscópicos y condiciones de cálculo para las moléculas de interés.

	f_{rr}^a	$f_{rr'}^a$	$g_{rr}^{\circ b}$	$g_{rr'}^{\circ b}$	θ_0	θ_f	$E_{\nu_1}^c$	$E_{\nu_3}^c$	ζ
CO ₂ [113]	15.97	1.232	0.1458	-0.083	180	104.5	1285.4	2349.1	0.337
NO ₂ [114]	10.91	1.935	0.1339	-0.050	134.3	104.5	1319.8	1619	0.128
O ₃ [115]	6.164	1.603	0.125	-0.028	116.8	180	1104.3	1038.7	0.039
H ₂ O[88]	8.093	-0.157	1.063	-0.016	104.5	180	3657.1	3755.9	0.017

^a[aJÅ⁻²] ^b[uma⁻¹] ^c[cm⁻¹]

En la Tabla 4.1 se encuentran los valores de los parámetros espectroscópicos y el parámetro ζ de cuatro moléculas triatómicas. El CO₂ y el NO₂ tienen valores de ζ más grandes que el O₃ y el H₂O (un orden de magnitud), por lo que se identifican las dos primeras con un comportamiento normal y las últimas con un comportamiento local. En el caso de las moléculas normales el cambio del ángulo en el tiempo será decreciente y para las moléculas locales creciente. Los valores iniciales (el ángulo de equilibrio) y finales de θ se encuentran en la Tabla 4.1. Se consideran tres formas en las cuales el ángulo cambia: repentino, lineal y adiabático (tiempo infinito), cuyo comportamiento analítico se expresa en la Tabla 4.2. En todos los casos a t_0 el ángulo toma el valor inicial θ_0 y el tiempo final t_f toma el valor final θ_f . En particular, para el caso adiabático el ángulo inicial θ_0 toma lugar a $t_0 = -\infty$ mientras que el ángulo final θ_f a $t_f = \infty$ y el parámetro k en (4.44) modula la velocidad en la que cambia el ángulo.

Tabla 4.2 Formas en las que el ángulo cambia en el tiempo.

Tipo de cambio	Forma funcional
Repentino	$\theta_{\text{sud}}(t) = \begin{cases} \theta_0 & t < t_0 \\ \theta_f & t_0 \leq t \end{cases} \quad (4.42)$
Lineal	$\theta_{\text{lin}}(t) = \begin{cases} \theta_0 & t < t_0 \\ \frac{\theta_f - \theta_0}{t_f - t_0} (t - t_0) + \theta_0 & t_0 \leq t < t_f \\ \theta_f & t_f \leq t \end{cases} \quad (4.43)$
Adiabático	$\theta_{\text{adi}}(t) = \theta_0 + \frac{\theta_f - \theta_0}{1 + 2e^{-2kt}} \quad (4.44)$

Para el caso lineal y adiabático todas las propiedades cuánticas se obtienen usando soluciones numéricas a la ecuación de Ermakov (4.8), con los parámetros espectroscópicos dados en la Tabla 3.1. En el cambio repentino la solución es analítica y la evolución de los observables cuánticos se obtienen de los estados propios del Hamiltoniano inicial \hat{H}_0 y

del final \hat{H}_f , como se discute en [116]. En los casos aquí presentados se considera que los parámetros $F_{\gamma\gamma}(t)$ con $\gamma = \{u, g\}$, son constantes tomando su valor inicial a $F_{\gamma\gamma}(t_0)$.

4.2.1. Moléculas locales

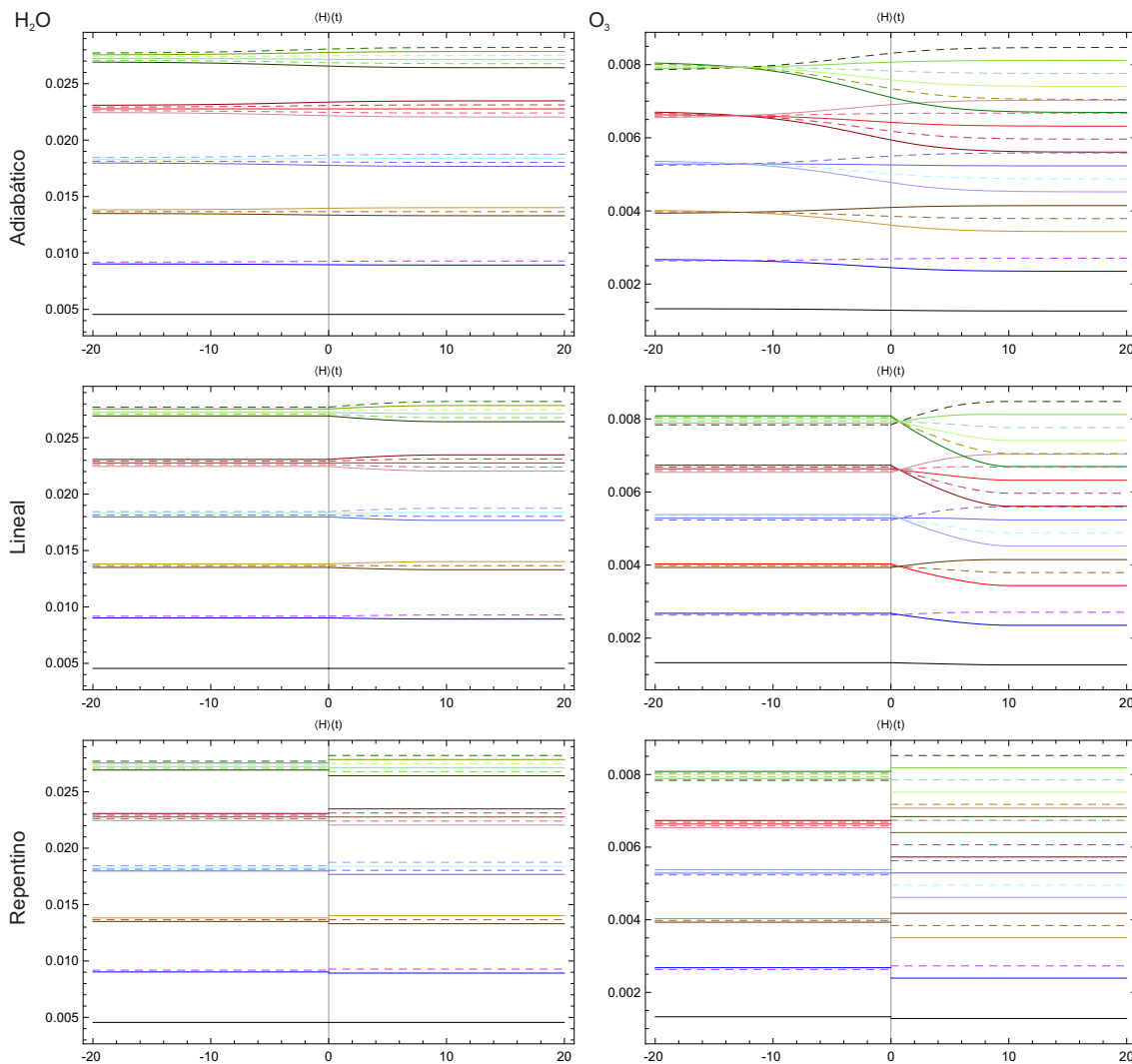


Figura 4.2 Evolución del valor medio del Hamiltoniano para el agua y el ozono en unidades de uma^2/fs , el tiempo es medido en fs y la masa en uma. Las líneas continuas representan los estados gerade y las punteadas los estados ungerade y en total se representan los primeros 21 estados.

De las cuatro moléculas de estudio, el agua y el ozono presentan un comportamiento local. Para estas moléculas se estudia el cambio temporal de su geometría cuando el ángulo entre los enlaces crece hasta hacer lineal cada molécula. A través de la solución de la ecuación de Ermakov para $\alpha_g(t)$ y $\alpha_u(t)$ se construyen las incertidumbres en la posición

y el momento a partir de las expresiones (4.19) y (4.20), y se obtiene el valor medio del Hamiltoniano mediante (4.22). La Figura 4.2 muestra la evolución del valor medio del Hamiltoniano $\langle \hat{H} \rangle(t)$, (2.20), para el agua y el ozono en los tres tipos de cambio funcional del ángulo en el tiempo para las primeras seis poliadas. Como es de esperarse a tiempo t_0 para moléculas locales, los estados están agrupados por poliada representado por un color en la Figura 4.2.

En el lado izquierdo de la Figura 4.2 se muestra la evolución temporal para el agua. Después de la excitación, los estados incrementan su desdoblamiento. Sin embargo, el cambio en la geometría de la molécula no induce un desdoblamiento considerable entre los estados para que se pueda identificar el espectro con un comportamiento normal. El desdoblamiento se mantiene lo suficientemente pequeño para identificar grupos de estados por poliada. En el lado derecho de la misma figura se encuentra la evolución temporal del ozono. En contraste con el caso del agua, al iniciar la excitación, el desdoblamiento de los estados de una misma poliada decrece rápidamente y colapsan a un multiplete. Luego del colapso, hay una reorganización y el desdoblamiento crece hasta alcanzar un valor constante. El colapso se genera porque en ese punto $x_g + x_f = 0$. Al finalizar la excitación, el desdoblamiento de los estados es de la misma magnitud que la separación entre poliadas por lo que no es posible identificar grupos de estados por poliadas, característica de un comportamiento normal. Para el ozono es suficiente un cambio de geometría para inducir un comportamiento normal mientras que para el agua no lo es. La razón es que la diferencia entre el oxígeno y hidrógeno en el agua es muy grande por lo que cada enlace sigue comportándose de manera independiente con poca transferencia de energía entre ellos.

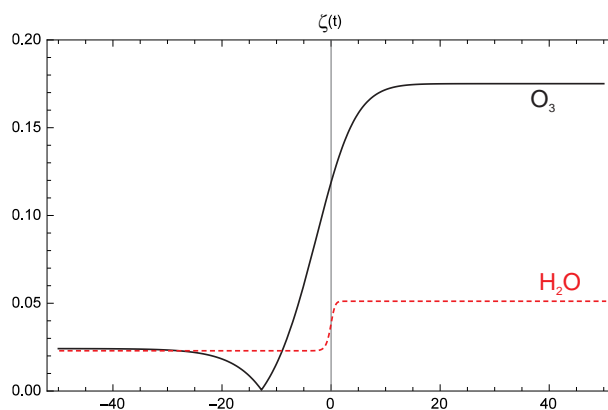


Figura 4.3 Función $\zeta(t)$ para el agua y el ozono en el cambio adiabático.

En la Figura 4.3 se evalúa el parámetro $\zeta(t)$ para las dos moléculas en el caso adiabático con el fin de estudiar el carácter local-normal en el tiempo. En ambos casos, el valor del parámetro crece, aunque en el ozono es mayor. Para el ozono hay un punto donde el parámetro se hace cero reflejando el colapso de los estados. A tiempo t_0 el parámetro $\zeta(t)$ del agua es de 0.017 y finaliza en 0.05, es decir no crece lo suficiente para tener un comportamiento normal. Para el ozono $\zeta(t_0) = 0.039$ y $\zeta(t_f) = 0.174$ lo que confirma un comportamiento normal acorde al análisis previo.

En la Figura 4.4 se comparan los tres tipos de cambios (lineal, repentino y adiabático) para los estados simétricos de la poliada cuatro de las dos moléculas. Se puede ver que hay una dependencia del estado final con la manera en que se lleva a cabo la excitación. Para ambas moléculas el cambio repentino deja al estado en una energía diferente respecto a los otros dos tipos de cambio. Esto, posiblemente se deba al tipo de aproximación que se toma para el cálculo.

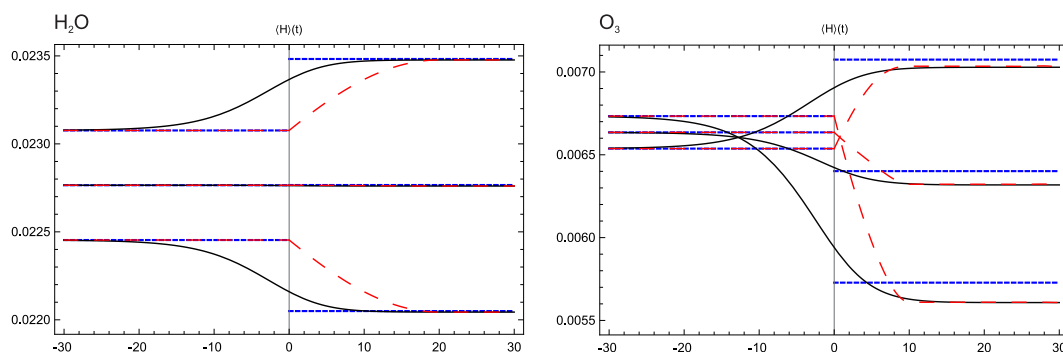


Figura 4.4 Estados simétricos de la poliada cuatro para el agua y el ozono. Las líneas continuas representan el cambio adiabático, las discontinuas el cambio lineal y las punteadas el cambio repentino.

4.2.2. Moléculas normales

Para ilustrar un caso contrario al visto en la sección anterior, se consideran los dióxidos de carbono y de nitrógeno, moléculas con comportamiento normal. Se estudia el cambio temporal en su geometría cuando el ángulo entre los enlaces decrece en el tiempo hasta llegar a $\theta_f = 104.5^\circ$ para ambas moléculas.

Siguiendo el mismo procedimiento que en el caso anterior, se calcula el valor medio del Hamiltoniano para los tres tipos de cambio y las primeras seis poliadas (Figura 4.5). Como característica del comportamiento normal, a t_0 los estados están desdoblados lo

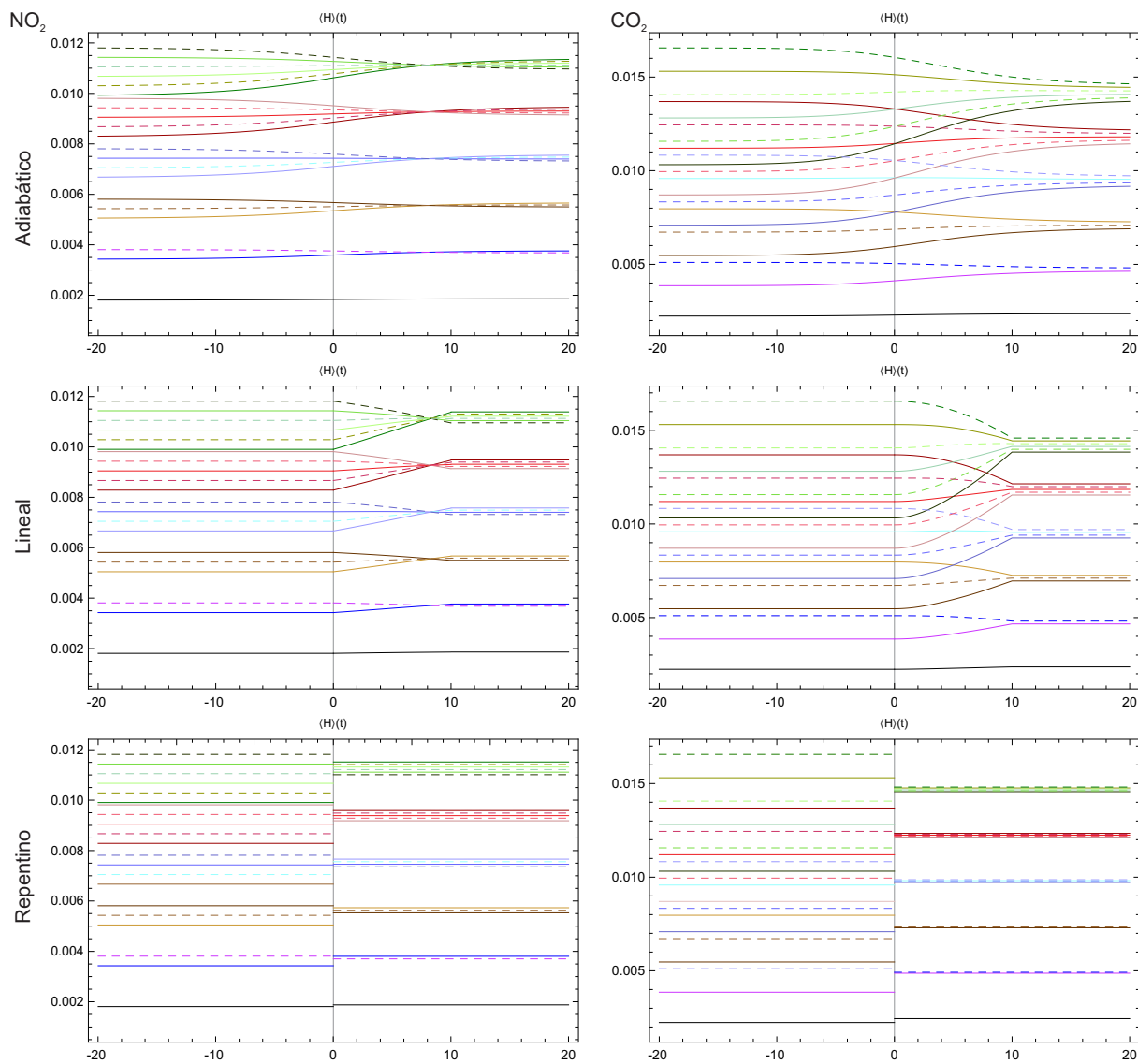


Figura 4.5 Evolución del valor medio del Hamiltoniano para el dióxido de carbono y el dióxido de nitrógeno en unidades de $\text{uma}\text{\AA}^2/\text{fs}$, el tiempo es medido en fs y la masa en uma. Las líneas continuas representan los estados gerade y las punteadas los estados ungerade y en total se representan los primeros 21 estados.

suficiente como para no poder agruparlos por poliada.

En la parte izquierda de la Figura 4.5 se muestra la evolución temporal para el dióxido de nitrógeno. Para esta molécula a bajas energías (hasta poliada $\hat{P}_L = 2$) se puede identificar grupos de estados. La excitación produce que el desdoblamiento de los estados disminuya hasta un punto en el que los estados colapsan, es decir, se forman multipletes por poliada. Después del punto de colapso el desdoblamiento aumenta ligeramente dejando

a los estados agrupados por poliada. En la parte derecha de la Figura 4.5 se presenta la evolución temporal para el dióxido de carbono. Esta molécula con un carácter fuertemente normal presenta un espectro altamente desdoblado a t_0 . A medida que ocurre la excitación, el desdoblamiento se hace menor hasta un punto donde los estados se agrupan por poliada. Para estas dos moléculas, una disminución del ángulo entre los enlaces hasta $\theta_f = 104.5^\circ$ conlleva un comportamiento local.

El parámetro $\zeta(t)$ es evaluado y mostrado en la Figura 4.6. En ambos casos el valor de ζ disminuye en el tiempo indicando una tendencia hacia el comportamiento local. En el caso del dióxido de nitrógeno inicia con un valor de 0.128, decrece hasta cero (local puro) pero luego crece y termina en 0.042. Para el dióxido de carbono se tiene que $\zeta(t_0) = 0.337$ y a $\zeta(t_f) = 0.023$.

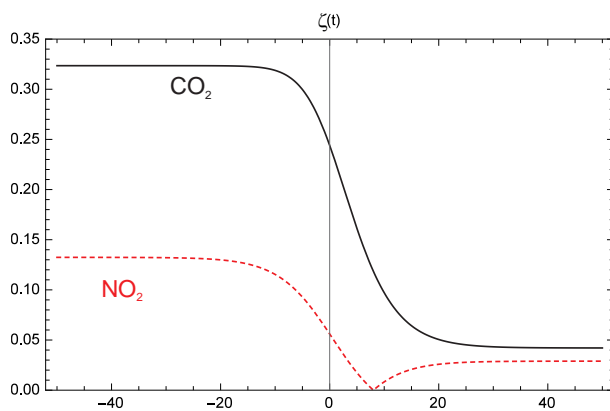


Figura 4.6 Función $\zeta(t)$ para el dióxido de carbono y el dióxido de nitrógeno en el cambio adiabático.

La Figura 4.7 muestra la comparación de los tres tipos de cambio para los estados simétricos de la poliada cuatro para las dos moléculas normales. El comportamiento es bastante similar al caso de las moléculas locales: los estados finales dependen de la manera de excitación. Para el cambio repentino los estados terminan en una energía diferente respecto a los otros cambios al igual que en el ozono y agua.

Es interesante ver la diferencia de un cambio paramétrico como el desarrollado en el capítulo anterior y un cambio temporal. En aras de comparación, en la Figura 4.8 se muestra el diagrama de correlación de energía como función del ángulo (parte superior de la imagen), y los diagramas de evolución temporal en el cambio adiabático (parte inferior) para el dióxido de nitrógeno y el ozono. El punto de degeneración temporal corresponde al mismo valor del ángulo del caso paramétrico pero la trayectoria de cada caso es diferente.

Finalmente, en la Figura 4.9 se presenta la evolución temporal del valor esperado para la poliada local $\langle \hat{P}_L \rangle(t)$ dada en la expresión (4.37), indicando el valor esperado de

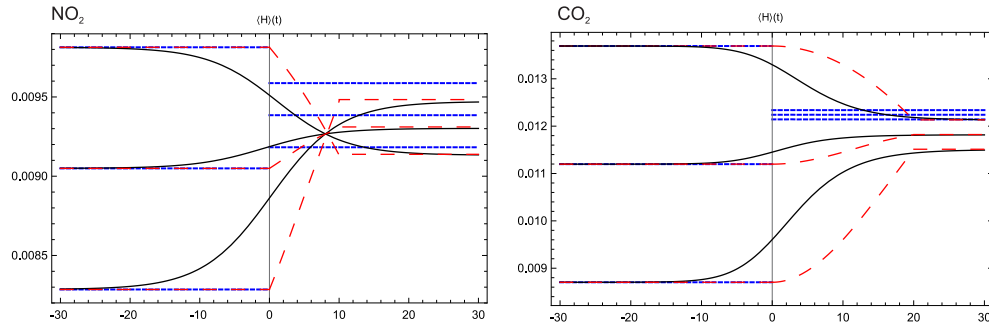


Figura 4.7 Estados simétricos de la poliada cuatro para el dióxido de carbono y dióxido de nitrógeno. Las líneas continuas representan el cambio adiabático, las discontinuas el cambio lineal y las punteadas el cambio repentino

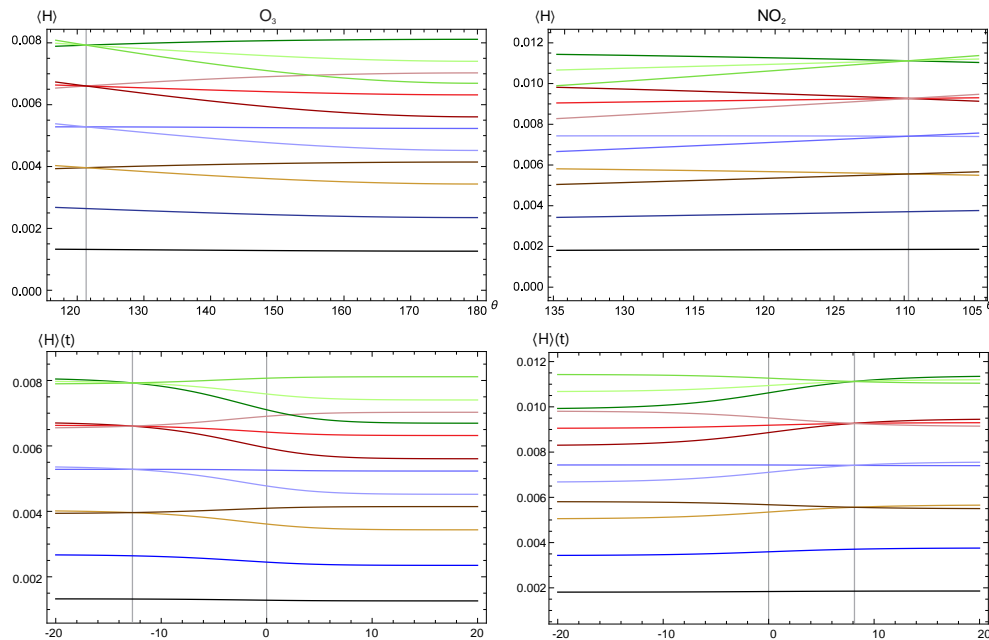


Figura 4.8 Energía de correlación en función de θ y evolución temporal para el dióxido de nitrógeno y el ozono.

$\langle \hat{\mathcal{P}}_N \rangle(t) = 2$ con línea segmentada roja, lo que permite hacer evidente que el valor esperado de la poliada local P_L no se conserva. El agua presenta el carácter local más fuerte dado que los valores esperados de la poliada local y normal son muy cercanos. Sin embargo, luego de la excitación presenta un comportamiento oscilatorio cercano a dos. Para el caso del ozono existe una diferencia creciente en el tiempo entre $\langle \hat{\mathcal{P}}_N \rangle(t)$ y $\langle \hat{P}_L \rangle(t)$. Para las moléculas normales dicha diferencia decrece en el tiempo siendo más pequeña en el dióxido de carbono. En todos los casos hay un comportamiento oscilatorio luego de la excitación.

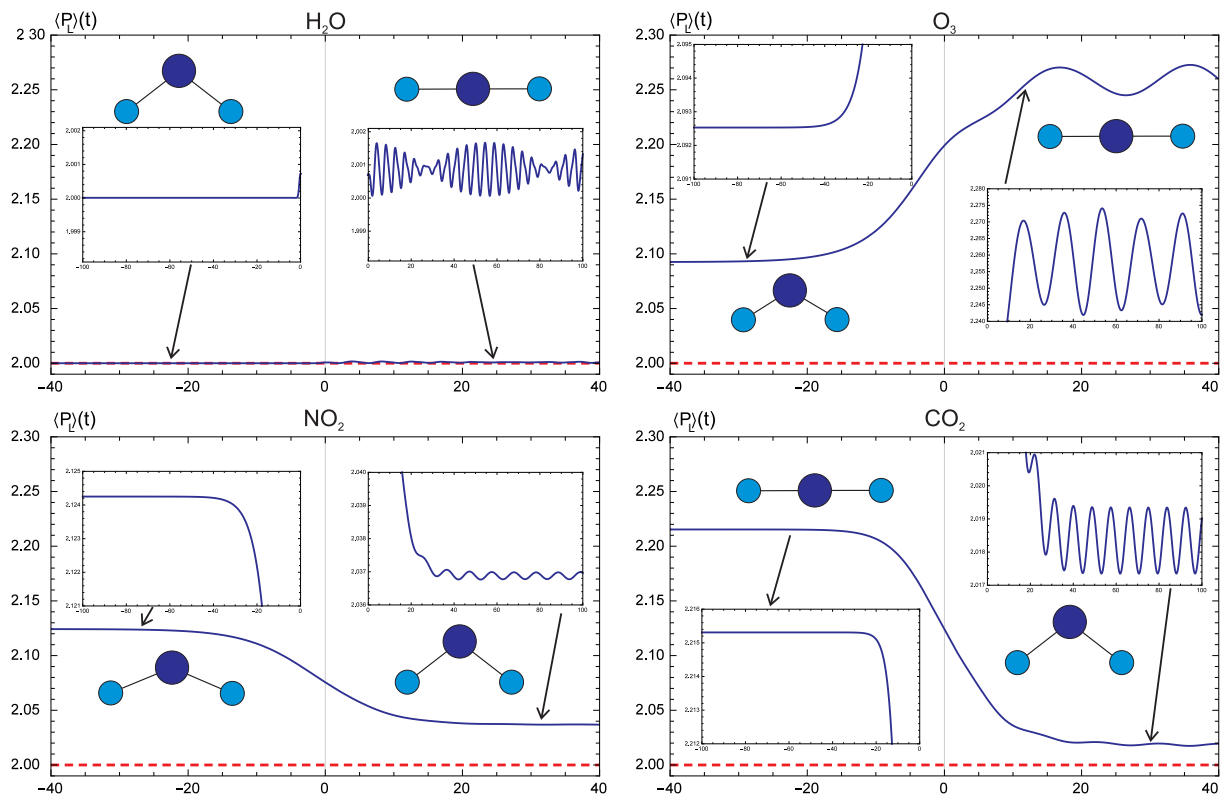
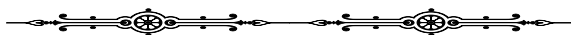


Figura 4.9 Evolución temporal de los valores esperado para la poliada local $\langle \hat{P}_L \rangle(t)$ en el caso adiabático, para las cuatro moléculas estudiadas. La línea segmentada roja corresponde al valor esperado de la poliada normal $\langle \hat{P}_N \rangle(t) = 2$.



En este capítulo se presentó la solución dependiente del tiempo para dos osciladores armónicos independientes a través de la teoría de invariantes. Luego se analizó el punto de vista del esquema local como dos osciladores armónicos interactuantes, identificando los operadores dependientes del tiempo asociados con la poliada local \hat{P}_L . De esta manera se estableció la transición local-normal dependiente del tiempo a través del rompimiento de la poliada local dependiente del tiempo. Con el estudio de dos moléculas locales (H₂O y O₃) y dos normales (CO₂ y NO₂) se analizaron los efectos de un cambio en la geometría sobre el carácter local y normal de dichas moléculas.

Capítulo 5

Transición de modos locales a normales en osciladores de Morse

Uno de las principales características del modelo local es la presencia de términos locales anarmónicos los cuales pueden tenerse en cuenta incorporando osciladores con potencial de Morse. A diferencia del potencial armónico, el potencial de Morse es más adecuado para modelar las tensiones moleculares ya que introduce dichos efectos anarmónicos y considera la disociación de manera natural, Figura(5.1).

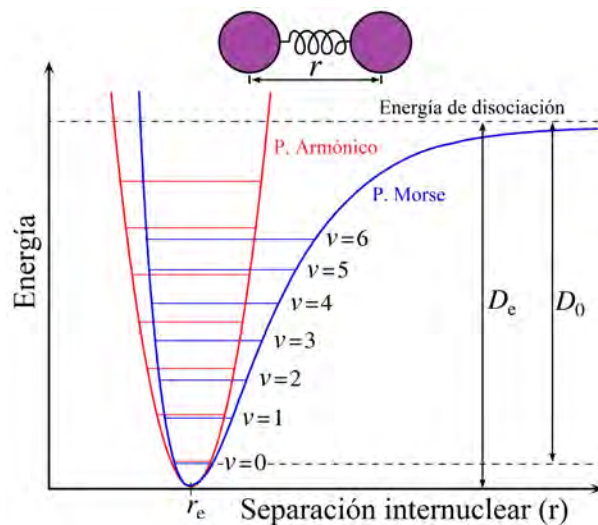


Figura 5.1 Potencial armónico y potencial de Morse

5.1. Potencial de Morse

El Hamiltoniano asociado al potencial de Morse en una dimensión tiene la forma [60]:

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu}\hat{p}^2 + D(1 - e^{-\beta\hat{q}})^2, \quad (5.1)$$

donde μ es la masa reducida, $\hat{q} = \hat{x} - \hat{x}_0$ es la coordenada de desplazamiento, D es la profundidad del potencial y β es el parámetro de alcance del potencial. La solución a la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo asociada a este Hamiltoniano está dada por [61]:

$$\Psi_v^j(z) = N_v^j e^{-z/2} z^s L_v^{2s}(z), \quad (5.2)$$

donde $L_v^{2s}(z)$ son las funciones asociadas de Laguerre y el argumento z está relacionado con el desplazamiento físico de la coordenada q

$$z = (2j + 1)e^{-\beta q}. \quad (5.3)$$

N_v^j es la constante de normalización

$$N_v^j = \sqrt{\beta(k - 2v - 1) \frac{\Gamma(v + 1)}{\Gamma(k - v)}}, \quad (5.4)$$

y las variables j y s están relacionadas con la profundidad del potencial y la energía respectivamente a través de

$$\kappa = 2j + 1 = \sqrt{\frac{8\mu D}{\beta^2 \hbar^2}} \quad \text{y} \quad s = \sqrt{\frac{-2\mu E}{\beta^2 \hbar^2}}, \quad (5.5)$$

con la restricción $s = j - v$. La energía es de la forma

$$E_M(j; v) = \hbar\omega \left[(v + 1/2) - \frac{1}{k}(v + 1/2)^2 \right], \quad (5.6)$$

con

$$\hbar\omega = 2\hbar\beta \sqrt{\frac{Dg_{rr}^\circ}{2}}. \quad (5.7)$$

Los elementos de matriz para el momento \hat{p} [18] y la coordenada $y = 1 - e^{-\beta q}$ [117] toman la siguiente forma

$$\langle jv + \alpha | \hat{p} | jv \rangle = \frac{i\hbar\beta}{2} (-1)^{\alpha+1} \zeta(v, \alpha), \quad (5.8)$$

$$\langle jv + \alpha | y | jv \rangle = \delta_{\alpha 0} - \frac{(-1)^\alpha}{k} \zeta(v, \alpha), \quad (5.9)$$

con la definición

$$\zeta(v, \alpha) = \sqrt{\frac{(k - 2v - 1)(k - 2v - 2\alpha - 1)(v + \alpha)!(k - v - \alpha - 1)!}{v!(k - v - 1)!}}, \quad (5.10)$$

donde $\alpha = 0, 1, \dots, j - v - 1$.

5.2. Osciladores de Morse interactuantes

Al igual que en el potencial armónico (2.4), se parte de considerar el Hamiltoniano de dos osciladores que interactúan hasta orden cuadrático

$$\hat{H} = \frac{1}{2} g_{rr}^\circ \sum_{i=1}^2 \hat{p}_i^2 + \frac{1}{2} \frac{f_{rr}}{\beta^2} \sum_{i=1}^2 \hat{y}_i^2 + g_{rr'}^\circ \hat{p}_1 \hat{p}_2 + \frac{f_{rr'}}{\beta^2} \hat{y}_1 \hat{y}_2. \quad (5.11)$$

La base natural para obtener la representación matricial del Hamiltoniano (5.11) es el producto directo de los estados de Morse individuales

$$|jv_1 v_2\rangle = |jv_1\rangle \otimes |jv_2\rangle, \quad (5.12)$$

cuya representación en coordenadas para cada oscilador es

$$\langle z | jv \rangle = N_v^j e^{-\frac{\kappa}{2} z^s} L_v^{2s}(z). \quad (5.13)$$

Del mismo modo que en el caso armónico, se utiliza la parametrización $t \equiv x_g$ que reproduce el espectro del agua y del dióxido de carbono en los puntos límites. En términos del parámetro $t \equiv x_g$ y $x_f(t)$, el Hamiltoniano (5.11) se reexpresa como

$$\hat{H} = \hbar\omega(t) \left\{ \sum_{i=1}^2 \left[(v_i + 1/2) - \frac{1}{k(t)} (v_i + 1/2)^2 \right] + \frac{2}{k(t)} t \hat{p}_1 \hat{p}_2 + \frac{k(t)}{2} x_f(t) y_1 y_2 \right\}, \quad (5.14)$$

donde ahora \hat{p}_i son momentos adimensionales. Para diagonalizar el Hamiltoniano (5.14) en la base (5.12) es importante tener en cuenta que la profundidad del potencial κ tiene

que parametrizarse ya que es diferente para las moléculas de H₂O y CO₂

$$\kappa(t) = m'(t - x_g^{(L)}) + \kappa^{(L)}; \quad m' = \frac{\kappa^{(N)} - \kappa^{(L)}}{x_g^{(L)} - x_g^{(N)}}. \quad (5.15)$$

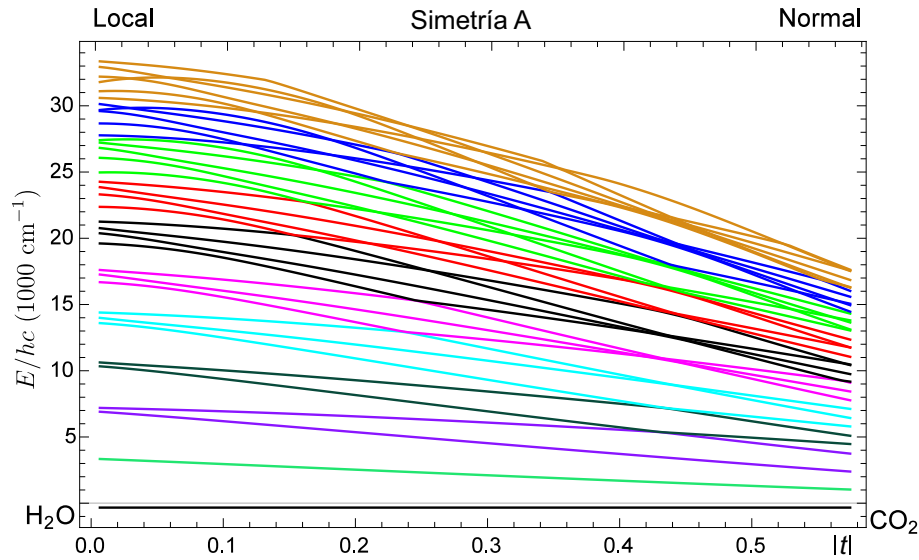


Figura 5.2 Diagrama de correlación de energías para los estados simétricos de las primeras 11 poliadas para dos osciladores de Morse que interactúan.

En la Figura 5.2 se encuentra el diagrama de correlación de energías para los primeros 42 estados simétricos hasta poliada $\hat{P}_L = 11$, en función del parámetro $|t|$. Los valores límite del parámetro κ son $k^{(L)} = 48$ y $k^{(N)} = 160$. A pesar de que la dimensión de la base cambia con κ , se mantiene dicha dimensión constante a $k = 2j + 1 = 20$.

En la Figura 5.2 se puede notar que de manera general presenta un patrón similar al de la Figura 3.4 en la parte de bajas energías. A medida que la energía incrementa, la estructura cambia respecto a la del potencial armónico ya que la anarmonicidad es cada vez más importante como también el hecho de que cada oscilador está limitado a un número máximo de cuantos $v_{max} = j - 1$ y como consecuencia el número de estados locales para una poliada dada disminuye a medida que incrementa la poliada. Otro punto a resaltar es que aún en el límite local, a partir de $\hat{P}_L = 7$, no es posible identificar los estados por grupos. Para el sistema de dos osciladores con potencial de Morse que interactúan se rompe la poliada por dos vías: una al incrementar la interacción entre cada oscilador (a lo largo de t , transición local-normal) y otra al incrementar la energía (estados excitados).

Además, dado que el sistema sólo preserva la simetría, no es de esperarse que haya cruce de estados, sin embargo se puede ver que hay un patrón de estados con cruces similar al del potencial armónico. Con el fin de elucidar el carácter de dichos cruces y de su relación con la transición local-normal se emplean las herramientas ya usadas en el caso del potencial armónico: componentes, densidad de probabilidad, fidelidad, enredamiento y mapas de Poincaré; también se evalúa la mezcla de poliada (3.31).

5.3. Detección de la transición local-normal

En la Figura 5.3 se encuentran resaltados los estados a estudiar. Se analizan los mismos estados que en el caso armónico: tres estados de baja energía (estados 1, 4 y 5 correspondientes a $|00\rangle$, $|02\rangle$ y $|30\rangle$), tres de energía media (10, 11 y 12 correspondientes a $|50\rangle$, $|32\rangle$ y $|14\rangle$ con poliada $\hat{P}_L = 5$) y tres de alta energía (26, 27 y 28 correspondientes a $|90\rangle$, $|72\rangle$ y $|54\rangle$, $\hat{P}_L = 9$). Las líneas verticales están ubicadas en los puntos de cruce del potencial armónico, Figura 3.5. A pesar de que se preserva una estructura similar, los puntos de cruce cambian de posición.

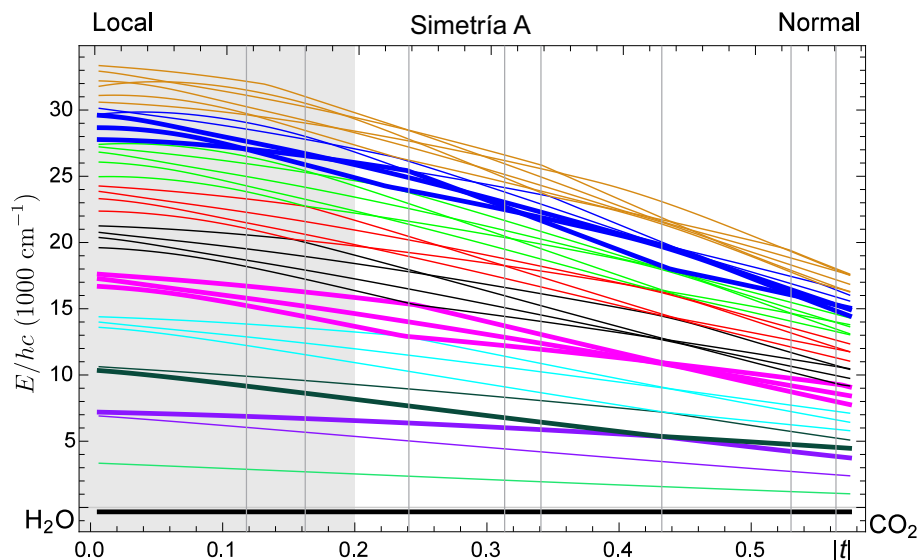


Figura 5.3 Diagrama de correlación de energía donde se han seleccionado tres estados en baja, media y alta energía para ser caracterizados. Las líneas verticales indican los puntos de cruce de la Figura 3.5.

5.3.1. Componentes

Para el análisis del comportamiento de las componentes de las bases local y normal en las que se diagonaliza el Hamiltoniano (5.14), es importante aclarar el significado

la base normal ya que al no considerar un potencial armónico dicha base no existe estrictamente hablando, en particular para osciladores de Morse. El primer paso para identificar los componentes de la base normal consiste en construir estados normales $|n_g n_u\rangle$ diagonalizando los operadores de número $\{\hat{n}_g, \hat{n}_u\}$ en la base local armónica $|n_1 n_2\rangle$ usando la transformación canónica

$$\hat{a}_g^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{a}_1^\dagger + \hat{a}_2^\dagger), \quad \hat{a}_u^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{a}_1^\dagger - \hat{a}_2^\dagger). \quad (5.16)$$

De esta manera, se obtiene el desarrollo que preserva una poliada dada $P_N = P_L$ en la forma

$$|n_g n_u\rangle = \sum_{n_1, n_2=0}^{P_N} C_{n_1 n_2}^{n_g n_u} |n_1 n_2\rangle, \quad (5.17)$$

y de manera inversa

$$|n_1 n_2\rangle = \sum_{n_g, n_u=0}^{P_N} C_{n_1 n_2}^{n_g n_u*} |n_g n_u\rangle. \quad (5.18)$$

Por otra parte, el α -ésimo estado propio del Hamiltoniano (5.11) tiene la siguiente forma general

$$|\Psi_\alpha\rangle = \sum_{v_1 v_2}^{j-1} B_{v_1 v_2}^\alpha |j v_1 v_2\rangle. \quad (5.19)$$

Se puede llevar a cabo la siguiente identificación

$$|n_1 n_2\rangle \rightarrow |j v_1 v_2\rangle; \quad |n_g n_u\rangle \rightarrow |j v_g v_u\rangle \quad (5.20)$$

por lo que los coeficientes en (5.18) pueden ser sustituidos en (5.19) para obtener

$$|\Psi_\alpha\rangle = \sum'_{v_g v_u} A_{v_g v_u}^\alpha |j v_g v_u\rangle; \quad A_{v_g v_u}^\alpha = \sum'_{v_1 v_2} B_{v_1 v_2}^\alpha C_{n_1 n_2}^{n_g n_u*}, \quad (5.21)$$

donde la suma primada significa que sólo los términos que involucran poliadas completas se tienen en cuenta. Se identifica el desarrollo de los coeficientes $A_{v_g v_u}^\alpha$ como los componentes del desarrollo del α -ésimo estado $|\Psi_\alpha\rangle$ en la base normal. Es importante recalcar que esta aproximación es válida mientras la componente máxima de los estados propios esté en un subespacio de poliada completa ya que el subespacio complementario pertenece a la parte del espectro continuo [118].

Se inicia con el análisis de los estados 1, 4 y 5. En la Figura 5.4 se encuentran las contribuciones máximas en la base local (\star, \spadesuit) y en la base normal (\bullet, \blacklozenge) de los estados propios del Hamiltoniano (5.14). Al igual que en caso armónico, un cambio de color

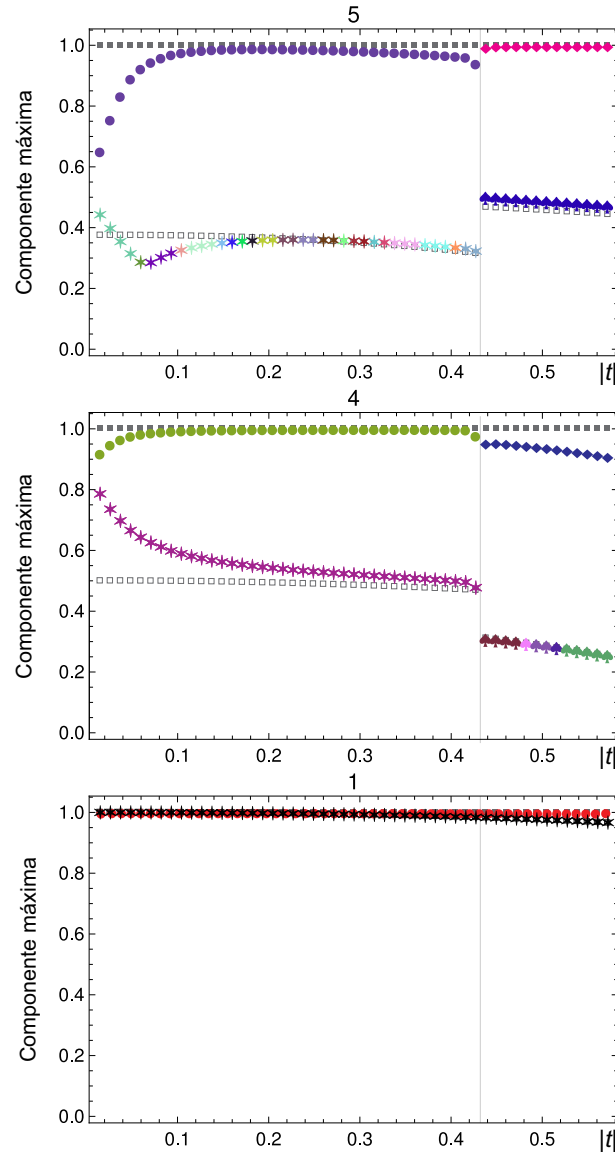


Figura 5.4 Contribución de la componente máxima para la base local (\star, \spadesuit) y para la base normal (\bullet, \blacklozenge); para los estados 1, 4 y 5 en el intervalo $t \in [-x_g^{\text{H}_2\text{O}}, -x_g^{\text{CO}_2}]$.

representa un cambio en la posición de la contribución máxima en la base y un cambio en la forma significa un cambio de poliada. El límite armónico es representado por \square para la base local y con \blacksquare para la base normal, ambos casos en color gris. Se puede observar que el comportamiento de las bases es bastante similar a la del caso armónico, en el punto de cruce se presenta una discontinuidad. Sin embargo en la primera parte se pueden detectar diferencias respecto al límite armónico. Para los estados 4 y 5 se puede ver que en el límite local la contribución de la base normal es diferente de uno y a medida que t va hacia el límite normal se acerca a 1. En el caso de la base local, la contri-

bución máxima en dicha base es mayor al límite armónico pero rápidamente llega a su valor.

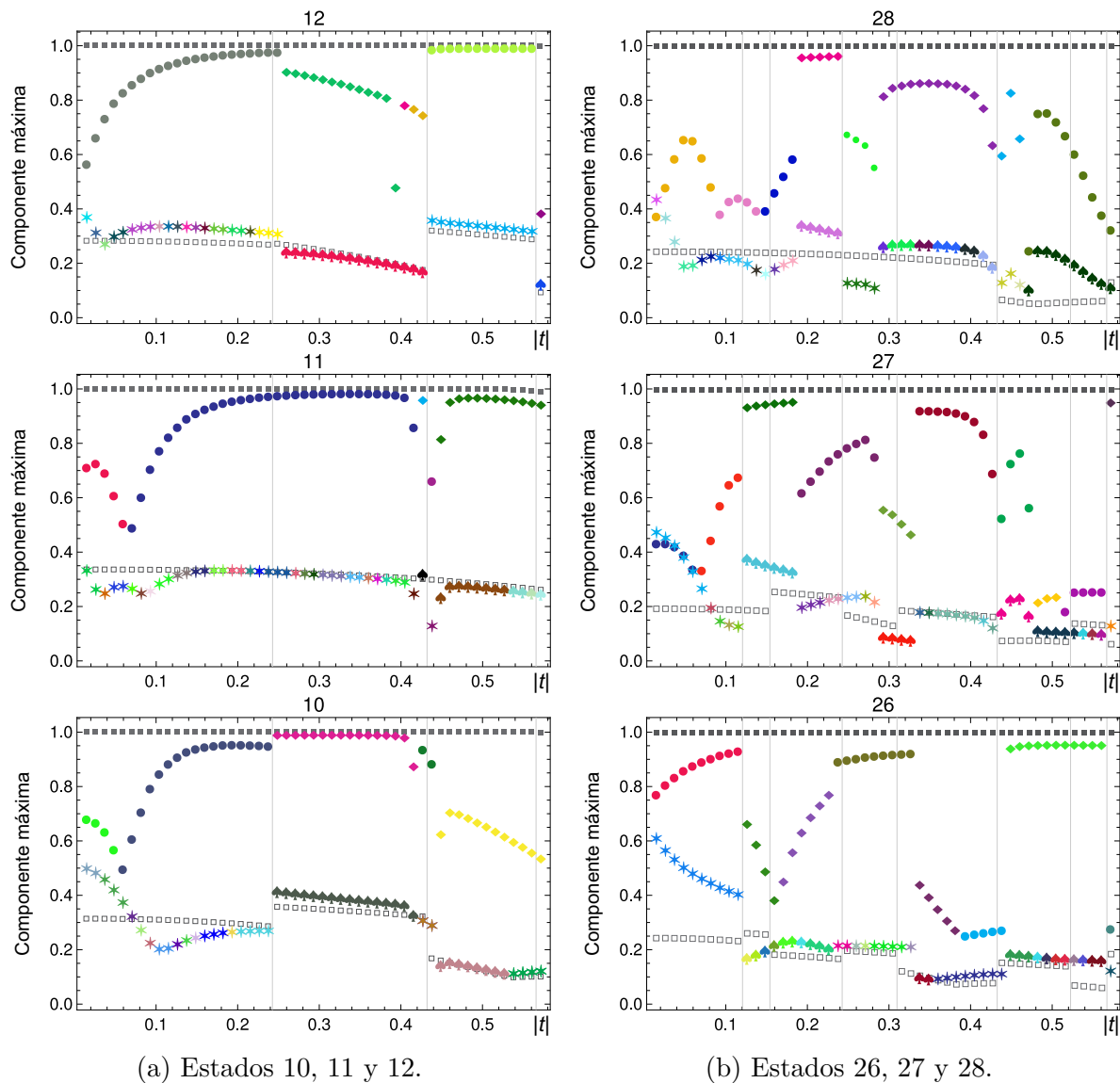


Figura 5.5 Contribución de la componente máxima para la base local (\star, \blacklozenge) y para la base normal (\bullet, \blacklozenge); para los estados indicados, en el intervalo $t \in [-x_g^{\text{H}_2\text{O}}, -x_g^{\text{CO}_2}]$.

En la Figura 5.5a están las contribuciones para los estados 10, 11 y 12. El comportamiento de las bases también reflejan los puntos de cruce aunque no en los mismos puntos que en el caso armónico (líneas grises verticales). A valores cercanos al límite local $t > -0.2$ se presenta una estructura diferente a la del caso armónico. Otra particularidad que presenta el potencial de Morse en el comportamiento de la base es que en los puntos de cruce hay puntos intermedios, no los saltos abruptos que presenta el potencial armónico. En la Figura 5.5b se encuentran las gráficas de los estados 26, 27 y 28. Nuevamente se encuentra que las

bases reflejan los puntos de cruce aunque desplazados y valores intermedios en los saltos. El comportamiento cerca al límite local es aún más complejo respecto a los demás estados estudiados pero rápidamente adquiere el carácter armónico, sobre todo en la base local. En la base normal, dado que la aproximación de las etiquetas es mayor, es más complejo el comportamiento.

Del anterior análisis se puede concluir que la transición local-normal ocurre en la primera parte de la trayectoria en t , después de $t = -0.2$ se recupera el comportamiento armónico y la transición local-normal ya ha ocurrido. Como se establece en el capítulo 3, los cruces de estados no participan en la transición local-normal por lo que de ahora en adelante se centra la atención en el intervalo $t \in [-x_g^{\text{H}_2\text{O}}, -0.2]$.

En la Figura 5.6 se encuentran las componente máximas de la base local y normal (parte superior) como también la entropía y fidelidad (parte inferior) en dicho intervalo para los estados 1, 4, 5, 10, 11 y 12. Para estos estados no hay cruces en esta región pero puede verse un comportamiento bastante diferente al armónico. El comportamiento de la contribución máxima en cada base cambia considerablemente antes de tomar el comportamiento armónico, hay cambios de pendiente y en algunos estados cambios bruscos que no se presentan en la contraparte armónica cuando no hay cruces. En la parte superior de la Figura 5.7 se encuentra el comportamiento de las bases para los estados 26, 17 y 28, reflejando un comportamiento más complejo y diferente al caso armónico, se detectan los dos cruces que ocurren en la región de estudio pero que suceden a otro valor de t respecto al del caso armónico (líneas verticales grises).

5.3.2. Fidelidad y entropía

La fidelidad para los estados de interés se muestran en la parte inferior de las Figuras 5.6 y 5.7 con la escala en la izquierda y corresponde a los símbolos \star . Para el estado 1 la fidelidad no detecta cambio alguno en las funciones de onda, pero a partir del estado 4, la fidelidad es menor a uno tan pronto como t cambia. Para los estados de la poliada cinco, la fidelidad detecta una transición en los puntos de cambio de pendiente de la contribución máxima de la base normal, es decir, existe una correlación entre los cambios de la base normal y la fidelidad. En los estados de la poliada nueve la fidelidad detecta la transición y el comportamiento de correlación con la base normal aunque este último de un modo más complejo. Los puntos de cruce son detectados a través de las discontinuidades pero son independientes de la transición local-normal.

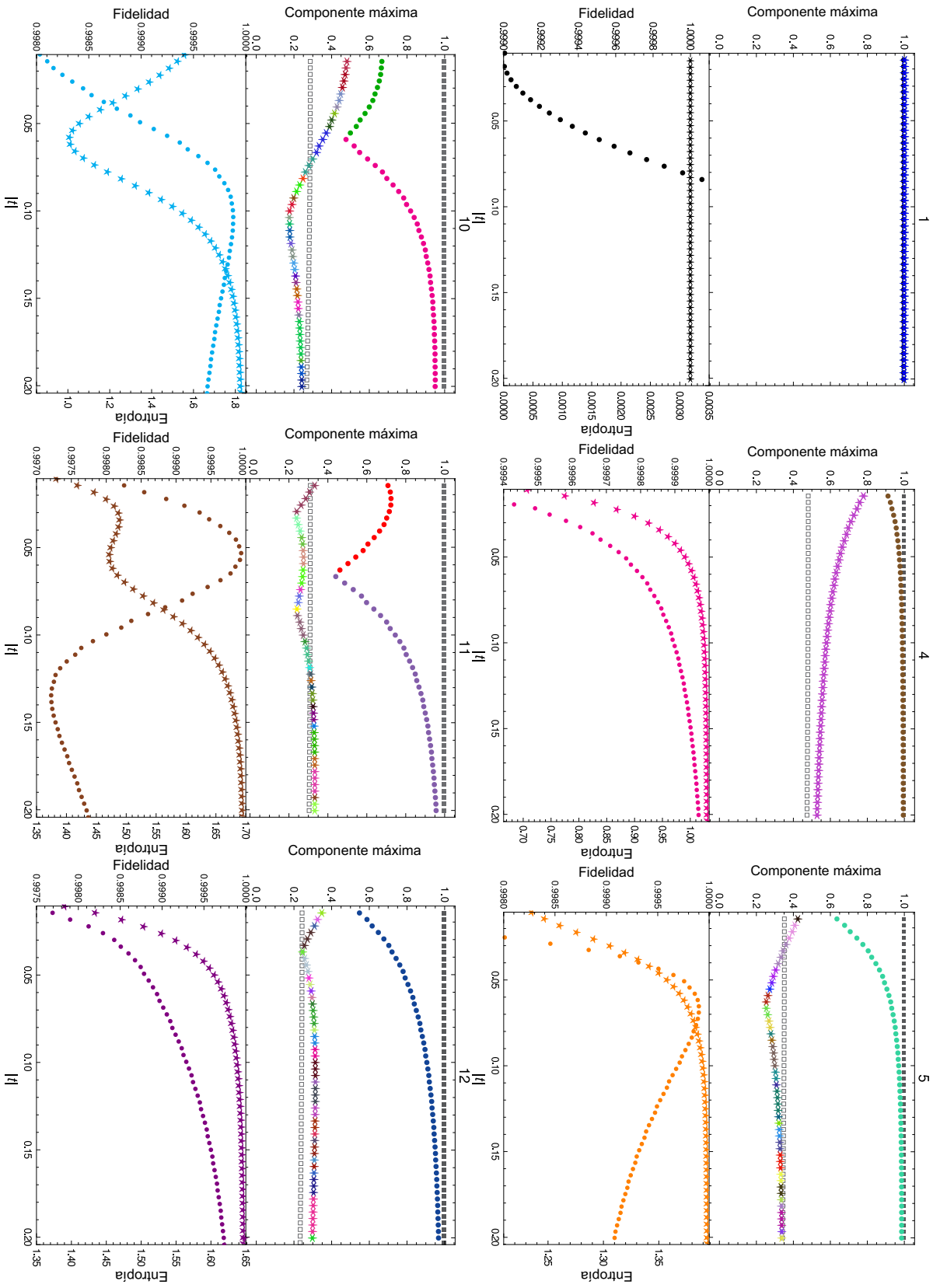


Figura 5.6 Contribución de la componente máxima para la base local (★) y para la base normal (●, ◆), entropía (●) y fidelidad (★) para los estados 1, 4, 5, 10, 11 y 12 en el intervalo $t \in [-x_{\text{H}_2\text{O}}, -0.2]$.

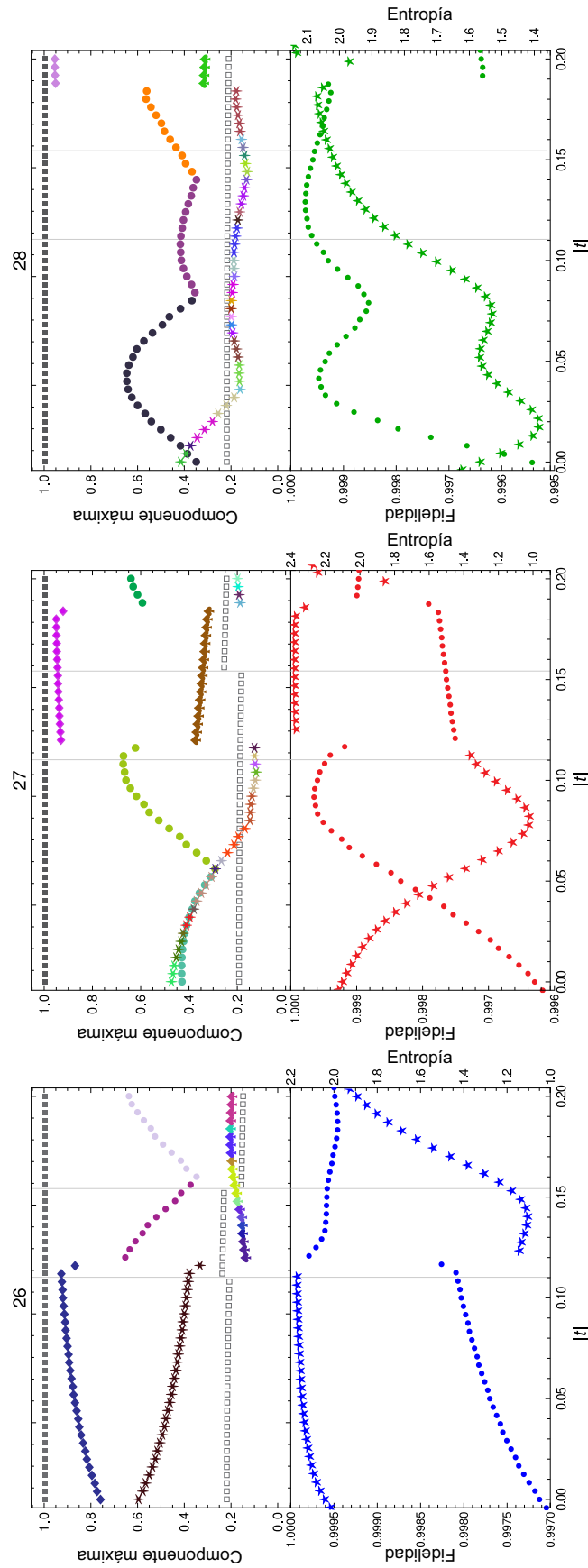


Figura 5.7 Contribución de la componente máxima para la base local (\star, \spadesuit) y para la base normal (\bullet, \diamond); para los estados 26, 27 y 28 en el intervalo $t \in [-x_g^{\text{H}_2\text{O}}, -x_g^{\text{CO}_2}]$.

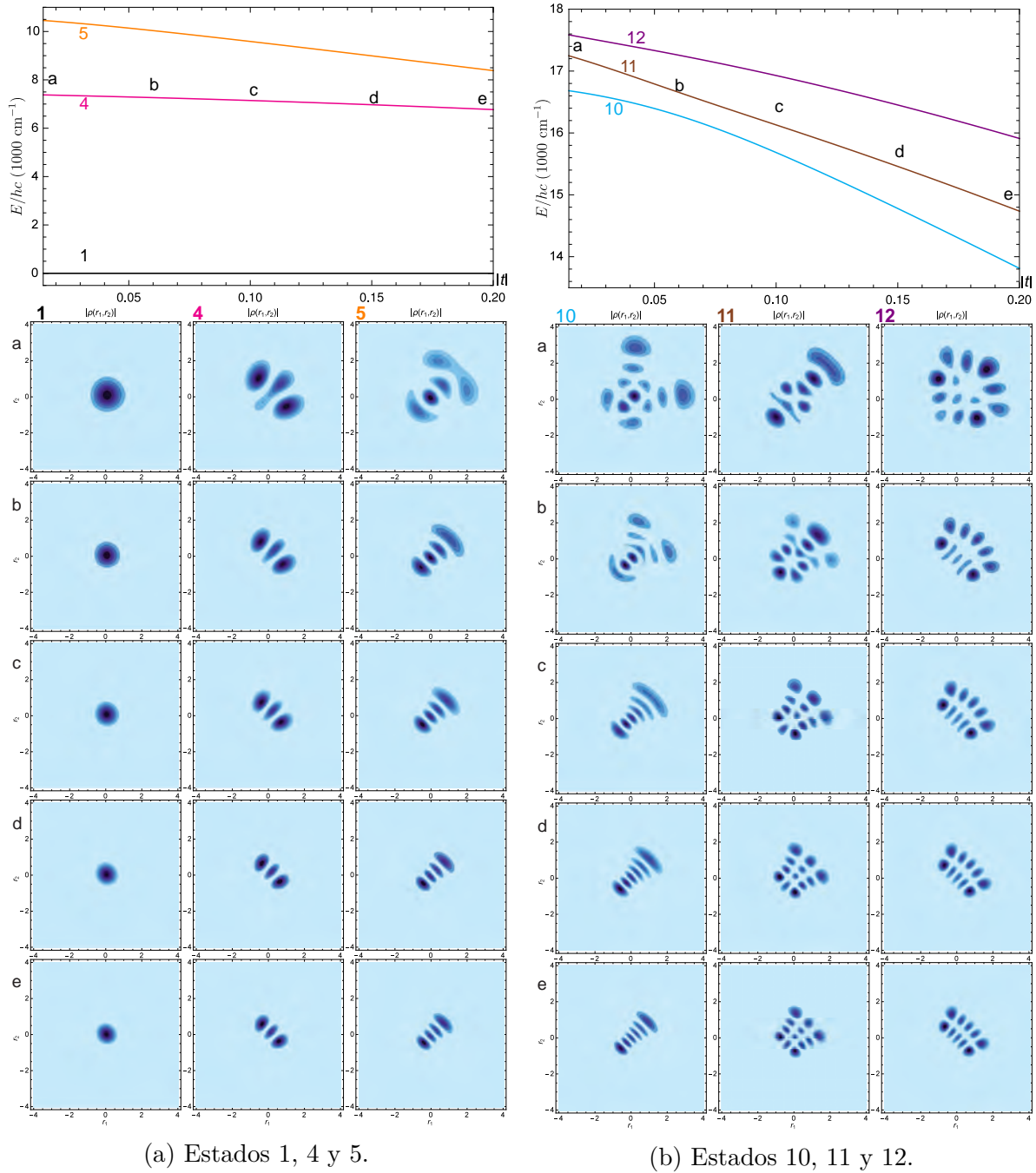
La entropía se visualiza en la misma gráfica que la fidelidad con la escala en la derecha y los símbolos \bullet . Dado que ahora se está trabajando con el potencial de Morse, el procedimiento para obtener (3.47) se debe modificar. En este caso λ_i es el i -ésimo estado propio de la matriz $|\langle jv'_1 | \text{Tr}_2 \rho_\alpha | jv_1 \rangle|$, mientras que $\text{Tr}_2 \rho_\alpha = \sum_{v_2} \langle jv_2 | \Psi_\alpha \rangle \langle \Psi_\alpha | jv_2 \rangle$. Con respecto a esta definición es importante notar que se toma la base local como una referencia para calcular la traza parcial. Es posible considerar la base normal para obtener la entropía lo cual conduciría a un comportamiento complementario al análisis local-normal que se presenta aquí.

En el límite local puro se espera que el entrelazamiento y consecuentemente la entropía sea cero, esto explica el porqué, cerca del límite local, los valores de entropía son pequeños. Se puede ver que el entrelazamiento entre los dos osciladores cambia considerablemente en la primera parte del intervalo, aún para el estado 1. Además se ve que existe una correlación entre el comportamiento de la base local y sus cambios de pendiente, y la entropía. Por ejemplo, en el caso del estado 5, la base local presenta un cambio de signo en la pendiente y cerca a ese valor de t la entropía toma un valor máximo, mientras que la base normal solo presenta un comportamiento creciente sin puntos de inflexión tal y como la fidelidad también lo hace. Estas correlaciones son de tipo cualitativo y en algunos casos no ocurren, como en el estado 12 donde la entropía no refleja el cambio de pendiente de la base local, sin embargo son bastante interesantes.

5.3.3. Densidad de probabilidad y mezcla de poliada

La densidad de probabilidad en la representación de coordenadas y el diagrama de correlación de energía para los estados de interés en el intervalo $t \in [-x_g^{\text{H}_2\text{O}}, -0.2]$ se muestra en las Figuras 5.8a, 5.8b y 5.9; donde las letras indican los puntos donde se ha evaluado la densidad de probabilidad. A diferencia del caso armónico, no sólo existe un cambio en el tamaño si no también en la forma de los contornos a medida que cambia t . Para los estados 1, 4, 5, 10, 11 y 12, donde no hay cruce en ese intervalo, es claro ver que las funciones de onda cambian hasta tomar una forma definida (límite armónico). El caso de los estados de la poliada 9 es interesante ya que en el diagrama de correlación de energía, donde aparentemente hay dos cruces, la ampliación de escala de cada uno muestra que en realidad son evitados y esto es debido a que se pierde un buen número cuántico asociado al número de cuantos de cada oscilador. Sin embargo, al estudiar las densidades de probabilidad, donde las letras c y d indican la zona donde se ha evaluado la densidad de probabilidad en el punto de máximo acercamiento, se puede observar que los estados sí se cruzan, es decir, no hay cruce en energía pero sí en las funciones de onda. En los puntos de máximo acercamiento ocurre un intercambio de

estados sin regiones resonantes, esta característica se asocia a un efecto túnel dinámico [119].



(a) Estados 1, 4 y 5.

(b) Estados 10, 11 y 12.

Figura 5.8 Diagrama de correlación de energía y densidades de probabilidad en la representación de coordenadas para los estados indicados en el intervalo $t \in [-x_g^{\text{H}_2\text{O}}, -0.2]$. Las etiquetas de los diagramas superiores indican los puntos donde se ha calculado la densidad de probabilidad.

En la Figura 5.10 se encuentra la mezcla de poliada α_P para cada grupo de estados (3.31). Para los estados 1, 4, 5, 10, 11 y 12, los valores de α_p son cercanos a uno y decrecen

a medida que cambia t , tal y como se mostró en la Figura 3.6. Para los estados 26, 27 y 29, pertenecientes a la poliada 9, la gráfica de α_9 detecta los puntos de cruce confirmando el intercambio de estados que se ve con las densidades de probabilidad. Respecto a la transición local-normal se puede concluir que es independiente a los cruces evitados (en energía) y que sucede a valores de t muy cercanos a los de H_2O .

5.3.4. Secciones de Poincaré

En la Figura 5.11 se encuentran las secciones de Poincaré para el estado 27. Los puntos donde se evalúan las secciones son los mismos de la Figura 5.9. En el límite local se puede observar el comportamiento de un sistema estable con trayectorias cerradas y bien definidas. La transición local-normal se manifiesta tan pronto como se mueve el parámetro t con la aparición de caos. La presencia de caos continúa durante la transición local-normal para luego el sistema estabilizarse presentando trayectorias cerradas pero con una forma diferente a la del principio. Este comportamiento ya había sido reportado [54, 120] y asociado a la pérdida de números cuánticos como la poliada. Si bien, las secciones de Poincaré dependen de la energía, la evaluación de la presencia de caos es una medida sensible de la transición local-normal.

5.4. Análisis de cruces evitados

Aunque la transición local-normal se ha identificado en la sección anterior, es de interés analizar el patrón de cruces de estados que presenta el diagrama de correlación de energía de la Figura 5.2 por lo que se analiza la zona de cruces $t \in [-0.4, -0.48]$ para los mismos nueve estados, Figura 5.12, esta zona está caracterizada por un comportamiento armónico dominante ya que el parámetro $\kappa(t)$ es grande.

En la Figura 5.13a se encuentra el diagrama de correlación de energía, la fidelidad, la entropía, y la mezcla de poliada para los estados 4 y 5. En este intervalo, la transición local-normal ya ha ocurrido y el comportamiento de los cruces evitados presenta características diferentes. El diagrama de correlación de energía de la Figura 5.13a muestra el cruce evitado y el punto de máximo acercamiento se indica con una línea vertical. A diferencia de los casos anteriores, la fidelidad y la entropía presentan cambios suaves y continuos. En la Figura 5.14 están las densidades de probabilidad evaluadas antes, después y en el punto de máximo acercamiento y muestran que ocurre un cruce de estados con un punto de resonancia en $t = -0.43035$, resaltada con un rectángulo. El cruce de estados también se manifiesta en el parámetro de mezcla de poliada α_3 ya que el estado cinco

perteneciente a la poliada tres deja de tener contribución a esa poliada luego del cruce, lo contrario ocurre con el estado 4 perteneciente a la poliada dos.

En la Figura 5.13b se encuentra el diagrama de correlación de energía, la fidelidad, la entropía y la mezcla de poliada para los estados 10, 11 y 12. La ampliación del intervalo sobre los estados 11 y 12 muestra que es un cruce evitado. La fidelidad y la entropía detectan la aproximación entre estados de manera suave y continua. Por su parte, la mezcla de poliada α_5 detecta el acercamiento entre los niveles 10 y 11, y permite ver que el estado 12 no tiene contribuciones de estados de la poliada 5. Las densidades de probabilidad mostradas en la Figura 5.15 muestran que los estados se cruzan y permiten detectar que en los puntos de máximo acercamiento hay resonancia entre los estados indicados con los rectángulos.

En la Figura 5.16 se encuentra el diagrama de correlación de energía, la fidelidad, la entropía y la mezcla de poliada para los estados 27, 28, 29 y 30. Se ha excluido al estado 26 porque este no presenta cruce con el estado 27 y se ha incluido el 29 y 30 dado que presentan cruces con el estado 28. Todos los cuatro estados pertenecen a la poliada nueve. El diagrama de correlación de energía muestra que los estados 28 y 29 tienen dos cruces evitados y el 29 y 30 sólo uno. El estado 27 no presenta un cruce evitado pero muestra mucha cercanía al estado 28 en este intervalo. Nuevamente, la fidelidad y la entropía muestran un comportamiento suave y continuo. La fidelidad es capaz de detectar un acercamiento mayor entre los estados 27 y 28. La entropía y la mezcla de poliada α_9 tiene mucha más estructura que en los estados anteriores. Las densidades de probabilidad de la Figura 5.17 dejan ver el cruce de estados y los puntos de resonancias indicados en los rectángulos. Es interesante el comportamiento del estado 27, si bien no tiene un punto de cruce evitado, está muy cercano al estado 28 y esto se ve reflejado en las densidades de probabilidad ya que presentan una estructura muy similar dejando ver que hay interacción entre ellos.

Se puede entonces apreciar una gran diferencia respecto a los cruces evitados del primer intervalo analizado, aquí los cruces evitados determinan resonancia entre los estados mientras que los otros presentan efecto túnel dinámico.

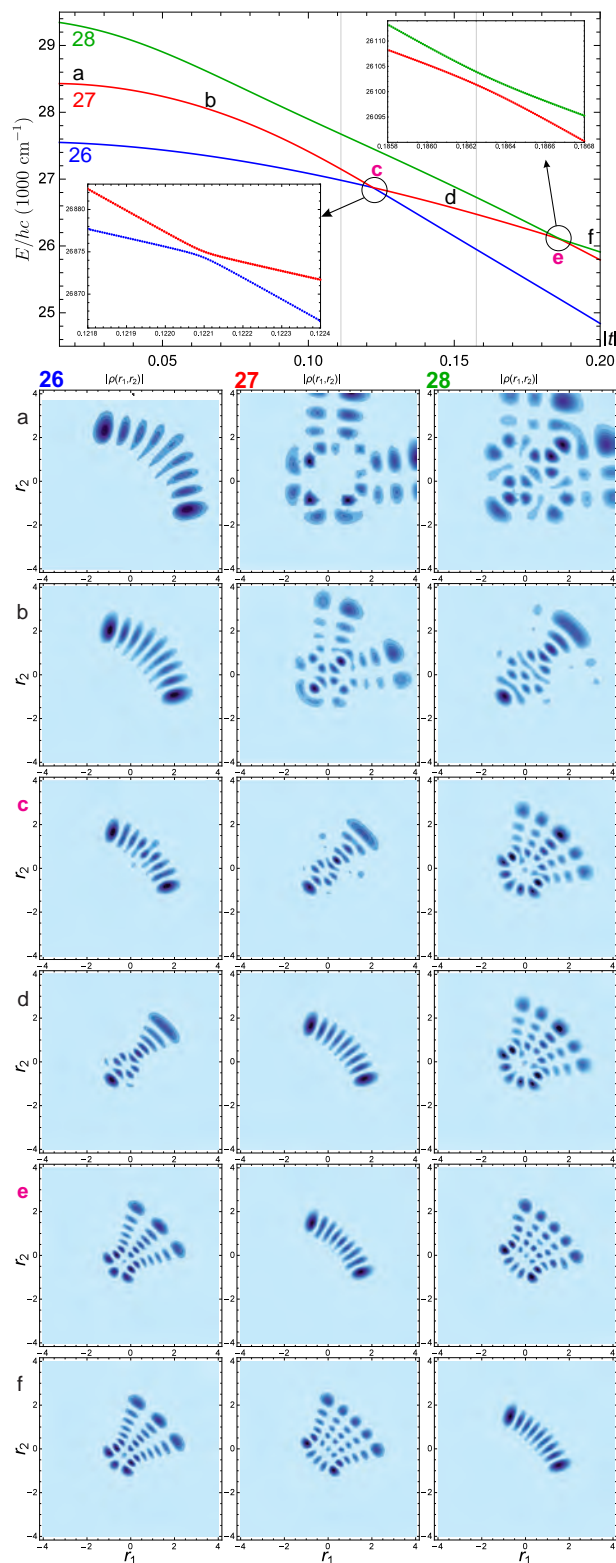


Figura 5.9 Diagrama de correlación de energía y densidades de probabilidad en la representación de coordenadas para los estados 26, 27 y 28 en el intervalo $t \in [-x_g^{\text{H}_2\text{O}}, -0.2]$. Las etiquetas de los diagramas superiores indican los puntos donde se ha calculado la densidad de probabilidad.

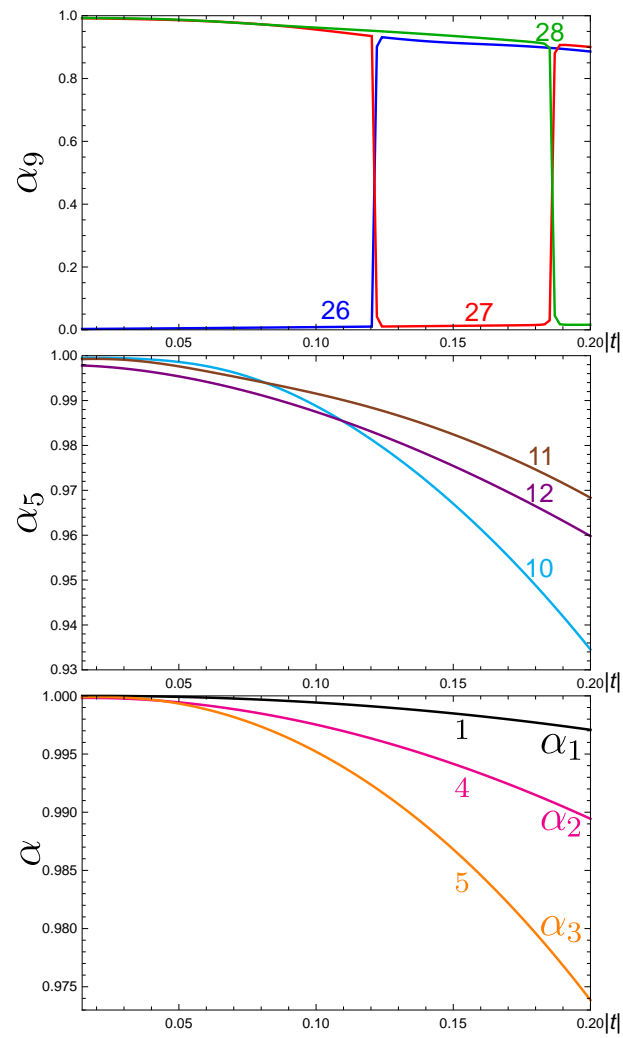


Figura 5.10 Mezcla de poliada para los estados 1, 4 y 5 en el intervalo $t \in [-x_g^{\text{H}_2\text{O}}, -0.2]$.

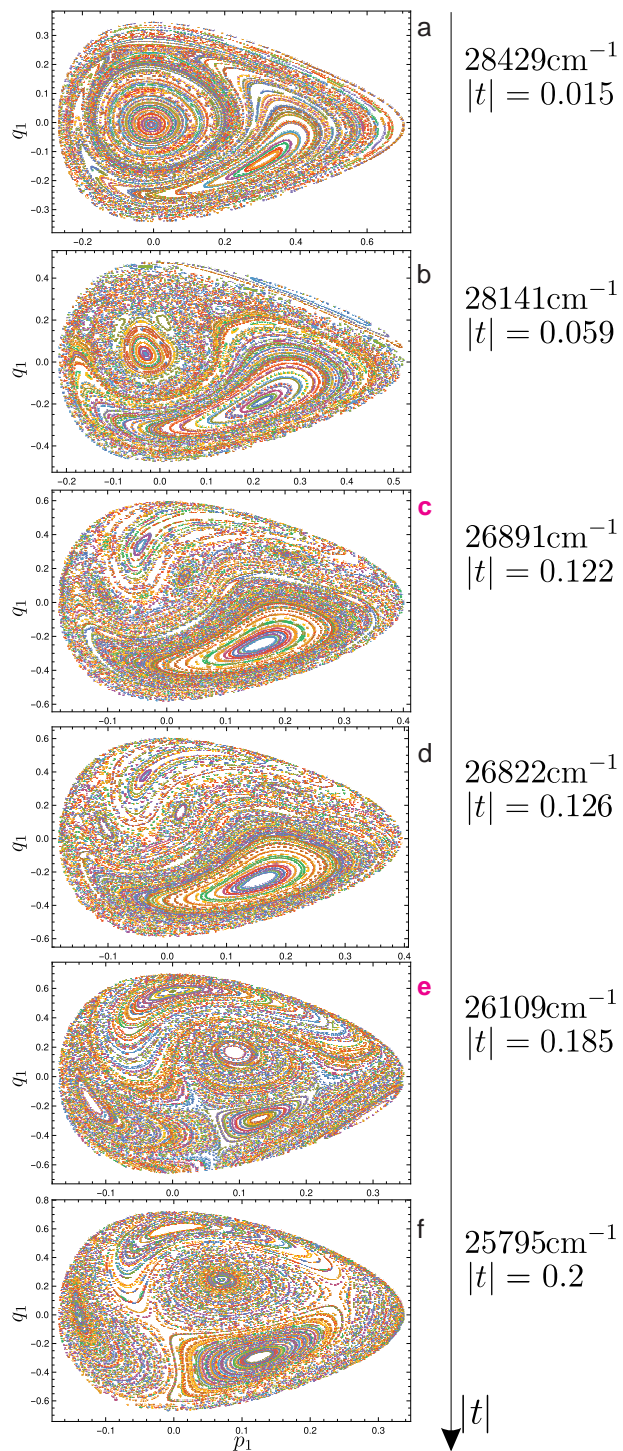


Figura 5.11 Secciones de Poincaré para el estado 27 en los puntos indicado en la Figura 5.9.

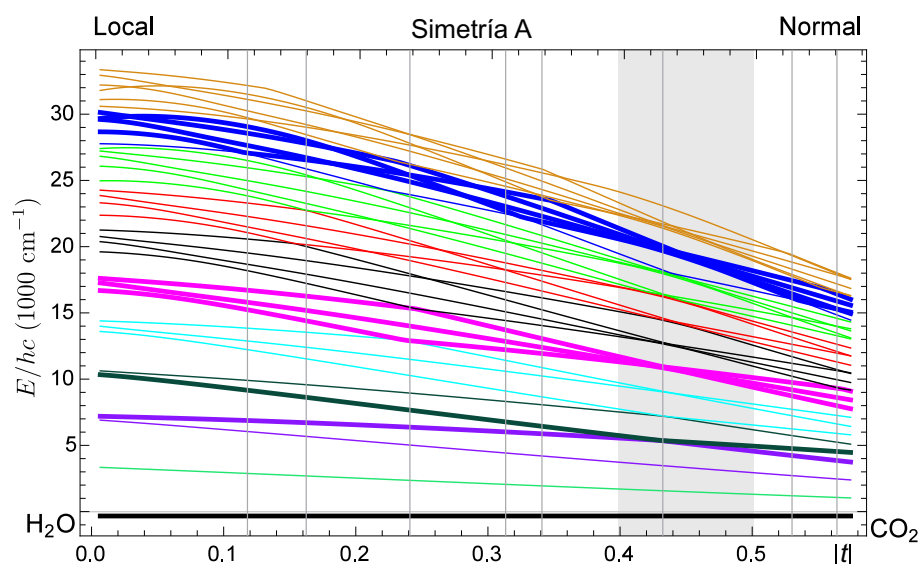


Figura 5.12 Diagrama de correlación de energía donde se han seleccionado tres estados en baja, media y alta energía para ser caracterizados. La zona sombreada representa el intervalo que se estudia en esta sección.

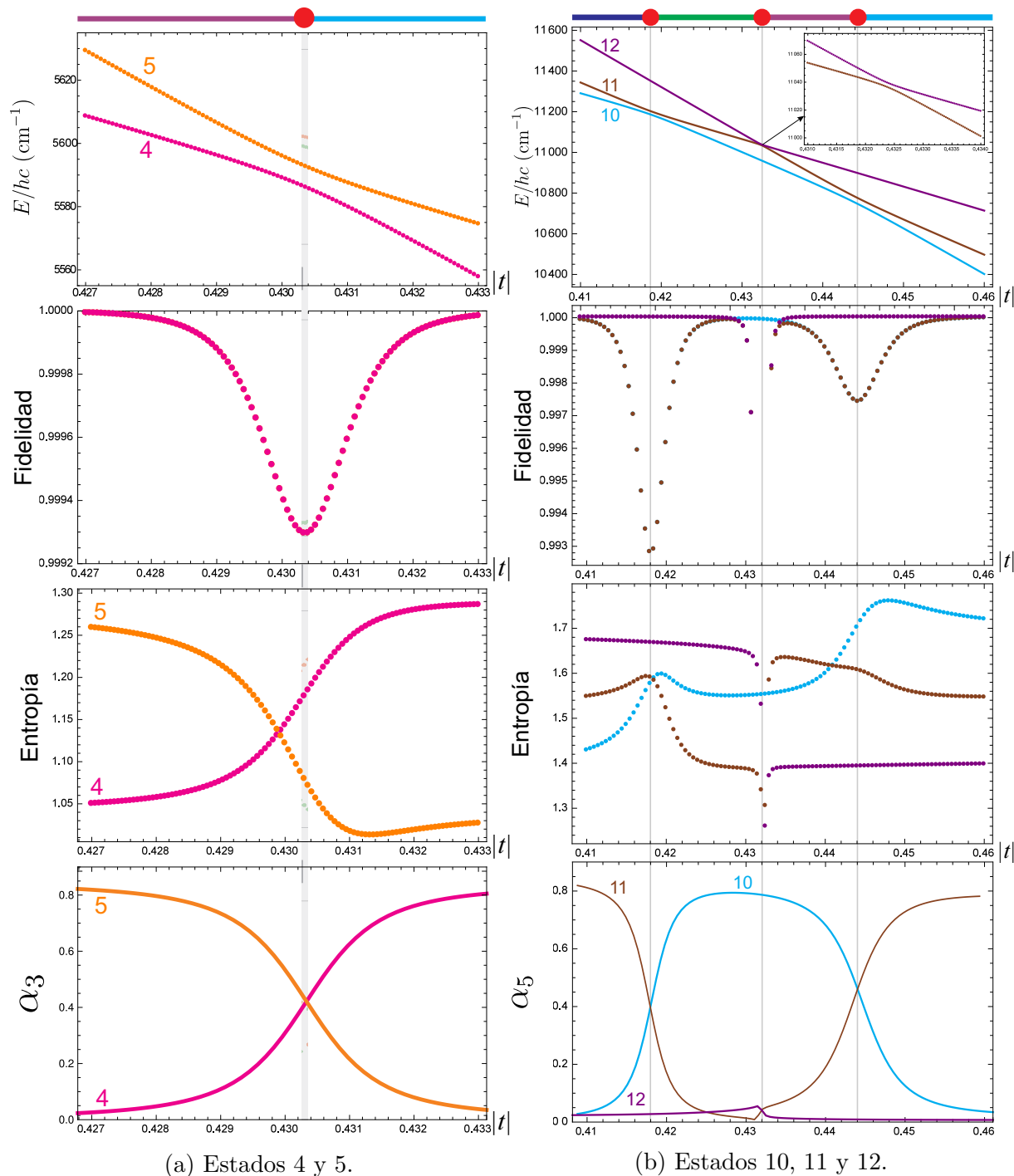


Figura 5.13 Correlación de energía, fidelidad, entropía y mezcla de poliada para los estados indicados en el intervalo (a) $|t| \in [0.426, 0.434]$ y (b) $|t| \in [0.41, 0.46]$.

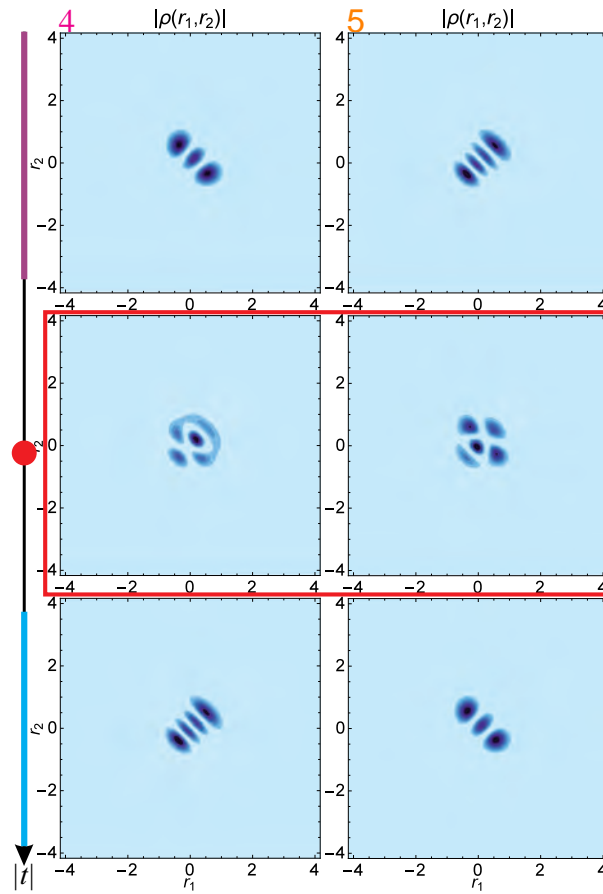


Figura 5.14 Densidad de probabilidad para los estados 4 y 5 en el intervalo $|t| \in [0.426, 0.434]$.

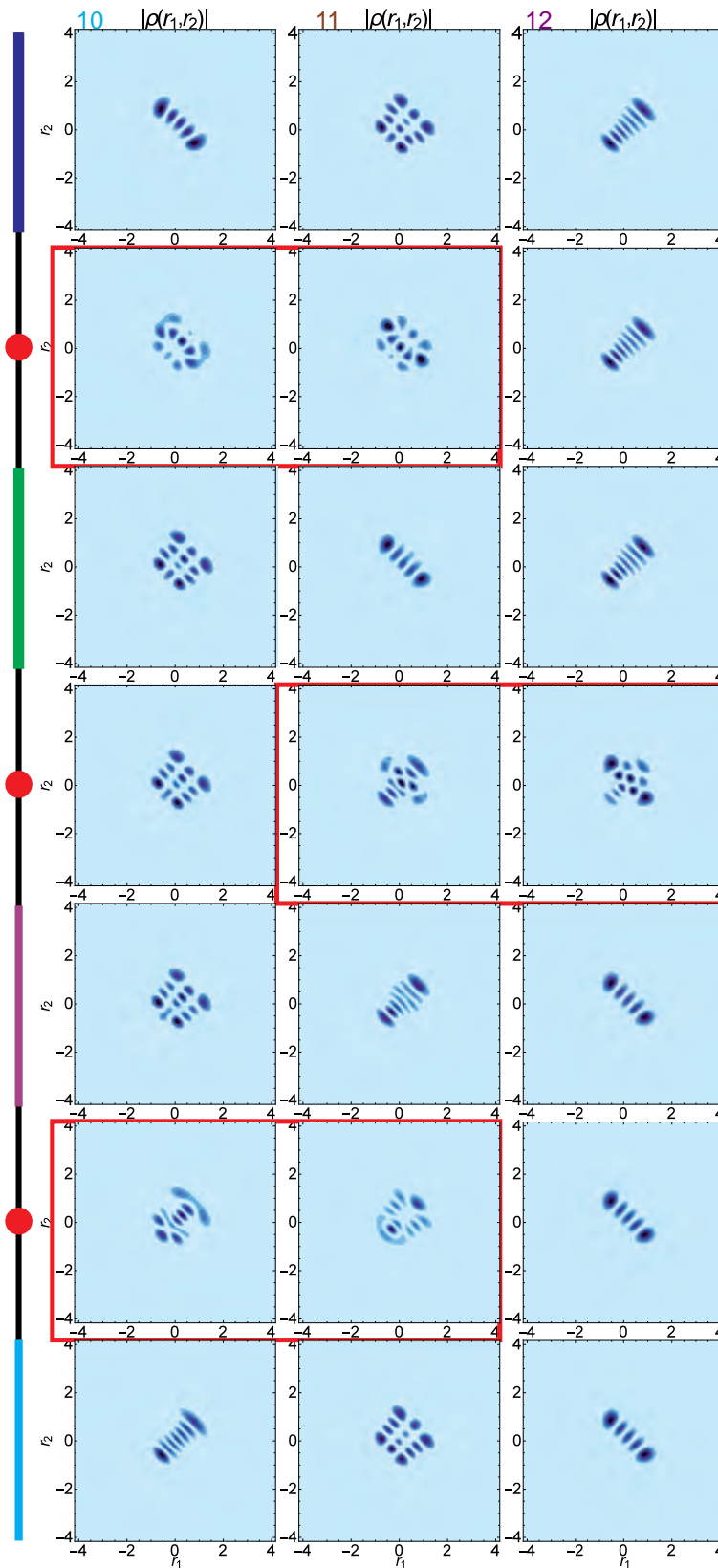


Figura 5.15 Densidad de probabilidad para los estados 10, 11 y 12 en el intervalo $|t| \in [0.41, 0.46]$.

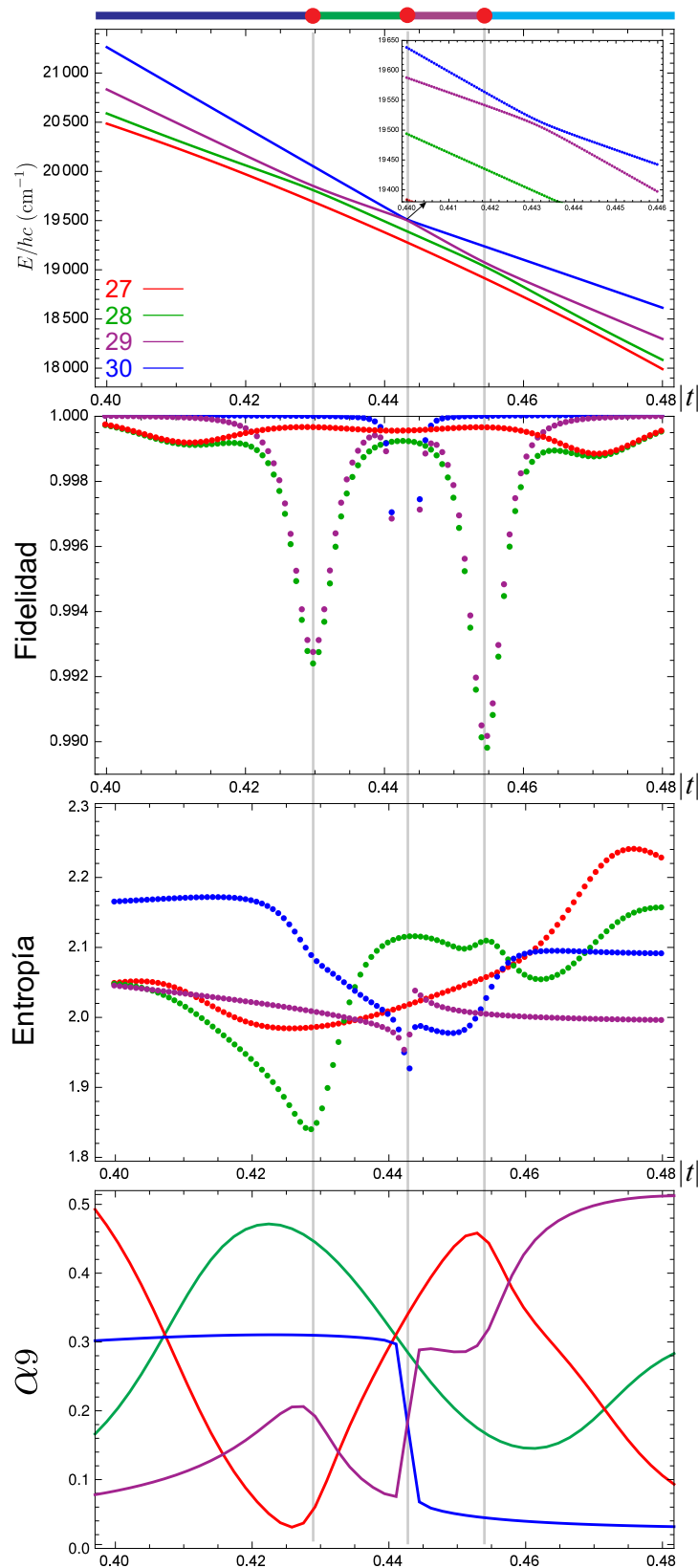


Figura 5.16 Correlación de energía, fidelidad, entropía y mezcla de poliada para los estados 27, 28, 29 y 30 en el intervalo $|t| \in [0.40, 0.48]$.

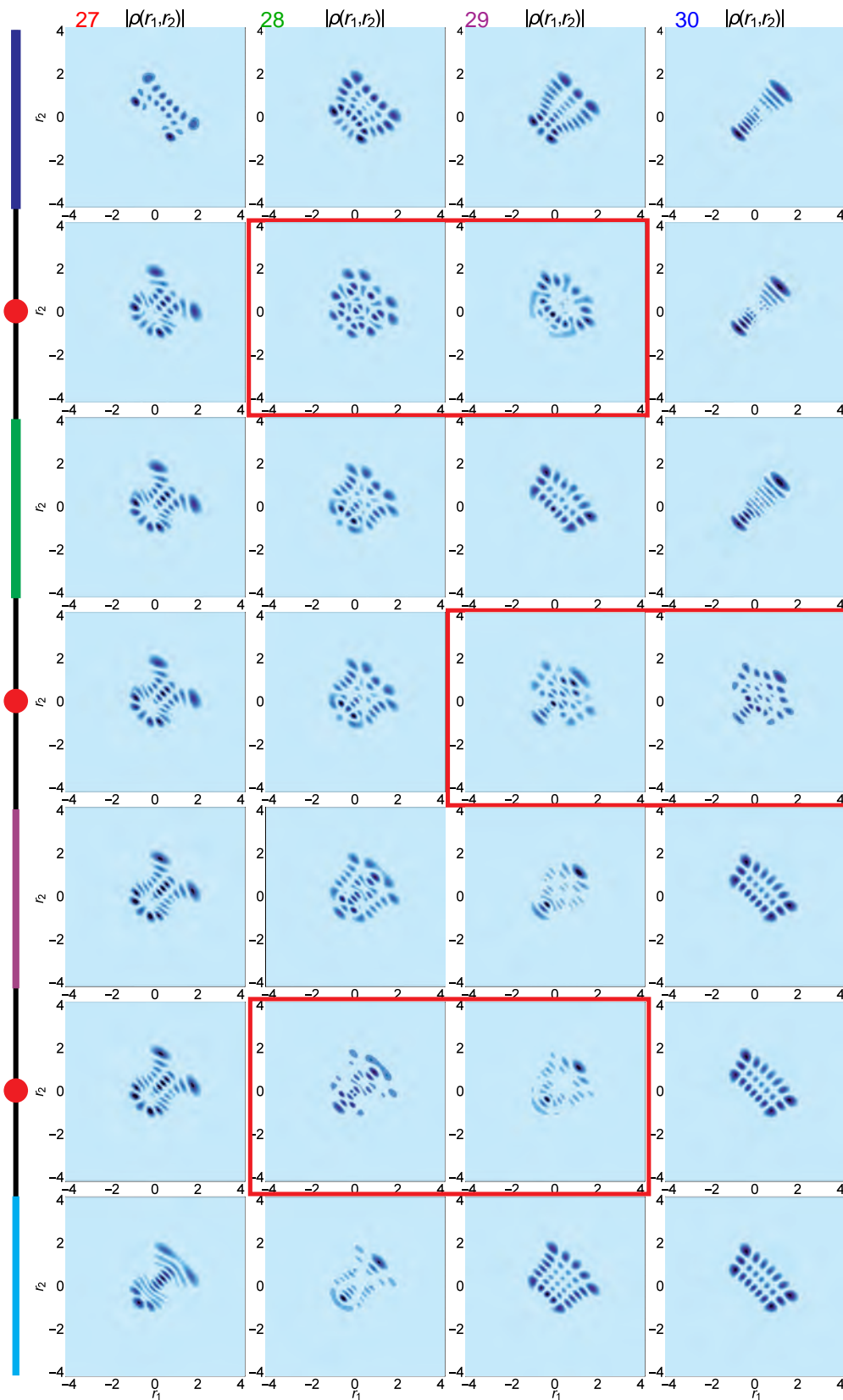


Figura 5.17 Densidad de probabilidad para los estados 27, 28, 29 y 30 en el intervalo $|t| \in [0.40, 0.48]$.

5.5. Representación algebraica del potencial de Morse

La representación algebraica del Hamiltoniano de Morse (5.1)

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu}\hat{p}^2 + D\hat{y}^2, \quad (5.22)$$

se obtiene sustituyendo la expresión del momento y la coordenada en términos de los operadores \hat{b}^\dagger, \hat{b} :

$$\begin{aligned} \hat{p}_i &= \frac{i}{2}\sqrt{2\hbar\omega\mu} \left[f_v \hat{b}_i^\dagger - \hat{b}_i f_v + \frac{1}{\sqrt{\kappa}} (g_v \hat{b}_i^\dagger \hat{b}_i^\dagger - \hat{b}_i \hat{b}_i g_v) + O(1/\kappa) \right], \\ \frac{y_i}{\beta} &= \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega\mu}} \left[f_v \hat{b}_i^\dagger + \hat{b}_i f_v + \frac{1}{\sqrt{\kappa}} (f_v^d + g_v \hat{b}_i^\dagger \hat{b}_i^\dagger + \hat{b}_i \hat{b}_i g_v) + O(1/\kappa) \right], \end{aligned} \quad (5.23)$$

donde f_v , g_v y f_v^d son funciones del operador número \hat{v} , [72], dadas por

$$\begin{aligned} f_v &= \sqrt{\frac{(\kappa - 2\hat{v} - 1)(\kappa - 2\hat{v} + 1)}{(\kappa - \hat{v})^2}}, \\ g_v &= -\sqrt{\frac{\kappa^2(\kappa - 2\hat{v} - 1)(\kappa - 2\hat{v} + 3)}{(\kappa - \hat{v})^2(\kappa - \hat{v} + 1)^2}}, \\ f_v^d &= 1 + 2\hat{v}. \end{aligned}$$

La forma de los operadores \hat{b}_i^\dagger y \hat{b}_i está dada por:

$$\begin{aligned} \hat{b}^\dagger &= \left\{ \frac{e^{\beta x}}{\nu} \left(-\frac{i\hat{p}}{\beta\hbar} + s \right) (2s - 1) - \frac{\nu}{2} \right\} \sqrt{\frac{s-1}{\nu s}}, \\ \hat{b} &= \left\{ \frac{e^{\beta x}}{\nu} \left(\frac{i\hat{p}}{\beta\hbar} + s \right) (2s + 1) - \frac{\nu}{2} \right\} \sqrt{\frac{s+1}{\nu s}}, \end{aligned} \quad (5.24)$$

y tienen el siguiente efecto sobre las funciones de Morse (5.2):

$$\hat{b}^\dagger |\Psi_v^j\rangle = \sqrt{(v+1)(1-(v+1)/\kappa)} |\Psi_{v+1}^j\rangle, \quad (5.25a)$$

$$\hat{b} |\Psi_v^j\rangle = \sqrt{v(1-v/\kappa)} |\Psi_{v-1}^j\rangle, \quad (5.25b)$$

con la definición del operador \hat{v} :

$$\hat{v} |\Psi_v^j\rangle = v |\Psi_v^j\rangle. \quad (5.26)$$

Los operadores \hat{b}^\dagger , \hat{b} y \hat{v} satisfacen las siguientes relaciones de conmutación:

$$[\hat{b}, \hat{b}^\dagger] = 1 - \frac{2\hat{v} + 1}{\kappa}, \quad [\hat{v}, \hat{b}^\dagger] = \hat{b}^\dagger, \quad [\hat{v}, \hat{b}] = -\hat{b}. \quad (5.27)$$

que se pueden identificar con las relaciones de conmutación de $su(2)$ a través de

$$b^\dagger = \hat{J}_-/\sqrt{\kappa}, \quad b = \hat{J}_+/\sqrt{\kappa}, \quad \hat{v} = j - \hat{J}_0, \quad (5.28)$$

donde J_μ satisface las relaciones de conmutación del momento angular [121]. El grupo $su(2)$ es entonces el grupo dinámico de los estados enlazados del potencial de Morse. Desde esta perspectiva el parámetro j etiqueta las representaciones irreducibles del grupo $su(2)$ y está relacionado al número cuántico v por $v = 0, 1, \dots, j - 1$. En el espacio algebraico los estados (5.2) adquieren la siguiente forma

$$|\Psi_v^j\rangle = \mathcal{N}_v^j (\hat{b}^\dagger)^v |\Psi_0^j\rangle; \quad \mathcal{N}_v^j = \sqrt{\kappa^v \frac{(2j - v)!}{v!(2j)!}}. \quad (5.29)$$

Las soluciones de los estados enlazados (5.2) no forman un conjunto completo en el espacio de Hilbert. Un conjunto completo es obtenido cuando el continuo del espectro es tomado en cuenta [122]. Dado que en el presente análisis las excitaciones vibracionales están lejos del límite de disociación, es una aproximación razonable considerar los estados enlazados como un conjunto completo.

Para un número grande de cuantos v o para κ pequeño, los términos de orden $1/\sqrt{\kappa}$ deben tenerse en cuenta. Por el contrario, si se está interesado en la parte baja del espectro o se tiene un valor grande de κ , una aproximación razonable consiste en despreciar los términos de orden $1/\sqrt{\kappa}$ y tomar el límite armónico de las funciones diagonales teniendo en cuenta que

$$\lim_{\kappa \rightarrow \infty} f_v = \lim_{\kappa \rightarrow \infty} g_v = 1, \quad \lim_{\kappa \rightarrow \infty} f_v^d = 0, \quad (5.30)$$

por lo que se obtiene la aproximación lineal de (5.23):

$$\begin{aligned} p &\simeq \frac{i}{2} \sqrt{2\hbar\omega\mu} (\hat{b}^\dagger - \hat{b}), \\ \frac{y}{\beta} &\simeq q \simeq \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega\mu}} (\hat{b}^\dagger + \hat{b}). \end{aligned} \quad (5.31)$$

Estas expresiones son similares a las del oscilador armónico, sin embargo, la acción de los operadores \hat{b}^\dagger, \hat{b} sobre la base es diferente e incluyen los efectos anarmónicos. Esta aproximación es equivalente a hacer la sustitución de $\hat{a}^\dagger \rightarrow \hat{b}^\dagger$ en un Hamiltoniano dado en términos de los operadores de creación y aniquilación. Se puede entonces trabajar en un esquema de oscilador armónico y al final hacer la sustitución para considerar las anarmonicidades propias del potencial de Morse, procedimiento denominado anarmonización. En esta aproximación es claro que las interacciones que preservan la poliada se pueden establecer de manera directa. Esta aproximación será válida cuando κ sea pequeña de lo contrario los efectos anarmónicos serán importantes y será necesario tomar términos de orden $1/\sqrt{\kappa}$ [88].

La realización del Hamiltoniano de Morse (5.22) en términos de los operadores \hat{b}^\dagger y \hat{b} de la aproximación lineal (5.31) adquiere la forma simple:

$$\hat{H}^M = \frac{\hbar\omega}{2} \left(\hat{b}^\dagger \hat{b} + \hat{b} \hat{b}^\dagger + \frac{1}{2\kappa} \right), \quad (5.32)$$

con valores propios

$$E^M(v) = \hbar\omega \left[\left(v + \frac{1}{2} \right) - \frac{1}{\kappa} \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \right]. \quad (5.33)$$

El límite armónico se obtiene cuando $\kappa \rightarrow \infty$, pues se recupera la descripción del oscilador armónico:

$$\lim_{\kappa \rightarrow \infty} \hat{b} = \hat{a}; \quad \lim_{\kappa \rightarrow \infty} \hat{b}^\dagger = \hat{a}^\dagger, \quad (5.34)$$

es decir

$$\lim_{\kappa \rightarrow \infty} \hat{H}^M = \lim_{\kappa \rightarrow \infty} \frac{\hbar\omega}{2} (\hat{b}^\dagger \hat{b} + \hat{b} \hat{b}^\dagger + \frac{1}{2\kappa}) = \frac{\hbar\omega}{2} (\hat{a}^\dagger \hat{a} + \hat{a} \hat{a}^\dagger),$$

con estados propios dados por las funciones de onda del oscilador armónico.

Para ilustrar los efectos de la aproximación lineal del potencial de Morse, se considera el procedimiento de anarmonización sobre el Hamiltoniano (3.28) con lo que se obtiene el siguiente Hamiltoniano

$$\hat{H}(t) = \frac{\hbar\omega_0(t)}{2} \left\{ \sum_{i=1}^2 (b_i^\dagger b_i + b_i b_i^\dagger + \frac{1}{2\kappa}) + \lambda(t)(b_1^\dagger b_2 + b_1 b_2^\dagger) + \lambda'(t)(b_1^\dagger b_2^\dagger + b_1 b_2) \right\}, \quad (5.35)$$

y produce el diagrama de correlación de la Figura (5.18). Se puede apreciar que el comportamiento es bastante similar al del caso exacto, se reproducen los puntos de cruce, la poliada se rompe en los dos sentidos, por energía a partir de la poliada siete tal como en

el caso exacto, y por interacción. Las líneas verticales representan los puntos de cruce del caso armónico y permiten ver que hay un desplazamiento al igual que en el caso exacto. En la Figura (5.19) se muestran el diagrama de energía, la fidelidad, entropía y componente máxima del estado 27 para el caso exacto \bullet y para el caso aproximado \star . Se observa que bajo la aproximación lineal del potencial de Morse se puede detectar la transición local-normal y que es capaz de reproducir el comportamiento del caso exacto aunque aparecen algunas diferencias como desplazamiento de los puntos de cruces evitados. Se puede concluir que la aproximación lineal es capaz de reproducir las anarmonicidades del potencial de Morse con la ventaja que conlleva el uso de operadores de creación y aniquilación.

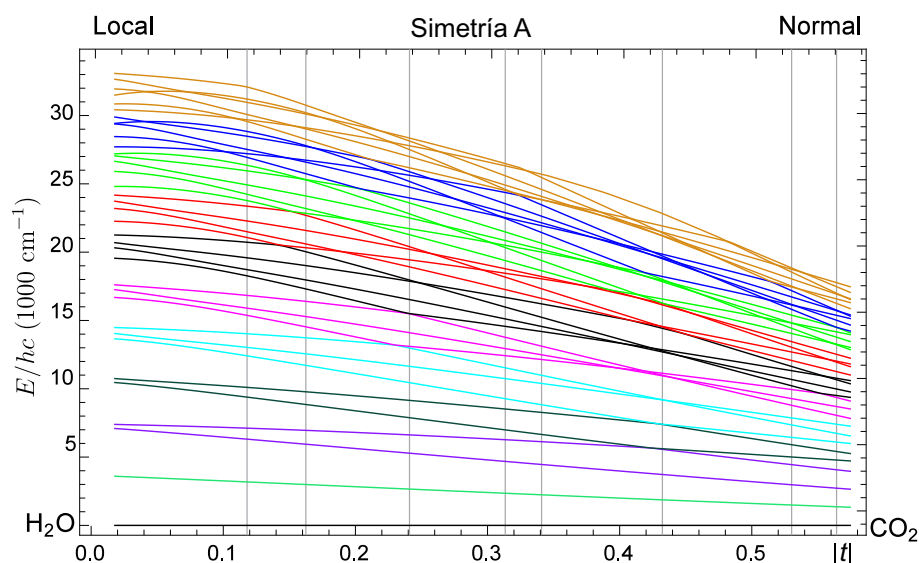
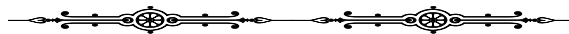


Figura 5.18 Diagrama de energía para los primeros 36 estados simétricos del Hamiltoniano (5.35) en función del parámetro t .



En este capítulo quedó establecida la transición local-normal para dos osciladores de Morse interactuantes a través de la componente máxima, la fidelidad, entropía, mezcla de poliada y secciones de Poincaré. Se determinó que la presencia de cruces evitados es independiente a la transición y se detectaron dos tipos de cruces evitados: efecto túnel dinámico y resonancias. Se estableció el proceso de anarmonización a través de la aproximación lineal del potencial de Morse y se mostró que ésta reproduce las principales características y anarmonicidades del caso exacto.

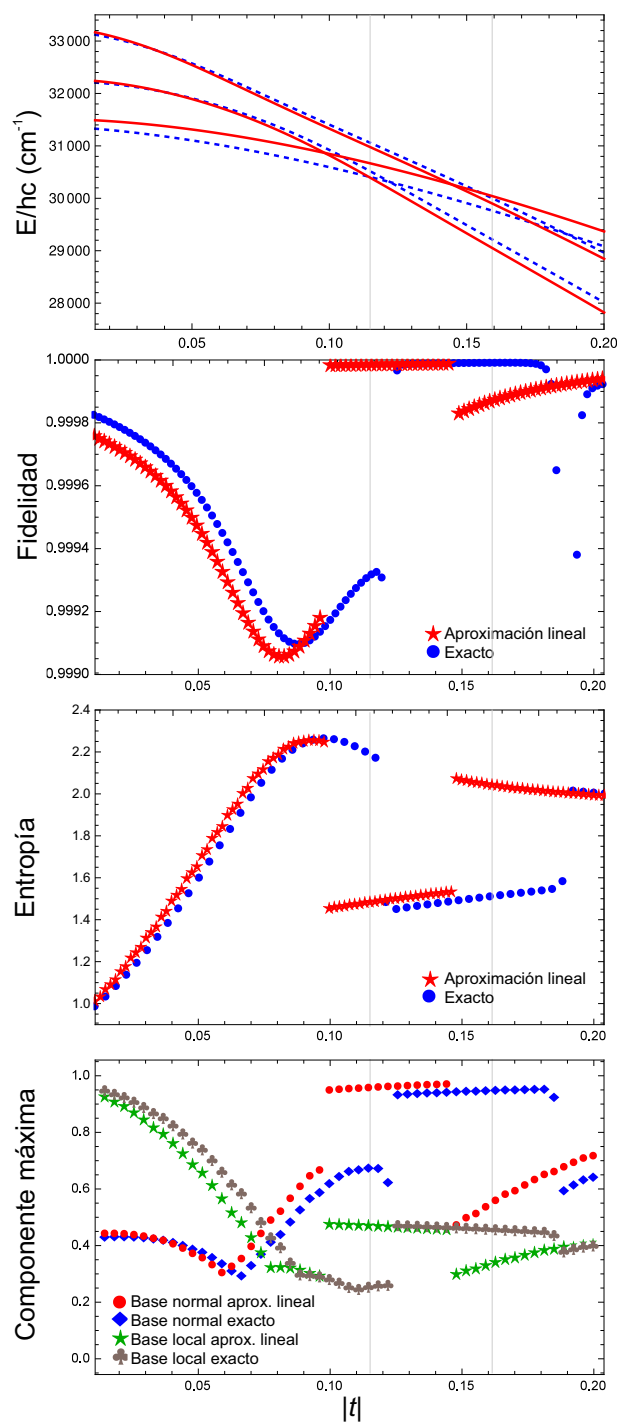


Figura 5.19 Comparación entre el potencial de Morse y su aproximación lineal para el estado 27 en el intervalo donde ocurre la transición local-normal

Parte II

Análisis espectroscópico

Capítulo 6

Descripción espectroscópica de moléculas triatómicas del tipo A_2B

En este capítulo se presenta un tratamiento algebraico basado en osciladores de Morse que interactúan para describir las excitaciones vibracionales del ozono y el dióxido de carbono. Para cada sistema primero se plantea el Hamiltoniano en el espacio de configuraciones para luego ser transformado a una representación algebraica a través de la conexión del álgebra $su(2)$ del oscilador de Morse. De esta manera se mantiene la conexión con las coordenadas y los momentos permitiendo estimar las constantes de fuerza. La ventaja de un método algebraico es que permite expresar las interacciones que preservan la poliada de una manera precisa, lo que hace posible deducir Hamiltonianos con interacciones que preservan diferentes poliadas.

6.1. Ozono

El ozono es una de las moléculas poliatómicas más simples y a la vez estudiadas debido a su importante papel en la estratósfera como protector de la tierra de la luz ultravioleta, como contaminante nocivo en la tropósfera [123] y como detector de la presencia de oxígeno en cuerpos estelares [124]. La espectroscopía es la herramienta natural para detectar y determinar la concentración del ozono, de ahí que una medida precisa y descripciones teóricas sean necesarias en IR [125, 126].

La molécula de ozono ha sido objeto de muchos estudios tanto experimentales como teóricos. Banichevich *et al* presentaron un estudio de las superficies de energía potencial (PES) en el estado base y primeros estados excitados con los correspondientes límites de fragmentación donde debido al bajo límite de disociación se consideró el camino asimétrico

$O+O_2$ como el más probable [127]. Usando métodos *ab initio* se ha obtenido para el estado fundamental una PES bastante precisa [128–131]. Recientemente se llevó a cabo una excelente descripción vibracional cerca al límite de disociación a través de cálculos *ab initio* [132].

Las primeras descripciones vibracionales algebraicas con $su(2)$ fueron restringidas a los grados de libertad de tensión y considerando un número pequeño de energías experimentales [62, 63, 37], hecho que no permitió evaluar la calidad del modelo dada su coincidencia con el límite armónico en la región de bajas energías de los espectros como fue señalado por Lehmann [32]. Después Pérez-Bernal et al [133], en una descripción vibracional completa incluyendo 42 energías experimentales obtuvieron una desviación de 2.5 cm^{-1} representado una importante mejora respecto a la descripción armónica aunque sin presentar una conexión al espacio de configuraciones. Cualquier cálculo algebraico fenomenológico involucra un grave riesgo cuando no se prueban los vectores propios, como por ejemplo al calcular las intensidades de transición, por ejemplo. Esto se manifestó en Ref. [133] donde no se encontró evidencia de la necesidad de incluir la interacción de Darling-Dennison, resultado incompatible con los demás estudios. Desde entonces no han aparecido descripciones vibracionales que incluyan los nuevos datos experimentales usando modelos algebraicos, probablemente por la gran precisión de las descripciones que usan PES y cálculos *ab initio*.

El hecho de que el ozono tenga un bajo límite de disociación implica anarmonicidad por lo que se espera que un modelo local se ajuste mejor a la descripción de las excitaciones vibracionales del ozono [17–21]. El tratamiento algebraico es importante en el caso del ozono ya que es posible considerar tres poliadas diferentes, dos de ellas basadas en las resonancias y una en resultados de cálculos variacionales. A continuación se presenta el estudio detallado del espectro vibracional del ozono teniendo en cuenta el conjunto completo de las energías experimentales disponibles.

6.1.1. Hamiltoniano en el espacio de configuraciones

La geometría de equilibrio del ozono se muestra en la Figura 6.1. El grupo de simetría molecular es el \mathcal{C}_{2v} y presenta tres grados de libertad: dos asociados a los modos de tensión $A \oplus B$ y uno al modo de flexión A . En esta descripción es razonable despreciar el efecto túnel entre mínimos asociados a la coordenada de flexión [131]. La aproximación armónica provee una base completa en términos de las coordenadas normales la cual se puede usar para diagonalizar un Hamiltoniano general. En la notación de Herzberg la base

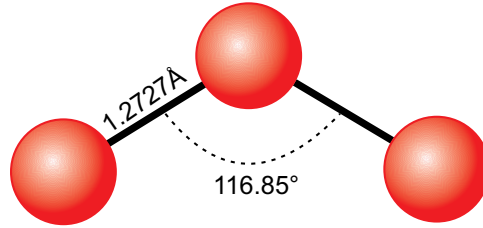


Figura 6.1 Geometría de equilibrio del ozono

está etiquetada como [2]

$$|\nu\rangle = |\nu_1\nu_2\nu_3\rangle, \quad (6.1)$$

donde ν_1 y ν_3 corresponden a los modos de tensión simétrico (A) y antisimétrico (B) respectivamente, mientras que ν_2 corresponde al modo de flexión. Las frecuencias fundamentales son:

$$\omega_1 = 1103.137\text{cm}^{-1} \quad \omega_2 = 700.931\text{cm}^{-1} \quad \omega_3 = 1042.08\text{cm}^{-1}. \quad (6.2)$$

Teniendo en cuenta dos cuantos se pueden identificar las siguientes coincidencias aproximadas por frecuencia

$$2\omega_2 \approx \omega_1; \quad 2\omega_1 \approx 2\omega_3, \quad (6.3)$$

que corresponden a la resonancia de Fermi (F) y a la de Darling-Dennison (DD) respectivamente, las cuales quedan consideradas si se define la poliada como:

$$P_{21} = 2(\nu_1 + \nu_3) + \nu_2. \quad (6.4)$$

Teniendo en cuenta tres cuantos se encuentran las siguientes resonancias entre los modos de tensión y flexión

$$2\omega_1 \approx 3\omega_2; \quad 2\omega_3 \approx 3\omega_2, \quad (6.5)$$

que junto con DD se puede plantear la segunda poliada como:

$$P_{23} = 3(\nu_1 + \nu_3) + 2\nu_2. \quad (6.6)$$

Además, estudios previos sugieren la relevancia de la poliada [133]

$$P_{11} = \nu_1 + \nu_2 + \nu_3, \quad (6.7)$$

para analizar las funciones de onda en unas coordenadas internas adecuadas. La poliada (6.7) sugiere que las frecuencias de las tensiones y la flexión son similares y esto no corresponde con los valores experimentales. Es por esto que se consideran las tres poliadas para ver su efecto en el análisis espectroscópico.

Como se puede notar, las frecuencias de tensión son muy cercanas, $\Delta E \approx 42 \text{ cm}^{-1}$, lo que refleja un desdoblamiento pequeño relativo a las energías fundamentales. Esta es una característica típica de una molécula con comportamiento local, de ahí que se proponga un modelo local para estudiar las vibraciones del ozono y por lo tanto un esquema de coordenadas internas.

El Hamiltoniano que describe las excitaciones vibracionales en coordenadas de desplazamientos internos, omitiendo términos que involucran operadores de momento en la energía cinética, toma la siguiente forma:

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \mathbf{p}^\dagger \mathbf{G}(\mathbf{t}) \mathbf{p} + V(\mathbf{t}), \quad (6.8)$$

donde \mathbf{t} y \mathbf{p} son los vectores columna correspondientes a las coordenadas internas y sus momentos conjugados $\hat{p}_k = -i\hbar \frac{\partial}{\partial t_k}$ respectivamente, mientras que $\mathbf{G}(\mathbf{t})$ es la matriz que conecta las coordenadas internas \mathbf{t} con las coordenadas cartesianas $x_{i\zeta}$ de los N átomos:

$$g_{\alpha\beta}(\mathbf{t}) = \sum_{\zeta} \sum_i \frac{1}{m_i} \frac{\partial t_\alpha}{\partial x_{i\zeta}} \frac{\partial t_\beta}{\partial x_{i\zeta}}; \quad \zeta = x, y, z; \quad i = 1, N, \quad (6.9)$$

cuya forma explícita se muestra en el Apéndice B.

Un posible camino para obtener la solución a la ecuación de Schrödinger asociado al Hamiltoniano (6.8) consiste en desarrollar el potencial como una función de las coordenadas internas hasta cierto orden pero manejando la energía cinética de manera exacta. Otra alternativa es desarrollar cada elemento de la matriz de Wilson $\mathbf{G}(\mathbf{t})$ y el potencial como función de las coordenadas internas manteniendo los términos hasta cierto orden en los momentos y las coordenadas. En el caso del ozono es necesario desarrollar hasta orden sexto y séptimo para obtener una buena descripción.

Las coordenadas de desplazamiento locales asociadas a los grados de libertad de tensión y flexión que se consideran son :

$$q_r = \Delta r = r_1 - r_e; \quad q_{r'} = \Delta r' = r_2 - r_e; \quad q_\theta = r_e(\theta - \theta_e), \quad (6.10)$$

donde $\{r, r', \theta\}$ y $\{r_e, \theta_e\}$ son las coordenadas instantáneas y de equilibrio respectivamente. Considerando el potencial de Morse las variables toman la siguiente forma:

$$y_r = 1 - e^{-\beta_s q_r}; \quad y_{r'} = 1 - e^{-\beta_s q_{r'}}; \quad y_\theta = 1 - e^{-\beta_\theta r_e q_\theta}, \quad (6.11)$$

donde $\{\beta_s, \beta_\theta\}$ y $\{D_s, D_\theta\}$ son los parámetros de Morse para los osciladores de tensión y flexión respectivamente.

La descripción del modo de flexión en términos de la variable de Morse merece especial atención. A diferencia de las tensiones donde el potencial de Morse refleja las propiedades físicas de anarmonicidad y disociación; la flexión no presenta disociación. De hecho, la estructura general de los estados de flexión o de una molécula con geometría angular es modelada por un Hamiltoniano tipo *botella de champaña* (*champagne bottle*) [134]. El uso de un potencial de este tipo es necesario para flexiones de gran amplitud o bajas barreras de potencial, situación presente en el agua por ejemplo [135]. Cuando hay una barrera de potencial grande para la flexión es razonable aproximar el potencial a una dimensión conservando las propiedades de la parte radial: la asimetría y la anarmonicidad que se obtienen con el potencial de Morse. El uso del potencial de Morse para la flexión también se justifica por el hecho de que no aparece efecto túnel en el ozono [130].

En general, los términos tomados en cuenta en el desarrollo dependen de las poliadas que se van a considerar. En este caso el Hamiltoniano se puede escribir de la siguiente manera:

$$\hat{H} = \hat{H}_d + \hat{V}_{P_{11}} + \hat{V}_{P_{21}} + \hat{V}_{P_{32}}, \quad (6.12)$$

donde \hat{H}_d contiene todas las interacciones comunes de las tres poliadas, mientras que las contribuciones \hat{V}_{P_i} contienen las interacciones específicas de cada i -ésima poliada. Cada contribución en (6.12) puede identificarse como un desarrollo de orden creciente para las interacciones de tensión, flexión y tensión-flexión. La primera contribución \hat{H}_d considera términos hasta sexto orden pares

$$\hat{H}_d = \sum_{m=1}^3 (H_{d,s}^{[2m]} + H_{d,b}^{[2m]} + H_{d,sb}^{[2m]}). \quad (6.13)$$

Para las contribuciones cuadráticas se tiene

$$\hat{H}_{d,s}^{[2]} = \frac{1}{2} g_{rr}^{\circ} (\hat{p}_r^2 + \hat{p}_{r'}^2) + \frac{1}{2} F_{rr} (y_r^2 + y_{r'}^2) + g_{rr'}^{\circ} \hat{p}_r \hat{p}_{r'} + F_{rr'} y_r y_{r'}, \quad (6.14a)$$

$$\hat{H}_{d,b}^{[2]} = \frac{1}{2} g_{\theta\theta}^{\circ} \hat{p}_{\theta}^2 + \frac{1}{2} F_{\theta\theta} y_{\theta}^2, \quad (6.14b)$$

$$\hat{H}_{s,b}^{[2]} = g_{\theta\theta}^{\circ} (\hat{p}_r + \hat{p}_{r'}) \hat{p}_{\theta} + F_{r\theta} (y_r + y_{r'}) y_{\theta}, \quad (6.14c)$$

donde se ha introducido F para las constantes de fuerza asociadas a las variables de Morse con una expresión similar para las derivada de alto orden,

$$F_{q_i, q_j} = \frac{\partial^2 V(\mathbf{q})}{\partial y_{q_i} \partial y_{q_j}}. \quad (6.15)$$

La siguiente contribución en (6.13) corresponde a los términos de cuarto orden

$$\hat{H}_{d,s}^{[4]} = \frac{1}{4!} F_{rrrr} (y_r^4 + y_{r'}^4) + \frac{4}{4!} F_{rrrr'} (y_r^3 y_{r'} + y_{r'}^3 y_r) + \frac{6}{4!} F_{rrr'r'} y_r^2 y_{r'}^2, \quad (6.16a)$$

$$\hat{H}_{d,b}^{[4]} = \frac{1}{4} \left(\frac{\partial^2 g_{\theta\theta}}{\partial y_{\theta}^2} \right)_0 p_{\theta} y_{\theta}^2 p_{\theta} + \frac{1}{4!} F_{\theta\theta\theta\theta} y_{\theta}^4, \quad (6.16b)$$

$$\begin{aligned} \hat{V}_{d, sb}^{[4]} &= \frac{1}{4} \left(\frac{\partial^2 g_{rr'}}{\partial y_{\theta}^2} \right)_0 (p_r y_{\theta} p_{r'} + p_{r'} y_{\theta} p_r) + \frac{1}{4} \left(\frac{\partial^2 g_{\theta\theta}}{\partial y_r^2} \right)_0 p_{\theta} (y_r^2 + y_{r'}^2) p_{\theta} \\ &+ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 g_{\theta\theta}}{\partial y_r \partial y_{r'}} \right)_0 p_{\theta} y_r y_{r'} p_{\theta} + \frac{6}{4!} F_{rr\theta\theta} (y_r^2 + y_{r'}^2) y_{\theta}^2 + \frac{12}{4!} F_{rr'r'\theta\theta} (y_r y_{r'} y_{\theta}^2). \end{aligned} \quad (6.16c)$$

Las últimas contribuciones a ser consideradas son las de sexto orden

$$\begin{aligned} \hat{H}_{d,s}^{[6]} &= \frac{1}{6!} F_{rrrrrr} (y_r^6 + y_{r'}^6) + \frac{15}{6!} F_{rrrrr'r'} (y_r^4 y_{r'}^2 + y_{r'}^4 y_r^2) \\ &+ \frac{6}{6!} F_{rrrrrr'} (y_r^5 y_{r'} + y_{r'}^5 y_r) + \frac{20}{6!} F_{rrrr'r'r'} y_r^3 y_{r'}^3, \end{aligned} \quad (6.17a)$$

$$\hat{H}_{d,b}^{[6]} = \frac{1}{2} \frac{1}{4!} \left(\frac{\partial^4 g_{\theta\theta}}{\partial y_{\theta}^4} \right)_0 p_{\theta} y_{\theta}^4 p_{\theta} + \frac{1}{6!} F_{\theta\theta\theta\theta\theta} y_{\theta}^6, \quad (6.17b)$$

$$\begin{aligned} \hat{V}_{d, sb}^{[6]} &= \frac{1}{2} \frac{6}{4!} \left(\frac{\partial^4 g_{\theta\theta}}{\partial y_r^2 \partial y_{r'}^2} \right)_0 (p_{\theta} y_r^2 y_{r'}^2 p_{\theta}) + \frac{1}{2} \frac{1}{4!} \left(\frac{\partial^4 g_{\theta\theta}}{\partial y_r^4} \right)_0 p_{\theta} (y_r^4 + y_{r'}^4) p_{\theta} \\ &+ \frac{1}{2} \frac{12}{4!} \left(\frac{\partial^4 g_{\theta\theta}}{\partial y_{\theta}^2 \partial y_r \partial y_{r'}} \right)_0 p_{\theta} y_{\theta} y_r y_{r'} y_{\theta} p_{\theta} + \frac{1}{2} \frac{6}{4!} \left(\frac{\partial^4 g_{\theta\theta}}{\partial y_{\theta}^2 \partial y_r^2} \right)_0 p_{\theta} y_{\theta} (y_r^2 + y_{r'}^2) y_{\theta} p_{\theta} \\ &+ \frac{1}{2} \frac{4}{3!} \left(\frac{\partial^4 g_{\theta\theta}}{\partial y_r^3 \partial y_{r'}} \right)_0 p_{\theta} (y_r^3 y_{r'} + y_{r'}^3 y_r) p_{\theta} + \frac{90}{6!} F_{rrr'r'\theta\theta} (y_r^2 y_{r'}^2 y_{\theta}^2) y_{\theta}^2 \\ &+ \frac{15}{6!} F_{rr\theta\theta\theta\theta} y_{\theta}^2 (y_r^2 + y_{r'}^2) + \frac{30}{6!} F_{rr'r'\theta\theta\theta} y_{\theta}^2 y_r y_{r'} y_{\theta}^2 + \frac{60}{6!} F_{rrrr'\theta\theta} (y_r^3 y_{r'} + y_{r'}^3 y_r) y_{\theta}^2. \end{aligned} \quad (6.17c)$$

Se procede ahora con los términos asociados al potencial que preservan específicamente la poliada P_{11}

$$\hat{V}_{P_{11}} = \hat{V}_{P_{11}}^{[2]} + \hat{V}_{P_{11}}^{[4]}, \quad (6.18)$$

donde

$$\hat{V}_{P_{11}}^{[2]} = g_{\theta\theta}^0(\hat{p}_r + \hat{p}_{r'})\hat{p}_\theta + F_{r\theta}(y_r + y_{r'})y_\theta, \quad (6.19)$$

y

$$\begin{aligned} \hat{V}_{P_{11}}^{[4]} = & \frac{2}{4} \left(\frac{\partial^2 g_{\theta\theta}}{\partial y_r \partial y_\theta} \right)_0 \hat{p}_\theta (y_r + y_{r'}) y_\theta \hat{p}_\theta + \frac{2}{4} \left(\frac{\partial^2 g_{\theta\theta}}{\partial y_{r'}^2} \right)_0 (\hat{p}_r y_{r'}^2 \hat{p}_\theta + \hat{p}_{r'} y_r^2 \hat{p}_\theta) + \\ & \frac{1}{4} \left(\frac{\partial^2 g_{r\theta}}{\partial y_{r'} \partial y_\theta} \right)_0 (\hat{p}_r y_{r'} y_\theta \hat{p}_\theta + \hat{p}_{r'} y_r y_\theta \hat{p}_\theta + H.c.) + \frac{1}{4} \left(\frac{\partial^2 g_{r\theta}}{\partial y_\theta^2} \right)_0 (\hat{p}_r y_\theta^2 \hat{p}_\theta + \hat{p}_{r'} y_\theta^2 \hat{p}_\theta + H.c.) \\ & + \frac{4}{4!} F_{rrr\theta} (y_r^3 + y_{r'}^3) y_\theta + \frac{12}{4!} F_{rrr'\theta} (y_r^2 y_{r'} + y_{r'}^2 y_r) y_\theta + \frac{4}{4!} F_{r\theta\theta\theta} (y_r + y_{r'}) y_\theta^3. \end{aligned} \quad (6.20)$$

Por otra parte, las interacciones que preservan la poliada P_{21} son

$$\hat{V}_{P_{21}} = \hat{V}_{P_{21}}^{[3]} + \hat{V}_{P_{21}}^{[5]}, \quad (6.21)$$

donde

$$\begin{aligned} \hat{V}_{P_{21}}^{[3]} = & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial g_{\theta\theta}}{\partial y_r} \right)_0 p_\theta (y_r + y_{r'}) p_\theta + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial g_{r\theta}}{\partial y_\theta} \right)_0 [(p_r + p_{r'}) y_\theta p_\theta + H.c.] + \\ & \frac{3}{3!} F_{r\theta\theta} (y_{r'} + y_r) y_\theta^2. \end{aligned} \quad (6.22)$$

y los términos de quinto orden son

$$\begin{aligned} \hat{V}_{P_{21}}^{[5]} = & \frac{1}{2} \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 g_{r\theta}}{\partial y_\theta^3} \right)_0 [(p_r + p_{r'}) y_\theta^3 p_\theta + H.c.] + \\ & \frac{1}{2} \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 g_{r\theta}}{\partial y_{r'}^2 \partial y_\theta} \right)_0 3 [p_r y_{r'}^2 y_\theta p_\theta + p_{r'} y_r^2 y_\theta p_\theta + H.c.] + \\ & \frac{1}{2} \frac{3}{3!} \left(\frac{\partial^3 g_{\theta\theta}}{\partial y_{r'} \partial y_r^2} \right)_0 [p_\theta (y_r^2 y_{r'} + y_{r'}^2 y_r) p_\theta] + \\ & \frac{1}{2} \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 g_{rr'}}{\partial y_r^3} \right)_0 \hat{p}_\theta (y_r^3 + y_{r'}^3) \hat{p}_\theta + \frac{10}{5!} F_{rrr\theta\theta} (y_r^3 + y_{r'}^3) y_\theta^2 + \\ & \frac{30}{5!} F_{rrr'\theta\theta} (y_r^2 y_{r'} + y_{r'}^2 y_r) y_\theta^2 + \frac{5}{5!} F_{r\theta\theta\theta\theta} (y_r + y_{r'}) y_\theta^4. \end{aligned} \quad (6.23)$$

Finalmente, para las interacciones que involucran únicamente la poliada P_{32} , se tienen las siguientes contribuciones a orden quinto y séptimo

$$\hat{V}_{P_{32}} = \hat{V}_{P_{32}}^{[5]} + \hat{V}_{P_{32}}^{[7]}, \quad (6.24)$$

con

$$\begin{aligned} \hat{V}_{P_{32}}^{[5]} = & \frac{1}{2} \frac{3!}{3!} \left(\frac{\partial^3 g_{\theta\theta}}{\partial y_r \partial y_{r'} \partial y_\theta} \right)_0 \hat{p}_\theta y_r y_{r'} y_\theta \hat{p}_\theta + \frac{1}{2} \frac{3}{3!} \left(\frac{\partial^3 g_{\theta\theta}}{\partial y_r^2 \partial y_\theta} \right)_0 \hat{p}_\theta (y_r^2 + y_{r'}^2) y_\theta \hat{p}_\theta + \\ & \frac{1}{2} \frac{2}{3!} \left(\frac{\partial^3 g_{rr'}}{\partial y_\theta^3} \right)_0 \hat{p}_r y_\theta^3 \hat{p}_{r'} + \frac{1}{2} \frac{3}{3!} \left(\frac{\partial^3 g_{r\theta}}{\partial y_\theta^2 \partial y_{r'}} \right)_0 (\hat{p}_\theta y_\theta^2 y_{r'} \hat{p}_r + \hat{p}_r y_{r'} y_\theta^2 \hat{p}_\theta) + \\ & \frac{10}{5!} F_{rr\theta\theta\theta} (y_r^2 + y_{r'}^2) y_\theta^3 + \frac{20}{5!} F_{rr'\theta\theta\theta} y_r y_{r'} y_\theta^3, \end{aligned} \quad (6.25)$$

y

$$\begin{aligned} V_{P_{32}}^{[7]} = & \frac{2}{2} \frac{1}{5!} \left(\frac{\partial^5 g_{rr'}}{\partial y_\theta^5} \right)_0 p_r y_\theta^5 p_{r'} + \frac{10}{2} \frac{1}{5!} \left(\frac{\partial^5 g_{r\theta}}{\partial y_\theta^2 \partial y_{r'}^3} \right)_0 [p_r y_{r'}^3 y_\theta^2 p_\theta + p_{r'} y_r^3 y_\theta^2 p_\theta + H.c.] + \\ & \frac{5}{2} \frac{1}{5!} \left(\frac{\partial^5 g_{r\theta}}{\partial y_\theta^4 \partial y_{r'}} \right)_0 [p_r y_{r'} y_\theta^4 p_\theta + p_{r'} y_r y_\theta^4 p_\theta + H.c.] + \frac{5}{2} \frac{1}{5!} \left(\frac{\partial^5 g_{\theta\theta}}{\partial y_\theta \partial y_r^4} \right)_0 p_\theta (y_r^4 + y_{r'}^4) p_\theta + \\ & \frac{30}{2} \frac{1}{5!} \left(\frac{\partial^5 g_{\theta\theta}}{\partial y_\theta \partial y_r^2 \partial y_{r'}^2} \right)_0 p_\theta y_\theta (y_r^2 y_{r'}^2) p_\theta + \frac{10}{2} \frac{1}{5!} \left(\frac{\partial^5 g_{\theta\theta}}{\partial y_\theta^3 \partial y_r^2} \right)_0 p_\theta y_\theta^3 (y_r^2 + y_{r'}^2) p_\theta + \\ & \frac{20}{2} \frac{1}{5!} \left(\frac{\partial^5 g_{\theta\theta}}{\partial y_\theta^3 \partial y_r \partial y_{r'}} \right)_0 p_\theta y_\theta^3 (y_r^2 + y_{r'}^2) p_\theta + \frac{35}{7!} F_{rrrr\theta\theta\theta} (y_r^4 + y_{r'}^4) y_\theta^3 + \\ & \frac{210}{7!} F_{rrr'r'\theta\theta\theta} y_r^2 y_{r'}^2 y_\theta^3 + \frac{21}{7!} F_{rr\theta\theta\theta\theta} (y_r^2 + y_{r'}^2) y_\theta^5 + \\ & \frac{42}{7!} F_{rr'\theta\theta\theta\theta} y_r y_{r'} y_\theta^5 + \frac{140}{7!} F_{rrrr'\theta\theta\theta} (y_r^3 y_{r'} + y_{r'}^3 y_r) y_\theta^3. \end{aligned} \quad (6.26)$$

De la contribución cuadrática (6.14c) se puede identificar la suma de osciladores locales de Morse no interactuantes.

$$\hat{H}_0 = \sum_i H_i^M; \quad i = r, r', \theta, \quad (6.27)$$

donde

$$H_i^M = \frac{g_{ii}^0}{2} \hat{p}_i^2 + \frac{1}{2} F_{rr} y_i^2; \quad F_{rr'} = 2D_i \beta_i^2. \quad (6.28)$$

De ahí la descripción del Hamiltoniano del ozono toma la siguiente forma general

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^5 \hat{H}_i^M + \hat{V}_{int}(\mathbf{y}), \quad (6.29)$$

donde $\hat{V}_{int}(\mathbf{y})$ representa las interacciones entre osciladores. El Hamiltoniano (6.29) puede ser diagonalizado en la bases del producto directo de funciones

$$|\Psi_{\mathbf{j},\mathbf{v}}\rangle = \prod_i \otimes |\Psi_{j_i, v_i}^M\rangle, \quad (6.30)$$

donde j_i está relacionado con la profundidad del potencial y el número de estados ligados a través de $v_i = 0, 1, \dots, j_i - 1$. Los kets $|\Psi_{j_i, v_i}^M\rangle$ son estados propios de los Hamiltonianos de Morse

$$\hat{H}_i^M |\Psi_{j_i, v_i}^M\rangle = E_{v_i}^M |\Psi_{j_i, v_i}^M\rangle, \quad (6.31)$$

con valores propios

$$E_M(v_i) = \hbar\omega_i \left[(v_i + 1/2) - \frac{1}{k_i} (v_i + 1/2)^2 \right], \quad (6.32)$$

donde

$$w_i = \sqrt{f_{ii} g_{ii}^o}; \quad f_{ii} = \beta_i^2 F_{ii}; \quad k_i = 2j_i + 1. \quad (6.33)$$

Este enfoque tiene la ventaja que, despreciando el continuo, se pueden obtener expresiones analíticas para todas las interacciones. La desventaja radica en que los términos en el desarrollo contiene todas las interacciones, inclusive las que no conservan la poliada. Para poder identificar adecuadamente las interacciones contenidas en la poliada es conveniente introducir la representación algebraica del Hamiltoniano.

6.1.2. Representación algebraica

Considerando la aproximación lineal (5.31) se puede obtener la representación algebraica del Hamiltoniano (6.12). Sólo se tienen en cuenta los términos que conserven al menos una de las tres poliadas propuestas. La primera contribución del Hamiltoniano (6.12) es

$$\begin{aligned} \hat{H}_d = & \omega_s \sum_{i=r, r'} (\hat{b}_i^\dagger \hat{b}_i + \hat{b}_i \hat{b}_i^\dagger) + \omega_b (\hat{b}_\theta^\dagger \hat{b}_\theta + \hat{b}_\theta \hat{b}_\theta^\dagger) + \lambda_s \hat{\Lambda} \\ & + x_{11} (\hat{n}_r^2 + \hat{n}_{r'}^2) + x_{12} \hat{n}_r \hat{n}_{r'} + x_{1\lambda} (\hat{n}_r + \hat{n}_{r'}) \hat{\Lambda} + d_s \hat{D} \\ & + x_{13} (\hat{n}_r + \hat{n}_{r'}) \hat{n}_\theta + x_{3\lambda} \hat{\Lambda} \hat{n}_\theta + x_{33} \hat{n}_\theta^2 \\ & + y_{111} (\hat{n}_r^3 + \hat{n}_{r'}^3) + y_{122} (\hat{n}_r \hat{n}_{r'}^2 + \hat{n}_{r'}^2 \hat{n}_r) + y_{11\lambda} [(\hat{n}_r^2 + \hat{n}_{r'}^2) \hat{\Lambda} + H.c.] \\ & + y_{1D} [(\hat{n}_r + \hat{n}_{r'}) \hat{D} + H.c.] \\ & + y_{333} \hat{n}_\theta^3 + y_{113} (\hat{n}_r^2 + \hat{n}_{r'}^2) \hat{n}_\theta + y_{123} \hat{n}_r \hat{n}_{r'} \hat{n}_\theta \\ & + y_{133} (\hat{n}_r + \hat{n}_{r'}) \hat{n}_\theta^2 + y_{33\lambda} \hat{\Lambda} \hat{n}_\theta^2 + y_{13\lambda} (\hat{n}_r + \hat{n}_{r'}) \hat{\Lambda} \hat{n}_\theta \\ & + y_{(12/d)\lambda} [(\hat{D} + 4\hat{n}_r \hat{n}_{r'}) \hat{\Lambda} + H.c.] + y_{(12/d)3} [(\hat{D} + 4\hat{n}_r \hat{n}_{r'}) \hat{n}_\theta]. \end{aligned} \quad (6.34)$$

El segundo término en (6.12) está caracterizado P_{11} :

$$\begin{aligned}\hat{V}_{P_{11}} = & \rho_1^{[2]}[(\hat{b}_r^\dagger + \hat{b}_{r'})\hat{b}_\theta + H.c.] \\ & + \rho_1^{[4]}[(\hat{n}_r\hat{b}_r + \hat{n}_{r'}\hat{b}_{r'})\hat{b}_\theta + H.c.] + \rho_2^{[4]}[(\hat{n}_r\hat{b}_{r'} + \hat{n}_{r'}\hat{b}_r)\hat{b}_\theta + H.c.] \\ & + \rho_3^{[4]}[\hat{n}_\theta(\hat{b}_r^\dagger + \hat{b}_{r'})\hat{b}_\theta + H.c.] + \rho_4^{[4]}[(\hat{b}_r^\dagger\hat{b}_r^\dagger + \hat{b}_{r'}^\dagger\hat{b}_{r'}^\dagger)\hat{b}_\theta^2 + H.c.] \\ & + \rho_5^{[4]}[(\hat{b}_r^{\dagger 2}\hat{b}_{r'}^\dagger + \hat{b}_{r'}^{\dagger 2}\hat{b}_r^\dagger)\hat{b}_\theta + H.c.] + \rho_6^{[4]}[(\hat{b}_r^\dagger\hat{b}_{r'}^\dagger)\hat{b}_\theta^2 + H.c.]\end{aligned}\quad (6.35)$$

El tercer término por la poliada P_{21} :

$$\begin{aligned}\hat{V}_{P_{21}} = & \zeta_3 \hat{F}^{[3]} + \zeta_1^{[5]}[\hat{F}^{[3]}(\hat{n}_r + \hat{n}_{r'}) + H.c.] \\ & + \zeta_3^{[5]}[\hat{F}^{[3]}\hat{n}_\theta + H.c.] + \zeta_\lambda^{[5]}[\hat{F}^{[3]}\hat{\lambda} + H.c.]\end{aligned}\quad (6.36)$$

y el cuarto término por la poliada por la poliada P_{32} :

$$\begin{aligned}\hat{V}_{P_{32}} = & \xi_{113}^{[5]}\hat{F}_1^{[5]} + \xi_{123}^{[5]}\hat{F}_2^{[5]} \\ & + \xi_{111}^{[7]}[\hat{F}_1^{[5]}(\hat{n}_r + \hat{n}_{r'}) + H.c.] + \xi_{113}^{[7]}[\hat{F}_1^{[5]}\hat{n}_\theta + H.c.] + \xi_{11\lambda}^{[7]}[\hat{F}_1^{[5]}\hat{\lambda} + H.c.] \\ & + \xi_{121}^{[7]}[\hat{F}_2^{[5]}(\hat{n}_r + \hat{n}_{r'}) + H.c.] + \xi_{123}^{[7]}[\hat{F}_2^{[5]}\hat{n}_\theta + H.c.] + \xi_{12\lambda}^{[7]}[\hat{F}_2^{[5]}\hat{\lambda} + H.c.],\end{aligned}\quad (6.37)$$

donde se han introducido las siguientes definiciones

$$\begin{aligned}\hat{n}_i & = \hat{b}_i^\dagger\hat{b}_i; \quad i = r, r', \theta, \\ \hat{D} & = (\hat{b}_r^{\dagger 2}\hat{b}_{r'}^2 + H.c.), \\ \hat{\Lambda} & = (\hat{b}_r^\dagger\hat{b}_{r'} + \hat{b}_r\hat{b}_{r'}^\dagger), \\ \hat{F}^{[3]} & = [(\hat{b}_r^\dagger + \hat{b}_{r'}^\dagger)\hat{b}_\theta^2 + H.c.], \\ \hat{F}_1^{[5]} & = [(\hat{b}_r^{\dagger 2} + \hat{b}_{r'}^{\dagger 2})\hat{b}_\theta^3 + H.c.], \\ \hat{F}_2^{[5]} & = [(\hat{b}_r^\dagger\hat{b}_{r'}^\dagger)\hat{b}_\theta^3 + H.c.]\end{aligned}\quad (6.38)$$

Es importante resaltar que los operadores Λ^2 y \hat{D} no se incluyen simultáneamente en (6.12) debido a su dependencia lineal $\lambda^2 = \hat{D} + 2\hat{n}_r\hat{n}_{r'} + (\hat{n}_r + \hat{n}_{r'})$. Los parámetros espectroscópicos involucrados en el Hamiltoniano algebraico son funciones de las constantes de fuerza y estructura, los cuales se dan explícitamente en el Apéndice B.

Se tienen ahora los tres posibles Hamiltonianos, cada uno preservando una poliada específica

$$\hat{H}_{P_{11}} = \hat{H}_d + \hat{V}_{P_{11}}, \quad (6.39a)$$

$$\hat{H}_{P_{21}} = \hat{H}_d + \hat{V}_{P_{21}}, \quad (6.39b)$$

$$\hat{H}_{P_{32}} = \hat{H}_d + \hat{V}_{P_{32}}. \quad (6.39c)$$

6.1.3. Funciones base

La diagonalización de los Hamiltonianos (6.39) se puede llevar a cabo directamente en la base de los productos directos (6.30). En la práctica, sin embargo se requiere hacer un cambio de base con el fin de optimizar el procedimiento y facilitar la identificación de las funciones con el esquema de modos normales. La nueva base porta números cuánticos isomorfos a los cuantos normales y también la representación irreducible del grupo de simetría [136]. Un método general adecuado para moléculas complejas es construir estos conjuntos de estados diagonalizando simultáneamente un conjunto completo de operadores que conmutan [137], junto con el operador número asociado con los modos adaptados por simetría [138]. Siguiendo este procedimiento se obtiene una base adaptada por simetría ortonormal dado por [136, 138].

$$|\{\kappa_i\}\{\bar{\nu}_i\}\rangle^\Gamma = \sum_{\{v_i\}} A_{\{v_i\}}^{\{\bar{\nu}_i\}\Gamma} |\{\kappa_i\}\{v_i\}\rangle, \quad (6.40)$$

donde Γ designa la Γ -ésima representación irreducible del grupo de simetría \mathcal{C}_{2v} . Nótese sin embargo que en este caso la etiqueta Γ es redundante dado que el conjunto $\{\bar{\nu}_i\}$ fija la representación. De ahí que en lo siguiente se omita dicha etiqueta. Los estados $|\{\kappa_i\}\{\bar{\nu}_i\}\rangle$ se deben considerar en el mismo orden que en la base normal y $|\{\kappa_i\}\{v_i\}\rangle$ es la notación para (6.30). En el límite armónico

$$\lim_{\kappa_i \rightarrow \infty} |\{\kappa_i\}\{\bar{\nu}_i\}\rangle = |\{\nu_i\}\rangle. \quad (6.41)$$

se recupera la representación de la base normal. Es importante resaltar que la base (6.41) es isomórfa a la base normal pero no igual. Las funciones propias de los Hamiltonianos pueden expresarse en términos de una expansión de la forma

$$|\psi_j\rangle = \sum_{\{\bar{\nu}_i\}} C_{\{\bar{\nu}_i\}}^j |\{\kappa_i\}\{\bar{\nu}_i\}\rangle, \quad (6.42)$$

la cual puede etiquetarse por el estado de la base asociado a la máxima contribución. Considerando que tal amplitud corresponde al estado $|\{\kappa_i\}\{\bar{\nu}_i\}\rangle$, se introduce la siguiente

notación

$$|\psi_i\rangle = |\{\bar{\nu}_i\}\rangle \equiv |\bar{\nu}\rangle \approx |\nu\rangle, \quad (6.43)$$

donde la última relación proviene del isomorfismo entre (6.40) y la base normal. Si se sustituye (6.40) en (6.42) se obtienen los estados propios en términos de la base local. Es por esto que se puede asignar un estado propio referido a una base local o normal. Esta es una importante ventaja de este procedimiento que permite asignar etiquetas locales y normales para cada estado aún cuando se esté considerando osciladores locales anarmónicos.

6.1.4. Análisis espectroscópico del ozono

Para iniciar con el análisis espectroscópico del ozono cuando se consideran los Hamiltonianos (6.39) se debe primero especificar los parámetros κ_s y κ_θ , que miden el grado de anarmonicidad. Estos parámetros se pueden estimar teniendo en cuenta los niveles de energía para uno y dos cuantos. Primero se considera el oscilador asociado con el modo de flexión. En este caso es suficiente considerar la energía fundamental y el primer sobretono cuyas energías a primer orden son dadas por

$$E_{(0v0)} = E_0 + \hbar\omega_\theta \left[\left(1 - \frac{1}{\kappa_\theta}\right)v - \frac{v^2}{\kappa_\theta} \right]; \quad E_0 = \hbar\omega_\theta \left[\frac{1}{2} - \frac{1}{4\kappa_\theta} \right] \quad (6.44)$$

Para los sobretonos de flexión se tiene

$$E_{(010)}(\omega_\theta, \kappa_\theta) = 700.93 \text{ cm}^{-1}, \quad E_{(020)}(\omega_\theta, \kappa_\theta) = 1399.27 \text{ cm}^{-1},$$

de donde se obtiene

$$\kappa_\theta = 562. \quad (6.45)$$

Para el caso de los dos osciladores de tensión equivalentes, se puede considerar la siguiente aproximación simple del Hamiltoniano

$$\hat{H} = \frac{\hbar\omega}{2} (\hat{b}_r^\dagger \hat{b}_r + \hat{b}_r \hat{b}_r^\dagger + \hat{b}_{r'}^\dagger \hat{b}_{r'} + \hat{b}_{r'} \hat{b}_{r'}^\dagger) + \lambda (\hat{b}_r^\dagger \hat{b}_{r'} + \hat{b}_{r'}^\dagger \hat{b}_r),$$

Este Hamiltoniano tiene los siguientes estados propios

$$|100\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(|10\rangle + |01\rangle) \quad \rightarrow \quad E_1^{A_1} = 1103.14, \quad (6.46a)$$

$$|001\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(|10\rangle - |01\rangle) \quad \rightarrow \quad E_1^{B_1} = 1042.08, \quad (6.46b)$$

$$|101\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(|20\rangle - |02\rangle) \quad \rightarrow \quad E_2^{B_1} = 2110.78. \quad (6.46c)$$

Los correspondientes valores propios se identifican con los valores experimentales en cm^{-1} produciendo la siguiente expresión

$$\kappa_s = \frac{4E_2^{B_1} - 6(E_1^{A_1} + E_1^{B_1})}{2[E_2^{B_1} - (E_1^{A_1} + E_1^{B_1})]} \approx 64. \quad (6.47)$$

El parámetro κ_s está relacionado a la energía de disociación D_e a través de

$$D_e = \frac{\omega_s^2}{2g_{rr}^o \beta_s^2}; \quad \beta_s = \sqrt{\frac{2\hbar\omega_s}{g_{rr}^o \kappa_s \hbar^2}}, \quad (6.48)$$

cuya estimación de $D_e = 9227.3 \text{ cm}^{-1}$ es lejana a la reportada por Tyuterev *et al* de $D_e = 8194.04 \text{ cm}^{-1}$ [130]. Dado que este valor es muy grande, se inicia con (6.47) como valor inicial y subsecuentemente se mueve hacia valores cercanos al límite de disociación. Una situación similar se sigue para el parámetro de flexión (6.45) siguiendo el criterio de desviación mínima.

Ahora se procede a analizar el espectro. Se llevan a cabo tres ajustes correspondiente a los Hamiltonianos (6.39). En los tres casos se han seguido los siguientes criterios:

- a) Se inicia con el ajuste de los valores experimentales en la región de bajas energías siguiendo el orden de la poliada. Se van adicionando energías por poliadas.
- b) Los criterios para incluir los niveles es determinado a través de la calidad en la predicción. Para niveles de energías medias y alta se incluyen en el ajuste si la dispersión no es mayor a 15 cm^{-1} . De esta manera se excluyen del ajuste final los niveles cuya predicción tenga un valor de $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$ respecto al valor experimental.
- c) Se considera el conjunto completo de 136 energías experimentales disponibles al momento de hacer el estudio.
- d) Los parámetros $\{k_s, k_\theta\}$ se fijan para cada procedimiento de ajuste y se prueban varios valores para explorar el mejor valor para el conjunto completo de niveles incluidos. En el caso de la flexión se encuentra que $\kappa_\theta = 300$. Para el caso de la

tensión el mejor valor obtenido es $\kappa_s = 40$ que corresponde a $D_s = 10850 \text{ cm}^{-1}$. Con valores menores en κ_s se aproxima más al valor reportado pero la desviación estándar crece.

- e) La calidad de los ajustes se mide a través de la desviación cuadrática media expresada como

$$rms = \left[\sum_{i=1}^{N_{exp}} (E_{exp}^i - E_{cal}^i)^2 / (N_{exp} - N_{par}) \right]^{1/2}, \quad (6.49)$$

donde N_{exp} es el número total de energías experimentales y N_{par} es el número de parámetros.

- f) Se determina la importancia de los ajustes a través de un análisis de errores estadísticos para los parámetros [139, 140]. Se tienen en cuenta dos tipos de medidas de incertidumbre para cada parámetro x_i : el error delta (δ_{x_i}) y el error épsilon (ϵ_{x_i}). Se definen de tal manera que el valor de la desviación cuadrática de energía Q^2 , definida como

$$Q^2 = \sum_{i=1}^{N_{exp}} (E_{exp}^i - E_{cal}^i)^2 \quad (6.50)$$

no incremente más de una fracción Δ (aquí se ha tomado 0.05) del valor mínimo Q_{min}^2 . Específicamente, el error Δ para el parámetro x_i es definido a través de la condición de que Q^2 permanezca más pequeño que $(1 + \Delta)Q^2$ cuando x_i se escoge en el intervalo $[x_i - \delta_{x_i}, x_i + \delta_{x_i}]$ alrededor de su valor óptimo x_i . En este caso todos los parámetros se mantienen fijos en sus valores óptimos. Por otra parte, ϵ_{x_i} determina el rango en el cual x_i varía cuando todos los parámetros son optimizados de nuevo. El error épsilon es generalmente mucho más grande que el error delta. Adicionalmente se calcula la matriz de correlación para los parámetros.

Ahora se procede a analizar la descripción espectroscópica para cada Hamiltoniano propuesto en (6.39).

6.1.4.1. $\hat{H}_{P_{11}}$

El Hamiltoniano $\hat{H}_{P_{11}}$ conserva la poliada $P_{11} = \nu_1 + \nu_2 + \nu_3$, que involucra interacciones de transferencia de igual número de cuantos entre los grados de libertad de tensión y flexión, un hecho que contrasta con las consideraciones basadas en las resonancias del ozono. Esta poliada fue deducida por Zúñiga *et al* a partir de cálculos variacionales usando coordenadas internas óptimas [84, 141]. Además, Kozin *et al* argumentaron que la resonancia Darling-Denninson es la más importante y que esta aproximación de poliada aplica lejos de las resonancias exactas de bajo orden [142]. En cualquier caso se espera que una

poliada tenga validez en una región limitada de energía.

En la Tabla 6.1 se presentan las energías experimentales y teóricas generadas por el ajuste. Se incluyen las etiquetas locales y normales como también el cuadrado de su máxima componente. Dado que la base (6.40) es isomorfa a la normal, hay una coincidencia con el etiquetado estándar. Sin embargo, los estados propios son mezclas fuertes de estados de orden cero debido a la presencia de las interacciones de Fermi y Darling-Denninson. Esta situación es más significativa a medida que la energía crece. A partir de los coeficientes se nota que a pesar del comportamiento local del ozono, en general los coeficientes locales no reflejan un carácter local dominante. De hecho se manifiesta una competencia entre el carácter local y normal, permitiendo una asignación en modos normales. No todas las asignaciones corresponden a etiquetados previos, se han marcado con un asterisco los estados con diferente asignación.

Tabla 6.1 Ajuste generado por el Hamiltoniano (6.39a) asociado a la poliada P_{11} . La notación de la asignación local es n_1, n_2, n_3 donde n_3 corresponde al modo de flexión.

Poliada	Estado normal	Coficiente normal	Estado local	Coficiente local	E_{exp} [126]	E_{teo}	ΔE
Simetría A							
1	0, 1, 0	0.999	0, 0, 1	0.999	700.93	700.492	0.438
1	1, 0, 0	0.999	1, 0, 0	0.999	1103.14	1104.372	-1.232
2	0, 2, 0	0.999	0, 0, 2	0.999	1399.27	1398.743	0.527
2	1, 1, 0	0.994	1, 0, 1	0.994	1796.26	1796.786	-0.526
2	0, 0, 2	0.963	2, 0, 0	0.676	2057.89	2055.656	2.234
2	2, 0, 0	0.967	1, 1, 0	0.822	2201.16	2201.074	0.086
3	0, 3, 0	0.999	0, 0, 3	1.000	2094.99	2094.535	0.455
3	1, 2, 0	0.989	1, 0, 2	0.989	2486.58	2487.002	-0.422
3	0, 1, 2	0.951	2, 0, 1	0.659	2726.11	2724.888	1.222
3	2, 1, 0	0.959	1, 1, 1	0.820	2886.18	2885.519	0.661
3	1, 0, 2	0.921	3, 0, 0	0.915	3083.7	3085.860	-2.160
3	3, 0, 0	0.937	2, 1, 0	0.928	3289.93	3289.369	0.561
4	0, 4, 0	1.000	0, 0, 4	1.000	2787.9	2787.641	0.259
4	1, 3, 0	0.980	1, 0, 3	0.980	3173.93	3174.655	-0.725
4	0, 2, 2	0.930	1, 1, 2	0.567	3390.92	3390.828	0.092
4	2, 2, 0	0.944	1, 1, 2	0.818	3568.07	3567.658	0.412
4	1, 1, 2	0.841	3, 0, 1	0.827	3739.43	3741.463	-2.033
4	3, 1, 0	0.916	2, 1, 1	0.918	3966.7	3965.676	1.024
4	0, 0, 4	0.618	4, 0, 0	0.635	4001.31	4001.906	-0.596
4	2, 0, 2	0.557	2, 2, 0	0.563	4141.42	4142.465	-1.045
4	4, 0, 0	0.903	2, 2, 0	0.777	4370.3	4369.625	0.675
5	0, 5, 0	1.000	0, 0, 5	1.000	3478.33	3477.835	0.495
5	1, 4, 0	0.963	1, 0, 4	0.963	3859	3859.299	-0.299

Tabla 6.1 – continuación de la página anterior

Poliada	Estado normal	Coficiente normal	Estado local	Coficiente local	E_{exp}	E_{teo}	ΔE
5	2, 3, 0	0.909	1, 1, 3	0.816	4246.7	4246.722	-0.022
5	1, 2, 2	0.724	3, 0, 2	0.700	4390.5	4392.336	-1.836
5	0, 1, 4	0.266	2, 1, 2	0.409	4632.89	4634.188	-1.298
5	3, 2, 0	0.668	2, 1, 2	0.488	4643.8	4642.752	1.048
5	2, 1, 2	0.435	2, 2, 1	0.562	4783.46	4784.000	-0.540
5	1, 0, 4	0.535	5, 0, 0	0.709	4922.57	4921.512	1.058
5	3, 0, 2	0.514	4, 1, 0	0.759	5170	5171.071	-1.071
5	5, 0, 0	0.872	3, 2, 0	0.893	5443	5441.214	1.786
6	1, 3, 2	0.559	3, 0, 3	0.526	5038.5	5038.262	0.238
6	0, 2, 4	0.355	4, 0, 2	0.329	5266.9	5266.719	0.181
6	3, 3, 0	0.838	2, 1, 3	0.772	5310.5	5310.536	-0.036
6*	2, 2, 2	0.339	4, 0, 2	0.349	5540.9	5539.268	1.632
6	4, 2, 0	0.790	2, 2, 2	0.753	5701.6	5701.485	0.115
6*	1, 1, 4	0.342	6, 0, 0	0.578	5766.5	5766.783	-0.283
6	3, 1, 2	0.516	4, 1, 1	0.406	5812.6	5809.898	2.702
6*	0, 0, 6	0.644	4, 2, 0	0.319	5997	5996.412	0.588
6	5, 1, 0	0.816	3, 2, 1	0.845	6100.22	6100.499	-0.279
6	4, 0, 2	0.371	3, 3, 0	0.519	6204	6206.993	-2.993
6	6, 0, 0	0.839	3, 3, 0	0.749	6506	6503.814	2.186
7	3, 4, 0	0.661	2, 1, 4	0.614	5971.15	5972.746	-1.596
7	0, 3, 4	0.414	2, 2, 3	0.495	6046.08	6044.971	1.109
7*	2, 3, 2	0.451	4, 0, 3	0.406	6154.7	6152.683	2.017
7	1, 2, 4	0.392	2, 2, 3	0.406	6343.98	6343.925	0.055
7	4, 3, 0	0.401	2, 2, 3	0.597	6365.26	6366.920	-1.660
7	5, 2, 0	0.606	3, 2, 2	0.675	6751.27	6751.827	-0.557
7 *	5, 2, 0	0.230	3, 3, 1	0.476	6821.1	6816.749	4.351
7	1, 0, 6	0.375	6, 1, 0	0.376	6928.84	6925.904	2.936
7	6, 1, 0	0.703	3, 3, 1	0.723	7150.65	7152.944	-2.294
7*	3, 0, 4	0.336	5, 2, 0	0.571	7227	7227.616	-0.616
7	7, 0, 0	0.806	4, 3, 0	0.857	7552.79	7556.674	-3.884
8	0, 8, 0	0.992	0, 0, 8	0.996	5528.36	5528.650	-0.290
8*	2, 6, 0	0.541	1, 1, 6	0.432	6320.25	6322.763	-2.513
8*	1, 5, 2	0.401	3, 0, 5	0.325	6506.13	6505.397	0.733
8*	0, 4, 4	0.456	3, 1, 4	0.388	6618.24	6616.375	1.865
8	3, 5, 0	0.432	2, 1, 5	0.525	6671.2	6669.008	2.192
8	2, 4, 2	0.359	2, 2, 4	0.352	6764.45	6763.237	1.213
8	4, 4, 0	0.239	2, 2, 4	0.598	6999.04	6998.670	0.370
8	4, 4, 0	0.579	2, 2, 4	0.437	7075.78	7074.687	1.093
8	5, 3, 0	0.519	3, 2, 3	0.513	7436.07	7438.930	-2.860
8*	1, 1, 6	0.281	7, 1, 0	0.389	7715.13	7716.207	-1.077
8	8, 0, 0	0.772	4, 4, 0	0.723	8598	8599.129	-1.129
9*	0, 7, 2	0.202	1, 1, 7	0.562	6865.74	6869.244	-3.504
9	3, 6, 0	0.289	2, 1, 6	0.438	7289.54	7288.413	1.127
9	4, 3, 2	0.198	2, 2, 5	0.447	7601.16	7602.022	-0.862

Tabla 6.1 – continuación de la página anterior

Poliada	Estado normal	Coficiente normal	Estado local	Coficiente local	E_{exp}	E_{teo}	ΔE
9	4, 5, 0	0.637	2, 2, 5	0.540	7718.56	7718.183	0.377
9	9, 0, 0	0.737	5, 4, 0	0.809	9632	9630.333	1.667
10*	2, 8, 0	0.499	1, 1, 8	0.633	7607.78	7607.423	0.357
10	2, 8, 0	0.292	2, 0, 8	0.253	7683.95	7683.861	0.089
10	10, 0, 0	0.699	5, 5, 0	0.692	10650	10649.463	0.537
Simetría B							
1	0, 0, 1	1.000	1, 0, 0	1.000	1042.08	1038.649	3.431
2	0, 1, 1	0.999	1, 0, 1	0.999	1726.52	1723.950	2.570
2	1, 0, 1	0.999	2, 0, 0	0.999	2110.78	2111.920	-1.140
3	0, 2, 1	0.997	1, 0, 2	0.997	2407.94	2406.370	1.570
3	1, 1, 1	0.979	2, 0, 1	0.979	2785.24	2786.500	-1.260
3	0, 0, 3	0.851	3, 0, 0	0.599	3046.09	3046.351	-0.261
3	2, 0, 1	0.864	2, 1, 0	0.613	3186.41	3185.979	0.431
4	0, 3, 1	0.994	1, 0, 3	0.994	3086.22	3085.642	0.578
4	1, 2, 1	0.945	2, 0, 2	0.945	3455.83	3457.460	-1.630
4	0, 1, 3	0.810	3, 0, 1	0.538	3698.29	3699.197	-0.907
4	2, 1, 1	0.820	2, 1, 1	0.607	3849.92	3849.697	0.223
4	1, 0, 3	0.758	4, 0, 0	0.828	4021.85	4023.104	-1.254
4	3, 0, 1	0.807	3, 1, 0	0.889	4250.22	4249.179	1.041
5	1, 3, 1	0.892	2, 0, 3	0.892	4122.07	4124.081	-2.011
5	0, 2, 3	0.748	3, 0, 2	0.463	4346.73	4348.436	-1.706
5	2, 2, 1	0.732	2, 1, 2	0.603	4508.14	4508.299	-0.159
5	1, 1, 3	0.575	4, 0, 1	0.592	4658.95	4659.571	-0.621
5	3, 1, 1	0.412	3, 1, 1	0.696	4897.28	4897.343	-0.063
5*	3, 1, 1	0.374	5, 0, 0	0.402	4919.2	4916.485	2.715
5*	0, 0, 5	0.577	3, 2, 0	0.475	5077.1	5079.867	-2.767
5	4, 0, 1	0.723	4, 1, 0	0.510	5307.79	5307.160	0.630
6	1, 4, 1	0.814	2, 0, 4	0.814	4783.2	4785.438	-2.238
6	0, 3, 3	0.658	3, 0, 3	0.372	4991.36	4994.003	-2.643
6	2, 3, 1	0.584	2, 1, 3	0.598	5159.33	5159.519	-0.189
6	1, 2, 3	0.355	4, 0, 2	0.326	5291.17	5291.103	0.067
6*	1, 2, 3	0.371	5, 0, 1	0.348	5518.81	5518.180	0.630
6	3, 2, 1	0.700	3, 1, 2	0.498	5559.28	5557.091	2.189
6	0, 1, 5	0.592	3, 2, 1	0.428	5697.32	5698.733	-1.413
6	1, 0, 5	0.313	6, 0, 0	0.483	5783.79	5784.298	-0.508
6	4, 1, 1	0.585	3, 2, 1	0.444	5947.07	5945.913	1.157
6	1, 0, 5	0.423	5, 1, 0	0.585	6063.92	6062.397	1.523
6	5, 0, 1	0.665	4, 2, 0	0.808	6355.72	6355.627	0.093
7*	2, 4, 1	0.436	3, 0, 4	0.401	5919.16	5918.440	0.720
7*	1, 3, 3	0.417	6, 0, 1	0.295	6124.29	6122.243	2.047
7	3, 3, 1	0.582	3, 1, 3	0.439	6198.53	6196.752	1.778
7	0, 2, 5	0.520	3, 2, 2	0.309	6305.05	6305.514	-0.464
7	2, 2, 3	0.374	5, 0, 2	0.352	6387	6389.234	-2.234
7	4, 2, 1	0.329	5, 1, 1	0.345	6567.84	6567.660	0.180

Tabla 6.1 – continuación de la página anterior

Poliada	Estado normal	Coficiente normal	Estado local	Coficiente local	E_{exp}	E_{teo}	ΔE
7	5, 1, 1	0.495	4, 2, 1	0.610	6981.87	6981.386	0.484
7	6, 0, 1	0.605	5, 2, 0	0.558	7394.81	7396.069	-1.259
8	1, 6, 1	0.571	2, 0, 6	0.571	6087.7	6087.154	0.546
8*	1, 4, 3	0.366	4, 0, 4	0.212	6716.54	6712.488	4.052
8	0, 3, 5	0.310	3, 1, 4	0.224	6895.49	6895.749	-0.259
8*	3, 4, 1	0.330	3, 2, 3	0.230	6990.07	6994.615	-4.545
9	1, 7, 1	0.413	2, 0, 7	0.413	6728.68	6723.886	4.794
9*	2, 6, 1	0.197	3, 0, 6	0.243	7286	7288.189	-2.189
9	3, 5, 1	0.213	3, 1, 5	0.250	7446.07	7443.807	2.263
10	2, 7, 1	0.187	2, 1, 7	0.325	7739.61	7743.065	-3.455
11	0, 10, 1	0.827	1, 0, 10	0.827	7726.89	7727.016	-0.126

En este ajuste se obtiene un rms de 1.85 cm^{-1} para 121 niveles de energía de 136 disponibles, involucrando 22 parámetros. Se excluyeron las energías experimentales con desviaciones mayores a 5 cm^{-1} . Los parámetros generados por este ajuste se muestran en la Tabla 6.2.

Dado que el ozono es una molécula con carácter local, se puede obtener el grado de localidad a través del parámetro de Child definido como [18]

$$\xi = \frac{2}{\pi} \arctan\left(\frac{\lambda k_s}{\hbar \omega_s}\right), \quad (6.51)$$

donde los extremos $\xi = \pm 1$ y $\xi = 0$ corresponden al comportamiento normal y local puro, respectivamente (en el marco del carácter local). A partir de la tabla 6.2 se puede calcular ξ usando $w_s = 1084.98$ y $\lambda_s = 30.75$ junto con $k_s = 40$. El valor es $\xi = 0.53$, un resultado que cae en la mitad del intervalo que define los comportamientos extremos local-normal. Este hecho puede explicar la viabilidad de designar los estados con etiquetas locales y normales.

6.1.4.2. $\hat{H}_{P_{21}}$

Este Hamiltoniano tiene en cuenta las resonancias (6.3). Esta poliada fue considerada por Lu y Kellman en un estudio de la estructura de fase de moléculas triatómicas [143]. En la Tabla 6.3 se presentan las energías experimentales y teóricas generadas por este ajuste. En este caso se obtuvo un rms de 2.89 cm^{-1} para 98 niveles de energía involucrando 22 parámetros. Este ajuste tuvo en cuenta muchos menos niveles de energía respecto al ajuste anterior con un rms mucho mayor. Los parámetros generados por este ajuste se encuentran en la Tabla 6.4.

Tabla 6.2 Parámetros obtenidos en el ajuste del Hamiltoniano (6.39a) asociado a la poliada P_{11} . Los parámetros están organizados en función del orden en el desarrollo.

Parámetro	Valor optimizado	error ϵ	error δ
ω_s	1084.82	1.838	0.055
ω_b	702.227	1.253	0.083
λ_s	30.308	0.930	0.108
$\rho_1^{[2]}$	27.544	13.766	0.199
x_{12}	6.533	1.276	0.054
x_{11}	15.207	1.073	0.015
x_{33}	1.043	0.258	0.015
$x_{1\lambda}$	0.897	0.202	0.009
x_{13}	-11.470	1.009	0.029
$x_{3\lambda}$	3.974	0.632	0.072
d_s	-2.396	0.137	0.057
$\rho_1^{[4]}$	-15.683	1.346	0.035
$\rho_2^{[4]}$	4.199	0.948	0.141
$\rho_3^{[4]}$	-2.465	0.851	0.048
$\rho_4^{[4]}$	-0.846	0.543	0.098
$\rho_5^{[4]}$	1.452	0.176	0.077
$\rho_6^{[4]}$	1.332	3.746	0.535
y_{111}	-1.616	0.078	0.004
y_{122}	1.962	0.218	0.008
y_{113}	0.142	0.095	0.005
$y_{11\lambda}$	0.171	0.096	0.007
y_{133}	0.11	0.066	0.015

Tabla 6.3 Ajuste generado por el Hamiltoniano (6.39b) asociado a la poliada P_{21} . La notación de la asignación local es n_1, n_2, n_3 donde n_3 corresponde al modo de flexión.

Poliada	Estado normal	Coficiente normal	Estado local	Coficiente local	E_{exp} [126]	E_{teo}	ΔE
Simetría A							
1	0, 1, 0	1.000	0, 0, 1	1.000	700.93	701.465	-0.535
2	1, 0, 0	0.998	1, 0, 0	0.998	1103.14	1104.522	-1.382
2	0, 2, 0	0.998	0, 0, 2	0.999	1399.27	1400.425	-1.155
3	1, 1, 0	0.996	1, 0, 1	0.996	1796.26	1797.018	-0.758
3	0, 3, 0	0.996	0, 0, 3	0.998	2094.99	2096.510	-1.520
4	0, 0, 2	0.964	2, 0, 0	0.685	2057.89	2059.261	-1.371
4	2, 0, 0	0.958	1, 1, 0	0.826	2201.16	2202.741	-1.581
4	1, 2, 0	0.988	1, 0, 2	0.988	2486.58	2486.334	0.246
4	0, 4, 0	0.994	0, 0, 4	0.997	2787.9	2789.440	-1.540
5	0, 1, 2	0.970	2, 0, 1	0.670	2726.11	2726.517	-0.407
5	2, 1, 0	0.955	1, 1, 1	0.813	2886.18	2886.765	-0.585
5	1, 3, 0	0.978	1, 0, 3	0.978	3173.93	3171.768	2.162
5	0, 5, 0	0.993	0, 0, 5	0.997	3478.33	3479.027	-0.697
6	1, 0, 2	0.942	3, 0, 0	0.917	3083.7	3084.149	-0.449
6	3, 0, 0	0.931	2, 1, 0	0.908	3289.93	3291.351	-1.421
6	0, 2, 2	0.972	1, 1, 2	0.586	3390.92	3390.415	0.505
6	2, 2, 0	0.936	1, 1, 2	0.796	3568.07	3567.710	0.360
6	1, 4, 0	0.968	1, 0, 4	0.968	3859	3852.696	6.304
7	1, 1, 2	0.947	3, 0, 1	0.902	3739.43	3739.503	-0.073
7	3, 1, 0	0.916	2, 1, 1	0.878	3966.7	3966.978	-0.278
7	2, 3, 0	0.910	1, 1, 3	0.778	4246.7	4244.645	2.055
8	0, 0, 4	0.665	4, 0, 0	0.669	4001.31	4001.645	-0.335
8	2, 0, 2	0.597	2, 2, 0	0.585	4141.42	4142.489	-1.069
8	4, 0, 0	0.892	2, 2, 0	0.751	4370.3	4371.252	-0.952
8	1, 2, 2	0.940	3, 0, 2	0.870	4390.5	4391.461	-0.961
8	3, 2, 0	0.870	2, 1, 2	0.823	4643.8	4640.074	3.726
8	0, 8, 0	0.996	0, 0, 8	0.998	5528.36	5527.061	1.299
9	0, 1, 4	0.706	4, 0, 1	0.624	4632.89	4634.698	-1.808
9	2, 1, 2	0.633	2, 2, 1	0.587	4783.46	4783.183	0.277
9*	4, 1, 0	0.498	2, 2, 1	0.611	5038.5	5036.139	2.361
9	3, 3, 0	0.804	2, 1, 3	0.756	5310.5	5309.544	0.956
10	1, 0, 4	0.680	5, 0, 0	0.850	4922.57	4921.576	0.994
10	3, 0, 2	0.585	4, 1, 0	0.716	5170	5172.228	-2.228
10	0, 2, 4	0.744	4, 0, 2	0.565	5266.9	5263.626	3.274
10	5, 0, 0	0.866	3, 2, 0	0.818	5443	5442.401	0.599
10	4, 2, 0	0.781	2, 2, 2	0.655	5701.6	5703.435	-1.835
10	3, 4, 0	0.723	2, 1, 4	0.681	5971.15	5974.314	-3.164
11	1, 1, 4	0.704	5, 0, 1	0.819	5540.9	5540.608	0.292
11	5, 1, 0	0.813	3, 2, 1	0.739	6100.22	6098.858	1.362
11	1, 5, 2	0.878	3, 0, 5	0.823	6320.25	6318.234	2.016
11	4, 3, 0	0.676	2, 2, 3	0.606	6365.26	6365.626	-0.366

Tabla 6.3 – continuación de la página anterior

Poliada	Estado normal	Coficiente normal	Estado local	Coficiente local	E_{exp}	E_{teo}	ΔE
12*	2, 0, 4	0.589	6, 0, 0	0.826	5766.5	5775.132	-8.632
12*	0, 0, 6	0.699	4, 2, 0	0.386	5997	5993.615	3.385
12	1, 2, 4	0.698	5, 0, 2	0.775	6154.7	6155.843	-1.143
12	4, 0, 2	0.479	3, 3, 0	0.524	6204	6206.723	-2.723
12	6, 0, 0	0.826	3, 3, 0	0.696	6506	6504.310	1.690
12	0, 4, 4	0.800	4, 0, 4	0.438	6506.13	6506.826	-0.696
12	5, 2, 0	0.682	3, 2, 2	0.602	6751.27	6754.996	-3.726
12	3, 6, 0	0.425	1, 1, 8	0.592	7289.54	7291.497	-1.957
13	4, 1, 2	0.497	3, 3, 1	0.504	6821.1	6820.975	0.125
13	6, 1, 0	0.744	3, 3, 1	0.640	7150.65	7149.006	1.644
14	5, 0, 2	0.424	5, 2, 0	0.511	7227	7227.446	-0.446
14	7, 0, 0	0.785	4, 3, 0	0.742	7552.79	7556.830	-4.040
16	0, 0, 8	0.403	7, 1, 0	0.405	7715.13	7713.807	1.323
16	8, 0, 0	0.737	4, 4, 0	0.646	8598	8599.304	-1.304
18	9, 0, 0	0.438	5, 4, 0	0.341	9632	9629.648	2.352
20	10, 0, 0	0.610	5, 5, 0	0.589	10650	10650.359	-0.359
Simetría B							
2	0, 0, 1	1.000	1, 0, 0	1.000	1042.08	1042.551	-0.471
3	0, 1, 1	1.000	1, 0, 1	1.000	1726.52	1727.140	-0.620
4	1, 0, 1	0.998	2, 0, 0	0.998	2110.78	2110.814	-0.034
4	0, 2, 1	0.998	1, 0, 2	0.998	2407.94	2408.818	-0.878
5	1, 1, 1	0.995	2, 0, 1	0.995	2785.24	2784.682	0.558
5	0, 3, 1	0.995	1, 0, 3	0.995	3086.22	3087.167	-0.947
6	0, 0, 3	0.864	3, 0, 0	0.615	3046.09	3047.638	-1.548
6	2, 0, 1	0.856	2, 1, 0	0.612	3186.41	3185.848	0.562
6	1, 2, 1	0.984	2, 0, 2	0.984	3455.83	3455.274	0.556
7	0, 1, 3	0.884	3, 0, 1	0.583	3698.29	3697.504	0.786
7	2, 1, 1	0.865	2, 1, 1	0.577	3849.92	3848.377	1.543
7	1, 3, 1	0.969	2, 0, 3	0.969	4122.07	4121.825	0.245
8	1, 0, 3	0.833	4, 0, 0	0.866	4021.85	4022.251	-0.401
8	3, 0, 1	0.818	3, 1, 0	0.857	4250.22	4248.524	1.696
8	0, 2, 3	0.899	3, 0, 2	0.549	4346.73	4343.551	3.179
8	2, 2, 1	0.853	2, 1, 2	0.537	4508.14	4508.202	-0.062
8	1, 4, 1	0.955	2, 0, 4	0.955	4783.2	4783.662	-0.462
9	1, 1, 3	0.848	4, 0, 1	0.842	4658.95	4659.279	-0.329
9	3, 1, 1	0.807	3, 1, 1	0.817	4897.28	4900.202	-2.922
9	0, 3, 3	0.909	3, 0, 3	0.513	4991.36	4985.315	6.045
9	2, 3, 1	0.828	2, 1, 3	0.497	5159.33	5164.290	-4.960
10	2, 0, 3	0.514	5, 0, 0	0.762	4919.2	4912.688	6.512
10*	0, 0, 5	0.564	3, 2, 0	0.520	5077.1	5078.538	-1.438
10	1, 2, 3	0.799	4, 0, 2	0.802	5291.17	5292.223	-1.053
10	4, 0, 1	0.745	4, 1, 0	0.521	5307.79	5306.047	1.743
10	1, 6, 1	0.935	2, 0, 6	0.935	6087.7	6090.913	-3.213
11	0, 1, 5	0.524	3, 2, 1	0.529	5697.32	5697.015	0.305

Tabla 6.3 – continuación de la página anterior

Poliada	Estado normal	Coficiente normal	Estado local	Coficiente local	E_{exp}	E_{teo}	ΔE
11	1, 3, 3	0.783	4, 0, 3	0.779	5919.16	5920.749	-1.589
11	4, 1, 1	0.734	4, 1, 1	0.511	5947.07	5945.963	1.107
11	3, 3, 1	0.682	3, 1, 3	0.666	6198.53	6196.638	1.892
11	1, 7, 1	0.932	2, 0, 7	0.932	6728.68	6735.404	-6.724
12	1, 0, 5	0.510	6, 0, 0	0.854	5783.79	5778.177	5.613
12	1, 0, 5	0.450	5, 1, 0	0.622	6063.92	6063.213	0.707
12	0, 2, 5	0.467	3, 2, 2	0.505	6305.05	6312.336	-7.286
12	5, 0, 1	0.703	4, 2, 0	0.710	6355.72	6353.330	2.390
12	0, 10, 1	0.995	1, 0, 10	0.995	7726.89	7726.077	0.813
13	5, 1, 1	0.664	4, 2, 1	0.611	6981.87	6979.678	2.192
13	2, 7, 1	0.722	3, 0, 7	0.387	7739.61	7733.538	6.072
14	2, 0, 5	0.547	7, 0, 0	0.858	6586.97	6587.631	-0.661
14	2, 0, 5	0.378	4, 3, 0	0.443	7077.84	7081.215	-3.375
14	6, 0, 1	0.642	5, 2, 0	0.550	7394.81	7391.704	3.106

6.1.4.3. $\hat{H}_{P_{32}}$

Este Hamiltoniano tiene en cuenta la resonancia de Darling-Denninson junto con (6.5). Se espera que esta poliada sea importante en la región de altas energías ya que involucra interacciones de alto orden, aunque es soportada por el análisis de medidas de alta resolución de las bandas $2\nu_1 + 3\nu_3$ y $\nu_1 + 3\nu_2 + 2\nu_3$ con la interacción de Coriolis [144]. En la Tabla 6.5 se presentan las energías experimentales y teóricas generadas por este ajuste. Para este ajuste se obtuvo un rms=2.64 cm⁻¹ para 100 niveles de energía y 26 parámetros involucrados. A primera vista pareciera que la calidad de este ajuste es similar al anterior, pero es importante resaltar que fueron necesarios cuatro parámetro más e interacciones hasta orden séptimo. Los parámetros generados por este ajuste se muestran en la Tabla 6.6.

Tabla 6.5 Ajuste generado por el Hamiltoniano (6.39c) asociado a la poliada P_{32} . La notación de la asignación local es $n_1n_2n_3$ donde n_3 corresponde al modo de flexión.

Poliada	Estado normal	Coficiente normal	Estado local	Coficiente local	E_{exp} [126]	E_{teo}	ΔE
Simetría A							
2	0, 1, 0	1.000	0, 0, 1	1.000	700.93	699.907	1.023
3	1, 0, 0	1.000	1, 0, 0	1.000	1103.14	1103.853	-0.713
4	0, 2, 0	1.000	0, 0, 2	1.000	1399.27	1399.340	-0.070
5	1, 1, 0	1.000	1, 0, 1	1.000	1796.26	1794.952	1.308
6	0, 0, 2	0.944	2, 0, 0	0.650	2057.89	2057.356	0.534
6	0, 3, 0	0.959	0, 0, 3	0.979	2094.99	2096.816	-1.826
6	2, 0, 0	0.951	1, 1, 0	0.823	2201.16	2202.089	-0.929

Tabla 6.5 – continuación de la página anterior

Poliada	Estado normal	Coficiente normal	Estado local	Coficiente local	E_{exp}	E_{teo}	ΔE
7	1, 2, 0	1.000	1, 0, 2	1.000	2486.58	2486.373	0.207
8	0, 1, 2	0.958	1, 1, 1	0.586	2726.11	2725.158	0.952
8	0, 4, 0	0.938	0, 0, 4	0.969	2787.9	2789.321	-1.421
8	2, 1, 0	0.926	1, 1, 1	0.806	2886.18	2885.670	0.510
9	1, 0, 2	0.945	3, 0, 0	0.915	3083.7	3083.604	0.096
9	1, 3, 0	0.971	1, 0, 3	0.971	3173.93	3174.002	-0.072
9	3, 0, 0	0.919	2, 1, 0	0.897	3289.93	3290.973	-1.043
10	0, 2, 2	0.973	1, 1, 2	0.599	3390.92	3391.177	-0.257
10	0, 5, 0	0.922	0, 0, 5	0.960	3478.33	3477.542	0.788
10	2, 2, 0	0.905	1, 1, 2	0.784	3568.07	3570.040	-1.970
11	1, 1, 2	0.954	3, 0, 1	0.903	3739.43	3738.080	1.350
11	1, 4, 0	0.916	1, 0, 4	0.916	3859	3856.693	2.307
11	3, 1, 0	0.872	2, 1, 1	0.838	3966.7	3966.676	0.024
12	0, 0, 4	0.665	4, 0, 0	0.671	4001.31	4002.648	-1.338
12	2, 0, 2	0.588	2, 2, 0	0.578	4141.42	4142.280	-0.860
12	2, 3, 0	0.863	1, 1, 3	0.749	4246.7	4247.694	-0.994
12	4, 0, 0	0.886	2, 2, 0	0.745	4370.3	4371.243	-0.943
13	1, 2, 2	0.962	3, 0, 2	0.894	4390.5	4391.083	-0.583
13	3, 2, 0	0.831	2, 1, 2	0.781	4643.8	4643.556	0.244
14	0, 1, 4	0.665	4, 0, 1	0.650	4632.89	4637.008	-4.118
14	2, 1, 2	0.603	2, 2, 1	0.567	4783.46	4783.910	-0.450
15	1, 0, 4	0.670	5, 0, 0	0.863	4922.57	4923.883	-1.313
15	1, 3, 2	0.940	3, 0, 3	0.858	5038.5	5037.566	0.934
15	3, 0, 2	0.583	4, 1, 0	0.714	5170	5172.690	-2.690
15	3, 3, 0	0.768	2, 1, 3	0.700	5310.5	5310.989	-0.489
15	5, 0, 0	0.860	3, 2, 0	0.826	5443	5442.395	0.605
16	0, 2, 4	0.644	4, 0, 2	0.594	5266.9	5262.803	4.097
16	0, 8, 0	0.945	0, 0, 8	0.972	5528.36	5527.197	1.163
16	4, 2, 0	0.779	2, 2, 2	0.667	5701.6	5705.561	-3.961
17	1, 1, 4	0.674	5, 0, 1	0.844	5540.9	5541.612	-0.712
17	3, 4, 0	0.709	2, 1, 4	0.620	5971.15	5967.561	3.589
17	5, 1, 0	0.797	3, 2, 1	0.740	6100.22	6098.395	1.825
18*	0, 0, 6	0.662	4, 2, 0	0.356	5997	5994.248	2.752
18*	2, 3, 2	0.687	2, 2, 3	0.516	6046.08	6048.808	-2.728
18	0, 9, 0	0.813	0, 0, 9	0.902	6204	6204.328	-0.328
18	4, 3, 0	0.709	2, 2, 3	0.616	6365.26	6361.587	3.673
18*	6, 0, 0	0.840	3, 3, 0	0.705	6506	6504.288	1.712
19	1, 2, 4	0.669	5, 0, 2	0.810	6154.7	6152.881	1.819
19	1, 5, 2	0.807	3, 0, 5	0.714	6320.25	6317.584	2.666
19	3, 5, 0	0.753	2, 1, 5	0.640	6618.24	6620.383	-2.143
19	5, 2, 0	0.753	3, 2, 2	0.673	6751.27	6754.960	-3.690
20	4, 1, 2	0.501	5, 1, 1	0.522	6821.1	6819.820	1.280
20	6, 1, 0	0.781	3, 3, 1	0.661	7150.65	7147.931	2.719
21	1, 0, 6	0.542	6, 1, 0	0.632	6928.84	6922.939	5.901

Tabla 6.5 – continuación de la página anterior

Poliada	Estado normal	Coficiente normal	Estado local	Coficiente local	E_{exp}	E_{teo}	ΔE
21	5, 0, 2	0.421	5, 2, 0	0.561	7227	7228.003	-1.003
21	3, 6, 0	0.641	2, 1, 6	0.591	7289.54	7289.932	-0.392
21	7, 0, 0	0.825	4, 3, 0	0.789	7552.79	7556.567	-3.777
24	0, 0, 8	0.335	7, 1, 0	0.395	7715.13	7714.444	0.686
24	8, 0, 0	0.813	4, 4, 0	0.685	8598	8598.823	-0.823
27	9, 0, 0	0.803	5, 4, 0	0.769	9632	9630.448	1.552
30	10, 0, 0	0.792	5, 5, 0	0.671	10650	10650.674	-0.674
Simetría B							
3	0, 0, 1	1.000	1, 0, 0	1.000	1042.08	1042.213	-0.133
5	0, 1, 1	1.000	1, 0, 1	1.000	1726.52	1726.299	0.221
6	1, 0, 1	1.000	2, 0, 0	1.000	2110.78	2110.138	0.642
7	0, 2, 1	1.000	1, 0, 2	1.000	2407.94	2408.863	-0.923
8	1, 1, 1	1.000	2, 0, 1	1.000	2785.24	2782.671	2.569
9	0, 0, 3	0.863	3, 0, 0	0.586	3046.09	3046.513	-0.423
9	0, 3, 1	0.960	1, 0, 3	0.960	3086.22	3086.966	-0.746
9	2, 0, 1	0.842	2, 1, 0	0.600	3186.41	3185.596	0.814
10	1, 2, 1	1.000	2, 0, 2	1.000	3455.83	3454.507	1.323
11	0, 1, 3	0.887	3, 0, 1	0.571	3698.29	3698.597	-0.307
11	2, 1, 1	0.813	2, 1, 1	0.548	3849.91	3848.947	0.963
12	1, 0, 3	0.835	4, 0, 0	0.871	4021.85	4022.990	-1.140
12	1, 3, 1	0.967	2, 0, 3	0.967	4122.07	4120.349	1.721
12	3, 0, 1	0.807	3, 1, 0	0.844	4250.22	4248.645	1.575
13	0, 2, 3	0.897	3, 0, 2	0.561	4346.73	4347.146	-0.416
13	2, 2, 1	0.796	2, 1, 2	0.481	4508.14	4511.381	-3.241
14	1, 1, 3	0.850	4, 0, 1	0.857	4658.95	4659.819	-0.869
14	1, 4, 1	0.902	2, 0, 4	0.902	4783.2	4779.613	3.587
14	3, 1, 1	0.770	3, 1, 1	0.770	4897.28	4901.467	-4.187
15	2, 0, 3	0.521	5, 0, 0	0.771	4919.2	4914.835	4.365
15	0, 3, 3	0.852	3, 0, 3	0.523	4991.36	4987.324	4.036
15*	0, 0, 5	0.557	3, 2, 0	0.511	5077.1	5078.595	-1.495
15	2, 3, 1	0.761	3, 0, 3	0.423	5159.33	5164.273	-4.943
15	4, 0, 1	0.745	4, 1, 0	0.530	5307.79	5306.008	1.782
16	1, 2, 3	0.859	4, 0, 2	0.841	5291.17	5293.608	-2.438
16	3, 2, 1	0.741	3, 1, 2	0.692	5559.28	5554.147	5.133
17	0, 1, 5	0.524	3, 2, 1	0.513	5697.32	5696.148	1.172
17	4, 1, 1	0.714	4, 1, 1	0.510	5947.07	5946.641	0.429
18	1, 0, 5	0.487	6, 0, 0	0.869	5783.79	5781.504	2.286
18	1, 3, 3	0.835	4, 0, 3	0.797	5919.16	5920.233	-1.073
18	1, 0, 5	0.454	5, 1, 0	0.644	6063.92	6064.923	-1.003
18	1, 6, 1	0.768	2, 0, 6	0.768	6087.7	6094.133	-6.433
18	3, 3, 1	0.690	3, 1, 3	0.579	6198.53	6195.136	3.394
18	5, 0, 1	0.704	4, 2, 0	0.732	6355.72	6354.084	1.636
19	2, 2, 3	0.390	5, 0, 2	0.579	6124.29	6126.390	-2.100
19	0, 2, 5	0.516	3, 2, 2	0.526	6305.05	6307.893	-2.843

Tabla 6.5 – continuación de la página anterior

Poliada	Estado normal	Coficiente normal	Estado local	Coficiente local	E_{exp}	E_{teo}	ΔE
20	5, 1, 1	0.676	4, 2, 1	0.642	6981.87	6981.340	0.530
21	2, 0, 5	0.522	7, 0, 0	0.859	6586.97	6590.315	-3.345
21	2, 0, 5	0.391	4, 3, 0	0.456	7077.84	7083.129	-5.289
21	6, 0, 1	0.664	5, 2, 0	0.578	7394.81	7393.507	1.303
22	3, 5, 1	0.461	2, 0, 8	0.422	7446.07	7448.901	-2.831
23	2, 7, 1	0.689	3, 0, 7	0.557	7739.61	7736.511	3.099

6.1.5. Resultados

En la Tabla 6.7 se encuentran los resultados generales de los ajustes de los Hamiltonianos (6.39), mientras que en la Tabla 6.8 se presenta la lista de los niveles de energía que no fueron incluidos en al menos uno de los tres ajustes anteriores debido a que de ser incluidos presentaban grandes desviaciones aunque menores a 20 cm^{-1} respecto a la asignación dada por la literatura, o porque se podían ajustar pero con otra asignación. En la Tabla 6.8 se muestra la asignación dada y la propuesta. De dicha tabla se puede ver que a excepción de seis estados (en negrilla), los demás son incluidos en al menos uno de los ajustes. En la misma tabla se indica la asignación propuesta.

Tabla 6.7 Resultados de los ajustes del ozono para las tres poliadas.

	P_{11}	P_{21}	P_{32}
Número de energías experimentales	121	99	100
Número de parámetros	22	22	25
rms	1.85 cm^{-1}	2.78 cm^{-1}	2.63 cm^{-1}

Otros estados presentan una desviación mayor a 20 cm^{-1} respecto a los espectros predichos por lo que no es viable asignación alguna. Estos estados están listados en la Tabla 6.9 y se puede ver que la poliada P_{11} sólo deja por fuera un nivel pero que las otras dos si ajustan dicho nivel. La poliada P_{11} complementa a las otras dos y entre ellas también, teniendo estas dos poliadas en común tres niveles (en negrilla) que no pueden ajustar.

Además, en la Tabla 6.10 se muestra un análisis estadístico de las desviaciones. Es claro ver la calidad superior del ajuste asociado a la poliada P_{11} ya que ajusta la mayoría

Tabla 6.4 Parámetros obtenidos en el ajuste del Hamiltoniano (6.39b) asociado a la poliada P_{21} . Los parámetros están organizados en función del orden en el desarrollo.

Parámetro	Valor optimizado	error ϵ	error δ
ω_s	1093.04	1.472	0.087
ω_b	702.957	1.023	0.129
λ_s	28.403	1.356	0.137
ζ_3	-7.470	3.086	0.135
x_{12}	8.711	1.586	0.083
x_{11}	7.843	0.840	0.024
x_{33}	0.852	0.137	0.021
$x_{1\lambda}$	2.656	0.570	0.024
x_{13}	-11.141	0.832	0.055
$x_{3\lambda}$	3.815	0.887	0.093
d_s	-1.631	0.161	0.069
y_{111}	0.232	0.122	0.006
y_{122}	1.162	0.253	0.012
$y_{11\lambda}$	0.178	0.133	0.006
y_{1D}	0.000	-	-
y_{333}	0.000	-	-
y_{113}	-0.754	0.207	0.021
y_{123}	0.000	-	-
y_{133}	-0.695	0.168	0.012
$y_{33\lambda}$	-0.341	0.166	0.023
$y_{13\lambda}$	0.407	0.109	0.013
$\zeta_1^{[5]}$	-1.492	0.370	0.029
$\zeta_3^{[5]}$	0.690	0.223	0.030
$\zeta_\lambda^{[5]}$	-0.365	0.193	0.036
$y_{(12/d)\lambda}$	0.0000	-	-
$y_{(12/d)3}$	0.352	0.064	0.021

Tabla 6.6 Parámetros obtenidos en el ajuste del Hamiltoniano (6.39c) asociado a la poliada P_{32} . Los parámetros están organizados en función del orden en el desarrollo.

Parámetro	Valor optimizado	error ϵ	error δ
ω_s	1120.28	1.495	0.081
ω_b	702.082	1.659	0.121
λ_s	28.746	0.967	0.125
x_{12}	7.112	1.507	0.076
x_{11}	8.917	0.918	0.023
x_{33}	2.709	0.726	0.023
$x_{1\lambda}$	2.938	0.194	0.022
x_{13}	-11.240	0.733	0.051
$x_{3\lambda}$	3.117	0.645	0.082
d_s	-1.804	0.481	0.063
$\xi_{113}^{[5]}$	0.000	-	-
$\xi_{123}^{[5]}$	9.752	0.673	0.051
y_{111}	0.320	0.130	0.006
y_{122}	1.436	0.204	0.011
$y_{11\lambda}$	0.000	-	-
y_{1D}	0.027	0.084	0.010
y_{333}	-0.188	0.074	0.003
y_{113}	-1.357	0.190	0.021
y_{123}	-3.162	0.837	0.104
y_{133}	-0.109	0.113	0.013
$y_{33\lambda}$	0.493	0.184	0.021
$y_{13\lambda}$	0.000	-	-
$\xi_{111}^{[7]}$	0.313	0.072	0.013
$\xi_{113}^{[7]}$	0.106	0.035	0.005
$\xi_{11\lambda}^{[7]}$	-0.394	0.060	0.015
$\xi_{121}^{[7]}$	-0.199	0.158	0.020
$\xi_{123}^{[7]}$	-1.329	0.113	0.008
$\xi_{13\lambda}^{[7]}$	0.000	-	-
$y_{(12/d)\lambda}$	0.000	-	-
$y_{(12/d)3}$	0.541	0.153	0.023

Tabla 6.8 Posible asignación para los estados no incluidos en los ajustes. Se han tenido en cuenta los estados con una desviación de $\Delta = E_{exp} - E_{cal}$ menor a 20 cm^{-1} .

Estado	E_{exp}	P_{32}			P_{21}			P_{11}		
		Poliada	Estado	Δ	Poliada	Estado	Δ	Poliada	Estado	Δ
0, 0, 6	5766.5	18	2, 0, 4	11.33						
3, 1, 2	5812.6	17	3, 1, 2	10.89	11	3, 1, 2	11.83			
0, 3, 4	6046.08				11	2, 3, 2	13.65			
3, 0, 4	6566.00	19	1, 8, 0	13.50				7	0, 1, 6	7.24
3, 5, 0 ₁	6618.24				11	3, 5, 0	14.71			
3, 5, 0 ₂	6671.20	20	2, 4, 2	5.11	12	2, 4, 2	14.60			
2, 5, 2	6764.46	21	1, 3, 4	10.32	13	1, 3, 4	1.64			
1, 6, 2	6865.74	20	0, 10, 0	8.87	10	0, 10, 0	9.92			
1, 3, 4	6915.94	22	2, 2, 4	16.64	11	2, 7, 0	20.4	8	1, 3, 4	7.37
1, 0, 6	6928.84				14	1, 0, 6	10.41			
4, 4, 0 ₁	6999.04	20	4, 4, 0	6.13						
0, 2, 6	7121.90				13	0, 5, 4	1.36	8	1, 3, 4	15.56
5, 3, 0 ₁	7379.14	21	5, 3, 0	19.59	14	1, 4, 4	8.47	9	3, 6, 0	3.70
5, 3, 0 ₂	7436.07	22	4, 2, 2	5.88	14	4, 2, 2	0.03			
1, 4, 4	7476.09							10	0, 8, 2	3.70
2, 8, 0	7607.78	23	1, 7, 2	0.23						
0, 3, 6	7653.93	22	2, 8, 0	3.84	14	3, 4, 2	16.65			
1, 7, 2	7683.95				13	4, 5, 0	6.13			
4, 5, 0	7718.56	25	3, 2, 4	1.89	14	0, 6, 4	10.36			
2, 3, 4	7889.47	23	1, 10, 0	1.93				10	0, 6, 4	10.39
2, 1, 3	5518.81	17	2, 1, 3	9.43	11	2, 1, 3	10.78			
3, 2, 1	5559.28				10	3, 2, 1	9.25			
2, 2, 3 ₁	6124.56				12	0, 2, 5	18.29			
2, 2, 3 ₂	6387.00	20	1, 1, 5	8.97	13	1, 1, 5	7.41			
4, 2, 1	6567.84	19	4, 2, 1	19.34	12	4, 2, 1	17.78			
2, 0, 5 ₁	6586.97							7	2, 2, 3	10.13
2, 3, 3 ₁	6716.54	21	0, 3, 5	16.37						
0, 3, 5	6895.49	21	0, 6, 3	15.71	12	0, 6, 3	13.18			
2, 3, 3 ₂	6990.07				14	1, 2, 5	11.74			
2, 0, 5 ₂	7077.84							7	2, 0, 5	10.65
1, 2, 5	7130.77	21	0, 9, 1	4.53				8	1, 2, 5	14.93
1, 5, 3	7286.00	22	3, 2, 3	19.9	14	1, 2, 5	13.16			
0, 4, 5	7452.33	23	0, 1, 7	17.64	15	0, 1, 7	3.02	9	1, 5, 3	14.82
3, 5, 1 ₂	7578.83	23	0, 4, 5	15.56	15	1, 3, 5	6.72	8	0, 1, 7	7.60
2, 4, 3	7686.08	23	2, 1, 5	19.55	15	2, 1, 5	16.91	8	5, 2, 1	15.63
0, 10, 1	7726.89	24	1, 0, 7	13.72						
4, 0, 5	7860.08	24	3, 3, 3	1.97	14	4, 4, 1	2.15	10	2, 7, 1	2.26

Tabla 6.9 Estados que no se tuvieron en cuenta en los ajustes y presentan una desviación mayor a 20 cm^{-1} .

P_{11}	P_{21}	P_{32}
0, 3, 6 7653.93	1, 2, 4 ₁ 6343.98	1, 2, 4 ₁ 6343.98
	3, 0, 4 6566.00	0, 4, 4 6506.13
	2, 3, 2 ₁ 6716.54	1, 7, 1 6728.68
	4, 4, 0 ₁ 6999.04	2, 3, 3 ₂ 6990.07
	4, 4, 0 ₂ 7075.78	4, 4, 0 ₂ 7075.78
	1, 2, 5 7130.77	0, 2, 6 7121.89
	3, 5, 1 ₁ 7446.07	1, 4, 4 7476.09
	1, 4, 4 7476.09	1, 7, 2 7683.95
	3, 4, 2 7601.16	
	2, 8, 0 7607.78	
	2, 3, 4 7889.47	

de los niveles con desviaciones menores al rms obtenido. En contraste, los otros dos ajustes presentan estados con desviaciones hasta de 8 cm^{-1} .

En la Figura 6.2 se muestra la distribución de los niveles de energía de acuerdo a las tres poliadas consideradas. Se puede observar que para P_{11} existe un traslape a muy bajas energías. Este traslape crece rápidamente de tal manera que el 80 % de los estados caen en el mismo intervalo de energía perteneciente a poliadas diferentes. A pesar que esto ocurre en los otros dos casos P_{21} y P_{32} , la distribución cambia a bajas energías. Estos resultados van en contra de cualquier predicción basada en las resonancias de frecuencias, pero es evidente que la poliada P_{11} agrupa las interacciones vibracionales más importantes en concordancia con el análisis de Zúñiga *et al* [84, 141], donde la poliada es deducida a partir de la contribución de los pesos correspondientes en los estados propios. En la Figura 6.3 se presenta el traslape entre los estados propios obtenidos de los Hamiltonianos (6.39). Existe similitud entre los estados propios de los Hamiltonianos (6.39b) y (6.39c), mientras que se aprecian mayores diferencias con los estados propios de (6.39a) a partir de 4000 cm^{-1} .

Finalmente, los parámetros espectroscópicos de las Tablas 6.2, 6.4 y 6.6 están relacionados con las constantes de fuerza y estructura a través de las ecuaciones del Apéndice B. En la Tabla 6.11 se presenta la estimación de las constantes de fuerza a orden cero, lo que significa que no se ha usado teoría de perturbaciones para mejorar estos resultados. Algunas constantes pueden aparecer en más de un parámetro espectroscópico, en tal caso un superíndice caracteriza el parámetro. Es posible comparar las constantes de fuerza y

Tabla 6.10 Análisis estadístico. Se tabula el número de niveles con desviación δ (en cm^{-1}) mayor a la cantidad indicada.

P_{11}	$rms=1.85\text{cm}^{-1}$	Niveles ajustados =121
	$\delta > rms$	13A; 11B
	$\delta > 3$	2A; 2B
	$\delta > 4$	1A; 3B
P_{21}	$rms=2.78\text{cm}^{-1}$	Niveles ajustados =98
	$\delta > rms$	-; 1B
	$\delta > 3$	5A; 4B
	$\delta > 4$	1A; 1B
	$\delta > 5$	2A; 1B
	$\delta > 6$	1A; 4B
	$\delta > 7$	-; 1B
	$\delta > 8$	1A; -
P_{32}	$rms=2.63\text{cm}^{-1}$	Niveles ajustados =100
	$\delta > rms$	5A; 2B
	$\delta > 3$	5A; 5B
	$\delta > 4$	2A; 4B
	$\delta > 5$	1A; 2B
	$\delta > 6$	1A; 1B

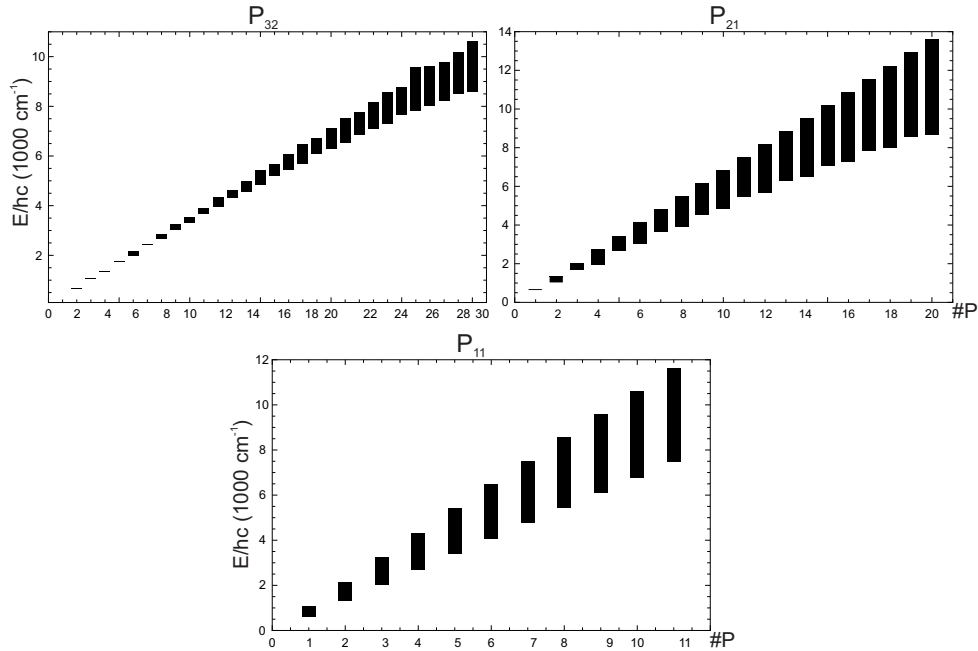


Figura 6.2 Distribución de estados por número de poliada.

los parámetros de Morse con los obtenidos en la referencia [130], donde el potencial se tomó como

$$V(r, r', \bar{\rho}) = F_0(\bar{\rho}) + \sum_{\alpha} F_{\alpha}(\bar{\rho}) y_{\alpha} + \sum_{\alpha \leq \beta} F_{\alpha\beta}(\bar{\rho}) y_{\alpha} y_{\beta} + \dots, \quad (6.52)$$

donde

$$F_{\alpha\beta\dots}(\bar{\rho}) = f_{\alpha\beta\dots}^{(0)} + \sum_i f_{\alpha\beta\dots}^{(i)} (\cos \rho_e - \cos \bar{\rho})^i, \quad (6.53)$$

con $\bar{\rho} = \pi - \theta$. Aunque este desarrollo difiere del de este trabajo en la variable de flexión, es posible hacer una comparación de las constantes de fuerza y los parámetros de Morse para la tensión a bajo orden usando la regla de la cadena para las derivadas, Tabla 6.12. Se incluye el parámetro de Morse para la flexión β_{θ} aunque no es posible hacer una comparación. Es interesante resaltar la diferencia en la constante de fuerza f_{ii} , el pequeño valor de β_{θ} hace F_{rr} menor que $F_{\theta\theta}$, dado que $f_{ii} = \beta_i^2 F_{ii}$. Otro punto a mencionar es que el pequeño valor de F_{rr} comparado con el de [130], en este caso dado la simplicidad del modelo, la constante de fuerza está conecta con el parámetro de disociación D_s a través de $F_{rr} = 2D_s$, un resultado consistente con k_s .

En esta sección se ha mostrado un modelo local simple para describir las excitaciones vibracionales del ozono. Se han considerado tres poliadas y usado la aproximación lineal del oscilador de Morse en su representación algebraica lo que permitió conectar los parámetros espectroscópicos con las constantes de fuerza. La poliada P_{11} que no considera

Tabla 6.11 Constantes de fuerza en unidades de aJ. El guión (-) indica que el parámetro espectroscópico asociado a la constante de fuerza no fue tomado en cuenta en el ajuste.

Constante de fuerza	P_{11}	P_{21}	P_{32}
F_{rr}	0.485	0.485	0.502
$F_{\theta\theta}$	2.942	2.915	2.997
$F_{rr'}$	0.121	0.119	0.124
$F_{r\theta}$	0.345	-	-
$F_{r\theta\theta}$	-	-1.210	-
F_{rrrr}	2.123	0.843	0.869
$F_{rrrr'}$	0.045	0.129	0.189
$F_{rrr'r'}^{d_s}$	-0.551	-0.379	-0.446
$F_{rrr'r'}^{12}$	-0.533	-0.166	-0.289
$F_{\theta\theta\theta}$	5.727	10.646	18.856
$F_{rr\theta\theta}$	-67.723	-60.433	-66.366
$F_{rr'\theta\theta}$	0.978	0.962	0.615
$F_{rrr\theta}$	-4.023	-	-
$F_{rrr'\theta}^{\rho_2}$	0.341	-	-
$F_{r\theta\theta\theta}$	-2.936	-	-
$F_{rr\theta\theta}^{\rho_4}$	-0.871	-	-
$F_{rrr'\theta}^{\rho_5}$	0.2875	-	-
$F_{rr'\theta\theta}^{\rho_6}$	-4.240	-	-
$F_{rrr\theta\theta}$	-	-9.309	-
$F_{rrr'\theta\theta}$	-	-2.112	-
$F_{r\theta\theta\theta}$	-	-324.475	-
$F_{rr\theta\theta\theta}$	-	-	-
$F_{rr'\theta\theta\theta}$	-	-	113.256
F_{rrrrrr}	-86.853	16.208	22.507
$F_{rrrrr'}$	7.538	9.746	-
$F_{rrrrr'r'}^{122}$	59.530	34.601	40.825
$F_{rrrrr'r'}^{1D}$	-	-	2.014
$F_{rrrr'r'r'}$	-	-	-
$F_{rr\theta\theta\theta\theta}$	48.433	-205.297	-12.782
$F_{rr'\theta\theta\theta\theta}$	38.060	-114.349	195.277
$F_{rrrr\theta\theta}$	-	-27.630	-47.882
$F_{rrrr'\theta\theta}$	-	47.035	-
$F_{rrr'r'\theta\theta}^{(12d)3}$	-	13.299	20.088
$F_{rrr'r'\theta\theta}$	-	-	-11.274
$F_{\theta\theta\theta\theta\theta}$	-	-	-3613.04
$F_{rrrr\theta\theta\theta}$	-	-	1591.86
$F_{rr\theta\theta\theta\theta}$	-	-	5886.33
$F_{rr'\theta\theta\theta\theta}$	-	-	-39449.3
$F_{rrr'r'\theta\theta\theta}$	-	-	822.51
$F_{rrrr'\theta\theta\theta}^{121}$	-	-	-366.52
$F_{rrrr'\theta\theta\theta}^{11\lambda}$	-	-	-1278.63

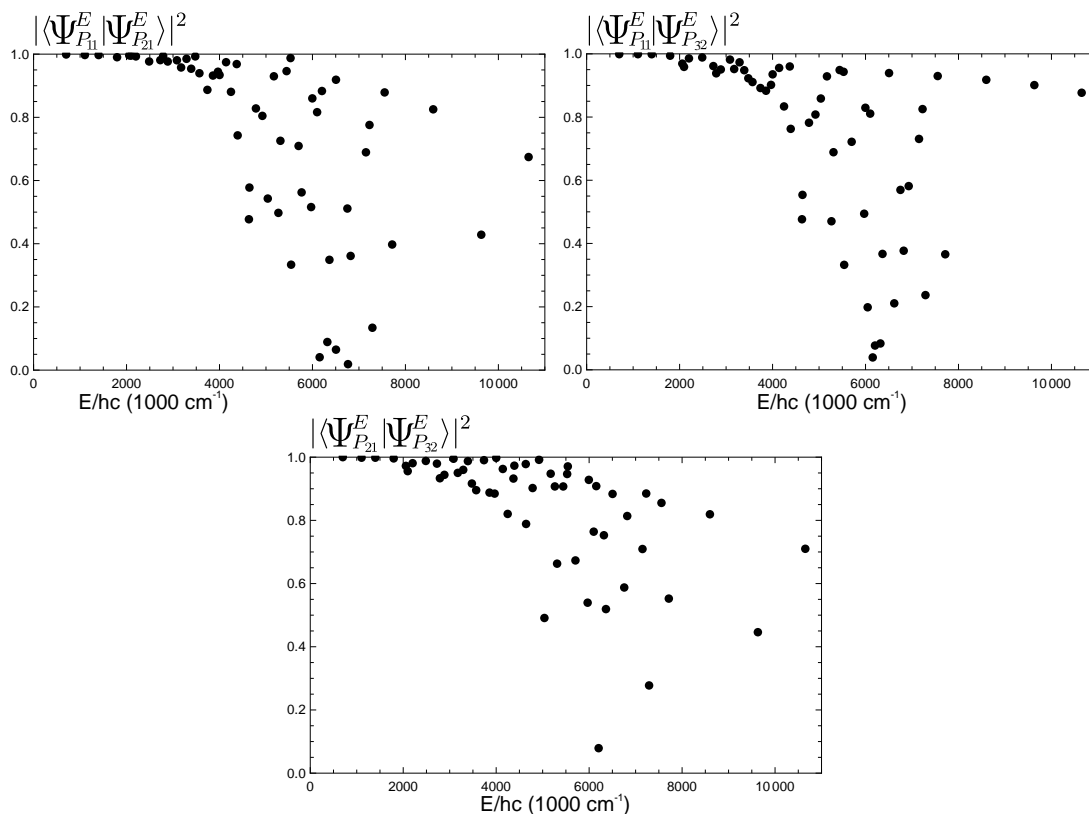


Figura 6.3 Traslapo de las funciones de onda entre las diferentes poliadas para estados con simetría A.

Tabla 6.12 Comparación de algunas constantes de fuerza y parámetros. Todos los parámetros fueron tomados del ajuste asociado a la poliada P_{11} a excepción del parámetro de Fermi.

Parámetro	Este trabajo	Ref.[130]
β_s	3.60 \AA^{-1}	2.88 \AA^{-1}
β_b	0.67 \AA^{-1}	-
D_s	10936 cm^{-1}	7904.23 cm^{-1}
F_{rr}	0.485 aJ	2.82 aJ
$F_{rr'}$	0.1212 aJ	0.1483 aJ
$F_{\theta\theta}$	2.942 aJ	1.532 aJ
$F_{r\theta}$	0.345 aJ	0.1184 aJ
$F_{r\theta\theta}$	-1.2008 aJ	-0.993 aJ

las resonancias entre los modos normales mostró ser bastante superior a las demás, probablemente por el carácter local del ozono. Sin embargo, es posible obtener etiquetas normales bien definidas. Es importante resaltar que todos los niveles pueden ser incluidos en al menos un ajuste. Esto sugiere aplicar un método sistemático de rompimiento de

poliada tomando como Hamiltoniano de orden cero a (6.39a) y contribuciones de orden perturbativo (6.39b) y (6.39c) usando la teoría de perturbación de Van Vleck.

6.2. Dióxido de carbono

El dióxido de carbono es una molécula de bastante interés científico [145, 146], debido principalmente al importante papel que juega en los procesos de combustión y en la química de las atmósferas planetarias, en particular la de la Tierra. La molécula de CO₂ es considerada la molécula lineal por excelencia con una interacción de Fermi entre los grados de libertad de tensión y flexión [2] y cuenta con gran cantidad de datos experimentales [145, 147–158] y muchos estudios teóricos para modelar su espectro [74, 149, 159–163]. En particular la estructura vibracional se ha modelado cuidadosamente a través de cálculos variacionales [162] usando una superficie de energía potencial empírica que incluye 162 niveles vibracionales experimentales de ¹²C¹⁶O₂, hasta un máximo de energía de $\sim 26550 \text{ cm}^{-1}$ [163]. Posteriormente se extendió este estudio para incluir diferentes isotopólogos del dióxido de carbono evaluando 153 niveles de energías experimentales hasta un máximo de energía de 10000 cm^{-1} para el isotopólogo principal.

En cuanto a los métodos algebraicos, se ha modelado el CO₂ con un Hamiltoniano que preserva la poliada ajustando 101 niveles de energía experimentales y 11 parámetros [94, 164]. En dicho trabajo se mantuvo la conexión entre los parámetros espectroscópicos y las constantes de fuerza usadas más tarde para caracterizar el espectro Raman experimental de ¹²C¹⁶O₂ obteniéndose nuevas asignaciones vibracionales [74, 149].

En el presente estudio se parte de una extensa compilación de los datos experimentales disponibles. En total se consideran 178 niveles de energía con un valor máximo en la proyección del momento angular de $\ell = 6$ y de energía de $\sim 26550 \text{ cm}^{-1}$ usando tres poliadas diferentes.

6.2.1. Hamiltoniano en el espacio de configuraciones

La geometría de equilibrio del CO₂ es lineal con una distancia de enlace de $r_e = 1.163 \text{ \AA}$. El grupo de simetría es $\mathcal{D}_{\infty h}$ y presenta cuatro grados de libertad: dos asociados a los modos de tensión ($\Sigma_g^+ \oplus \Sigma_u^+$) y un modo de flexión degenerado (Π_u^\pm). Las frecuencias fundamentales son

$$\omega_{\Sigma_g^+} = 1388.184 \text{ cm}^{-1}, \quad \omega_{\Pi_u^\pm} = 667.38 \text{ cm}^{-1}, \quad \omega_{\Sigma_g^-} = 2349.143 \text{ cm}^{-1}. \quad (6.54)$$

y se introduce la identificación:

$$\nu_1 \rightarrow \Sigma_g^+, \quad \nu_2 \rightarrow \Sigma_g^-, \quad \nu_3 \rightarrow \Sigma_u^+. \quad (6.55)$$

Teniendo en cuenta dos cuantos se puede identificar

$$2\omega_{\Pi_u^\pm} \approx \omega_{\Sigma_g^+} \quad (6.56)$$

que corresponde a la resonancia de Fermi (F) y define la poliada

$$P_{212} = 2(\nu_1 + \nu_3) + \nu_2. \quad (6.57)$$

Con tres cuantos se puede identificar

$$3\omega_{\Pi_u^\pm} \approx \omega_{\Sigma_g^-} \quad (6.58)$$

y define la poliada

$$P_{213} = 2\nu_1 + \nu_2 + 3\nu_3, \quad (6.59)$$

usada principalmente en cálculos variacionales [160]. Con cuatro cuantos se identifica

$$4\omega_{\Sigma_g^+} \approx 2\omega_{\Sigma_g^-} \quad (6.60)$$

que define la poliada

$$P_{214} = 2\nu_1 + \nu_2 + 4\nu_3. \quad (6.61)$$

usada entre otros por McCoy & Sibert III [159].

Para modelar la estructura del CO₂ se usan las coordenadas curvilíneas adaptadas por simetría S_α . Estas coordenadas se pueden expresar como combinación adaptada por simetría de las coordenadas internas de tensión y flexión. Las coordenadas asociadas a los dos grados de libertad de tensión son

$$S_1 \equiv S_{\Sigma_g^+} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Delta r_1 + \Delta r_2), \quad S_3 \equiv S_{\Sigma_u^+} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Delta r_1 - \Delta r_2), \quad (6.62)$$

donde $\Delta r_i = r_i - r_e$, con $i = 1, 2$, corresponde a los desplazamientos del i -ésimo enlace CO con respecto a la distancia de equilibrio r_e . Las coordenadas de flexión están definidas como [165]

$$S_{2a} = r_e \mathbf{e}_Y \cdot \frac{\mathbf{r}_1 \times \mathbf{r}_2}{r_1 r_2}, \quad S_{2b} = -r_e \mathbf{e}_X \cdot \frac{\mathbf{r}_1 \times \mathbf{r}_2}{r_1 r_2}, \quad (6.63)$$

y pueden ser reescritas como coordenadas circulares

$$S_+ = -\frac{1}{\sqrt{2}}(S_{2a} + iS_{2b}), \quad S_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(S_{2a} - iS_{2b}) . \quad (6.64)$$

La relación entre las coordenadas simétricas curvilíneas S_α y las coordenadas normales ponderadas por la masa (rectilíneas) o simétricas rectilíneas Q_i está dada en [149].

El Hamiltoniano vibracional \hat{H} se puede escribir en términos de las coordenadas internas curvilíneas S_α [4, 13], y está dado por

$$\hat{H} = \frac{1}{2}\tilde{\mathbf{P}}\mathbf{G}(\mathbf{S})\mathbf{P} + V(\mathbf{S}), \quad (6.65)$$

donde \mathbf{S} y \mathbf{P} son los vectores columna correspondientes a las coordenadas de desplazamiento interno y sus momentos conjugados son $P_\alpha = -i\hbar\partial/\partial S_\alpha$. La matriz $\mathbf{G}(\mathbf{S})$ conecta las coordenadas internas y cartesianas, $V(\mathbf{S})$ es el potencial de Born-Oppenheimer y se han despreciado los términos dependientes de la masa. El procedimiento usual y que se va a seguir es desarrollar ambos, la matriz $\mathbf{G}(\mathbf{S})$ y el potencial $V(\mathbf{S})$ como una serie de Taylor de S_β (6.62,6.63), truncando el desarrollo una vez se logre una buena convergencia [94, 164]. El Hamiltoniano (6.65) es desarrollado en las coordenadas curvilíneas S_α [149] en términos de las coordenadas simétricas rectilíneas Q_i

$$\hat{H} = \hat{H}(\mathbf{p}, \mathbf{Q}), \quad (6.66)$$

donde $p_k = -i\hbar\partial/\partial Q_k$. Las coordenadas simétricas rectilíneas son proporcionales a las coordenadas normales ponderadas por la masa y por lo tanto pueden asociarse a los modos armónicos permitiendo escribir el Hamiltoniano en términos de los operadores bosónicos de creación y aniquilación del oscilador armónico.

6.2.2. Hamiltoniano algebraico

La representación algebraica del Hamiltoniano (6.66) se establece en el marco de los operadores bosónicos de creación y aniquilación asociados con los grados de libertad de la molécula de CO_2

$$\begin{aligned} a_\Gamma^\dagger &= \eta_\Gamma Q_\Gamma - \frac{i}{2\hbar\eta_\Gamma} p_\Gamma, & a_\Gamma &= \eta_\Gamma Q_\Gamma + \frac{i}{2\hbar\eta_\Gamma} p_\Gamma; & \Gamma &= \Sigma_g, \Sigma_u, \\ a_\pm^\dagger &= \eta_\pm Q_\pm + \frac{i}{2\hbar\eta_\pm} p_\mp, & a_\pm &= -\eta_\pm Q_\mp + \frac{i}{2\hbar\eta_\pm} p_\pm, \end{aligned} \quad (6.67)$$

donde η_{Γ} , η_{\pm} son funciones de la masa reducida y las constantes de fuerza de los modos vibracionales. El Hamiltoniano vibracional se puede escribir de la siguiente forma funcional

$$\hat{H} = \hat{H}(a_{\Sigma_g}^{\dagger}, a_{\Sigma_g}, a_{\Sigma_u}^{\dagger}, a_{\Sigma_u}, a_{\pm}^{\dagger}, a_{\pm}) , \quad (6.68)$$

para ser diagonalizado en la base del oscilador armónico. La relación entre los parámetros espectroscópicos en (6.68) y las constantes geométricas y de fuerza se mantiene a través de la transformación de (6.65) en (6.68). En el Hamiltoniano se han seleccionado las interacciones más relevantes a través de la poliada.

El enfoque descrito usando el Hamiltoniano (6.68) es la manera natural para analizar moléculas con carácter normal fuerte como el CO₂. Una manera alternativa es usar el modelo local descrito en coordenadas internas. Este camino presenta dos problemas: uno es que la poliada está definida en un esquema de modos normales, y el otro es que las constantes de fuerza no están bien determinadas a orden cero y es necesario aplicar una teoría de perturbación [92]. Estos inconvenientes son superados transformando el Hamiltoniano (6.68) a una representación algebraica local usando la siguiente transformación canónica (3.6) en las coordenadas de tensión

$$a_{\Sigma_g}^{\dagger} = \frac{1}{\sqrt{2}}(c_1^{\dagger} + c_2^{\dagger}), \quad a_{\Sigma_u}^{\dagger} = \frac{1}{\sqrt{2}}(c_1^{\dagger} - c_2^{\dagger}), \quad (6.69)$$

donde $c_i^{\dagger}(c_i)$ son los mismos operadores que en (3.9) mediante el isomorfismo $a_i^{\dagger} \leftrightarrow c_i^{\dagger}$. El Hamiltoniano es entonces transformado en

$$\hat{H}_P = \hat{H}_P(a_i^{\dagger}, a_i, a_{\pm}^{\dagger}, a_{\pm}); \quad i = 1, 2; \quad (6.70)$$

cuya diagonalización puede llevarse a cabo en la base del oscilador armónico

$$|n_1 n_2 n_+ n_-\rangle = N_{\mathbf{n}} (a_1^{\dagger})^{n_1} (a_2^{\dagger})^{n_2} (a_+^{\dagger})^{n_+} (a_-^{\dagger})^{n_-} |0\rangle , \quad (6.71)$$

con la constante de normalización $N_{\mathbf{n}} = 1/\sqrt{n_1! n_2! n_+! n_-!}$, donde n_1 y n_2 son los números cuánticos armónicos de tensión y n_{\pm} están relacionados al número cuántico de flexión n , y al momento angular vibracional ℓ como sigue

$$\begin{aligned} \hat{l} &= a_+^{\dagger} a_+ - a_-^{\dagger} a_- = \hat{n}_+ - \hat{n}_- , \\ \hat{n} &= a_+^{\dagger} a_+ + a_-^{\dagger} a_- = \hat{n}_+ + \hat{n}_- . \end{aligned} \quad (6.72)$$

Los Hamiltonianos (6.68) y (6.70) son equivalentes y proveen la misma descripción espectroscópica. Ahora se procede a aplicar el proceso de anarmonización descrita en la sección

5.5. Para los operadores de tensión se tiene

$$a_i^\dagger \rightarrow b_i^\dagger, \quad a_i \rightarrow b_i \quad . \quad (6.73)$$

con la acción (5.25) sobre la base. Este proceso de anarmonización es válido para moléculas semirrígidas con grados de libertad de tensión y flexión, sin embargo, para moléculas lineales o no rígidas dicho proceso se basa en el álgebra de Lie $U(3)$, cuyo modelo ha sido desarrollado para incluir el acoplamiento de los grados de libertad de rotación y vibración que ocurren en modos de flexión degenerados o de gran amplitud [94, 149, 164, 166–169]. El proceso de anarmonización para los operadores de flexión está dado por

$$a_\pm^\dagger \rightarrow b_\pm^\dagger, \quad a_\pm \rightarrow b_\pm \quad , \quad (6.74)$$

con la siguiente acción sobre la base [94]

$$\begin{aligned} b_\pm^\dagger |[N]; n^\ell \rangle &= \sqrt{\left(\frac{n \pm \ell}{2} + 1\right) \left(1 - \frac{n}{N}\right)} |[N]; (n+1)^{\ell \pm 1} \rangle \quad , \\ b_\pm |[N]; n^\ell \rangle &= \sqrt{\left(\frac{n \pm \ell}{2}\right) \left(1 - \frac{n-1}{N}\right)} |[N]; (n-1)^{\ell \mp 1} \rangle \quad , \end{aligned} \quad (6.75)$$

donde N es el número total de bosones y etiqueta la representación irreducible totalmente simétrica del álgebra de Lie $U(3)$, la cual determina la dimensión del espacio de Hilbert para los grados de libertad de flexión.

Dado que el CO_2 presenta un comportamiento fuertemente normal, es conveniente empezar con un desarrollo en el esquema normal. Las interacciones fundamentales a las tres poliadas se agrupan en el siguiente Hamiltoniano

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^3 \omega_i \hat{\nu}_i + \sum_{i>j} x_{ij} \hat{\nu}_i \hat{\nu}_j + g_{22} \hat{l}^2 + f_{g/uu} \hat{F} + \alpha_1^{sb} \{(n_1 + n_2), \hat{F}\}, \quad (6.76)$$

donde $\hat{\nu}_i$ son los operadores número de los siguiente operadores normales

$$\hat{\nu}_1 = \hat{T}_g^\dagger \hat{T}_g; \quad \hat{\nu}_2 = \hat{n}; \quad \hat{\nu}_3 = \hat{T}_u^\dagger \hat{T}_u. \quad (6.77)$$

El último término en (6.76) también es común a las tres poliadas dado que $n_1 + n_2 = \nu_1 - \nu_3$. Se sigue ahora con el proceso de anarmonización que consiste en introducir las siguientes definiciones

$$\hat{T}_g^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} (b_1^\dagger + b_2^\dagger) \quad , \quad \hat{T}_u^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} (b_1^\dagger - b_2^\dagger) \quad , \quad (6.78)$$

como también la notación $\{\hat{A}, \hat{B}\}$ para la simetrización de los operadores

$$\{\hat{A}, \hat{B}\} = \frac{1}{2}(\hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}). \quad (6.79)$$

La simetrización debe llevarse a cabo para el operador número a causa de la anarmonización. En términos de los tensores (6.78) la interacción de Fermi toma la forma

$$\hat{F} = \hat{T}_g^\dagger b_+ b_- + H.c. \quad (6.80)$$

Las interacciones características de cada una de las poliadas son

$$\hat{V}_{P_{212}} = f_{gg/uu} [\hat{T}_g^{\dagger 2} \hat{T}_u^2 + H.c.], \quad (6.81)$$

$$\hat{V}_{P_{213}} = f_{uu/ggg} [\hat{T}_u^{\dagger 2} \hat{T}_g^3 + H.c.], \quad (6.82)$$

$$\hat{V}_{P_{214}} = f_{uu/gggg} [\hat{T}_u^{\dagger 2} \hat{T}_g^4 + H.c.], \quad (6.83)$$

permitiendo escribir el Hamiltoniano general como

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}_{P_{212}} + \hat{V}_{P_{213}} + \hat{V}_{P_{214}}. \quad (6.84)$$

Es importante resaltar que la interacción característica de la poliada P_{212} corresponde a la interacción de Darling-Dennison, la cual se expresa en términos de los operadores locales como

$$[\hat{T}_g^{\dagger 2} \hat{T}_u^2 + H.c.] = \frac{1}{2}[(\hat{n}_1^2 + \hat{n}_2^2) - (\hat{n}_1 + \hat{n}_2) + \hat{D}_L - 4\hat{n}_1\hat{n}_2], \quad (6.85)$$

donde $\hat{D}_L = b_1^{\dagger 2} b_2^2 + H.c.$ son los operadores locales de Darling-Dennison, mientras que $\hat{n}_i = b_i^\dagger b_i$; $i = 1, 2$, son los operadores locales de número para la tensión.

6.2.3. Funciones base

La base usada sufre un proceso de anarmonización similar al aplicado al Hamiltoniano. Dado que el Hamiltoniano (6.84) puede ser interpretado como un modelo de tres osciladores interactuantes: uno es un oscilador 2D (modelo $U(3)$ para la flexión), y dos osciladores de Morse 1D (modelo $U(2)$ para la tensión); la representación matricial del Hamiltoniano puede ser obtenida en una base $U(2) \times U(3) \times U(2)$

$$|[N_s = 2j], [N]; v_1 v_2; n^\ell\rangle = |\psi_{v_1}^j\rangle \otimes |\psi_{v_2}^j\rangle \otimes |N; n^\ell\rangle, \quad (6.86)$$

aunque esta base es proyectada para obtener una base compatible con un esquema de modos normales [136–138, 170, 171]

$$|P; \nu_1, \nu_2, \nu_3; \Gamma, \gamma\rangle = \sum_{v_1, v_2, n} B_{v_1, v_2, n}^{P; \nu_1, \nu_2, \nu_3; \Gamma, \gamma} |\psi_{v_1}^j\rangle \otimes |\psi_{v_2}^j\rangle \otimes |N; n^\ell\rangle, \quad (6.87)$$

donde P es el número de poliada y las etiquetas cuánticas Γ y γ indican la representación irreducible y el componente asociado con la cadena de simetría $\mathcal{D}_{\infty h} \supset \mathcal{C}_s$ con $\mathcal{C}_s = \{E, \sigma(xz)\}$. El conjunto $\{\nu_1, \nu_2^\ell, \nu_3\}$ corresponde un etiquetado aproximado a los modos normales [138]. El valor del momento angular vibracional ℓ está implícito en las etiquetas de simetría Γ y γ . Los coeficientes B en (6.87) provienen del proceso de proyección. La diagonalización del Hamiltoniano da como resultado vectores propios de la siguiente forma

$$|\psi_{P,j}^{\Gamma\gamma}\rangle = \sum_{\nu_1, \nu_2, \nu_3} C_{\nu_1, \nu_2, \nu_3}^{P,j,\Gamma\gamma} |P; \nu_1, \nu_2, \nu_3; \Gamma, \gamma\rangle, \quad (6.88)$$

donde los componentes $C_{\nu_1, \nu_2, \nu_3}^{P,j,\Gamma\gamma}$ son producto de la diagonalización, para el j -ésimo estado.

6.2.4. Resultados

Para las tres poliadas se han ajustado el total de 178 niveles de energías experimentales reportadas en la literatura [145, 147, 148, 150–153, 155–158, 172] donde el valor óptimo del número de bosones N_s y N que se utilizó fue de 159 y 150 respectivamente [164].

6.2.4.1. \hat{H}_{212}

Con el ajuste para el Hamiltoniano

$$\begin{aligned} \hat{H}_{P_{212}} = & \hat{H}_0 + x_{113}\{\hat{\nu}_1^2, \nu_3\} + x_{133}\{\hat{\nu}_1, \hat{\nu}_3^2\} + x_{123}\hat{\nu}_2\{\hat{\nu}_1, \hat{\nu}_3\} + f_{uu/gg}[\hat{T}_g^{\dagger 2}\hat{T}_u^2 + H.c.] \\ & + \alpha_1^s\{(\hat{n}_1 + \hat{n}_2), \hat{D}_L\} + \alpha_2^{sb}\hat{n}\hat{D}_L + f_{g/bb}^{[2]}\hat{F}^2. \end{aligned} \quad (6.89)$$

se obtiene un $\text{rms} = 0.14 \text{ cm}^{-1}$ involucrando 19 parámetros. En la Tabla 6.13 se encuentran los niveles de energía experimentales y teóricos, las etiquetas locales y normales y el cuadrado de la contribución máxima en cada base. En la Tabla 6.14 se encuentran los valores de los parámetros espectroscópicos junto con los errores δ y ϵ .

Tabla 6.13 Ajuste generado por el Hamiltoniano (6.89) asociado a la poliada P_{212} . Las energías están dadas en cm^{-1}

Número de Estado	Poliada			Estado normal	Coficiente normal	Estado local	Coficiente local	E_{exp}	E_{teo}	Δ
	P_{212}	P_{213}	P_{214}							
Simetría Σ_g										
1	2	2	2	0, 2, 0	0.510	0, 0, 1, 1	0.510	1285.408	1285.389	0.019
2	2	2	2	1, 0, 0	0.510	0, 0, 1, 1	0.490	1388.184	1388.282	-0.098
1	4	4	4	1, 2, 0	0.500	0, 0, 2, 2	0.324	2548.367	2548.261	0.106
2	4	4	4	2, 0, 0	0.665	0, 0, 2, 2	0.335	2671.143	2671.343	-0.200
3	4	4	4	1, 2, 0	0.499	0, 0, 2, 2	0.341	2797.136	2797.195	-0.059
4	4	8	6	0, 0, 2	1.000	1, 1, 0, 0	0.516	4673.325	4673.297	0.028
1	6	6	6	1, 4, 0	0.445	1, 0, 2, 2	0.445	3792.684	3792.567	0.117
2	6	6	6	3, 0, 0	0.491	0, 0, 3, 3	0.265	3942.543	3942.729	-0.186
3	6	6	6	3, 0, 0	0.415	0, 0, 3, 3	0.296	4064.275	4064.479	-0.204
4	6	6	6	1, 4, 0	0.461	0, 0, 3, 3	0.237	4225.097	4225.056	0.041
5	6	10	8	0, 2, 2	0.566	1, 1, 1, 1	0.292	5915.212	5915.213	0.000
6	6	10	8	1, 0, 2	0.565	1, 1, 1, 1	0.225	6016.690	6016.673	0.017
2	8	8	8	3, 2, 0	0.357	0, 0, 4, 4	0.217	5197.147	5197.367	-0.220
3	8	8	8	4, 0, 0	0.570	0, 0, 4, 4	0.222	5330.600	5329.886	0.714
4	8	8	8	3, 2, 0	0.385	0, 0, 4, 4	0.275	5475.565	5475.619	-0.054
6	8	12	10	1, 2, 2	0.490	1, 1, 2, 2	0.191	7133.824	7133.795	0.029
7	8	12	10	2, 0, 2	0.659	4, 0, 0, 0	0.494	7259.748	7259.809	-0.060
8	8	12	10	1, 2, 2	0.504	3, 0, 1, 1	0.366	7377.624	7377.713	-0.089
9	8	16	12	0, 0, 4	0.999	2, 2, 0, 0	0.399	9246.934	9246.876	0.058
11	10	18	14	0, 2, 4	0.623	2, 2, 1, 1	0.249	10444.892	10444.924	-0.032
12	10	18	14	1, 0, 4	0.621	4, 1, 0, 0	0.371	10546.614	10546.527	0.087
16	12	24	18	0, 0, 6	0.996	3, 3, 0, 0	0.343	13721.136	13721.107	0.029
19	14	26	20	0, 2, 6	0.679	3, 3, 1, 1	0.234	14874.776	14874.895	-0.119
20	14	26	20	1, 0, 6	0.674	5, 2, 0, 0	0.332	14978.776	14978.437	0.339
25	16	32	24	0, 0, 8	0.993	4, 4, 0, 0	0.309	18096.357	18096.408	-0.051
36	20	40	30	0, 0, 10	0.989	5, 5, 0, 0	0.287	22373.149	22373.243	-0.094
49	24	48	36	0, 0, 12	0.984	6, 6, 0, 0	0.271	26552.212	26552.127	0.085
Simetría Σ_u										
1	2	4	3	0, 0, 1	1.000	1, 0, 0, 0	1.000	2349.143	2349.134	0.000
1	4	6	5	0, 2, 1	0.538	1, 0, 1, 1	0.538	3612.841	3612.839	0.000
2	4	6	5	1, 0, 1	0.538	2, 0, 0, 0	0.538	3714.792	3714.831	-0.039
1	6	8	7	1, 2, 1	0.496	2, 0, 1, 1	0.496	4853.623	4853.572	0.051
2	6	8	7	2, 0, 1	0.664	3, 0, 0, 0	0.514	4977.835	4977.955	-0.120
3	6	8	7	1, 2, 1	0.503	2, 0, 1, 1	0.503	5099.660	5099.707	-0.047
4	6	12	9	0, 0, 3	0.999	2, 1, 0, 0	0.773	6972.577	6972.529	0.048
1	8	10	9	1, 4, 1	0.452	2, 0, 2, 2	0.452	6075.980	6075.932	0.048
2	8	10	9	3, 0, 1	0.461	1, 0, 3, 3	0.278	6227.916	6228.014	-0.098
3	8	10	9	3, 0, 1	0.445	1, 0, 3, 3	0.284	6347.851	6347.989	-0.138
4	8	10	9	1, 4, 1	0.456	2, 0, 2, 2	0.456	6503.081	6503.105	-0.024
5	8	14	11	0, 2, 3	0.594	2, 1, 1, 1	0.460	8192.551	8192.560	0.000

Tabla 6.13 – *Continuación de la página anterior*

Número de Estado	Poliada			Estado normal	Coficiente normal	Estado local	Coficiente local	E_{exp}	E_{teo}	Δ
	P_{212}	P_{213}	P_{214}							
6	8	14	11	1, 0, 3	0.593	3, 1, 0, 0	0.326	8293.951	8293.880	0.071
1	10	12	11	1, 6, 1	0.367	2, 0, 3, 3	0.367	7283.976	7284.126	-0.150
2	10	12	11	3, 2, 1	0.368	1, 0, 4, 4	0.231	7460.521	7460.543	-0.022
3	10	12	11	4, 0, 1	0.576	4, 1, 0, 0	0.303	7593.690	7593.767	-0.077
4	10	12	11	3, 2, 1	0.383	1, 0, 4, 4	0.262	7734.449	7734.519	-0.070
5	10	12	11	1, 6, 1	0.390	2, 0, 3, 3	0.390	7920.832	7920.942	-0.110
6	10	16	13	1, 2, 3	0.481	2, 1, 2, 2	0.305	9388.994	9388.990	0.000
7	10	16	13	2, 0, 3	0.648	5, 0, 0, 0	0.379	9516.969	9516.974	0.000
8	10	16	13	1, 2, 3	0.503	3, 1, 1, 1	0.278	9631.353	9631.322	0.031
9	10	20	15	0, 0, 5	0.998	3, 2, 0, 0	0.664	11496.437	11496.385	0.052
2	12	14	13	4, 2, 1	0.321	2, 0, 4, 4	0.198	8676.716	8676.780	-0.064
3	12	14	13	5, 0, 1	0.489	5, 1, 0, 0	0.243	8831.482	8831.250	0.232
4	12	14	13	5, 0, 1	0.357	1, 0, 5, 5	0.222	8965.225	8965.096	0.129
5	12	14	13	3, 4, 1	0.281	1, 0, 5, 5	0.227	9137.799	9137.922	-0.123
8	12	18	15	3, 0, 3	0.391	6, 0, 0, 0	0.243	10724.030	10724.071	-0.041
9	12	18	15	3, 0, 3	0.500	6, 0, 0, 0	0.313	10842.062	10842.093	-0.031
10	12	18	15	1, 4, 3	0.439	3, 1, 2, 2	0.244	10986.273	10986.285	-0.012
11	12	22	17	0, 2, 5	0.651	3, 2, 1, 1	0.433	12672.283	12672.353	-0.070
12	12	22	17	1, 0, 5	0.648	5, 1, 0, 0	0.321	12774.731	12774.688	0.043
9	14	20	17	3, 2, 3	0.377	6, 0, 1, 1	0.235	11912.436	11912.451	-0.015
10	14	20	17	4, 0, 3	0.565	7, 0, 0, 0	0.340	12048.732	12048.579	0.153
11	14	20	17	3, 2, 3	0.366	6, 0, 1, 1	0.228	12179.967	12180.127	-0.160
14	14	24	19	2, 0, 5	0.610	6, 1, 0, 0	0.302	13957.222	13957.478	-0.256
15	14	24	19	1, 2, 5	0.490	5, 1, 1, 1	0.243	14065.691	14065.819	-0.128
16	14	28	21	0, 0, 7	0.995	4, 3, 0, 0	0.599	15921.088	15921.096	0.000
25	18	36	27	0, 0, 9	0.991	5, 4, 0, 0	0.556	20247.016	20247.103	-0.087
36	22	44	33	0, 0, 11	0.987	6, 5, 0, 0	0.525	24474.847	24474.894	-0.047
Simetría Π_g										
1	3	5	4	0, 1, 1	1.000	1, 0, 1, 0	1.000	3004.012	3004.067	-0.055
1	5	7	6	0, 3, 1	0.520	1, 0, 2, 1	0.520	4247.705	4247.673	0.032
2	5	7	6	1, 1, 1	0.520	2, 0, 1, 0	0.520	4390.629	4390.657	-0.028
1	7	9	8	1, 3, 1	0.499	2, 0, 2, 1	0.499	5475.074	5474.996	0.078
2	7	9	8	2, 1, 1	0.598	3, 0, 1, 0	0.463	5632.765	5632.778	-0.013
3	7	9	8	1, 3, 1	0.501	2, 0, 2, 1	0.501	5790.576	5790.581	0.000
4	7	13	10	0, 1, 3	0.999	2, 1, 1, 0	0.774	7602.514	7602.578	-0.064
1	9	11	10	1, 5, 1	0.426	2, 0, 3, 2	0.426	6688.174	6688.184	-0.010
2	9	11	10	3, 1, 1	0.442	1, 0, 4, 3	0.306	6863.556	6863.553	0.000
3	9	11	10	3, 1, 1	0.417	1, 0, 4, 3	0.318	7023.674	7023.702	-0.028
4	9	11	10	1, 5, 1	0.436	2, 0, 3, 2	0.436	7203.825	7203.855	-0.030
5	9	15	12	0, 3, 3	0.561	2, 1, 2, 1	0.434	8803.270	8803.278	0.000
6	9	15	12	1, 1, 3	0.560	2, 1, 2, 1	0.340	8944.140	8944.106	0.034
2	11	13	12	3, 3, 1	0.329	1, 0, 5, 4	0.227	8081.835	8081.908	-0.073
3	11	13	12	4, 1, 1	0.497	1, 0, 5, 4	0.272	8250.632	8250.597	0.035
4	11	13	12	3, 3, 1	0.358	1, 0, 5, 4	0.262	8425.005	8425.054	-0.049

Tabla 6.13 – Continuación de la página anterior

Número de Estado	Poliada			Estado normal	Coefficiente normal	Estado local	Coefficiente local	E_{exp}	E_{teo}	Δ
	P_{212}	P_{213}	P_{214}							
6	11	17	14	1, 3, 3	0.490	3, 1, 2, 1	0.269	9987.366	9987.358	0.000
7	11	17	14	2, 1, 3	0.590	5, 0, 1, 0	0.345	10145.489	10145.479	0.000
8	11	17	14	1, 3, 3	0.501	3, 1, 2, 1	0.277	10297.083	10297.053	0.030
9	11	21	16	0, 1, 5	0.997	3, 2, 1, 0	0.665	12101.571	12101.623	-0.052
16	15	29	22	0, 1, 7	0.995	4, 3, 1, 0	0.600	16501.568	16501.604	-0.036
25	19	37	28	0, 1, 9	0.991	5, 4, 1, 0	0.557	20803.017	20802.971	0.046
Simetría Π_u										
1	1	1	1	0, 1, 0	1.000	0, 0, 1, 0	1.000	667.380	667.399	-0.019
1	3	3	3	0, 3, 0	0.501	0, 0, 2, 1	0.501	1932.470	1932.378	0.092
2	3	3	3	1, 1, 0	0.501	0, 0, 2, 1	0.499	2076.856	2076.888	-0.032
1	5	5	5	1, 3, 0	0.500	0, 0, 3, 2	0.286	3181.464	3181.311	0.153
2	5	5	5	2, 1, 0	0.598	0, 0, 3, 2	0.402	3339.356	3339.380	-0.024
3	5	5	5	1, 3, 0	0.499	0, 0, 3, 2	0.312	3500.672	3500.648	0.024
4	5	9	7	0, 1, 2	1.000	1, 1, 1, 0	0.516	5315.713	5315.779	-0.066
1	7	7	7	1, 5, 0	0.417	1, 0, 3, 2	0.417	4416.149	4416.099	0.050
2	7	7	7	3, 1, 0	0.460	0, 0, 4, 3	0.297	4591.117	4591.146	-0.029
3	7	7	7	3, 1, 0	0.399	0, 0, 4, 3	0.327	4753.453	4753.485	-0.032
4	7	7	7	1, 5, 0	0.442	1, 0, 3, 2	0.442	4938.354	4938.289	0.065
5	7	11	9	0, 3, 2	0.540	1, 1, 2, 1	0.278	6537.960	6537.956	0.000
6	7	11	9	1, 1, 2	0.540	1, 1, 2, 1	0.238	6679.706	6679.705	0.000
2	9	9	9	3, 3, 0	0.317	0, 0, 5, 4	0.215	5830.802	5830.906	-0.104
3	9	9	9	4, 1, 0	0.493	0, 0, 5, 4	0.271	6000.532	6000.581	-0.049
4	9	9	9	3, 3, 0	0.363	0, 0, 5, 4	0.273	6179.039	6179.023	0.016
5	9	9	9	1, 7, 0	0.373	1, 0, 4, 3	0.373	6388.080	6387.993	0.087
6	9	13	11	1, 3, 2	0.495	3, 0, 2, 1	0.360	7743.696	7743.659	0.037
7	9	13	11	2, 1, 2	0.595	4, 0, 1, 0	0.446	7901.472	7901.451	0.021
8	9	13	11	1, 3, 2	0.502	3, 0, 2, 1	0.363	8056.025	8056.015	0.010
9	9	17	13	0, 1, 4	0.998	2, 2, 1, 0	0.399	9864.854	9864.509	0.345
3	11	11	11	5, 1, 0	0.450	0, 0, 6, 5	0.214	7240.003	7240.014	-0.011
5	11	11	11	4, 3, 0	0.274	0, 0, 6, 5	0.226	7616.632	7616.652	-0.020
6	11	11	11	2, 7, 0	0.356	1, 1, 4, 3	0.171	7847.821	7847.923	-0.102
16	13	25	19	0, 1, 6	0.996	3, 3, 1, 0	0.343	14313.923	14313.969	-0.046
25	17	33	25	0, 1, 8	0.993	4, 4, 1, 0	0.310	18664.574	18664.584	-0.010
Simetría Δ_g										
1	2	2	2	0, 2, 0	1.000	0, 0, 2, 0	1.000	1335.132	1335.157	-0.025
1	4	4	4	1, 2, 0	0.505	0, 0, 3, 1	0.495	2585.022	2584.886	0.136
2	4	4	4	0, 4, 0	0.505	0, 0, 3, 1	0.505	2760.725	2760.691	0.034
1	6	6	6	1, 4, 0	0.500	0, 0, 4, 2	0.269	3822.012	3821.863	0.149
2	6	6	6	2, 2, 0	0.569	0, 0, 4, 2	0.430	4007.914	4007.832	0.082
3	6	6	6	1, 4, 0	0.499	0, 0, 4, 2	0.301	4197.361	4197.255	0.106
4	6	10	8	0, 2, 2	1.000	1, 1, 2, 0	0.516	5958.512	5958.620	-0.108
2	8	8	8	3, 2, 0	0.445	0, 0, 5, 3	0.312	5245.280	5245.442	-0.162
3	8	8	8	3, 2, 0	0.387	0, 0, 5, 3	0.344	5436.500	5437.134	-0.634
4	8	8	8	1, 6, 0	0.432	1, 0, 4, 2	0.432	5644.900	5644.707	0.193

Tabla 6.13 – *Continuación de la página anterior*

Número de Estado	Poliada			Estado normal	Coficiente normal	Estado local	Coficiente local	E_{exp}	E_{teo}	Δ
	P_{212}	P_{213}	P_{214}							
5	8	12	10	0, 4, 2	0.528	1, 1, 3, 1	0.272	7166.022	7166.007	0.015
6	8	12	10	1, 2, 2	0.527	1, 1, 3, 1	0.245	7338.157	7338.147	0.010
9	10	18	14	0, 2, 4	0.998	2, 2, 2, 0	0.400	10482.428	10482.503	-0.075
16	14	26	20	0, 2, 6	0.996	3, 3, 2, 0	0.344	14907.224	14907.192	0.032
Simetría Δ_u										
1	4	6	5	0, 2, 1	1.000	1, 0, 2, 0	1.000	3659.272	3659.359	-0.087
1	6	8	7	0, 4, 1	0.511	1, 0, 3, 1	0.511	4887.965	4887.932	0.033
2	6	8	7	1, 2, 1	0.511	2, 0, 2, 0	0.511	5061.778	5061.773	0.000
1	8	10	9	1, 4, 1	0.499	2, 0, 3, 1	0.499	6103.683	6103.609	0.074
2	8	10	9	2, 2, 1	0.569	3, 0, 2, 0	0.441	6288.493	6288.438	0.055
3	8	10	9	1, 4, 1	0.501	2, 0, 3, 1	0.501	6474.532	6474.500	0.032
4	8	14	11	0, 2, 3	0.999	2, 1, 2, 0	0.774	8232.884	8232.986	-0.102
1	10	12	11	1, 6, 1	0.410	2, 0, 4, 2	0.410	7307.672	7307.769	-0.097
2	10	12	11	3, 2, 1	0.432	1, 0, 5, 3	0.320	7505.245	7505.208	0.037
3	10	12	11	3, 2, 1	0.402	1, 0, 5, 3	0.336	7694.402	7694.378	0.024
4	10	12	11	1, 6, 1	0.426	2, 0, 4, 2	0.426	7897.550	7897.615	-0.065
5	10	16	13	0, 4, 3	0.545	2, 1, 3, 1	0.421	9419.118	9419.162	-0.044
6	10	16	13	1, 2, 3	0.544	2, 1, 3, 1	0.353	9589.819	9589.883	-0.064
7	12	18	15	2, 2, 3	0.564	2, 1, 4, 2	0.332	10776.111	10775.656	0.455
9	12	22	17	0, 2, 5	0.997	3, 2, 2, 0	0.665	12707.189	12707.221	-0.032
16	16	30	23	0, 2, 7	0.995	4, 3, 2, 0	0.601	17082.592	17082.474	0.118
Simetría Φ_g										
1	5	7	6	0, 3, 1	1.000	1, 0, 3, 0	1.000	4314.914	4315.008	-0.094
1	7	9	8	0, 5, 1	0.505	1, 0, 4, 1	0.505	5531.303	5531.231	0.072
2	7	9	8	1, 3, 1	0.505	2, 0, 3, 0	0.505	5730.605	5730.565	0.040
1	9	11	10	1, 5, 1	0.500	2, 0, 4, 1	0.500	6736.764	6736.733	0.031
2	9	11	10	2, 3, 1	0.553	1, 0, 5, 2	0.446	6944.734	6944.616	0.118
3	9	11	10	1, 5, 1	0.500	2, 0, 4, 1	0.500	7154.627	7154.460	0.167
4	9	15	12	0, 3, 3	0.999	2, 1, 3, 0	0.774	8863.679	8863.753	-0.074
9	13	23	18	0, 3, 5	0.997	3, 2, 3, 0	0.666	13313.282	13313.179	0.103
Simetría Φ_u										
1	3	3	3	0, 3, 0	1.000	0, 0, 3, 0	1.000	2003.246	2003.272	-0.026
1	5	5	5	1, 3, 0	0.509	0, 0, 4, 1	0.491	3240.623	3240.477	0.146
2	5	5	5	0, 5, 0	0.509	0, 0, 4, 1	0.509	3442.215	3442.126	0.089
1	7	7	7	1, 5, 0	0.500	0, 0, 5, 2	0.258	4467.116	4467.058	0.058
2	7	7	7	2, 3, 0	0.552	0, 0, 5, 2	0.446	4676.791	4676.662	0.129
3	7	7	7	1, 5, 0	0.499	0, 0, 5, 2	0.296	4890.096	4889.912	0.184
4	7	11	9	0, 3, 2	1.000	1, 1, 3, 0	0.516	6601.713	6601.820	-0.107
4	9	9	9	1, 7, 0	0.426	1, 0, 5, 2	0.426	6346.709	6346.559	0.150
9	11	19	15	0, 3, 4	0.998	2, 2, 3, 0	0.400	11100.852	11100.856	0.000
Simetría Γ_g										
1	4	4	4	0, 4, 0	1.000	0, 0, 4, 0	1.000	2671.143	2671.746	-0.603
1	6	6	6	1, 4, 0	0.513	0, 0, 5, 1	0.487	3898.327	3898.200	0.127
2	6	6	6	0, 6, 0	0.513	0, 0, 5, 1	0.513	4122.269	4122.144	0.125

Tabla 6.13 – Continuación de la página anterior

Número de Estado	Poliada			Estado normal	Coficiente normal	Estado local	Coficiente local	E_{exp}	E_{teo}	Δ
	P_{212}	P_{213}	P_{214}							
1	8	8	8	1, 6, 0	0.499	0, 0, 6, 2	0.250	5115.300	5115.574	-0.274
2	8	8	8	2, 4, 0	0.542	0, 0, 6, 2	0.456	5345.600	5345.859	-0.259
Simetría Γ_u										
1	6	8	7	0, 4, 1	1.000	1, 0, 4, 0	1.000	4970.931	4971.016	-0.085
1	8	10	9	1, 4, 1	0.500	2, 0, 4, 0	0.500	6176.649	6176.636	0.013
2	8	10	9	0, 6, 1	0.500	1, 0, 5, 1	0.500	6398.073	6397.967	0.106
Simetría H_g										
1	7	9	8	0, 5, 1	1.000	1, 0, 5, 0	1.000	5627.254	5627.382	-0.128
2	9	11	10	0, 7, 1	0.504	1, 0, 6, 1	0.504	7064.519	7064.462	0.057
Simetría H_u										
1	5	5	5	0, 5, 0	1.000	0, 0, 5, 0	1.000	3340.719	3340.578	0.141
1	7	7	7	1, 5, 0	0.515	0, 0, 6, 1	0.485	4557.590	4557.565	0.025
2	7	7	7	0, 7, 0	0.515	0, 0, 6, 1	0.515	4801.360	4801.237	0.123
Simetría I_g										
1	6	6	6	0, 6, 0	1.000	0, 0, 6, 0	1.000	4009.670	4009.769	-0.099
1	8	8	8	1, 6, 0	0.518	0, 0, 7, 1	0.482	5218.700	5218.277	0.423
Simetría I_u										
1	8	10	9	0, 6, 1	1.000	1, 0, 6, 0	1.000	6283.976	6284.107	-0.131
Simetría J_u										
1	7	7	7	0, 7, 0	1.000	0, 0, 7, 0	1.000	4679.150	4679.317	-0.167

Tabla 6.14 Parámetros obtenidos del ajuste del Hamiltoniano (6.89) asociado a la poliada P_{212} . La doble línea separa los parámetros comunes a las tres poliadas de las interacciones específicas para esta poliada.

Parámetro	Valor optimizado	error ϵ	error δ
ω_1	1356.44	0.1585	0.01167
ω_2	667.22	0.0352	0.0039
ω_3	2381.05	0.0794	0.0047
x_{11}	1.6188	0.04874	0.0039
x_{22}	0.3348	0.0220	0.0006
x_{33}	-5.45	0.0545	0.0006
x_{12}	-0.6193	0.0956	0.0050
x_{13}	4.014	0.0919	0.0083
x_{23}	-12.586	0.0170	0.0029
g_{22}	-0.1557	0.0221	0.0015
$f_{g/uu}$	-51.99	0.0118	0.0038
α_1^{sb}	0.307	0.0047	0.0017
x_{113}	0.2420	0.0579	0.0024
x_{133}	-0.4675	0.0750	0.0020
x_{123}	-0.0591	0.0072	0.0014
$f_{g/uu}^{[2]}$	0.007876	0.0013	0.0005
$f_{gg/uu}$	-9.7991	1.322	0.0175
α_1^s	-0.0582	0.0020	0.0001
α_2^{sb}	-0.0733	0.0071	0.0019

6.2.4.2. \hat{H}_{213}

Para el Hamiltoniano

$$\begin{aligned} \hat{H}_{P_{213}} = & \hat{H}_0 + x_{113}\{\hat{\nu}_1^2, \nu_3\} + x_{223}\hat{\nu}_2^2\nu_3 + x_{123}\hat{\nu}_2\{\hat{\nu}_1, \hat{\nu}_3\} + f_{uu/ggg}[\hat{T}_u^{\dagger 2}\hat{T}_g^3 + H.c.] \\ & + \alpha_2^s\{(\hat{n}_1 + \hat{n}_2), (\hat{D}_L + 2\hat{n}_1\hat{n}_2)\} + f_{g/bb}^{[2]}\hat{F}^2. \end{aligned} \quad (6.90)$$

donde se ha usado el operador $\hat{D}_L + 2\hat{n}_1\hat{n}_2$ en vez de \hat{D}_L ya que este último no conserva la poliada P_{213} . El ajuste involucró 18 parámetros con un rms = 0.17 cm⁻¹. En la Tabla

6.15 se encuentran los niveles de energía experimentales y teóricos, las etiquetas locales y normales y el cuadrado de la contribución máxima en cada base. En la Tabla 6.16 se encuentran los parámetros espectroscópicos y los errores δ y ϵ .

Tabla 6.15 Ajuste generado por el Hamiltoniano (6.90) asociado a la poliada P_{213} . Las energías están dadas en cm^{-1}

Número de Estado	Poliada			Estado normal	Coficiente normal	Estado local	Coficiente local	E_{exp}	E_{teo}	Δ
	P_{212}	P_{213}	P_{214}							
Simetría Σ_g										
1	2	2	2	0, 2, 0	0.511	0, 0, 1, 1	0.511	1285.408	1285.439	-0.031
2	2	2	2	1, 0, 0	0.511	0, 0, 1, 1	0.489	1388.184	1388.353	-0.169
1	4	4	4	1, 2, 0	0.499	0, 0, 2, 2	0.327	2548.367	2548.318	0.049
2	4	4	4	2, 0, 0	0.665	0, 0, 2, 2	0.335	2671.143	2671.338	-0.195
3	4	4	4	1, 2, 0	0.501	0, 0, 2, 2	0.338	2797.136	2797.278	-0.142
1	6	6	6	1, 4, 0	0.445	1, 0, 2, 2	0.445	3792.684	3792.641	0.043
2	6	6	6	3, 0, 0	0.489	0, 0, 3, 3	0.266	3942.543	3942.691	-0.148
3	6	6	6	3, 0, 0	0.417	0, 0, 3, 3	0.295	4064.275	4064.436	-0.161
4	6	6	6	1, 4, 0	0.461	0, 0, 3, 3	0.234	4225.097	4225.102	0.000
5	6	8	4	0, 0, 2	1.000	1, 1, 0, 0	0.500	4673.325	4673.556	-0.231
2	8	8	8	3, 2, 0	0.358	0, 0, 4, 4	0.219	5197.147	5197.392	-0.245
3	8	8	8	4, 0, 0	0.571	0, 0, 4, 4	0.223	5330.600	5329.790	0.810
4	8	8	8	3, 2, 0	0.386	0, 0, 4, 4	0.272	5475.565	5475.568	0.000
6	8	10	6	0, 2, 2	0.570	1, 1, 1, 1	0.285	5915.212	5915.315	-0.103
7	8	10	6	1, 0, 2	0.570	1, 1, 1, 1	0.215	6016.690	6016.863	-0.173
7	10	12	8	1, 2, 2	0.489	1, 1, 2, 2	0.187	7133.824	7133.729	0.095
8	10	12	8	2, 0, 2	0.660	4, 0, 0, 0	0.495	7259.748	7259.928	-0.180
9	10	12	8	1, 2, 2	0.506	3, 0, 1, 1	0.379	7377.624	7377.717	-0.093
12	12	16	8	0, 0, 4	1.000	2, 2, 0, 0	0.375	9246.933	9247.086	-0.153
14	14	18	10	0, 2, 4	0.629	2, 2, 1, 1	0.236	10444.894	10445.001	-0.107
15	14	18	10	1, 0, 4	0.628	4, 1, 0, 0	0.353	10546.614	10546.661	-0.047
22	18	24	12	0, 0, 6	1.000	3, 3, 0, 0	0.312	13721.136	13721.109	0.027
25	20	26	14	0, 2, 6	0.683	3, 3, 1, 1	0.214	14874.776	14875.037	-0.261
26	20	26	14	1, 0, 6	0.683	5, 2, 0, 0	0.288	14978.361	14978.214	0.147
35	24	32	16	0, 0, 8	1.000	4, 4, 0, 0	0.273	18096.357	18096.206	0.151
51	30	40	20	0, 0, 10	0.999	5, 5, 0, 0	0.246	22373.100	22373.017	0.083
69	36	48	24	0, 0, 12	0.999	6, 6, 0, 0	0.225	26552.200	26552.235	-0.035
Simetría Σ_u										
1	3	4	2	0, 0, 1	1.000	1, 0, 0, 0	1.000	2349.143	2349.311	-0.168
1	5	6	4	0, 2, 1	0.541	1, 0, 1, 1	0.541	3612.841	3612.930	-0.089
2	5	6	4	1, 0, 1	0.541	2, 0, 0, 0	0.541	3714.792	3714.975	-0.183
1	7	8	6	1, 2, 1	0.495	2, 0, 1, 1	0.495	4853.623	4853.532	0.091
2	7	8	6	2, 0, 1	0.664	3, 0, 0, 0	0.498	4977.835	4978.016	-0.181
3	7	8	6	1, 2, 1	0.504	2, 0, 1, 1	0.504	5099.660	5099.738	-0.078
1	9	10	8	1, 4, 1	0.453	2, 0, 2, 2	0.453	6075.980	6075.844	0.136
2	9	10	8	3, 0, 1	0.460	1, 0, 3, 3	0.279	6227.916	6227.934	-0.018
3	9	10	8	3, 0, 1	0.448	1, 0, 3, 3	0.282	6347.851	6347.949	-0.098

Tabla 6.15 – *Continuación de la página anterior*

Número de Estado	Poliada			Estado normal	Coficiente normal	Estado local	Coficiente local	E_{exp}	E_{teo}	Δ
	P_{212}	P_{213}	P_{214}							
4	9	10	8	1, 4, 1	0.456	2, 0, 2, 2	0.456	6503.081	6503.105	-0.024
5	9	12	6	0, 0, 3	1.000	2, 1, 0, 0	0.750	6972.577	6972.793	-0.216
1	11	12	10	1, 6, 1	0.370	2, 0, 3, 3	0.370	7283.976	7284.141	-0.165
2	11	12	10	3, 2, 1	0.370	1, 0, 4, 4	0.234	7460.521	7460.457	0.064
3	11	12	10	4, 0, 1	0.579	4, 1, 0, 0	0.326	7593.690	7593.616	0.074
4	11	12	10	3, 2, 1	0.384	1, 0, 4, 4	0.259	7734.450	7734.518	-0.068
5	11	12	10	1, 6, 1	0.387	2, 0, 3, 3	0.387	7920.832	7921.052	-0.220
6	11	14	8	0, 2, 3	0.600	2, 1, 1, 1	0.450	8192.551	8192.650	-0.099
7	11	14	8	1, 0, 3	0.600	2, 1, 1, 1	0.300	8293.951	8294.073	-0.122
2	13	14	12	4, 2, 1	0.320	2, 0, 4, 4	0.195	8676.716	8676.926	-0.210
3	13	14	12	5, 0, 1	0.491	5, 1, 0, 0	0.246	8831.482	8831.137	0.345
4	13	14	12	5, 0, 1	0.361	1, 0, 5, 5	0.222	8965.225	8965.089	0.136
5	13	14	12	3, 4, 1	0.278	1, 0, 5, 5	0.223	9137.799	9138.180	-0.381
7	13	16	10	1, 2, 3	0.481	2, 1, 2, 2	0.299	9388.994	9388.967	0.027
8	13	16	10	2, 0, 3	0.651	5, 0, 0, 0	0.407	9516.969	9517.100	-0.131
9	13	16	10	1, 2, 3	0.504	4, 0, 1, 1	0.252	9631.353	9631.282	0.071
8	15	18	12	3, 0, 3	0.395	6, 0, 0, 0	0.247	10724.030	10724.031	0.000
10	15	18	12	3, 0, 3	0.508	6, 0, 0, 0	0.318	10842.062	10842.100	-0.038
11	15	18	12	1, 4, 3	0.439	4, 0, 2, 2	0.219	10986.272	10986.300	-0.028
12	15	20	10	0, 0, 5	1.000	3, 2, 0, 0	0.625	11496.437	11496.501	-0.064
8	17	20	14	3, 2, 3	0.381	6, 0, 1, 1	0.238	11912.436	11912.554	-0.118
10	17	20	14	4, 0, 3	0.579	7, 0, 0, 0	0.317	12048.732	12048.464	0.268
11	17	20	14	3, 2, 3	0.371	6, 0, 1, 1	0.232	12179.967	12180.308	-0.341
14	17	22	12	0, 2, 5	0.657	3, 2, 1, 1	0.410	12672.283	12672.438	-0.155
15	17	22	12	1, 0, 5	0.656	5, 1, 0, 0	0.328	12774.731	12774.688	0.043
17	19	24	14	2, 0, 5	0.621	6, 1, 0, 0	0.262	13957.222	13957.342	-0.120
18	19	24	14	1, 2, 5	0.494	5, 1, 1, 1	0.247	14065.691	14065.464	0.227
22	21	28	14	0, 0, 7	1.000	4, 3, 0, 0	0.547	15921.088	15920.984	0.104
35	27	36	18	0, 0, 9	0.999	5, 4, 0, 0	0.492	20247.016	20246.855	0.161
51	33	44	22	0, 0, 11	0.999	6, 5, 0, 0	0.451	24474.800	24474.780	0.020
Simetría Π_g										
1	4	5	3	0, 1, 1	1.000	1, 0, 1, 0	1.000	3004.012	3004.137	-0.125
1	6	7	5	0, 3, 1	0.523	1, 0, 2, 1	0.523	4247.705	4247.669	0.036
2	6	7	5	1, 1, 1	0.523	2, 0, 1, 0	0.523	4390.629	4390.695	-0.066
1	8	9	7	1, 3, 1	0.498	2, 0, 2, 1	0.498	5475.074	5474.914	0.160
2	8	9	7	2, 1, 1	0.598	3, 0, 1, 0	0.449	5632.765	5632.747	0.018
3	8	9	7	1, 3, 1	0.502	2, 0, 2, 1	0.502	5790.576	5790.567	0.000
1	10	11	9	1, 5, 1	0.427	2, 0, 3, 2	0.427	6688.174	6688.124	0.050
2	10	11	9	3, 1, 1	0.440	1, 0, 4, 3	0.308	6863.559	6863.474	0.085
3	10	11	9	3, 1, 1	0.421	1, 0, 4, 3	0.316	7023.674	7023.663	0.011
4	10	11	9	1, 5, 1	0.435	2, 0, 3, 2	0.435	7203.825	7203.880	-0.055
5	10	13	7	0, 1, 3	1.000	2, 1, 1, 0	0.750	7602.514	7602.532	-0.018
2	12	13	11	3, 3, 1	0.332	1, 0, 5, 4	0.230	8081.835	8081.936	-0.101
3	12	13	11	4, 1, 1	0.500	4, 1, 1, 0	0.281	8250.632	8250.586	0.046

Tabla 6.15 – Continuación de la página anterior

Número de Estado	Poliada			Estado normal	Coficiente normal	Estado local	Coficiente local	E_{exp}	E_{teo}	Δ
	P_{212}	P_{213}	P_{214}							
4	12	13	11	3, 3, 1	0.358	1, 0, 5, 4	0.259	8425.005	8425.159	-0.154
6	12	15	9	0, 3, 3	0.565	2, 1, 2, 1	0.424	8803.270	8803.232	0.038
7	12	15	9	1, 1, 3	0.565	2, 1, 2, 1	0.326	8944.140	8944.036	0.104
6	14	17	11	1, 3, 3	0.490	2, 1, 3, 2	0.259	9987.366	9987.372	0.000
8	14	17	11	2, 1, 3	0.593	5, 0, 1, 0	0.370	10145.489	10145.477	0.012
9	14	17	11	1, 3, 3	0.502	4, 0, 2, 1	0.251	10297.083	10296.973	0.110
12	16	21	11	0, 1, 5	1.000	3, 2, 1, 0	0.625	12101.571	12101.477	0.094
22	22	29	15	0, 1, 7	1.000	4, 3, 1, 0	0.547	16501.568	16501.521	0.047
35	28	37	19	0, 1, 9	0.999	5, 4, 1, 0	0.492	20803.017	20803.275	-0.258
Simetría Π_u										
1	1	1	1	0, 1, 0	1.000	0, 0, 1, 0	1.000	667.380	667.491	-0.111
1	3	3	3	0, 3, 0	0.503	0, 0, 2, 1	0.503	1932.470	1932.461	0.000
2	3	3	3	1, 1, 0	0.503	0, 0, 2, 1	0.497	2076.856	2076.996	-0.140
1	5	5	5	1, 3, 0	0.499	0, 0, 3, 2	0.290	3181.464	3181.374	0.090
2	5	5	5	2, 1, 0	0.598	0, 0, 3, 2	0.402	3339.356	3339.403	-0.047
3	5	5	5	1, 3, 0	0.500	0, 0, 3, 2	0.308	3500.672	3500.721	-0.049
1	7	7	7	1, 5, 0	0.419	1, 0, 3, 2	0.419	4416.149	4416.195	-0.046
2	7	7	7	3, 1, 0	0.458	0, 0, 4, 3	0.299	4591.167	4591.144	0.023
3	7	7	7	3, 1, 0	0.402	0, 0, 4, 3	0.325	4753.453	4753.454	0.000
4	7	7	7	1, 5, 0	0.441	1, 0, 3, 2	0.441	4938.354	4938.302	0.052
5	7	9	5	0, 1, 2	1.000	1, 1, 1, 0	0.500	5315.713	5315.798	-0.085
2	9	9	9	3, 3, 0	0.320	0, 0, 5, 4	0.219	5830.802	5831.003	-0.201
3	9	9	9	4, 1, 0	0.495	0, 0, 5, 4	0.272	6000.532	6000.557	-0.025
4	9	9	9	3, 3, 0	0.363	0, 0, 5, 4	0.270	6179.039	6178.975	0.064
5	9	9	9	1, 7, 0	0.369	1, 0, 4, 3	0.369	6388.080	6387.954	0.126
6	9	11	7	0, 3, 2	0.544	1, 1, 2, 1	0.272	6537.960	6537.907	0.053
7	9	11	7	1, 1, 2	0.544	1, 1, 2, 1	0.228	6679.706	6679.689	0.017
3	11	11	11	5, 1, 0	0.448	0, 0, 6, 5	0.216	7240.003	7240.178	-0.175
5	11	11	11	4, 3, 0	0.279	0, 0, 6, 5	0.221	7616.632	7616.646	-0.014
6	11	13	9	1, 3, 2	0.495	3, 0, 2, 1	0.371	7743.696	7743.562	0.134
7	11	11	11	2, 7, 0	0.358	1, 1, 4, 3	0.179	7847.821	7847.871	-0.050
8	11	13	9	2, 1, 2	0.596	4, 0, 1, 0	0.447	7901.472	7901.426	0.046
9	11	13	9	1, 3, 2	0.503	3, 0, 2, 1	0.377	8056.025	8055.966	0.059
12	13	17	9	0, 1, 4	1.000	2, 2, 1, 0	0.375	9864.854	9864.403	0.451
22	19	25	13	0, 1, 6	1.000	3, 3, 1, 0	0.312	14313.923	14313.824	0.099
35	25	33	17	0, 1, 8	1.000	4, 4, 1, 0	0.273	18664.574	18664.644	-0.070
Simetría Δ_g										
1	2	2	2	0, 2, 0	1.000	0, 0, 2, 0	1.000	1335.131	1335.315	-0.184
1	4	4	4	1, 2, 0	0.502	0, 0, 3, 1	0.498	2585.022	2584.981	0.041
2	4	4	4	0, 4, 0	0.502	0, 0, 3, 1	0.502	2760.725	2760.806	-0.081
1	6	6	6	1, 4, 0	0.499	0, 0, 4, 2	0.273	3822.012	3821.919	0.093
2	6	6	6	2, 2, 0	0.569	0, 0, 4, 2	0.430	4007.915	4007.843	0.072
3	6	6	6	1, 4, 0	0.500	0, 0, 4, 2	0.297	4197.361	4197.292	0.069
2	8	8	8	3, 2, 0	0.442	0, 0, 5, 3	0.315	5245.281	5245.440	-0.159

Tabla 6.15 – *Continuación de la página anterior*

Número de Estado	Poliada			Estado normal	Coficiente normal	Estado local	Coficiente local	E_{exp}	E_{teo}	Δ
	P_{212}	P_{213}	P_{214}							
3	8	8	8	3, 2, 0	0.391	0, 0, 5, 3	0.342	5436.500	5437.079	-0.579
4	8	8	8	1, 6, 0	0.430	1, 0, 4, 2	0.430	5644.900	5644.664	0.236
5	8	10	6	0, 2, 2	1.000	1, 1, 2, 0	0.500	5958.512	5958.503	0.000
6	10	12	8	0, 4, 2	0.531	1, 1, 3, 1	0.266	7166.022	7165.901	0.121
7	10	12	8	1, 2, 2	0.531	1, 1, 3, 1	0.234	7338.157	7338.041	0.116
12	14	18	10	0, 2, 4	1.000	2, 2, 2, 0	0.375	10482.428	10482.314	0.114
22	20	26	14	0, 2, 6	1.000	3, 3, 2, 0	0.312	14907.224	14907.263	-0.039
Simetría Δ_u										
1	5	6	4	0, 2, 1	1.000	1, 0, 2, 0	1.000	3659.272	3659.361	-0.089
1	7	8	6	0, 4, 1	0.514	1, 0, 3, 1	0.514	4887.965	4887.872	0.093
2	7	8	6	1, 2, 1	0.514	2, 0, 2, 0	0.514	5061.778	5061.746	0.032
1	9	10	8	1, 4, 1	0.499	2, 0, 3, 1	0.499	6103.683	6103.518	0.165
2	9	10	8	2, 2, 1	0.570	1, 0, 4, 2	0.430	6288.493	6288.371	0.122
3	9	10	8	1, 4, 1	0.501	2, 0, 3, 1	0.501	6474.532	6474.467	0.065
1	11	12	10	1, 6, 1	0.412	2, 0, 4, 2	0.412	7307.672	7307.777	-0.105
2	11	12	10	3, 2, 1	0.429	1, 0, 5, 3	0.323	7505.245	7505.177	0.068
3	11	12	10	3, 2, 1	0.406	1, 0, 5, 3	0.334	7694.402	7694.381	0.021
4	11	12	10	1, 6, 1	0.424	2, 0, 4, 2	0.424	7897.550	7897.693	-0.143
5	11	14	8	0, 2, 3	1.000	2, 1, 2, 0	0.750	8232.883	8232.800	0.083
6	13	16	10	0, 4, 3	0.548	2, 1, 3, 1	0.411	9419.118	9419.123	0.000
7	13	16	10	1, 2, 3	0.548	2, 1, 3, 1	0.339	9589.819	9589.747	0.072
8	15	18	12	2, 2, 3	0.543	5, 0, 2, 0	0.340	10776.111	10775.907	0.204
12	17	22	12	0, 2, 5	1.000	3, 2, 2, 0	0.625	12707.189	12707.111	0.078
22	23	30	16	0, 2, 7	1.000	4, 3, 2, 0	0.547	17082.592	17082.844	-0.252
Simetría Φ_g										
1	6	7	5	0, 3, 1	1.000	1, 0, 3, 0	1.000	4314.914	4314.984	-0.070
1	8	9	7	0, 5, 1	0.508	1, 0, 4, 1	0.508	5531.303	5531.155	0.148
2	8	9	7	1, 3, 1	0.508	2, 0, 3, 0	0.508	5730.605	5730.511	0.094
1	10	11	9	1, 5, 1	0.499	2, 0, 4, 1	0.499	6736.764	6736.674	0.090
2	10	11	9	2, 3, 1	0.554	1, 0, 5, 2	0.446	6944.734	6944.559	0.175
3	10	11	9	1, 5, 1	0.501	2, 0, 4, 1	0.501	7154.627	7154.441	0.186
5	12	15	9	0, 3, 3	1.000	2, 1, 3, 0	0.750	8863.679	8863.597	0.082
12	18	23	13	0, 3, 5	1.000	3, 2, 3, 0	0.625	13313.282	13313.404	-0.122
Simetría Φ_u										
1	3	3	3	0, 3, 0	1.000	0, 0, 3, 0	1.000	2003.246	2003.471	-0.225
1	5	5	5	1, 3, 0	0.506	0, 0, 4, 1	0.494	3240.623	3240.560	0.063
2	5	5	5	0, 5, 0	0.506	0, 0, 4, 1	0.506	3442.215	3442.219	0.000
1	7	7	7	1, 5, 0	0.499	0, 0, 5, 2	0.263	4467.116	4467.087	0.029
2	7	7	7	2, 3, 0	0.553	0, 0, 5, 2	0.446	4676.791	4676.630	0.161
3	7	7	7	1, 5, 0	0.500	0, 0, 5, 2	0.291	4890.096	4889.887	0.209
4	9	9	9	1, 7, 0	0.423	1, 0, 5, 2	0.423	6346.709	6346.432	0.277
5	9	11	7	0, 3, 2	1.000	1, 1, 3, 0	0.500	6601.713	6601.673	0.040
12	15	19	11	0, 3, 4	1.000	2, 2, 3, 0	0.375	11100.852	11100.819	0.033
Simetría Γ_g										

Tabla 6.15 – Continuación de la página anterior

Número de Estado	Poliada			Estado normal	Coeficiente normal	Estado local	Coeficiente local	E_{exp}	E_{teo}	Δ
	P_{212}	P_{213}	P_{214}							
1	4	4	4	0, 4, 0	1.000	0, 0, 4, 0	1.000	2671.715	2671.959	-0.244
1	6	6	6	1, 4, 0	0.508	0, 0, 5, 1	0.492	3898.314	3898.247	0.067
2	6	6	6	0, 6, 0	0.508	0, 0, 5, 1	0.508	4122.269	4122.188	0.081
1	8	8	8	1, 6, 0	0.499	0, 0, 6, 2	0.256	5115.300	5115.553	-0.253
2	8	8	8	2, 4, 0	0.543	0, 0, 6, 2	0.456	5345.600	5345.756	-0.156
Simetría Γ_u										
1	7	8	6	0, 4, 1	1.000	1, 0, 4, 0	1.000	4970.928	4971.004	-0.076
1	9	10	8	0, 6, 1	0.504	1, 0, 5, 1	0.504	6176.701	6176.584	0.117
2	9	10	8	1, 4, 1	0.504	2, 0, 4, 0	0.504	6398.111	6397.925	0.186
Simetría H_g										
1	8	9	7	0, 5, 1	1.000	1, 0, 5, 0	1.000	5627.331	5627.423	-0.092
2	10	11	9	1, 5, 1	0.500	2, 0, 5, 0	0.500	7064.660	7064.470	0.190
Simetría H_u										
1	5	5	5	0, 5, 0	1.000	0, 0, 5, 0	1.000	3340.528	3340.780	-0.252
1	7	7	7	1, 5, 0	0.511	0, 0, 6, 1	0.489	4557.595	4557.552	0.043
2	7	7	7	0, 7, 0	0.511	0, 0, 6, 1	0.511	4801.365	4801.203	0.162
Simetría I_g										
1	6	6	6	0, 6, 0	1.000	0, 0, 6, 0	1.000	4009.677	4009.934	-0.257
1	8	8	8	1, 6, 0	0.513	0, 0, 7, 1	0.487	5218.700	5218.180	0.520
Simetría I_u										
1	9	10	8	0, 6, 1	1.000	1, 0, 6, 0	1.000	6284.098	6284.240	-0.142
Simetría J_u										
1	7	7	7	0, 7, 0	1.000	0, 0, 7, 0	1.000	4679.156	4679.419	-0.263

Tabla 6.16 Parámetros obtenidos del ajuste del Hamiltoniano (6.90) asociado a la poliada P_{213} . La doble línea separa los parámetros comunes a las tres poliadas de las interacciones específicas para esta poliada.

Parámetro	Valor optimizado	error ϵ	error δ
ω_1	1356.81	0.1979	0.0176
ω_2	667.32	0.0528	0.0059
ω_3	2380.99	0.0661	0.0071
x_{11}	1.4139	0.04169	0.0059
x_{22}	0.2685	0.0327	0.0010
x_{33}	-5.200	0.0176	0.0010
x_{12}	-0.4781	0.1417	0.0070
x_{13}	4.2106	0.0790	0.0126
x_{23}	-12.82	0.0239	0.0044
g_{22}	-0.1023	0.0324	0.0023
$f_{g/uu}$	-51.996	0.0170	0.0058
α_1^{sb}	0.3126	0.0071	0.0025
x_{113}	-0.0974	0.0171	0.0036
x_{223}	0.0166	0.0036	0.0005
x_{123}	-0.0232	0.0074	0.0021
α_2^s	-0.0233	0.0011	0.0001
$f_{g/uu}^{[2]}$	0.0109	0.0020	0.0008
f_{uuggg}	0.8834	0.1834	0.050

6.2.4.3. \hat{H}_{214}

El Hamiltoniano que preserva P_{214} es

$$\begin{aligned} \hat{H}_{P_{214}} = & \hat{H}_0 + x_{113}\{\hat{\nu}_1^2, \nu_3\} + x_{223}\hat{\nu}_2^2\hat{\nu}_3 + x_{123}\hat{\nu}_2\{\hat{\nu}_1, \hat{\nu}_3\} + f_{uu/gggg}[\hat{T}_u^{\dagger 2}\hat{T}_g^4 + H.c.] \\ & + \alpha_2^s\{(\hat{n}_1 + \hat{n}_2), (\hat{D}_L + 2\hat{n}_1\hat{n}_2)\} + f_{g/bb}^{[2]}\hat{F}^2. \end{aligned} \quad (6.91)$$

Con este Hamiltoniano se obtuvo un $\text{rms} = 0.25 \text{ cm}^{-1}$ y se consideraron 18 parámetros. En la Tabla 6.17 se encuentran los niveles de energías experimentales y teóricos, las etiquetas locales y normales y el cuadrado de la contribución máxima en cada base. En la Tabla 6.18 se encuentran los parámetros y errores δ y ϵ . Es importante resaltar que para este

Hamiltoniano es necesario incluir interacciones de mayor orden respecto a los dos anteriores Hamiltonianos por lo que sugiere que las interacciones que preservan la poliada P_{214} no son fundamentales en el ajuste de las energías del CO_2 .

Tabla 6.17 Ajuste generado por el Hamiltoniano (6.91) asociado a la poliada P_{214} . Las energías están dadas en cm^{-1}

Número de Estado	Poliada			Estado normal	Coficiente normal	Estado local	Coficiente local	E_{exp}	E_{teo}	Δ
	P_{212}	P_{213}	P_{214}							
Simetría Σ_g										
1	2	2	2	0, 2, 0	0.504	0, 0, 1, 1	0.504	1285.408	1285.550	-0.142
2	2	2	2	1, 0, 0	0.504	0, 0, 1, 1	0.496	1388.184	1388.277	-0.093
1	4	4	4	1, 2, 0	0.503	0, 0, 2, 2	0.316	2548.367	2548.457	-0.090
2	4	4	4	2, 0, 0	0.664	0, 0, 2, 2	0.335	2671.143	2671.240	-0.097
3	4	4	4	1, 2, 0	0.496	0, 0, 2, 2	0.349	2797.136	2797.183	-0.047
1	6	6	6	1, 4, 0	0.443	1, 0, 2, 2	0.443	3792.684	3792.577	0.107
2	6	6	6	3, 0, 0	0.498	0, 0, 3, 3	0.261	3942.543	3942.479	0.064
3	6	6	6	3, 0, 0	0.408	0, 0, 3, 3	0.300	4064.275	4064.339	-0.064
4	6	6	6	1, 4, 0	0.462	0, 0, 3, 3	0.246	4225.097	4224.992	0.105
1	8	4	6	0, 0, 2	1.000	1, 1, 0, 0	0.500	4673.325	4673.355	-0.030
3	8	8	8	3, 2, 0	0.353	0, 0, 4, 4	0.209	5197.147	5196.967	0.180
4	8	8	8	4, 0, 0	0.567	0, 0, 4, 4	0.222	5330.600	5329.401	1.199
5	8	8	8	3, 2, 0	0.383	0, 0, 4, 4	0.282	5475.565	5475.650	-0.085
1	10	6	8	0, 2, 2	0.565	1, 1, 1, 1	0.283	5915.212	5915.457	-0.245
2	10	6	8	1, 0, 2	0.565	1, 1, 1, 1	0.217	6016.690	6016.872	-0.182
1	12	8	10	1, 2, 2	0.495	3, 0, 1, 1	0.371	7133.824	7133.898	-0.074
2	12	8	10	2, 0, 2	0.660	4, 0, 0, 0	0.495	7259.748	7260.250	-0.502
3	12	8	10	1, 2, 2	0.501	3, 0, 1, 1	0.376	7377.624	7377.718	-0.094
1	16	8	12	0, 0, 4	1.000	2, 2, 0, 0	0.375	9246.934	9246.882	0.052
1	18	10	14	0, 2, 4	0.624	2, 2, 1, 1	0.234	10444.894	10445.191	-0.297
2	18	10	14	1, 0, 4	0.624	4, 1, 0, 0	0.351	10546.614	10546.789	-0.175
1	24	12	18	0, 0, 6	1.000	3, 3, 0, 0	0.312	13721.136	13721.014	0.122
1	26	14	20	0, 2, 6	0.678	3, 3, 1, 1	0.212	14874.776	14875.268	-0.492
2	26	14	20	1, 0, 6	0.677	5, 2, 0, 0	0.286	14978.361	14978.364	0.000
1	32	16	24	0, 0, 8	0.999	4, 4, 0, 0	0.273	18096.357	18096.247	0.110
1	40	20	30	0, 0, 10	0.998	5, 5, 0, 0	0.246	22373.149	22373.121	0.028
2	48	24	36	0, 0, 12	0.988	6, 6, 0, 0	0.223	26552.200	26552.257	-0.057
Simetría Σ_u										
1	4	2	3	0, 0, 1	1.000	1, 0, 0, 0	1.000	2349.143	2349.181	-0.038
1	6	4	5	0, 2, 1	0.535	1, 0, 1, 1	0.535	3612.841	3613.054	-0.213
2	6	4	5	1, 0, 1	0.535	2, 0, 0, 0	0.535	3714.792	3714.929	-0.137
1	8	6	7	1, 2, 1	0.500	2, 0, 1, 1	0.500	4853.623	4853.707	-0.084
2	8	6	7	2, 0, 1	0.664	3, 0, 0, 0	0.498	4977.835	4978.186	-0.351
3	8	6	7	1, 2, 1	0.500	2, 0, 1, 1	0.500	5099.660	5099.701	-0.041
1	10	8	9	1, 4, 1	0.451	2, 0, 2, 2	0.451	6075.980	6075.752	0.228
2	10	8	9	3, 0, 1	0.467	1, 0, 3, 3	0.275	6227.916	6228.099	-0.183
3	10	8	9	3, 0, 1	0.441	1, 0, 3, 3	0.287	6347.851	6348.192	-0.341

Tabla 6.17 – *Continuación de la página anterior*

Número de Estado	Poliada			Estado normal	Coficiente normal	Estado local	Coficiente local	E_{exp}	E_{teo}	Δ
	P_{212}	P_{213}	P_{214}							
4	10	8	9	1, 4, 1	0.456	2, 0, 2, 2	0.456	6503.081	6503.008	0.073
1	12	6	9	0, 0, 3	1.000	2, 1, 0, 0	0.750	6972.577	6972.571	0.000
2	12	10	11	2, 4, 1	0.361	2, 0, 3, 3	0.361	7283.976	7283.348	0.628
3	12	10	11	3, 2, 1	0.367	1, 0, 4, 4	0.225	7460.521	7460.370	0.151
4	12	10	11	4, 0, 1	0.577	4, 1, 0, 0	0.325	7593.690	7593.868	-0.178
5	12	10	11	3, 2, 1	0.383	1, 0, 4, 4	0.268	7734.449	7734.860	-0.411
6	12	10	11	1, 6, 1	0.394	2, 0, 3, 3	0.394	7920.832	7920.825	0.000
1	14	8	11	0, 2, 3	0.595	2, 1, 1, 1	0.446	8192.551	8192.815	-0.264
2	14	8	11	1, 0, 3	0.595	2, 1, 1, 1	0.303	8293.951	8294.145	-0.194
4	14	12	13	4, 2, 1	0.328	2, 0, 4, 4	0.206	8676.716	8676.235	0.481
5	14	12	13	5, 0, 1	0.497	5, 1, 0, 0	0.249	8831.482	8831.193	0.289
6	14	12	13	5, 0, 1	0.353	1, 0, 5, 5	0.225	8965.225	8965.575	-0.350
7	14	12	13	3, 4, 1	0.288	1, 0, 5, 5	0.236	9137.799	9138.627	-0.828
1	16	10	13	1, 2, 3	0.488	2, 1, 2, 2	0.290	9388.994	9389.100	-0.106
2	16	10	13	2, 0, 3	0.652	5, 0, 0, 0	0.407	9516.969	9517.451	-0.482
3	16	10	13	1, 2, 3	0.501	4, 0, 1, 1	0.250	9631.353	9631.282	0.071
2	18	12	15	3, 0, 3	0.402	6, 0, 0, 0	0.251	10724.030	10724.125	-0.095
4	18	16	17	3, 8, 1	0.309	3, 0, 5, 5	0.200	10842.062	10842.699	-0.637
5	18	12	15	1, 4, 3	0.441	4, 0, 2, 2	0.220	10986.272	10985.946	0.326
1	20	10	15	0, 0, 5	1.000	3, 2, 0, 0	0.625	11496.437	11496.343	0.094
3	20	14	17	3, 2, 3	0.382	6, 0, 1, 1	0.239	11912.436	11911.906	0.530
5	20	14	17	4, 0, 3	0.579	7, 0, 0, 0	0.317	12048.732	12048.333	0.399
6	20	14	17	3, 2, 3	0.373	6, 0, 1, 1	0.233	12179.967	12180.194	-0.227
1	22	12	17	0, 2, 5	0.652	3, 2, 1, 1	0.407	12672.283	12672.652	-0.369
2	22	12	17	1, 0, 5	0.651	5, 1, 0, 0	0.326	12774.731	12774.847	-0.116
2	24	14	19	2, 0, 5	0.623	6, 1, 0, 0	0.263	13957.222	13957.374	-0.152
4	24	14	19	1, 2, 5	0.492	5, 1, 1, 1	0.246	14065.691	14065.257	0.434
1	28	14	21	0, 0, 7	1.000	4, 3, 0, 0	0.547	15921.088	15920.960	0.128
1	36	18	27	0, 0, 9	0.999	5, 4, 0, 0	0.492	20247.016	20246.944	0.072
1	44	22	33	0, 0, 11	0.985	6, 5, 0, 0	0.445	24474.800	24474.780	0.020
Simetría Π_g										
1	5	3	4	0, 1, 1	1.000	1, 0, 1, 0	1.000	3004.012	3004.087	-0.075
1	7	5	6	0, 3, 1	0.515	1, 0, 2, 1	0.515	4247.705	4247.848	-0.143
2	7	5	6	1, 1, 1	0.515	2, 0, 1, 0	0.515	4390.629	4390.671	-0.042
1	9	7	8	1, 3, 1	0.502	2, 0, 2, 1	0.502	5475.074	5475.025	0.049
2	9	7	8	2, 1, 1	0.598	3, 0, 1, 0	0.448	5632.765	5632.960	-0.195
3	9	7	8	1, 3, 1	0.498	2, 0, 2, 1	0.498	5790.576	5790.513	0.063
1	11	9	10	1, 5, 1	0.423	2, 0, 3, 2	0.423	6688.174	6687.777	0.397
2	11	9	10	3, 1, 1	0.449	1, 0, 4, 3	0.302	6863.556	6863.619	-0.063
3	11	9	10	3, 1, 1	0.412	1, 0, 4, 3	0.322	7023.674	7023.945	-0.271
4	11	9	10	1, 5, 1	0.438	2, 0, 3, 2	0.438	7203.825	7203.731	0.094
1	13	7	10	0, 1, 3	1.000	2, 1, 1, 0	0.750	7602.514	7602.407	0.107
3	13	11	12	3, 3, 1	0.325	1, 0, 5, 4	0.219	8081.835	8081.673	0.162
4	13	11	12	4, 1, 1	0.497	4, 1, 1, 0	0.280	8250.632	8250.879	-0.247

Tabla 6.17 – Continuación de la página anterior

Número de Estado	Poliada			Estado normal	Coficiente normal	Estado local	Coficiente local	E_{exp}	E_{teo}	Δ
	P_{212}	P_{213}	P_{214}							
5	13	11	12	3, 3, 1	0.360	1, 0, 5, 4	0.270	8425.005	8425.537	-0.532
1	15	9	12	0, 3, 3	0.557	2, 1, 2, 1	0.418	8803.270	8803.398	-0.128
2	15	9	12	1, 1, 3	0.557	2, 1, 2, 1	0.332	8944.140	8944.040	0.100
1	17	11	14	1, 3, 3	0.496	2, 1, 3, 2	0.249	9987.366	9987.319	0.047
2	17	11	14	2, 1, 3	0.594	5, 0, 1, 0	0.371	10145.489	10145.655	-0.166
4	17	11	14	1, 3, 3	0.499	4, 0, 2, 1	0.250	10297.083	10296.806	0.277
1	21	11	16	0, 1, 5	1.000	3, 2, 1, 0	0.625	12101.571	12101.432	0.139
1	29	15	22	0, 1, 7	1.000	4, 3, 1, 0	0.547	16501.568	16501.624	-0.056
1	37	19	28	0, 1, 9	0.999	5, 4, 1, 0	0.492	20803.300	20803.499	-0.199
Simetría Π_u										
1	1	1	1	0, 1, 0	1.000	0, 0, 1, 0	1.000	667.380	667.564	-0.184
1	3	3	3	1, 1, 0	0.506	0, 0, 2, 1	0.494	1932.470	1932.664	-0.194
2	3	3	3	0, 3, 0	0.506	0, 0, 2, 1	0.506	2076.856	2076.977	-0.121
1	5	5	5	1, 3, 0	0.502	0, 0, 3, 2	0.278	3181.464	3181.507	-0.043
2	5	5	5	2, 1, 0	0.597	0, 0, 3, 2	0.402	3339.356	3339.480	-0.124
3	5	5	5	1, 3, 0	0.496	0, 0, 3, 2	0.321	3500.672	3500.652	0.020
1	7	7	7	1, 5, 0	0.413	1, 0, 3, 2	0.413	4416.149	4415.959	0.190
2	7	7	7	3, 1, 0	0.467	0, 0, 4, 3	0.292	4591.117	4591.100	0.017
3	7	7	7	3, 1, 0	0.391	0, 0, 4, 3	0.331	4753.453	4753.548	-0.095
4	7	7	7	1, 5, 0	0.444	1, 0, 3, 2	0.444	4938.354	4938.196	0.158
1	9	5	7	0, 1, 2	1.000	1, 1, 1, 0	0.500	5315.713	5315.686	0.027
3	9	9	9	3, 3, 0	0.310	0, 0, 5, 4	0.207	5830.801	5830.590	0.211
4	9	9	9	4, 1, 0	0.491	0, 0, 5, 4	0.270	6000.532	6000.510	0.022
5	9	9	9	3, 3, 0	0.364	0, 0, 5, 4	0.281	6179.039	6179.217	-0.178
6	9	9	9	1, 7, 0	0.378	1, 0, 4, 3	0.378	6388.080	6387.798	0.282
1	11	7	9	0, 3, 2	0.536	1, 1, 2, 1	0.268	6537.960	6538.076	-0.116
2	11	7	9	1, 1, 2	0.536	1, 1, 2, 1	0.232	6679.706	6679.678	0.028
5	11	11	11	5, 1, 0	0.455	0, 0, 6, 5	0.208	7240.003	7239.725	0.278
7	11	11	11	4, 3, 0	0.267	0, 0, 6, 5	0.235	7616.632	7617.115	-0.483
8	11	11	11	2, 7, 0	0.352	1, 1, 4, 3	0.176	7847.821	7847.637	0.184
1	13	9	11	1, 3, 2	0.500	3, 0, 2, 1	0.375	7743.696	7743.609	0.087
2	13	9	11	2, 1, 2	0.597	4, 0, 1, 0	0.448	7901.472	7901.673	-0.201
4	13	9	11	1, 3, 2	0.499	3, 0, 2, 1	0.375	8056.025	8055.882	0.143
1	17	9	13	0, 1, 4	1.000	2, 2, 1, 0	0.375	9864.854	9864.304	0.550
1	25	13	19	0, 1, 6	1.000	3, 3, 1, 0	0.312	14313.923	14313.851	0.072
1	33	17	25	0, 1, 8	0.999	4, 4, 1, 0	0.273	18664.574	18664.818	-0.244
Simetría Δ_g										
1	2	2	2	0, 2, 0	1.000	0, 0, 2, 0	1.000	1335.131	1335.427	-0.296
1	4	4	4	1, 2, 0	0.513	0, 0, 3, 1	0.487	2585.022	2585.226	-0.204
2	4	4	4	0, 4, 0	0.513	0, 0, 3, 1	0.513	2760.725	2760.826	-0.101
1	6	6	6	1, 4, 0	0.501	0, 0, 4, 2	0.260	3822.012	3822.012	0.000
2	6	6	6	2, 2, 0	0.568	0, 0, 4, 2	0.430	4007.914	4008.031	-0.117
3	6	6	6	1, 4, 0	0.496	0, 0, 4, 2	0.311	4197.361	4197.253	0.108
2	8	8	8	3, 2, 0	0.452	0, 0, 5, 3	0.306	5245.280	5245.494	-0.214

Tabla 6.17 – *Continuación de la página anterior*

Número de Estado	Poliada			Estado normal	Coficiente normal	Estado local	Coficiente local	E_{exp}	E_{teo}	Δ
	P_{212}	P_{213}	P_{214}							
3	8	8	8	3, 2, 0	0.380	0, 0, 5, 3	0.349	5437.040	5437.322	-0.282
4	8	8	8	1, 6, 0	0.434	1, 0, 4, 2	0.434	5644.900	5644.572	0.328
1	10	6	8	0, 2, 2	1.000	1, 1, 2, 0	0.500	5958.512	5958.447	0.065
1	12	8	10	0, 4, 2	0.520	1, 1, 3, 1	0.260	7166.022	7166.040	-0.018
2	12	8	10	1, 2, 2	0.520	1, 1, 3, 1	0.240	7338.157	7337.999	0.158
1	18	10	14	0, 2, 4	1.000	2, 2, 2, 0	0.375	10482.428	10482.287	0.141
1	26	14	20	0, 2, 6	1.000	3, 3, 2, 0	0.312	14907.224	14907.377	-0.153
Simetría Δ_u										
1	6	4	5	0, 2, 1	1.000	1, 0, 2, 0	1.000	3659.272	3659.359	-0.087
1	8	6	7	0, 4, 1	0.504	1, 0, 3, 1	0.504	4887.965	4888.056	-0.091
2	8	6	7	1, 2, 1	0.504	2, 0, 2, 0	0.504	5061.778	5061.730	0.048
1	10	8	9	1, 4, 1	0.502	2, 0, 3, 1	0.502	6103.683	6103.514	0.169
2	10	8	9	2, 2, 1	0.569	1, 0, 4, 2	0.431	6288.493	6288.595	-0.102
3	10	8	9	1, 4, 1	0.498	2, 0, 3, 1	0.498	6474.532	6474.385	0.147
1	12	10	11	1, 6, 1	0.405	2, 0, 4, 2	0.405	7307.672	7307.128	0.544
2	12	10	11	3, 2, 1	0.439	1, 0, 5, 3	0.314	7505.245	7505.266	-0.021
3	12	10	11	3, 2, 1	0.395	1, 0, 5, 3	0.342	7694.402	7694.677	-0.275
4	12	10	11	1, 6, 1	0.428	2, 0, 4, 2	0.428	7897.550	7897.480	0.070
1	14	8	11	0, 2, 3	1.000	2, 1, 2, 0	0.750	8232.883	8232.739	0.144
1	16	10	13	0, 4, 3	0.537	2, 1, 3, 1	0.403	9419.118	9419.228	-0.110
2	16	10	13	1, 2, 3	0.537	2, 1, 3, 1	0.347	9589.819	9589.680	0.139
2	18	12	15	2, 2, 3	0.568	5, 0, 2, 0	0.355	10776.111	10775.748	0.363
1	22	12	17	0, 2, 5	1.000	3, 2, 2, 0	0.625	12707.189	12707.146	0.043
1	30	16	23	0, 2, 7	0.999	4, 3, 2, 0	0.547	17082.592	17083.042	-0.450
Simetría Φ_g										
1	7	5	6	0, 3, 1	1.000	1, 0, 3, 0	1.000	4314.914	4314.997	-0.083
1	9	7	8	1, 3, 1	0.504	2, 0, 3, 0	0.504	5531.303	5531.300	0.000
2	9	7	8	0, 5, 1	0.504	1, 0, 4, 1	0.504	5730.605	5730.482	0.123
1	11	9	10	1, 5, 1	0.501	2, 0, 4, 1	0.501	6736.764	6736.508	0.256
2	11	9	10	2, 3, 1	0.553	1, 0, 5, 2	0.446	6944.734	6944.761	-0.027
3	11	9	10	1, 5, 1	0.498	2, 0, 4, 1	0.498	7154.627	7154.316	0.311
1	15	9	12	0, 3, 3	1.000	2, 1, 3, 0	0.750	8863.679	8863.568	0.111
1	23	13	18	0, 3, 5	1.000	3, 2, 3, 0	0.625	13313.282	13313.487	-0.205
Simetría Φ_u										
1	3	3	3	0, 3, 0	1.000	0, 0, 3, 0	1.000	2003.246	2003.590	-0.344
1	5	5	5	1, 3, 0	0.518	0, 0, 4, 1	0.482	3240.623	3240.804	-0.181
2	5	5	5	0, 5, 0	0.518	0, 0, 4, 1	0.518	3442.215	3442.258	-0.043
1	7	7	7	1, 5, 0	0.501	1, 0, 4, 1	0.501	4467.116	4467.099	0.017
2	7	7	7	2, 3, 0	0.551	0, 0, 5, 2	0.445	4676.791	4676.886	-0.095
3	7	7	7	1, 5, 0	0.496	0, 0, 5, 2	0.306	4890.096	4889.865	0.231
4	9	9	9	1, 7, 0	0.429	1, 0, 5, 2	0.429	6346.709	6346.350	0.359
1	11	7	9	0, 3, 2	1.000	1, 1, 3, 0	0.500	6601.713	6601.641	0.072
1	19	11	15	0, 3, 4	1.000	2, 2, 3, 0	0.375	11100.852	11100.832	0.020
Simetría Γ_g										

Tabla 6.17 – Continuación de la página anterior

Número de Estado	Poliada			Estado normal	Coeficiente normal	Estado local	Coeficiente local	E_{exp}	E_{teo}	Δ
	P_{212}	P_{213}	P_{214}							
1	4	4	4	0, 4, 0	1.000	0, 0, 4, 0	1.000	2671.715	2672.052	-0.337
1	6	6	6	1, 4, 0	0.522	0, 0, 5, 1	0.478	3898.314	3898.451	-0.137
2	6	6	6	0, 6, 0	0.522	0, 0, 5, 1	0.522	4122.269	4122.221	0.048
1	8	8	8	1, 6, 0	0.500	1, 0, 5, 1	0.500	5115.300	5115.444	-0.144
2	8	8	8	2, 4, 0	0.541	0, 0, 6, 2	0.455	5345.600	5346.042	-0.442
Simetría Γ_u										
1	8	6	7	0, 4, 1	1.000	1, 0, 4, 0	1.000	4970.928	4971.001	-0.073
1	10	8	9	1, 4, 1	0.510	2, 0, 4, 0	0.510	6176.701	6176.649	0.052
2	10	8	9	0, 6, 1	0.510	1, 0, 5, 1	0.510	6398.111	6397.861	0.250
Simetría H_g										
1	9	7	8	0, 5, 1	1.000	1, 0, 5, 0	1.000	5627.331	5627.370	-0.039
2	11	9	10	0, 7, 1	0.515	1, 0, 6, 1	0.515	7064.660	7064.346	0.314
Simetría H_u										
1	5	5	5	0, 5, 0	1.000	0, 0, 5, 0	1.000	3340.528	3340.814	-0.286
1	7	7	7	1, 5, 0	0.526	0, 0, 6, 1	0.474	4557.595	4557.675	-0.080
2	7	7	7	0, 7, 0	0.526	0, 0, 6, 1	0.526	4801.365	4801.204	0.161
Simetría I_g										
1	6	6	6	0, 6, 0	1.000	0, 0, 6, 0	1.000	4009.676	4009.876	-0.200
1	8	8	8	1, 6, 0	0.529	0, 0, 7, 1	0.471	5218.700	5218.184	0.516
Simetría I_u										
1	10	8	9	0, 6, 1	1.000	1, 0, 6, 0	1.000	6284.098	6284.105	0.000
Simetría J_u										
1	7	7	7	0, 7, 0	1.000	0, 0, 7, 0	1.000	4679.156	4679.419	-0.263

Tabla 6.18 Parámetros obtenidos del ajuste del Hamiltoniano (6.91) asociado a la poliada P_{214} . La doble línea separa los parámetros comunes a las tres poliadas de las interacciones específicas para esta poliada.

Parámetro	Valor optimizado	error ϵ	error δ
ω_1	1356.19	0.2094	0.0202
ω_2	667.40	0.0602	0.0067
ω_3	2380.84	0.0693	0.0082
x_{11}	1.3541	0.0474	0.0068
x_{22}	0.4309	0.0259	0.0011
x_{33}	-5.1609	0.0175	0.0012
x_{12}	-1.1182	0.1189	0.0077
x_{13}	4.3973	0.0771	0.0148
x_{23}	-12.8147	0.0277	0.0051
g_{22}	-0.1023	0.0324	0.0023
$f_{g/uu}$	-51.896	0.0199	0.0062
α_1^{sb}	0.2828	0.0072	0.0025
x_{113}	-0.0931	0.0195	0.0043
x_{223}	0.01568	0.0041	0.0006
x_{123}	-0.03385	0.0084	0.0021
α_2^s	-0.01443	0.00106	0.0001
$f_{g/uu}^{[2]}$	0.0015	0.0020	0.0006
f_{uugggg}	-0.1975	0.0722	0.0322

En los tres casos analizados, los parámetros espectroscópicos del Hamiltoniano (6.76) toman valores similares y los valores de error ϵ y δ evidencian que los parámetros están bien determinados. Los resultados se resumen en la Tabla 6.19. Es difícil juzgar cuál Hamiltoniano describe mejor las vibraciones en el CO_2 , sin embargo, se puede decir que la interacción de Fermi es crucial para obtener la calidad que se obtuvo en los ajustes. Estos resultados son comparables con cálculos variacionales reportados por lo que estos modelos son una alternativa viable para reproducir el espectro vibracional de moléculas triatómicas lineales.

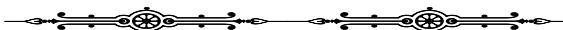


Tabla 6.19 Resultados de los ajustes del dióxido de carbono para las tres poliadas.

	P_{212}	P_{213}	P_{214}
Número de energías experimentales	178	178	178
Número de parámetros	19	18	18
rms	0.14 cm^{-1}	0.17 cm^{-1}	0.25 cm^{-1}

En este capítulo se ha realizado una descripción espectroscópica de dos moléculas triatómicas usando un modelo simple de osciladores de Morse en la representación algebraica y se han podido apreciar las múltiples ventajas de los métodos algebraicos. En el caso del ozono, se puede concluir que un estudio del rompimiento de la poliada puede llevar a mejores resultados. En cuanto al dióxido de carbono, los resultados son inmejorables a este nivel de aproximación y para determinar cual poliada es mejor, es necesario evaluar las funciones de onda a través del espectro Raman.

Capítulo 7

Teoría de perturbaciones de van Vleck

En el capítulo anterior se realizó la descripción vibracional del ozono y del dióxido de carbono comparando tres poliadas para cada molécula. En todos los casos, los Hamiltonianos estudiados sólo consideraban las interacciones establecidas por la poliada dada, es decir, las demás interacciones fueron descartadas del Hamiltoniano. Resulta natural buscar un método que permita incluir las interacciones excluidas pero sin perder las ventajas técnicas que provee un Hamiltoniano diagonal en bloques. La teoría de perturbaciones canónicas de Van Vleck [76] ha sido ampliamente usada para transformar Hamiltonianos a Hamiltonianos efectivos, donde la forma del nuevo Hamiltoniano es más adecuada para el estudio de estados vibracionales altamente excitados de moléculas poliatómicas respecto al Hamiltoniano original [80]. La información contenida en el Hamiltoniano transformado es la misma que la del Hamiltoniano original. Esta técnica permite tener una gran flexibilidad al momento de escoger la forma del Hamiltoniano transformado para mejorar el estudio de las características del sistema que está siendo estudiado. Este método perturbativo ha sido aplicado tanto en el desacoplamiento de los modos de vibración-rotación [13], como también en la descripción vibracional de moléculas del tipo A_2B [173].

Retomando los resultados del capítulo anterior se puede decir que para el ozono es de vital importancia elegir la poliada P_{11} para obtener los mejores resultados. Las otras dos poliadas muestran resultados pobres respecto a P_{11} . Sin embargo, aún comparando con el mejor caso del ozono, los tres ajustes del dióxido de carbono son bastante superiores, en número de niveles ajustados, número de parámetros y desviación cuadrática. En este capítulo se toma el caso del ozono para realizar el rompimiento de poliada y tener en cuenta interacciones que no conserven la poliada de un ajuste dado buscando una mejora en la descripción vibracional. Las interacciones que van a romper la poliada van a ser

tomadas de las poliadas consideradas en el capítulo 6, es decir, a un ajuste con una poliada P dada se va a considerar alguna de las otras dos poliadas con las que se trabajó. Dado que las funciones de onda obtenidas en cada ajuste mostraron ser diferentes después de 4000 cm^{-1} , Figura 6.3, se espera que las nuevas contribuciones incluyan interacciones importantes que no se han tenido en cuenta y mejoren los ajustes.

7.1. Planteamiento del problema

Como resultado del análisis de las tres poliadas usadas para describir vibracionalmente el ozono se puede plantear que un Hamiltoniano de la forma

$$\hat{H} = \hat{H}_0^P + \lambda \hat{V}^{P'}, \quad (7.1)$$

con λ como parámetro perturbativo. El Hamiltoniano \hat{H}_0^P puede preservar cualquiera de las tres poliadas

$$P_{11} = \nu_1 + \nu_2 + \nu_3, \quad (7.2)$$

$$P_{21} = 2(\nu_1 + \nu_3) + \nu_2, \quad (7.3)$$

$$P_{32} = 3(\nu_1 + \nu_3) + 2\nu_2, \quad (7.4)$$

consideradas en el capítulo 6 para el ozono, y $\hat{V}^{P'}$ contener las interacciones características de poliada diferente:

$$\begin{aligned} \hat{V}_{P_{11}} &= \rho_1^{[2]} [(\hat{b}_r^\dagger + \hat{b}_{r'})\hat{b}_\theta + H.c.] \\ \hat{V}_{P_{21}} &= \zeta_3^{[3]} (\hat{b}_r^\dagger + \hat{b}_{r'})\hat{b}_\theta^2, \\ \hat{V}_{P_{32}}^{12} &= \xi_{113}^{[5]} [(\hat{b}_r^{\dagger 2} + \hat{b}_{r'}^{\dagger 2})\hat{b}_\theta^3 + H.c.], \\ \hat{V}_{P_{32}}^{13} &= \xi_{123}^{[5]} (\hat{b}_r^\dagger \hat{b}_{r'}^\dagger \hat{b}_\theta^3 + H.c.). \end{aligned} \quad (7.5)$$

Se espera que este tratamiento mejore los resultados obtenidos ya que se consideran interacciones que no preservan la poliada P y que pueden ser contribuciones importantes para una poliada P' dada.

El Hamiltoniano (7.1) con estados propios $|\Phi^i\rangle$ satisface la ecuación de valores propios dada por

$$\hat{H} |\Phi^i\rangle = E^i |\Phi^i\rangle. \quad (7.6)$$

Los estados $|\Phi^i\rangle$ pueden escribirse como una combinación lineal de las funciones propias de \hat{H}_0^P

$$|\Phi^i\rangle = \sum_{\Psi_j} Q_{\Psi_j}^i |\Psi_j\rangle, \quad (7.7)$$

teniendo en cuenta que

$$\begin{aligned} \hat{H}_0^P |\Psi_j\rangle &= E_j |\Psi_j\rangle, \\ |\Psi_j\rangle &= \sum_{\nu_1\nu_2\nu_3} C_{\nu_1\nu_2\nu_3}^j |\nu_1\nu_2\nu_3\rangle, \end{aligned} \quad (7.8)$$

siendo $|\Psi_j\rangle$ los estados propios obtenidos por la diagonalización de cada Hamiltoniano (6.39) del capítulo 6.

7.2. Teoría de perturbaciones de van Vleck

El método de transformaciones de contacto para diagonalizar el Hamiltoniano (7.1) estará caracterizado por no perder la estructura de bloques por poliada en la representación matricial. La teoría de perturbaciones de van Vleck da la base teórica para aplicar este método. Tomando como punto de partida el Hamiltoniano (7.1) se realiza una transformación unitaria para obtener el Hamiltoniano transformado \tilde{H}

$$\tilde{H} = \hat{U} \hat{H} \hat{U}^{-1}, \quad (7.9)$$

donde la transformación unitaria involucra al operador Hermitiano \hat{S}

$$\hat{U} = e^{i\lambda\hat{S}}; \quad \hat{S} = \hat{S}^\dagger. \quad (7.10)$$

El Hamiltoniano \tilde{H} satisface la siguiente ecuación de valores propios

$$\tilde{H} |\Theta^i\rangle = E^i |\Theta^i\rangle. \quad (7.11)$$

La conexión entre los estados $|\Theta\rangle$ y $|\Phi\rangle$ está dada por

$$\begin{aligned} |\Theta^j\rangle &= \hat{U} |\Phi^j\rangle, \\ |\Phi^j\rangle &= \hat{U}^{-1} |\Theta^j\rangle = e^{-i\lambda\hat{S}} |\Theta^j\rangle. \end{aligned} \quad (7.12)$$

Por otra parte \tilde{H} toma la forma de un desarrollo en términos del parámetro perturbativo λ :

$$\tilde{H} = \tilde{H}_0 + \lambda \tilde{H}_1 + \lambda^2 \tilde{H}_2 + \dots \quad (7.13)$$

Para obtener (7.13) de (7.9), es necesario hacer un desarrollo en serie de Taylor de (7.10) en términos de λ . La equivalencia de los términos entre \hat{H} y \tilde{H} está determinada por el orden de λ . Para términos a segundo orden se tiene:

$$\begin{aligned} \tilde{H}_0 &= \hat{H}_0^P, \\ \tilde{H}_1 &= \hat{V}^{P'} + i[\hat{S}, \hat{H}_0^P], \\ \tilde{H}_2 &= i[\hat{S}, \hat{V}^{P'}] - \frac{1}{2} [\hat{S}, [\hat{S}, \hat{H}_0^P]]. \end{aligned} \quad (7.14)$$

Hasta ahora el operador \hat{S} está indeterminado pero se seleccionará su acción sobre la base de tal forma que sus elementos de matriz sean cero para estados de la misma poliada y diferente de cero para estados de diferentes poliadas. Para ello, se toma la siguiente notación: $|m\rangle$ y $|n\rangle$ representan estados que pertenecen a la misma poliada $P(n)$, mientras que $|\alpha\rangle$, $|\beta\rangle$ y $|\gamma\rangle$ los que pertenecen a poliadas diferentes:

$$P(m) = P(n) \neq P(s); \quad s = \alpha, \beta, \gamma; \quad P(\alpha) \neq P(\beta) \neq P(\gamma). \quad (7.15)$$

Bajo la condición

$$\langle m | \tilde{H}_1 | n \rangle = \langle m | \hat{H}_1 | n \rangle \quad \text{y} \quad \langle m | \tilde{H}_1 | \alpha \rangle = 0, \quad (7.16)$$

se demanda que los elementos de matriz de \hat{S}_1 deben satisfacer

$$\langle m | \hat{S}_1 | n \rangle = 0; \quad \langle m | \hat{S}_1 | \alpha \rangle = -i \frac{\langle m | \hat{H}_1 | \alpha \rangle}{E_m - E_\alpha}, \quad (7.17)$$

por lo que los elementos de matriz de \tilde{H} quedan dados por

$$\langle \Theta_j | \tilde{H}_0 | \Theta_i \rangle = \langle \Theta_j | \hat{H}_0^P | \Theta_i \rangle = E_i \delta_{ij}, \quad (7.18a)$$

$$\langle \Theta_j | \tilde{H}_1 | \Theta_i \rangle = \langle \Theta_j | \hat{H}_1 | \Theta_i \rangle = 0, \quad (7.18b)$$

$$\langle \Theta_j | \tilde{H}_2 | \Theta_i \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \langle \Theta_j | \hat{V}^{P'} | \Theta_{\alpha} \rangle \langle \Theta_{\alpha} | \hat{V}^{P'} | \Theta_i \rangle \left(\frac{1}{E_j - E_{\alpha}} + \frac{1}{E_i - E_{\alpha}} \right). \quad (7.18c)$$

En (7.18c) está la contribución de las interacciones que rompen la poliada P pero la representación matricial de \tilde{H} permanece en bloques por poliada. Estas contribuciones están ponderadas por la energía, entre más cercanos estén los niveles de energía que no

preservan P la contribución es mayor. Es importante resaltar que los elementos de matriz de (7.18c) están en la base (7.7) por lo que las interacciones (7.5) deben estar calculadas en esa base.

7.3. Rompimiento de la poliada en el ozono

Para implementar el método anterior a la descripción espectroscópica del ozono se van a tomar en cuenta los ajustes realizados en el capítulo 6 con el propósito de optimizar todos los parámetros a orden cero en adición al perturbativo. Para evaluar la calidad de los ajustes se usa σ

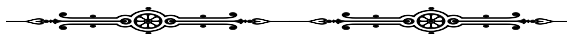
$$\sigma = \left[\sum_{i=1}^{N_{exp}} (E_{exp}^i - E_{cal}^i)^2 \right]^{1/2}, \quad (7.19)$$

que ya no tiene en cuenta el número de parámetros, en adición a la desviación cuadrática media (6.49). Se considera más de un ajuste para cada poliada con el fin de evaluar si el ajuste de niveles de energías con grandes desviaciones mejora.

Los resultados se presentan en la Tabla 7.1 donde se puede ver que la interacción de Fermi en la poliada P_{11} no es una interacción importante. Para las otras dos poliadas, P_{21} y P_{32} , al incluir la interacción característica de P_{11} se obtiene una mejora de hasta el 10% en casi todos los casos, que para un método perturbativo es un resultado bastante aceptable. A pesar de esto, la calidad del ajuste no es comparable al de la poliada P_{11} sin perturbación. Esto confirma que dicha poliada contiene las interacciones más importantes a pesar de que no corresponde a lo establecido por las resonancias de los modos fundamentales.

Tabla 7.1 Resultados del método perturbativo para el ozono.

\hat{H}_0^P	N. parámetros	N. energías	rms _i	$\hat{V}^{P'}$	rms _f	%
P ₁₁	23	121	1.84972	P ₂₁	1.85735	-0.41
P ₁₁	23	123	2.22341	P ₂₁	2.23459	-0.50
P ₁₁	23	130	2.78577	P ₂₁	2.79875	-0.47
P ₂₁	23	98	2.8853	P ₁₁	2.74504	4.86
P ₂₁	23	103	3.53946	P ₁₁	3.24730	8.25
P ₂₁	23	105	4.0245	P ₁₁	3.67226	8.75
P ₃₂	26	100	2.64355	P ₁₁	2.36647	10.48
P ₃₂	26	106	3.25006	P ₁₁	3.26919	-0.59
P ₃₂	26	109	3.64991	P ₁₁	3.50393	3.99



En este capítulo queda establecido un método general y sistemático para tomar en cuenta interacciones que rompen la poliada. En el caso del ozono la poliada P_{11} muestra nuevamente ser bastante superior que P_{21} y P_{32} para describir los niveles de energía vibracionales del ozono. Dado que en el caso del CO_2 las tres poliadas arrojaron resultados bastante similares es importante evaluar las funciones de onda por medio de las intensidades de transición del espectro Raman para así poder determinar cual poliada es mejor y definir si el método perturbativo presentado aquí es necesario.

Capítulo 8

Conclusiones y perspectivas

La principal contribución de este trabajo es la identificación de una región donde ocurre una transición local-normal como consecuencia del rompimiento de la poliada local en un sistema de dos osciladores interactuantes. Esta transición está asociada a la baja capacidad de obtener las constantes de fuerza adecuadas a través de un modelo local y determina la región donde la poliada local es una buena aproximación de la poliada normal. Esto se ha logrado mediante el estudio de una trayectoria parimétrica unidimensional partiendo del Hamiltoniano de dos osciladores de Morse interactuantes.

Considerando las diferentes resonancias entre los modos fundamentales de una molécula se pueden asociar distintas poliadas. Cada poliada establece unas interacciones características que dominan el ajuste del espectro vibracional. Sobre esta base, se desarrolló un método sistemático para incluir interacciones que rompen la poliada con el fin de mejorar la calidad de la descripción vibracional de una molécula del tipo A_2B . Este método se aplicó en el análisis espectroscópico del ozono.

A continuación se exponen algunas conclusiones particulares.

- La transición local-normal detectada en este trabajo difiere del punto de vista tradicional desarrollado en la década de los ochenta donde se analizaba una transición entre niveles de energía para moléculas con carácter local.
- En un sistema de dos osciladores armónicos interactuantes, se establece la transición local-normal a través de la capacidad para estimar las constantes de fuerza a partir de un modelo local. Las técnicas usadas en este trabajo no detectan la transición local-normal dada la integrabilidad del sistema de dos osciladores armónicos interactuantes.
- Se estableció la relación entre la poliada local y normal, y las condiciones bajo las cuales son equivalentes.

- En un sistema de dos osciladores de Morse interactuantes, se detectó la transición local-normal a través del cálculo de la máxima componente en la base local y normal, los diagramas de correlación de energía, la densidad de probabilidad, la mezcla de poliada, la fidelidad, la entropía y las secciones de Poincaré.
- Los diagramas de correlación de energía presentan cruces evitados. Se caracterizaron dos clases de cruces evitados: uno debido a un efecto túnel dinámico y otro por resonancias.
- A través de las secciones de Poincaré se detectó caos en la región de la transición local-normal. Esta resultó ser la técnica más sensible en la detección de la región donde ocurre la transición local-normal ya que permite determinar de manera precisa dicho intervalo.
- La transición local-normal se evaluó en un sistema con evolución temporal donde la modificación de la geometría indujo un cambio en el carácter de los modos vibracionales de algunas moléculas. Se pudo determinar el rompimiento de la poliada local en el tiempo para dos osciladores armónicos.
- La aproximación lineal en el desarrollo de operadores de segunda cuantización para el potencial de Morse reproduce las principales características de la transición local-normal y permite realizar un proceso de anarmonización de manera sencilla introduciendo las anarmonicidades intrínsecas del potencial de Morse.
- Se evaluaron tres poliadas para el ozono donde la poliada P_{11} que no considera las resonancias entre los modos fundamentales presentó mejores resultados en cuanto a la calidad del ajuste del espectro, confirmando el carácter local dominante en el ozono. Las poliadas P_{21} y P_{32} mostraron resultados pobres en cuanto número de niveles de energías ajustados, desviación cuadrática media, y en el caso de la poliada P_{32} número de parámetros.
- Al momento de incluir la interacción de Fermi característica de la poliada P_{21} en el ajuste de la poliada P_{11} a través del método de transformaciones canónicas de van Vleck, no hubo mejora alguna. Esto confirma el hecho de que la poliada P_{11} considera las interacciones más importantes y que al menos en este orden de desviación, la contribución de Fermi es despreciable. Ocurre lo contrario para la poliada P_{21} y P_{32} donde al incluir la principal interacción de P_{11} hubo mejoras de hasta el 10%, resultado muy bueno para un método perturbativo.
- En cuanto al dióxido de carbono, las tres poliadas consideradas dan una excelente descripción vibracional con resultados muy similares. Las tres poliadas ajustan el

total de los niveles de energías experimentales disponibles (178) a un rms del orden de 0.1 cm^{-1} , y número de parámetros entre 18 y 19. Estos resultados compiten en calidad con los ajustes variacionales.

Las perspectivas de este trabajo van direccionadas a hacer un análisis clásico del rompimiento de la poliada en el marco de los estados coherentes. Se hace necesario hacer un análisis rotacional del ozono para clarificar si de esta manera es posible mejorar el ajuste espectroscópico. Para el dióxido de carbono, buscamos predecir el espectro Raman para las distintas poliadas con el objetivo de evaluar la poliada más adecuada para la descripción vibracional de dicha molécula. Este trabajo sienta las bases para extender el análisis vibracional basado en el rompimiento de la poliada a otras moléculas. Se espera realizar el análisis de una molécula con comportamiento intermedio entre la localidad y la normalidad, tal como el dióxido de azufre, con las herramientas usadas en este trabajo.

Apéndice A

Relación entre los operadores locales

En general los operadores bosónicos locales $\{\hat{a}_j, \hat{a}_j^\dagger\}$, $j = 1, 2$, están relacionados a los invariantes temporales $\{\hat{A}_\gamma(t), \hat{A}_\gamma^\dagger(t)\}$, $\gamma = g, u$, por medio de la relación matricial

$$\begin{pmatrix} \hat{a}_1 \\ \hat{a}_1^\dagger \\ \hat{a}_2 \\ \hat{a}_2^\dagger \end{pmatrix} = \sqrt{\frac{\mu\omega}{2}} \begin{pmatrix} \chi_g(t) + \frac{i\zeta_g(t)}{\mu\omega} & \chi_g^*(t) + \frac{i\zeta_g^*(t)}{\mu\omega} & \chi_u(t) + \frac{i\zeta_u(t)}{\mu\omega} & \chi_u^*(t) + \frac{i\zeta_u^*(t)}{\mu\omega} \\ \chi_g(t) - \frac{i\zeta_g(t)}{\mu\omega} & \chi_g^*(t) - \frac{i\zeta_g^*(t)}{\mu\omega} & \chi_u(t) - \frac{i\zeta_u(t)}{\mu\omega} & \chi_u^*(t) - \frac{i\zeta_u^*(t)}{\mu\omega} \\ \chi_g(t) + \frac{i\zeta_g(t)}{\mu\omega} & \chi_g^*(t) + \frac{i\zeta_g^*(t)}{\mu\omega} & -\chi_u(t) - \frac{i\zeta_u(t)}{\mu\omega} & -\chi_u^*(t) - \frac{i\zeta_u^*(t)}{\mu\omega} \\ \chi_g(t) - \frac{i\zeta_g(t)}{\mu\omega} & \chi_g^*(t) - \frac{i\zeta_g^*(t)}{\mu\omega} & -\chi_u(t) + \frac{i\zeta_u(t)}{\mu\omega} & -\chi_u^*(t) + \frac{i\zeta_u^*(t)}{\mu\omega} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{A}_g(t) \\ \hat{A}_g^\dagger(t) \\ \hat{A}_u(t) \\ \hat{A}_u^\dagger(t) \end{pmatrix}, \quad (\text{A.1})$$

donde

$$\chi_\gamma(t) = \frac{\alpha_\gamma(t)}{2} e^{-i\phi_\gamma}, \quad \zeta_\gamma(t) = \frac{e^{-i\phi_\gamma}}{2i} \left(\frac{1}{\alpha_\gamma(t)} + i \frac{\dot{\alpha}_\gamma}{G_{\gamma\gamma}} \right). \quad (\text{A.2})$$

A partir de (A.1) se puede encontrar la evolución temporal de la poliada local $\hat{P}_L = \hat{n}_1 + \hat{n}_2$, donde \hat{n}_1 y \hat{n}_2 son funciones de los operadores $\{\hat{A}_\gamma(t), \hat{A}_\gamma^\dagger(t)\}$. Además, es posible obtener los valores promedio asociados con la poliada local a través de los eigenestados de los operadores $\{\hat{A}_\gamma(t), \hat{A}_\gamma^\dagger(t)\}$, i.e.

$$\langle \hat{P}_L \rangle = \langle n_g, n_u, t | \hat{P}_L | n_g, n_u, t \rangle. \quad (\text{A.3})$$

El resultado de este cálculo es dado por la ecuación (4.37).

Además es posible expresar el conjunto $\{\hat{a}_j, \hat{a}_j^\dagger\}$ en términos de los operadores $\{\hat{A}_{j\gamma}, \hat{A}_{j\gamma}^\dagger\}$ a través de la relación (4.27). En particular, en el límite local esta relación toma la forma (4.31), i.e.

$$\begin{pmatrix} \hat{A}_g(t) \\ \hat{A}_g^\dagger(t) \\ \hat{A}_u(t) \\ \hat{A}_u^\dagger(t) \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{A}_1(t) \\ \hat{A}_1^\dagger(t) \\ \hat{A}_2(t) \\ \hat{A}_2^\dagger(t) \end{pmatrix}, \quad (\text{A.4})$$

y tomando en cuenta que en este límite $\alpha_g(t) = \alpha_u(t) = \alpha(t)$, entonces

$$\begin{pmatrix} \hat{a}_1 \\ \hat{a}_1^\dagger \\ \hat{a}_2 \\ \hat{a}_2^\dagger \end{pmatrix} = \sqrt{\mu\omega} \begin{pmatrix} \chi(t) + \frac{i\zeta(t)}{\mu\omega} & \chi^*(t) + \frac{i\zeta^*(t)}{\mu\omega} & 0 & 0 \\ \chi(t) - \frac{i\zeta(t)}{\mu\omega} & \chi^*(t) - \frac{i\zeta^*(t)}{\mu\omega} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \chi(t) + \frac{i\zeta(t)}{\mu\omega} & \chi^*(t) + \frac{i\zeta^*(t)}{\mu\omega} \\ 0 & 0 & \chi(t) - \frac{i\zeta(t)}{\mu\omega} & \chi^*(t) - \frac{i\zeta^*(t)}{\mu\omega} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{A}_1(t) \\ \hat{A}_1^\dagger(t) \\ \hat{A}_2(t) \\ \hat{A}_2^\dagger(t) \end{pmatrix}, \quad (\text{A.5})$$

a partir del cual podemos obtener la evolución temporal de la poliada local \hat{P}_L en el límite local. Los valores promedios de este operador pueden ser calculados por medio de los eigenestados de $\{\hat{A}_j, \hat{A}_j^\dagger\}$, lo cual produce

$$\langle n_1, n_2, t | \hat{P}_L | n_1, n_2, t \rangle = \frac{1}{2\hbar} \sum_{j=1,2} \left[\mu\omega \sigma_{q_j}^2 + \frac{1}{\mu\omega} \sigma_{p_j}^2 \right] - 1 \quad (\text{A.6})$$

que es precisamente (4.37) en el límite local.

Apéndice B

Constantes de fuerza y parámetros espectroscópicos en el ozono

En esta sección se presenta la relación entre los parámetros espectroscópicos involucrados en los Hamiltonianos (6.39) y la estructura molecular junto con las constantes de fuerza. Se empieza presentando esta relación para los parámetros presentes en la contribución (6.34) del artículo. Para el sexto orden se tiene

$$\begin{aligned} y_{33\lambda} &= \frac{1}{2} \frac{12}{4!} \left(\frac{\partial^4 g_{\theta\theta}}{\partial y_\theta^2 \partial y_r \partial y_{r'}} \right)_0 \frac{1}{2} \frac{\hbar^3 \beta_s^2 \beta_\theta^2}{\tau_s} + 5 \frac{30}{6!} F_{rr'\theta\theta\theta\theta} \left(\frac{\hbar^3 \beta_s^2 \beta_\theta^4}{\tau_\theta^2 \tau_s} \right), \\ y_{113} &= \frac{1}{2} \frac{1}{4!} \left(\frac{\partial^4 g_{\theta\theta}}{\partial y_r^4} \right)_0 \frac{12}{4} \left(\frac{\hbar^3 \beta_s^4 \tau_\theta}{\tau_s^2} \right) + 12 \frac{15}{6!} F_{rrrr'\theta\theta} \left(\frac{\hbar^3 \beta_s^4 \beta_\theta^2}{\tau_\theta \tau_s^2} \right), \\ y_{133} &= \frac{1}{2} \frac{6}{4!} \left(\frac{\partial^4 g_{\theta\theta}}{\partial y_\theta^2 \partial y_r^2} \right)_0 \frac{\hbar^3 \beta_s^2 \beta_\theta^2}{\tau_s} + 12 \frac{15}{6!} F_{rr\theta\theta\theta\theta} \left(\frac{\hbar^3 \beta_s^2 \beta_\theta^4}{\tau_s \tau_\theta^2} \right), \\ y_{13\lambda} &= \frac{1}{2} \frac{6}{4} \frac{4}{4!} \left(\frac{\partial^4 g_{\theta\theta}}{\partial y_r^3 \partial y_{r'}} \right)_0 \left(\frac{\hbar^3 \beta_s^4 \tau_\theta}{\tau_s^2} \right) + \frac{60}{6!} F_{rrrr'\theta\theta} \left(\frac{\hbar^3 \beta_s^4 \beta_\theta^2}{\tau_s^2 \tau_\theta} \right), \\ y_{(12/d)3} &= \frac{1}{4} \frac{6}{4!} \left(\frac{\partial^4 g_{\theta\theta}}{\partial y_r^2 \partial y_{r'}^2} \right)_0 \left(\frac{\hbar^3 \beta_s^4 \tau_\theta}{\tau_s^2} \right) + 2 \frac{90}{6!} F_{rrr'r'\theta\theta}^{(12/d)3} \left(\frac{\hbar^3 \beta_s^4 \beta_\theta^2}{\tau_s^2 \tau_\theta} \right), \\ y_{123} &= \frac{4}{4} \frac{6}{4!} \left(\frac{\partial^4 g_{\theta\theta}}{\partial y_r^2 \partial y_{r'}^2} \right)_0 \left(\frac{\hbar^3 \beta_s^4 \tau_\theta}{\tau_s^2} \right) + 8 \frac{90}{6!} F_{rrr'r'\theta\theta}^{123} \left(\frac{\hbar^3 \beta_s^4 \beta_\theta^2}{\tau_s^2 \tau_\theta} \right), \\ y_{333} &= \frac{1}{2} \frac{7}{8} \frac{1}{4!} \left(\frac{\partial^4 g_{\theta\theta}}{\partial y_\theta^4} \right)_0 \frac{\hbar^3 \beta_\theta^4}{\tau_\theta} + \frac{17}{6!} F_{\theta\theta\theta\theta\theta\theta} \frac{\hbar^3 \beta_b^6}{\tau_\theta^3}, \\ y_{111} &= \frac{17}{6!} F_{rrrrrr} \frac{\hbar^3 \beta_s^6}{\tau_s^3}, \\ y_{122} &= 2 \frac{15}{6!} F_{rrrr'r'}^{122} \frac{\hbar^3 \beta_s^6}{\tau_s^3}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
y_{1D} &= 2 \frac{15}{6!} F_{rrrrr'r'}^{1D} \frac{\hbar^3 \beta_s^6}{\tau_s^3}, \\
y_{11\lambda} &= 5 \frac{6}{6!} F_{rrrrr'r'} \frac{\hbar^3 \beta_s^6}{\tau_s^3}, \\
y_{(12/d)\lambda} &= \frac{20}{6!} F_{rrrrr'r'r'} \frac{\hbar^3 \beta_s^6}{\tau_s^3}.
\end{aligned}$$

En esas expresiones se tienen las constantes asociadas con dos parámetros espectroscópicos. Para tales casos se consideran éstas como dos constantes de fuerzas independientes y se usa un índice superior para distinguirlas. A cuarto orden se obtiene

$$\begin{aligned}
x_{33} &= \frac{2}{16} \left(\frac{\partial^2 g_{\theta\theta}}{\partial y_\theta^2} \right)_0 \hbar^2 \beta_\theta^2 + \frac{6}{4!} F_{\theta\theta\theta\theta} \frac{\hbar^2 \beta_\theta^4}{\tau_\theta^2} + \\
&\quad y_{133} + \frac{12}{8} \frac{1}{4!} \left(\frac{\partial^4 g_{\theta\theta}}{\partial y_\theta^4} \right)_0 \frac{\hbar^3 \beta_\theta^4}{\tau_\theta} + \frac{28}{6!} F_{\theta\theta\theta\theta\theta} \frac{\hbar^3 \beta_s^6}{\tau_\theta^3}, \\
x_{11} &= \frac{6}{4!} F_{rrrr} \frac{\hbar^2 \beta_s^4}{\tau_s^2} + \frac{1}{2} y_{113} + \frac{28}{17} y_{111} + \frac{1}{2} y_{122} \\
x_{1\lambda} &= 3 \frac{4}{4!} F_{rrrrr'} \frac{\hbar^2 \beta_s^4}{\tau_s^2} + \frac{13}{10} y_{11\lambda} + y_{13\lambda} + 2 y_{(12/d)\lambda} \\
x_{3\lambda} &= \frac{1}{4} \left(\frac{\partial^2 g_{rr'}}{\partial y_\theta^2} \right)_0 \frac{\hbar^2 \beta_\theta^2 \tau_s}{\tau_\theta} + \frac{1}{4} \left(\frac{\partial^2 g_{\theta\theta}}{\partial y_r \partial y_{r'}} \right)_0 \frac{\hbar^2 \beta_s^2 \omega_\theta \mu_\theta}{\omega_s \mu_s} + \frac{24}{4!} F_{rr'\theta\theta} \frac{\hbar^2 \beta_s^2 \beta_\theta^2}{\tau_\theta \tau_s} + \\
&\quad \frac{12}{4!} \left(\frac{\partial^4 g_{\theta\theta}}{\partial y_\theta^2 \partial y_r \partial y_{r'}} \right)_0 \frac{1}{2} \frac{\hbar^3 \beta_s^2 \beta_\theta^2}{\tau_s} + 6 \frac{30}{6!} F_{rr'\theta\theta\theta\theta} \left(\frac{\hbar^3 \beta_s^2 \beta_\theta^4}{\tau_\theta^2 \tau_s} \right) + y_{13\lambda} \\
x_{13} &= \left(\frac{\partial^2 g_{\theta\theta}}{\partial y_r \partial y_{r'}} \right)_0 \frac{\hbar^2 \beta_s^2 \tau_\theta}{\tau_s} + \frac{24}{4!} F_{rr\theta\theta} \frac{\hbar^2 \beta_s^2 \beta_\theta^2}{\tau_\theta \tau_s} + y_{113} + y_{133} + 2 y_{(12/d)3} \\
d_s &= \frac{6}{4!} F_{rrr'r'}^{d_s} \frac{\hbar^2 \beta_s^4}{\tau_s^2} + \frac{1}{2} y_{(12/d)3} + y_{122} \\
x_{12} &= 4 \frac{6}{4!} F_{rrr'r'}^{12} \frac{\hbar^2 \beta_s^4}{\tau_s^2} + 2 y_{(12/d)3} + 12 y_{122}, \\
\rho_1^{[4]} &= \frac{8}{4!} F_{rrr\theta} \frac{\hbar^2 \beta_\theta \beta_s^3}{\tau_s} \sqrt{\frac{1}{\tau_s \tau_\theta}} + \frac{1}{8} \left(\frac{\partial^2 g_{\theta\theta}}{\partial y_r \partial y_\theta} \right)_0 \hbar^2 \beta_s \beta_\theta \sqrt{\frac{\tau_\theta}{\tau_s}}, \\
\rho_2^{[4]} &= \frac{24}{4!} F_{rrr'\theta}^{\rho_2} \frac{\hbar^2 \beta_s^3 \beta_\theta}{\tau_s} \sqrt{\frac{1}{\tau_s \tau_\theta}} + \frac{1}{16} \left(\frac{\partial^2 g_{r\theta}}{\partial y_{r'}^2} \right)_0 \frac{\hbar \beta_s^2}{\omega_s \mu_s} \sqrt{\tau_s \tau_\theta}, \\
\rho_3^{[4]} &= \frac{12}{4!} F_{r\theta\theta\theta} \frac{\hbar^2 \beta_s \beta_\theta^3}{\tau_\theta} \sqrt{\frac{1}{\tau_s \tau_\theta}} + \frac{1}{8} \left(\frac{\partial^2 g_{\theta\theta}}{\partial y_r \partial y_\theta} \right)_0 \hbar^2 \beta_s \beta_\theta \sqrt{\frac{\tau_\theta}{\tau_s}}, \\
\rho_4^{[4]} &= \frac{6}{4!} F_{rr\theta\theta} \frac{\hbar^2 \beta_s^2 \beta_\theta^2}{\tau_\theta \tau_s} - \frac{1}{16} \left(\frac{\partial^2 g_{\theta\theta}}{\partial y_r^2} \right)_0 \frac{\hbar^2 \beta_s^2 \tau_\theta}{\tau_s}, \\
\rho_5^{[4]} &= \frac{12}{4!} F_{rrr'\theta}^{\rho_5} \frac{\hbar^2 \beta_s^3 \beta_\theta}{\tau_s} \sqrt{\frac{1}{\tau_s \tau_\theta}} - \frac{1}{16} \left(\frac{\partial^2 g_{r\theta}}{\partial y_{r'}^2} \right)_0 \frac{\hbar^2 \beta_s^2}{\omega_s \mu_s} \sqrt{\tau_s \tau_\theta},
\end{aligned}$$

$$\rho_6^{[4]} = \frac{12}{4!} F_{rr'\theta\theta} \frac{\hbar^2 \beta_s^2 \beta_\theta^2}{\tau_s \tau_\theta} - \frac{1}{4} \left(\frac{\partial^2 g_{rr'}}{\partial y_\theta^2} \right)_0 \frac{\hbar^2 \beta_s^2 \tau_s}{\tau_\theta} - \frac{1}{8} \left(\frac{\partial^2 g_{\theta\theta}}{\partial y_{r'} \partial y_r} \right)_0 \frac{\hbar^2 \beta_s^2 \tau_\theta}{\tau_s} + \frac{1}{4} \left(\frac{\partial^2 g_{r\theta}}{\partial y_{r'} \partial y_\theta} \right)_0 \hbar^2 \beta_s \beta_\theta \sqrt{\tau_s \tau_\theta}.$$

A segundo orden se obtiene

$$\begin{aligned} \omega_s &= \hbar \omega_s + \frac{3}{4!} F_{rrrr} \left(\frac{\hbar^2 \beta_s^4}{\tau_s^2} \right) + \frac{6}{4!} F_{rrr'r'} \left(\frac{\hbar^2 \beta_s^4}{\tau_s^2} \right) + \frac{6}{4!} F_{rr\theta\theta} \left(\frac{\hbar^2 \beta_s^2 \beta_\theta^2}{\tau_s \tau_\theta} \right) \\ &+ \frac{1}{16} \left(\frac{\partial^2 g_{\theta\theta}}{\partial y_r^2} \right)_0 \frac{\hbar^2 \beta_s^2 \tau_\theta}{\tau_s} + 3 \frac{15}{6!} F_{rrrrr\theta\theta} \left(\frac{\hbar^3 \beta_s^4 \beta_\theta^2}{\tau_s \tau_\theta} \right) + 3 \frac{15}{6!} F_{rr\theta\theta\theta\theta} \left(\frac{\hbar^3 \beta_s^2 \beta_\theta^4}{\tau_s \tau_\theta^2} \right) \\ &+ \frac{6}{4!} \frac{1}{4!} \left(\frac{\partial^4 g_{\theta\theta}}{\partial y_r^2 \partial y_{r'}^2} \right)_0 \frac{\hbar^3 \beta_s^4 \tau_\theta}{\tau_s^2} + \frac{3}{4!} \frac{1}{4!} \left(\frac{\partial^4 g_{\theta\theta}}{\partial y_r^4} \right)_0 \frac{\hbar^3 \beta_s^4 \tau_\theta}{\tau_s^2} + \frac{6}{4!} \frac{6}{4!} \left(\frac{\partial^4 g_{\theta\theta}}{\partial y_\theta^2 \partial y_r^2} \right)_0 \frac{\hbar^3 \beta_\theta^2 \beta_s^2}{\tau_s} \\ &+ \frac{33}{2} \frac{1}{6!} F_{rrrrrr} \left(\frac{\hbar^3 \beta_s^6}{\tau_s^3} \right) + 6 \frac{15}{6!} F_{rrrrr'r'} \left(\frac{\hbar^3 \beta_s^6}{\tau_s^3} \right) + \frac{90}{6!} F_{rrr'r'\theta\theta} \left(\frac{\hbar^3 \beta_s^4 \beta_\theta^2}{\tau_s^2 \tau_\theta} \right), \\ \omega_b &= \hbar \omega_b + \frac{3}{4!} F_{\theta\theta\theta\theta} \frac{\hbar^2 \beta_\theta^4}{\tau_\theta^2} + \frac{1}{16} \left(\frac{\partial^2 g_{\theta\theta}}{\partial y_\theta^2} \right)_0 \hbar^2 \beta_\theta^2 + \frac{12}{4!} F_{rr\theta\theta} \left(\frac{\hbar^2 \beta_s^2 \beta_\theta^2}{\tau_s \tau_\theta} \right) \\ &+ \frac{1}{8} \left(\frac{\partial^2 g_{\theta\theta}}{\partial y_r^2} \right)_0 \frac{\hbar^2 \tau_\theta}{\tau_s} + 3 \frac{15}{6!} F_{rrrrr\theta\theta} \left(\frac{\hbar^3 \beta_s^4 \beta_\theta^2}{\tau_s^2 \tau_\theta} \right) + 6 \frac{15}{6!} F_{rr\theta\theta\theta\theta} \left(\frac{\hbar^3 \beta_s^2 \beta_\theta^4}{\tau_s \tau_\theta^2} \right) + \\ &\frac{90}{6!} F_{rrr'r'\theta\theta} \left(\frac{\hbar^3 \beta_s^4 \beta_\theta^2}{\tau_s^2 \tau_\theta} \right) + \frac{6}{4!} \frac{1}{4!} \left(\frac{\partial^4 g_{\theta\theta}}{\partial y_r^2 \partial y_{r'}^2} \right)_0 \frac{\hbar^3 \beta_s^4 \tau_\theta}{\tau_s^2} + \frac{3}{4!} \frac{1}{4!} \left(\frac{\partial^4 g_{\theta\theta}}{\partial y_r^4} \right)_0 \frac{\hbar^3 \beta_s^4 \tau_\theta}{\tau_s^2} + \\ &\frac{6}{4!} \left(\frac{\partial^4 g_{\theta\theta}}{\partial y_\theta^2 \partial y_r^2} \right)_0 \frac{\hbar^3 \beta_\theta^2 \beta_s^2}{\tau_s} + \frac{27}{16} \frac{1}{4!} \left(\frac{\partial^4 g_{\theta\theta}}{\partial y_\theta^4} \right)_0 \frac{\hbar^3 \beta_\theta^4}{\tau_\theta} + \frac{33}{2} \frac{1}{6!} F_{\theta\theta\theta\theta\theta\theta} \left(\frac{\hbar^3 \beta_\theta^6}{\tau_\theta^3} \right), \\ \lambda_s &= \frac{\hbar \omega}{2} (x_g + x_f) + \frac{12}{4!} F_{rr'\theta\theta} \left(\frac{\hbar^2 \beta_s^2 \beta_\theta^2}{\tau_s \tau_\theta} \right) + \frac{1}{8} \left(\frac{\partial^2 g_{\theta\theta}}{\partial y_r \partial y_{r'}} \right)_0 \frac{\hbar^2 \beta_s^2 \tau_\theta}{\tau_s} \\ &\frac{1}{8} \left(\frac{\partial^2 g_{\theta\theta}}{\partial y_\theta^2} \right)_0 \frac{\hbar^2 \beta_\theta^2 \tau_s}{\tau_\theta} + \frac{90}{6!} F_{rr'\theta\theta\theta\theta} \left(\frac{\hbar^3 \beta_s^2 \beta_\theta^4}{\tau_s \tau_\theta^2} \right) + \\ &\frac{3}{4} \frac{12}{4!} \left(\frac{\partial^4 g_{\theta\theta}}{\partial y_\theta^2 \partial y_r \partial y_{r'}} \right)_0 \frac{\hbar^3 \beta_\theta^2 \beta_s^2}{\tau_s} + \frac{6}{6!} F_{rrrrrr'} \left(\frac{\hbar^3 \beta_s^6}{\tau_s^3} \right) + \\ &3 \frac{60}{6!} F_{rrrr'\theta\theta} \left(\frac{\hbar^3 \beta_s^4 \beta_\theta^2}{\tau_s^2 \tau_\theta} \right) + \frac{3}{2} \frac{4}{4!} \left(\frac{\partial^4 g_{\theta\theta}}{\partial y_r^3 \partial y_{r'}} \right)_0 \frac{\hbar^3 \beta_s^4 \tau_\theta}{\tau_s^2} + \frac{20}{6!} F_{rrrr'r'r'} \left(\frac{\hbar^3 \beta_s^6}{\tau_s^3} \right), \\ \rho_1^{[2]} &= \hbar F_{r\theta} \frac{\beta_s \beta_\theta}{\sqrt{\tau_s \tau_\theta}} + \frac{\hbar}{4} g_{r\theta} \sqrt{\tau_s \tau_\theta} + \frac{4}{4!} F_{rrr\theta} \frac{\hbar^2 \beta_\theta \beta_s^3}{\tau_s \sqrt{\tau_s \tau_\theta}} + \frac{12}{4!} F_{rrr'\theta} \frac{\hbar^2 \beta_s^3 \beta_\theta}{\tau_s \sqrt{\tau_s \tau_\theta}} + \\ &\frac{12}{4!} F_{r\theta\theta\theta} \frac{\hbar^2 \beta_s \beta_\theta^3}{\tau_\theta \sqrt{\tau_s \tau_\theta}} + \frac{1}{16} \left(\frac{\partial^2 g_{r\theta}}{\partial^2 y_{r'}} \right)_0 \omega_s \mu_s \sqrt{\tau_s \tau_\theta} - \frac{1}{8} \left(\frac{\partial^2 g_{r\theta}}{\partial^2 y_\theta} \right)_0 \frac{\hbar^2 \beta_\theta^2}{\tau_\theta} \sqrt{\tau_s \tau_\theta}. \end{aligned}$$

Ahora presentamos las relaciones para las interacciones de Fermi. Para el quinto orden se tiene

$$\begin{aligned}\zeta_1^{[5]} &= \frac{6}{2} \frac{10}{5!} F_{rrr\theta\theta} \frac{\hbar^2 \beta_s^3 \beta_\theta^2}{\tau_\theta \tau_s} \sqrt{\frac{\hbar}{\tau_s}} - \frac{6}{16} \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 g_{\theta\theta}}{\partial y_r^3} \right)_0 \frac{\hbar^2 \beta_s^3 (2\omega_\theta \mu_\theta)}{\tau_s} \sqrt{\frac{\hbar}{\tau_s}} \\ \zeta_3^{[5]} &= \frac{20}{5!} F_{r\theta\theta\theta\theta} \beta_s \beta_\theta^4 \frac{\hbar^2}{\tau_\theta^2} \sqrt{\frac{\hbar}{\tau_s}} + \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 g_{r\theta}}{\partial y_\theta^3} \right)_0 \beta_\theta^3 \frac{\hbar^2}{\tau_\theta} \sqrt{\tau_s} \\ \zeta_\lambda^{[5]} &= \frac{30}{5!} F_{rrr'\theta\theta} \frac{\hbar^3 \beta_s^3 \beta_\theta^2}{\tau_s \tau_\theta} \sqrt{\frac{\hbar}{\tau_s}} - \frac{1}{4} \frac{3}{3!} \left(\frac{\partial^3 g_{\theta\theta}}{\partial y_r^2 \partial y_{r'}} \right)_0 \frac{\hbar^2 \beta_s^3 \tau_\theta}{\tau_s} \sqrt{\frac{\hbar}{\tau_s}} - \\ &\quad \frac{3}{4} \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 g_{r\theta}}{\partial y_r^2 \partial y_\theta} \right)_0 (\hbar^2 \beta_s^2 \beta_\theta) \sqrt{\frac{\hbar}{\tau_s}},\end{aligned}$$

mientras que para el tercer orden

$$\begin{aligned}\zeta_1^{[3]} &= -\frac{1}{4} \left(\frac{\partial g_{\theta\theta}}{\partial y_r} \right)_0 \hbar \beta_s \tau_\theta \sqrt{\frac{\hbar}{\tau_s}} + \frac{1}{4} \left(\frac{\partial g_{r\theta}}{\partial y_\theta} \right)_0 \hbar \beta_\theta \sqrt{\hbar \tau_s} + \frac{3}{3!} F_{r\theta\theta} \beta_s \beta_\theta^2 \frac{\hbar}{\tau_\theta} \sqrt{\frac{\hbar}{\tau_s}} \\ &\quad + \frac{10}{5!} F_{r\theta\theta\theta\theta} \beta_s \beta_\theta^4 \frac{\hbar^2}{\tau_\theta^2} \sqrt{\frac{\hbar}{\tau_s}} + \frac{15}{5!} F_{rrr'\theta\theta} \frac{\hbar^2 \beta_s^3 \beta_\theta^2}{\tau_s \tau_\theta} \sqrt{\frac{\hbar}{\tau_s}} + \frac{1}{2} \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 g_{\theta\theta}}{\partial y_r^2 \partial y_{r'}} \right)_0 \frac{\hbar^2 \beta_\theta^3 \tau_\theta}{\tau_s} \sqrt{\frac{\hbar}{\tau_s}} + \\ &\quad \frac{1}{8} \frac{3}{3!} \left(\frac{\partial^3 g_{\theta\theta}}{\partial y_r^2 \partial y_\theta} \right)_0 \hbar^2 \beta_s^2 \beta_\theta \frac{\tau_\theta}{\tau_s} \sqrt{\frac{\hbar}{\tau_\theta}} + \frac{3}{4} \frac{3}{3!} \left(\frac{\partial^3 g_{r\theta}}{\partial y_r^2 \partial y_\theta} \right)_0 \hbar^2 \beta_s^2 \beta_\theta \sqrt{\frac{\hbar}{\tau_s}} + \zeta_1^{[5]}.\end{aligned}$$

Finalmente, para las contribuciones asociadas a la poliada P_{23} , a quinto orden se tiene

$$\begin{aligned}\xi_{113}^{[5]} &= \frac{10}{5!} F_{rr\theta\theta\theta} \frac{\hbar^2 \beta_s^2 \beta_\theta^3}{\tau_s \tau_\theta} \sqrt{\frac{\hbar}{\tau_\theta}} - \frac{1}{4} \frac{3}{3!} \left(\frac{\partial^3 g_{\theta\theta}}{\partial y_r^2 \partial y_\theta} \right)_0 \frac{\hbar^2 \beta_s^2 \beta_\theta \omega_\theta \mu_\theta}{\tau_s} \sqrt{\frac{\hbar}{\tau_\theta}}, + \\ &\quad 6 \frac{35}{7!} F_{rrrr\theta\theta\theta} \frac{\hbar^3 \beta_s^4 \beta_\theta^3}{\tau_s^2 \tau_\theta} \sqrt{\frac{\hbar}{\tau_\theta}} - \frac{6}{8} \frac{5}{5!} \left(\frac{\partial^5 g_{\theta\theta}}{\partial y_\theta \partial y_r^4} \right)_0 \frac{\hbar^3 \beta_s^4 \beta_\theta}{\tau_s^2} \sqrt{\hbar \tau_\theta} - \\ &\quad 5 \frac{21}{7!} F_{rr\theta\theta\theta\theta} \frac{\hbar^3 \beta_s^2 \beta_\theta^5}{\tau_s \tau_\theta^2} \sqrt{\frac{\hbar}{\tau_\theta}} + \frac{1}{8} \frac{10}{5!} \left(\frac{\partial^5 g_{\theta\theta}}{\partial y_\theta^3 \partial y_r^2} \right)_0 \frac{\hbar^3 \beta_s^2 \beta_\theta^3}{\tau_s^2} \sqrt{\frac{\hbar}{\tau_\theta}} + \\ &\quad \frac{210}{7!} F_{rrr'r'\theta\theta\theta} \frac{\hbar^3 \beta_s^4 \beta_\theta^3}{\tau_s^2 \tau_\theta} \sqrt{\frac{\hbar}{\tau_\theta}} - \frac{1}{4} \frac{30}{5!} \left(\frac{\partial^5 g_{\theta\theta}}{\partial y_\theta \partial y_r^2 \partial y_{r'}} \right)_0 \frac{\hbar^3 \beta_s^4 \beta_\theta}{\tau_s^2} \sqrt{\hbar \tau_\theta}, \\ \xi_{123}^{[5]} &= \frac{20}{5!} F_{rr'\theta\theta\theta} \frac{\hbar^2 \beta_s^2 \beta_\theta^3}{\tau_s \tau_\theta} \sqrt{\frac{\hbar}{\tau_\theta}} - \frac{1}{8} \frac{3!}{3!} \left(\frac{\partial^3 g_{\theta\theta}}{\partial y_r \partial y_{r'} \partial y_\theta} \right)_0 \frac{\hbar^2 \beta_s^2 \beta_\theta \tau_\theta}{\tau_s} \sqrt{\frac{\hbar}{\tau_\theta}} - \\ &\quad \frac{1}{8} \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 g_{rr'}}{\partial y_\theta^3} \right)_0 \frac{\hbar^2 \beta_\theta^3 \tau_s}{\tau_\theta} \sqrt{\frac{\hbar}{\tau_\theta}}, - \frac{1}{8} \frac{3}{3!} \left(\frac{\partial^3 g_{r\theta}}{\partial y_{r'} \partial y_\theta^2} \right)_0 \hbar^2 \beta_\theta^2 \beta_s \sqrt{\frac{\hbar}{\tau_\theta}} - \\ &\quad 5 \frac{42}{7!} F_{rr'\theta\theta\theta\theta} \frac{\hbar^3 \beta_s^2 \beta_\theta^5}{\tau_s \tau_\theta^2} \sqrt{\frac{\hbar}{\tau_\theta}} + \frac{1}{8} \frac{20}{5!} \left(\frac{\partial^5 g_{\theta\theta}}{\partial y_\theta^3 \partial y_r \partial y_{r'}} \right)_0 \frac{\hbar^3 \beta_s^2 \beta_\theta^3}{\tau_s} \sqrt{\frac{\hbar}{\tau_\theta}} -\end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \frac{5}{4} \frac{2}{5!} \left(\frac{\partial^5 g_{rr'}}{\partial y_\theta^5} \right)_0 \frac{\hbar^3 \beta_\theta^5 \tau_s}{\tau_\theta^2} \sqrt{\frac{\hbar}{\tau_\theta}} - \frac{6}{8} \frac{5}{5!} \left(\frac{\partial^5 g_{r\theta}}{\partial y_\theta^4 \partial y_{r'}} \right)_0 \frac{\hbar^3 \beta_\theta^4 \beta_s}{\tau_\theta^2} \sqrt{\hbar \tau_\theta} + \\ & 3 \frac{140}{7!} F_{rrrr'\theta\theta\theta} \frac{\hbar^3 \beta_s^4 \beta_\theta^3}{\tau_s^2 \tau_\theta} \sqrt{\hbar \tau_\theta} + \frac{1}{2} \frac{10}{5!} \left(\frac{\partial^5 g_{r\theta}}{\partial y_\theta^2 \partial y_{r'}^3} \right)_0 \frac{\hbar^3 \beta_s^3 \beta_\theta^2}{\tau_s} \sqrt{\frac{\hbar}{\tau_\theta}}, \end{aligned}$$

mientras que para el orden séptimo

$$\begin{aligned} \xi_{111}^{[7]} &= 4 \frac{35}{7!} F_{rrrr'\theta\theta\theta} \frac{\hbar^3 \beta_s^4 \beta_\theta^3}{\tau_s^2 \tau_\theta} \sqrt{\frac{\hbar}{\tau_\theta}} - \frac{1}{2} \frac{5}{5!} \left(\frac{\partial^5 g_{\theta\theta}}{\partial y_\theta \partial y_r^4} \right)_0 \frac{\hbar^3 \beta_s^4 \beta_\theta}{\tau_s^2} \sqrt{\hbar \tau_\theta}, \\ \xi_{113}^{[7]} &= 5 \frac{21}{7!} F_{rr'\theta\theta\theta\theta} \frac{\hbar^3 \beta_s^2 \beta_\theta^5}{\tau_s \tau_\theta^2} \sqrt{\frac{\hbar}{\tau_\theta}} - \frac{1}{8} \frac{10}{5!} \left(\frac{\partial^5 g_{\theta\theta}}{\partial y_\theta^3 \partial y_r^2} \right)_0 \frac{\hbar^3 \beta_s^2 \beta_\theta^3}{\tau_s} \sqrt{\frac{\hbar}{\tau_\theta}}, \\ \xi_{123}^{[7]} &= 5 \frac{42}{7!} F_{rr'\theta\theta\theta\theta} \frac{\hbar^3 \beta_s^2 \beta_\theta^5}{\tau_s \tau_\theta^2} \sqrt{\frac{\hbar}{\tau_\theta}} - \frac{1}{8} \frac{20}{5!} \left(\frac{\partial^5 g_{\theta\theta}}{\partial y_\theta^3 \partial y_r \partial y_{r'}} \right)_0 \frac{\hbar^3 \beta_s^2 \beta_\theta^3}{\tau_s} \sqrt{\frac{\hbar}{\tau_\theta}} - \\ & \frac{5}{2} \frac{2}{5!} \left(\frac{\partial^5 g_{rr'}}{\partial y_\theta^5} \right)_0 \frac{\hbar^3 \beta_\theta^5 \omega_s \mu_s}{\tau_\theta^2} \sqrt{\frac{\hbar}{\tau_\theta}} + \frac{6}{8} \frac{5}{5!} \left(\frac{\partial^5 g_{r\theta}}{\partial y_\theta^4 \partial y_{r'}} \right)_0 \frac{\hbar^3 \beta_\theta^4 \beta_s}{\tau_\theta^2} \sqrt{\hbar \tau_\theta}, \\ \xi_{11\lambda}^{[7]} &= 2 \frac{140}{7!} F_{rrrr'\theta\theta\theta} \frac{\hbar^3 \beta_s^4 \beta_\theta^3}{\tau_s^2 \tau_\theta} \sqrt{\frac{\hbar}{\tau_\theta}} - \frac{1}{4} \frac{10}{5!} \left(\frac{\partial^5 g_{r\theta}}{\partial y_\theta^2 \partial y_{r'}^3} \right)_0 \frac{\hbar^3 \beta_s^3 \beta_\theta^2}{\tau_\theta} \sqrt{\frac{\hbar}{\tau_s}}, \\ \xi_{121}^{[7]} &= 3 \frac{140}{7!} F_{rrrr'\theta\theta\theta} \frac{\hbar^3 \beta_s^4 \beta_\theta^3}{(2\omega_s \mu_s)^2 (2\omega_\theta \mu_\theta)} \sqrt{\hbar (2\omega_\theta \mu_\theta)} + \frac{1}{4} \frac{10}{5!} \left(\frac{\partial^5 g_{r\theta}}{\partial y_\theta^2 \partial y_{r'}^3} \right)_0 \frac{\hbar^3 \beta_s^3 \beta_\theta^2}{(2\omega_s \mu_s)} \sqrt{\frac{\hbar}{(2\omega_\theta \mu_\theta)}}, \\ \xi_{112}^{[7]} &= 2 \frac{210}{7!} F_{rrrr'r'\theta\theta\theta} \frac{\hbar^3 \beta_s^4 \beta_\theta^3}{(2\omega_s \mu_s)^2 (2\omega_\theta \mu_\theta)} \sqrt{\frac{\hbar}{(2\omega_\theta \mu_\theta)}} - \frac{1}{4} \frac{30}{5!} \left(\frac{\partial^5 g_{\theta\theta}}{\partial y_\theta \partial y_{r'}^2 \partial y_r^2} \right)_0 \frac{\hbar^3 \beta_s^4 \beta_\theta}{(2\omega_s \mu_s)^2} \sqrt{\hbar (2\omega_\theta \mu_\theta)}. \end{aligned}$$

En esas expresiones se han considerado las siguientes definiciones:

$$\tau_i = 2\omega_i \mu_i; \quad \omega_s = \sqrt{f_{rr} g_{rr}^o}; \quad \omega_\theta = \sqrt{f_{\theta\theta} g_{\theta\theta}^o}; \quad i = s, \theta.$$

Los parámetros de Morse β_i están dados por

$$\beta_s = \sqrt{\frac{2\hbar\omega_s}{g_{rr}^o k_s \hbar^2}}; \quad \beta_\theta = \sqrt{\frac{2\hbar\omega_s}{g_{\theta\theta}^o k_\theta \hbar^2}}.$$

La matriz de Wilson tiene los elementos

$$\begin{aligned}g_{rr} &= \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}, \\g_{\theta\theta} &= \frac{r_e^2}{m_B} \left(\frac{1}{r^2} + \frac{1}{r'^2} \right) + \frac{r_e^2}{m_A} \left(\frac{r^2 + r'^2 - 2rr' \cos \theta}{r^2 r'^2} \right), \\g_{r\theta} &= - \frac{1}{m_A} \frac{r_e \sin \theta}{r'}, \\g_{rr'} &= \frac{1}{m_A} \cos \theta.\end{aligned}$$

Comprehensive vibrational analysis of CO₂ based on a polyad-preserving model^{*}

Marisol Bermudez-Montaña¹, Renato Lemus¹, Francisco Pérez-Bernal^{2,3}, and Miguel Carvajal^{2,3,a}

¹ Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Aptdo. Postal 70-543, 04510 México, DF, Mexico

² Dpto. Ciencias Integradas, Universidad de Huelva, Unidad Asociada GIFMAN-UHU IEM-CSIC, 21071 Huelva, Spain

³ Instituto Universitario “Carlos I” de Física Teórica y Computacional, Universidad de Granada, 18071 Granada, Spain

Received 15 March 2017

Published online 9 June 2017 – © EDP Sciences, Società Italiana di Fisica, Springer-Verlag 2017

Abstract. We present a polyad-preserving algebraic approach to molecular structure and, as an application, we fit the model parameters to reproduce an extensive experimental data set of vibrational energies of carbon dioxide in its ground electronic state. The data set includes levels with vibrational angular momentum $\ell = 1, \dots, 6$ and some recently obtained term values that have not been previously considered. The obtained results are close to experimental uncertainty and we compare the results obtained making use of the three most common polyad schemes that can be found in the literature for this molecular species.

1 Introduction

The carbon dioxide molecule is a subject of intensive research [1,2], mainly due to the keynote role played by this molecule in combustion processes and in the chemistry of planetary atmospheres, in particular of Earth. As a consequence, a huge number of studies, using a gamut of different techniques and theoretical procedures, have been devoted to characterizing its rovibrational structure (see, e.g. Refs. [3–7]), providing the spectroscopic data necessary for atmospheric studies. In addition, a recent line of research is exploring the collision-induced spectroscopy of weakly-bound systems involving carbon dioxide [2].

The CO₂ molecule is considered the quintessential linear molecule with a Fermi interaction between bending and stretching degrees of freedom [8]. As mentioned above, there is an extensive set of available experimental spectroscopic data [1,4,5,7,9–17], and many theoretical studies have been performed to model the spectrum of this molecule [3,6,7,18–21]. In particular, the CO₂ vibrational structure has been carefully modeled by means of enhanced variational calculations [19] using an accurate empirical potential energy surface that include 162 experimental vibrational levels of ¹²C¹⁶O₂, up to a maximum energy of $\sim 26\,550$ cm⁻¹ [20]. This study has been later extended to encompass different carbon dioxide isotopologues achieving an improved agreement with the experi-

ment for 153 experimental vibrational term values up to 10 000 cm⁻¹ in the case of the main isotopologue [6].

Some of the authors of the present paper have already worked in an algebraic approach for the vibrational analysis of CO₂ with a polyad-preserving Hamiltonian, obtaining promising results: a comparison with 101 experimental term values for ¹²C¹⁶O₂ was set up with a root-mean-square (*rms*) of 0.53 cm⁻¹ and only 11 free Hamiltonian parameters [22,23]. This approach keeps the connection between spectroscopic parameters and force constants and was later used to characterize the experimental Raman spectrum of ¹²C¹⁶O₂ obtaining several new vibrational assignments [7,21].

The algebraic approach to molecular structure can be traced back to the introduction of an algebraic model, called the vibron model, by Iachello [24]. The one- [25] and two-dimensional [26] limits of this model have been successfully applied to different problems in the field of molecular structure. In particular, the algebraic approach has demonstrated its validity in the modeling of the vibrational structure for several molecules with different equilibrium geometries, e.g. H₂O, SbH₃, AsH₃, ¹¹BF₃, H₂CO, and O₃ [27–34] as well as the full rovibrational spectrum of triatomic molecules such as H₂Se and H₂S [35,36]. Recently, a novel approach has also been introduced to tackle the rovibrational structure of extremely flexible molecules, such as CH₅⁺ [37–39].

In the present work, we work with an extensive compilation of experimental data for carbon dioxide. In all, we have included in our analysis 178 experimental vibrational levels, with a maximum vibrational angular momentum value $\ell = 6$ and up to an energy of $\sim 26\,550$ cm⁻¹,

^{*} Contribution to the Topical Issue: “Dynamics of Molecular Systems (MOLEC 2016)”, edited by Alberto Garcia-Vela, Luis Banares and Maria Luisa Senent.

^a e-mail: miguel.carvajal@dfa.uhu.es

obtaining a fit within the experimental uncertainty using a polyad-preserving algebraic approach. This fit includes, for the first time, six recently assigned experimental term values in the energy range 5100–5700 cm^{-1} [7].

We have also performed a preliminary assessment of different polyad schemes for the CO_2 vibrational analysis. There are three different polyad numbers that have been considered for the spectral characterisation of carbon dioxide in the literature. Among others, McCoy and Sibert [3] used the polyad $P_{214} = 2\nu_1 + \nu_2 + 4\nu_3$, whereas the polyad $P_{213} = 2\nu_1 + \nu_2 + 3\nu_3$ was chiefly used in the labeling of the vibrational levels computed by variational procedures [6] and in global analysis procedures making use of an effective Hamiltonian [1]. A third case, the polyad $P_{212} = 2\nu_1 + \nu_2 + 2\nu_3$, has also been implemented with a satisfactory agreement with experimental data [7,22,23]. We have taken into account these three polyad schemes, trying to reckon which one is best suited for the modeling of the CO_2 spectrum. Despite the fact that each of them applies particular restrictions when the Hamiltonian interactions are built, the quality of the agreement between calculated and experimental values is quite good in the three cases, with *rms* values ranging from 0.14 to 0.25 cm^{-1} obtained by fitting 18 or 19 spectroscopic parameters.

The present paper is organized as follows. In Section 2 the polyad-preserving algebraic model is introduced. The results of the vibrational analysis of CO_2 are given in Section 3 and, finally, the conclusions are drawn in Section 4.

2 Modeling the vibrational structure of CO_2

We make use of curvilinear symmetry coordinates, denoted as S_α , to model the vibrational structure of carbon dioxide. These coordinates can in fact be expressed as a symmetry-adapted combination of internal (valence) bond-stretching and angle-bending coordinates. The coordinates associated with the two stretching degrees of freedom are

$$\begin{aligned} S_1 &\equiv S_{\Sigma_g^+} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Delta r_1 + \Delta r_2), \\ S_3 &\equiv S_{\Sigma_u^+} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Delta r_1 - \Delta r_2), \end{aligned} \quad (1)$$

where $\Delta r_i = r_i - r_e$, with $i = 1, 2$, corresponds to the displacement of the i th CO bond with respect to the bond equilibrium length r_e . The bending coordinates are defined as [40]

$$S_{2a} = r_e \mathbf{e}_Y \cdot \frac{\mathbf{r}_1 \times \mathbf{r}_2}{r_1 r_2}, \quad S_{2b} = -r_e \mathbf{e}_X \cdot \frac{\mathbf{r}_1 \times \mathbf{r}_2}{r_1 r_2}, \quad (2)$$

and they can be rewritten as circular coordinates

$$S_+ = -\frac{1}{\sqrt{2}}(S_{2a} + iS_{2b}), \quad S_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(S_{2a} - iS_{2b}). \quad (3)$$

The relationship between curvilinear symmetry coordinates, S_α , and mass-weighted (rectilinear) normal coordinates or rectilinear symmetry coordinates, Q_i , is given in reference [7].

Therefore, the vibrational Hamiltonian \hat{H} can be written a priori in terms of the curvilinear internal coordinates S_α as follows [41,42]:

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{P}} \mathbf{G}(\mathbf{S}) \mathbf{P} + V(\mathbf{S}), \quad (4)$$

where \mathbf{S} and \mathbf{P} are column vectors corresponding to the internal displacement coordinates and their conjugate momenta, $P_\alpha = -i\hbar\partial/\partial S_\alpha$. The $\mathbf{G}(\mathbf{S})$ matrix links internal and Cartesian coordinates and $V(\mathbf{S})$ is the Born-Oppenheimer potential, where the mass-dependent potential term has been neglected. The usual approach to obtain a simplified Hamiltonian consists in expanding both the $\mathbf{G}(\mathbf{S})$ matrix and the potential $V(\mathbf{S})$ as a Taylor series of S_β (1) and (2), truncating the expansion once an adequate convergence is achieved [22,23].

In the present paper we model algebraically the vibrational structure of carbon dioxide. Thus, the vibrational Hamiltonian (4) is rewritten, expanding curvilinear coordinates S_α [7] in terms of rectilinear symmetry coordinates Q_i

$$\hat{H} = \hat{H}(\mathbf{p}, \mathbf{Q}), \quad (5)$$

where $p_k = -i\hbar\partial/\partial Q_k$. The rectilinear symmetry coordinates are proportional to mass-weighted normal coordinates [7] and can be associated with harmonic modes and, hence, the Hamiltonian can be written in terms of harmonic boson creation and annihilation operators.

2.1 Algebraic vibrational Hamiltonian

Because of the strong normal behavior of the carbon dioxide, the suitable algebraic representation of the Hamiltonian (5) should be established in the framework of boson creation and annihilation operators associated with the vibrational degrees of freedom of the CO_2 molecule

$$\begin{aligned} a_\Gamma^\dagger &= \eta_\Gamma Q_\Gamma - \frac{i}{2\hbar\eta_\Gamma} p_\Gamma, \\ a_\Gamma &= \eta_\Gamma Q_\Gamma + \frac{i}{2\hbar\eta_\Gamma} p_\Gamma; \quad \Gamma = \Sigma_g, \Sigma_u, \\ a_\pm^\dagger &= \eta_\pm Q_\pm + \frac{i}{2\hbar\eta_\pm} p_\mp, \\ a_\pm &= -\eta_\pm Q_\mp + \frac{i}{2\hbar\eta_\pm} p_\pm, \end{aligned}$$

where η_Γ and η_\pm are functions of the reduced masses and force constants of the vibrational modes [7,22,23]. Therefore, the vibrational Hamiltonian is written as

$$\hat{H}_P = \hat{H}_P(a_{\Sigma_g}^\dagger, a_{\Sigma_g}, a_{\Sigma_u}^\dagger, a_{\Sigma_u}, a_\pm^\dagger, a_\pm), \quad (6)$$

and the resulting algebraic Hamiltonian may be diagonalized in a harmonic oscillator basis. The relationship between the spectroscopic parameters in (6) and the molecular geometry and force constants is kept by the transformation from (4) to (6) [22,23]. In order to simplify the vibrational Hamiltonian by selecting only the relevant

vibrational interactions, the Hamiltonian terms are constrained to be polyad-preserving interactions. Thus the Hamiltonian only includes resonances that couple those vibrational states which comply with the pseudo quantum number P of a given polyad.

The approach described above using the Hamiltonian (6) is the natural way to proceed with the study of molecules with a strong normal mode character such as CO₂. An alternative method is possible in a local mode scheme where we make use of a Hamiltonian expressed in terms of internal coordinates. The issue with this latter scheme is twofold. On the one hand, the polyad is defined in a normal mode scheme and, on the other hand, the force constants derived from the optimized spectroscopic parameters of a polyad-preserving Hamiltonian in the local mode scheme can take unphysical values (see, e.g. Appendix B of Ref. [22]) unless a polyad-breaking Hamiltonian is applied, e.g. by means of Van Vleck perturbation theory [43]. These two problems can be overcome by transforming the Hamiltonian (6) to a local algebraic representation through the following canonical transformation in the stretching coordinates:

$$a_{\Sigma_g}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}(c_1^\dagger + c_2^\dagger), a_{\Sigma_u}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}(c_1^\dagger - c_2^\dagger), \quad (7)$$

where $c_i^\dagger(c_i)$ are boson operators. The canonical transformation defines symmetry-adapted internal bosons. It should be highlighted that the operators $c_i^\dagger(c_i)$ are not local operators, but an isomorphism to the true local operators $a_i^\dagger(a_i)$ can be set up:

$$c_i^\dagger \approx a_i^\dagger; \quad i = 1, 2, \quad (8)$$

which is a good approximation in the limit of weak interaction between the oscillators [44]. Therefore, the Hamiltonian (6) is transformed to a polyad-preserving Hamiltonian in a local basis

$$\hat{H}_P = \hat{H}_P(a_i^\dagger, a_i, a_\pm^\dagger, a_\pm); \quad i = 1, 2, \quad (9)$$

and the diagonalization of the Hamiltonian operator can be carried out in a harmonic oscillator local basis

$$|n_1 n_2 n_+ n_-\rangle = N_n (a_1^\dagger)^{n_1} (a_2^\dagger)^{n_2} (a_+^\dagger)^{n_+} (a_-^\dagger)^{n_-} |0\rangle, \quad (10)$$

with the normalization constant $N_n = 1/\sqrt{n_1!n_2!n_+!n_-!}$, where n_1 and n_2 are the stretching harmonic quantum numbers and n_\pm are related to the number of bending quanta, n , and the vibrational angular momentum, ℓ , as follows:

$$\begin{aligned} \hat{l} &= a_+^\dagger a_+ - a_-^\dagger a_- = \hat{n}_+ - \hat{n}_-, \\ \hat{n} &= a_+^\dagger a_+ + a_-^\dagger a_- = \hat{n}_+ + \hat{n}_-. \end{aligned} \quad (11)$$

The Hamiltonians (6) and (9) are equivalent since they provide the same spectroscopic description [7]. Our approach to improve the model consist in the anharmonization of the local operators (see, e.g. Refs. [23,32,36]) which

is carried out by introducing the b_i^\dagger, b_i operators for the stretching modes

$$a_i^\dagger \rightarrow b_i^\dagger, \quad a_i \rightarrow b_i. \quad (12)$$

The creation (annihilation) operators $b_i^\dagger(b_i)$ are generators of a $U(2)$ dynamical algebra [45] and can be interpreted as ladder operators for Morse or Pöschl-Teller potential eigenstates $|\psi_{v_i}^j\rangle$ [46–48], with matrix elements

$$\begin{aligned} b^\dagger |\Psi_v^j\rangle &= \sqrt{(v+1)(1-(v+1)/k_s)} |\Psi_{v+1}^j\rangle, \\ b |\Psi_v^j\rangle &= \sqrt{v(1-v/k_s)} |\Psi_{v-1}^j\rangle, \end{aligned} \quad (13)$$

where v is the vibrational number of quanta, $v = 0, 1, 2, \dots, j-1$, and $k_s = N_s + 1 = 2j + 1$ is related to the potential depth. Whereas the anharmonization (12) is valid for both stretching and bending degrees of freedom in semi-rigid bent molecules [28,30,32,35,36,49–51], the algebraic modeling of vibrational bending degrees of freedom in linear and non-rigid molecules is based on the $U(3)$ Lie algebra in order to encompass the coupling between rotational and vibrational degrees of freedom that occurs in degenerate and large amplitude bending modes [7,22,23,26,52–54].

An anharmonization procedure equivalent to equation (13) is defined for the $a_\pm^\dagger(a_\pm)$ bending operators

$$a_\pm^\dagger \rightarrow b_\pm^\dagger, \quad a_\pm \rightarrow b_\pm, \quad (14)$$

with matrix elements [22]

$$\begin{aligned} b_\pm^\dagger |[N]; n^\ell\rangle &= \sqrt{\left(\frac{n \pm \ell}{2} + 1\right) \left(1 - \frac{n}{N}\right)} |[N]; (n+1)^{\ell \pm 1}\rangle, \\ b_\pm |[N]; n^\ell\rangle &= \sqrt{\left(\frac{n \pm \ell}{2}\right) \left(1 - \frac{n-1}{N}\right)} |[N]; (n-1)^{\ell \mp 1}\rangle, \end{aligned} \quad (15)$$

where n and ℓ are the total number of bending quanta and the vibrational angular momentum, respectively [26], as defined in equation (11). The N parameter is the total number of bosons (vibrons) and labels the totally symmetric irrep of the $U(3)$ Lie algebra which determines the dimension of the available Hilbert space for the bending degree of freedom.

We now face the problem that different polyad numbers could be chosen to define the Hamiltonian (9). As was already pointed out in Section 1, in this work we present results for the three polyad schemes more often found in the literature, namely

$$\begin{aligned} P_{212} &= 2(\nu_1 + \nu_3) + (n_+ + n_-), \\ P_{213} &= 2\nu_1 + (n_+ + n_-) + 3\nu_3, \\ P_{214} &= 2\nu_1 + (n_+ + n_-) + 4\nu_3. \end{aligned} \quad (16)$$

As expected, the definition of a polyad number as a conserved quantity splits the total space into subspaces of states and the Hamiltonian matrix is block-diagonal

in the normal basis. Therefore, the defined Hamiltonian, based on the local anharmonized ladder operator (12) and (14), takes different forms depending on the considered polyad scheme. Since the CO₂ molecule presents a strong normal behavior, it is convenient to start with a Hamiltonian expansion in the normal mode scheme. The fundamental interactions that are common to the three polyads are included in the Hamiltonian

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^3 \omega_i \hat{\nu}_i + \sum_{i \leq j} x_{ij} \{\hat{\nu}_i, \hat{\nu}_j\} + g_{22} \hat{l}^2 + f_{g/bb} \hat{F}, \quad (17)$$

where $\hat{\nu}_i$ are number operators with the following realization in local operators:

$$\hat{\nu}_1 = \hat{T}_g^\dagger \hat{T}_g; \quad \hat{\nu}_2 = \hat{n}; \quad \hat{\nu}_3 = \hat{T}_u^\dagger \hat{T}_u, \quad (18)$$

where we have introduced the definitions

$$\begin{aligned} \hat{T}_g^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{2}}(b_1^\dagger + b_2^\dagger), \\ \hat{T}_u^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{2}}(b_1^\dagger - b_2^\dagger), \end{aligned} \quad (19)$$

as well as the notation $\{\hat{A}, \hat{B}\}$ for the symmetrization of the operators

$$\{\hat{A}, \hat{B}\} = \frac{1}{2}(\hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}). \quad (20)$$

The symmetrization must be applied for the number operators because of the anharmonization. In terms of the tensors (19), the Fermi interaction takes the form

$$\hat{F} = \hat{T}_g^\dagger b_+ b_- + H.c. \quad (21)$$

In addition, we have the following basic interactions characterizing each polyad:

$$\hat{V}_{P_{212}} = f_{uu/gg} [\hat{T}_u^\dagger{}^2 \hat{T}_g^2 + H.c.], \quad (22)$$

$$\hat{V}_{P_{213}} = f_{uu/ggg} [\hat{T}_u^\dagger{}^2 \hat{T}_g^3 + H.c.], \quad (23)$$

$$\hat{V}_{P_{214}} = f_{uu/gggg} [\hat{T}_u^\dagger{}^2 \hat{T}_g^4 + H.c.], \quad (24)$$

where *H.c.* stands for *Hermitian conjugate*. Thus, the considered Hamiltonian takes the form

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}_{P_{212}} + \hat{V}_{P_{213}} + \hat{V}_{P_{214}}. \quad (25)$$

It deserves to be recalled that the interaction characterizing the polyad P_{212} corresponds to the Darling-Dennison interaction, which has the following realization in terms of local operators:

$$\begin{aligned} [\hat{T}_g^\dagger{}^2 \hat{T}_u^2 + H.c.] &= \frac{1}{2}[(\hat{n}_1^2 + \hat{n}_2^2) - (\hat{n}_1 + \hat{n}_2) \\ &\quad + \hat{D}_L - 4n_1 n_2], \end{aligned} \quad (26)$$

where $\hat{D}_L = b_1^\dagger{}^2 b_2^2 + H.c.$ is the ‘‘local’’ Darling-Dennison operator, while $\hat{n}_i = b_i^\dagger b_i$; $i = 1, 2$, are stretching local number operators.

The basis used for the calculations undergoes an anharmonization procedure similar to the one applied to the Hamiltonian. The Hamiltonian (25) may be interpreted as modeling three interacting oscillators: one 2D oscillator ($U(3)$ model, bending degrees of freedom) and two 1D Morse oscillators ($U(2)$ model, stretching degrees of freedom) and the matrix representation of the Hamiltonian can be obtained in a $U(2) \times U(3) \times U(2)$ basis

$$|[N_s = 2j], [N]; v_1 v_2; n^\ell\rangle = |\psi_{v_1}^j\rangle \otimes |\psi_{v_2}^j\rangle \otimes |N; n^\ell\rangle, \quad (27)$$

although this basis is projected to obtain a symmetry-adapted basis compliant with a normal mode scheme [55–59]

$$\begin{aligned} |P; \nu_1, \nu_2, \nu_3; \Gamma, \gamma\rangle \\ = \sum_{v_1, v_2, n} B_{v_1, v_2, n}^{P; \nu_1, \nu_2, \nu_3; \Gamma, \gamma} |\psi_{v_1}^j\rangle \otimes |\psi_{v_2}^j\rangle \otimes |N; n^\ell\rangle, \end{aligned} \quad (28)$$

where P is the polyad number and the quantum labels Γ and γ indicate the irreducible representation and component associated with the symmetry chain $\mathcal{D}_{\infty h} \supset \mathcal{C}_s$ with $\mathcal{C}_s = \{E, \sigma(xz)\}$. The $\{\nu_1, \nu_2^\ell, \nu_3\}$ set corresponds to an approximate normal-mode labeling [56]. The value of the vibrational angular momentum ℓ is implicit in the symmetry labels Γ and γ . The B coefficients in (28) stem from the symmetry projection procedure [55–59]. The diagonalization of the Hamiltonian gives as a result eigenvectors of the form

$$|\psi_{P,j}^{\Gamma\gamma}\rangle = \sum_{\nu_1, \nu_2, \nu_3} C_{\nu_1, \nu_2, \nu_3}^{P,j,\Gamma\gamma} |P; \nu_1, \nu_2, \nu_3; \Gamma, \gamma\rangle, \quad (29)$$

where the $C_{\nu_1, \nu_2, \nu_3}^{P,j,\Gamma\gamma}$ components are provided by the diagonalization procedure. Further details about this procedure and the present algebraic model can be found in references [7,22,23].

3 Results

We have carried out a vibrational analysis of the available experimental data for CO₂ starting with the algebraic Hamiltonian in equation (25). The first step in the procedure is to write the vibrational Hamiltonian in curvilinear symmetry coordinates (4), e.g. up to quartic order [22,23]. This step could be skipped and a direct fit could be undertaken from a purely phenomenological algebraic Hamiltonian (25), however this preliminary step allows us to keep the connection between the algebraic Hamiltonian and configuration space. In this way, following the present approach, the optimized spectroscopic constants of the algebraic Hamiltonian can be used to estimate a potential energy surface for CO₂ [7,22,23] and it allows us, therefore, to assess whether the spectroscopic parameters keep their physical meaning. Another advantage is that it also permits the calculation of a set of initial values for the optimization of the spectroscopic constants from the molecular force constant values.

Hence, we have carried out a fit of the spectroscopic parameters of the algebraic Hamiltonian (25) to optimize the agreement with the available experimental CO₂ data set [1,4,5,7,9–17]. Compared to previous compilations [6,20], the present experimental vibrational level list has been updated with recently published term values, besides adding six new term values that have not been considered before [7] with a final data set of 178 experimental vibrational levels, up to approximately 26 550 cm⁻¹.

In this work we have used three different Hamiltonians for the vibrational analysis, depending on the three polyad schemes considered (16). The spectroscopic parameters have been optimized with an iterative nonlinear least square method where the optimal values of the boson numbers N_s and N were found to be $N_s = 159$ and $N = 150$ [23].

We have started with the Hamiltonian (17) involving 11 parameters. A fit including the 178 experimental energy levels provides an *rms* deviation of 1.07 cm⁻¹. Note that H_0 is a Hamiltonian common to the three polyads under study. This description can be significantly improved by adding the interaction $\{(n_1 + n_2), \hat{F}\}$ to \hat{H}_0 to form the Hamiltonian

$$\hat{H}'_0 = \hat{H}_0 + \alpha_1^{sb} \{(n_1 + n_2), \hat{F}\}, \quad (30)$$

still common to the three polyads since $n_1 + n_2 = \hat{\nu}_1 - \hat{\nu}_3$. The *rms* deviation obtained from \hat{H}'_0 turns out to be 0.55 cm⁻¹. One possible route to improve this description would be by including diagonal interactions of sixth order. They are indeed important as long as we include interactions characteristic of a given polyad.

If the Hamiltonian interactions are restricted to polyad P_{212} , the fit includes states up to polyad $P_{212}^{\max} = 24$. We have added the interactions $\{(\hat{n}_1 + \hat{n}_2), \hat{D}_L\}$, $\hat{n}\hat{D}_L$, belonging to the polyad P_{212} , plus the interaction \hat{F}^2 common to the three polyads – still not including the interaction (22) – providing an *rms* deviation of 0.19 cm⁻¹, which is an improvement of a 65%. We can still obtain a better description by considering sixth order interactions. We have found that the Hamiltonian

$$\begin{aligned} \hat{H}_{P_{212}} = & \hat{H}'_0 + x_{113} \{\hat{\nu}_1^2, \nu_3\} + x_{133} \{\hat{\nu}_1, \hat{\nu}_3^2\} \\ & + x_{123} \hat{\nu}_2 \{\hat{\nu}_1, \hat{\nu}_3\} + f_{uu/gg} \left[\hat{T}_g^{\dagger 2} \hat{T}_u^2 + H.c. \right] \\ & + \alpha_1^s \{(\hat{n}_1 + \hat{n}_2), \hat{D}_L\} + \alpha_2^{sb} \hat{n} \hat{D}_L + f_{g/bb}^{[2]} \hat{F}^2, \end{aligned} \quad (31)$$

provides a good description with *rms* = 0.14 cm⁻¹ involving 19 parameters. The optimized parameter values are reported in Table 1, with their ϵ and δ uncertainties.

The P_{213} polyad-preserving Hamiltonian is fitted by including states up a maximum value $P_{213}^{\max} = 36$. In this case, the Hamiltonian providing the best reasonable

Table 1. Parameters obtained in the fit using Hamiltonian (31), associated with polyad P_{212} . The anharmonicity parameter values are $N = 150$ and $N_s = 159$. The root mean square deviation is *rms* = 0.14 cm⁻¹ for 19 parameters. The double line separates the parameters associated with interactions common for the three polyad from the rest of the parameters. The *epsilon* and *delta* uncertainties are included.

Parameter	Optimized value	ϵ Unc.	δ Unc.
ω_1	1356.4692	0.1585	0.0117
ω_2	667.2193	0.0352	0.0039
ω_3	2381.0374	0.0794	0.0047
x_{11}	1.6188	0.0487	0.0039
x_{22}	0.3348	0.0220	0.0006
x_{33}	-5.4500	0.0545	0.0006
x_{12}	-0.6193	0.0956	0.0050
x_{13}	4.0140	0.0919	0.0083
x_{23}	-12.5866	0.0170	0.0029
g_{22}	-0.1557	0.0221	0.0015
$f_{g/bb}$	-51.988	0.0118	0.0038
α_1^{sb}	0.3073	0.0047	0.0017
x_{113}	0.2420	0.0579	0.0024
x_{133}	-0.4675	0.0750	0.0020
x_{123}	-0.0591	0.0072	0.0014
$f_{g/bb}^{[2]}$	0.0078	0.0013	0.0005
$f_{uu/gg}$	-9.7991	1.322	0.0175
α_1^s	-0.0582	0.0020	0.0001
α_2^{sb}	-0.0733	0.0071	0.0019

description is

$$\begin{aligned} \hat{H}_{P_{213}} = & \hat{H}'_0 + x_{113} \{\hat{\nu}_1^2, \nu_3\} + x_{223} \hat{\nu}_2^2 \hat{\nu}_3 \\ & + x_{123} \hat{\nu}_2 \{\hat{\nu}_1, \hat{\nu}_3\} + f_{uu/ggg} \left[\hat{T}_u^{\dagger 2} \hat{T}_g^3 + H.c. \right] \\ & + \alpha_2^s \{(\hat{n}_1 + \hat{n}_2), (\hat{D}_L + 2\hat{n}_1 \hat{n}_2)\} + f_{g/bb}^{[2]} \hat{F}^2. \end{aligned} \quad (32)$$

Here we have used the operator $\hat{D}_L + 2\hat{n}_1 \hat{n}_2$ instead of \hat{D}_L alone, because this latter one does not preserve the polyad P_{213} . The Hamiltonian (32) involves 18 parameters, yielding an *rms* = 0.17 cm⁻¹. The parameters and uncertainties are given in Table 2.

The fit, carried out preserving the polyad P_{214} , encompasses experimental terms up to polyad $P_{214}^{\max} = 48$. In this case, we have considered the Hamiltonian

$$\begin{aligned} \hat{H}_{P_{214}} = & \hat{H}'_0 + x_{113} \{\hat{\nu}_1^2, \nu_3\} + x_{223} \hat{\nu}_2^2 \hat{\nu}_3 \\ & + x_{123} \hat{\nu}_2 \{\hat{\nu}_1, \hat{\nu}_3\} + f_{uu/gggg} \left[\hat{T}_u^{\dagger 2} \hat{T}_g^4 + H.c. \right] \\ & + \alpha_2^s \{(\hat{n}_1 + \hat{n}_2), (\hat{D}_L + 2\hat{n}_1 \hat{n}_2)\} + f_{g/bb}^{[2]} \hat{F}^2. \end{aligned} \quad (33)$$

This Hamiltonian contains 18 parameters which provide an *rms* of 0.25 cm⁻¹. The parameter values and uncertainties can be found in Table 3. It should be highlighted that the present P_{214} polyad-preserving Hamiltonian fit needs higher order interactions than those used in the former polyad schemes. Therefore, there could seem that this

Table 2. Parameters obtained in the fit using Hamiltonian (32) associated with polyad P_{213} . The anharmonicity parameter values are $N = 150$ and $N_s = 159$. The root mean square deviation is $rms = 0.17 \text{ cm}^{-1}$ for 18 parameters. The *epsilon* and *delta* uncertainties are included.

Parameter	Optimized value	ϵ Unc.	δ Unc.
ω_1	1356.8103	0.1979	0.0176
ω_2	667.3249	0.0528	0.0059
ω_3	2380.9895	0.0661	0.0071
x_{11}	1.4139	0.0417	0.0059
x_{22}	0.2685	0.0327	0.0010
x_{33}	-5.2003	0.0176	0.0010
x_{12}	-0.4781	0.1417	0.0070
x_{13}	4.2106	0.0790	0.0126
x_{23}	-12.8203	0.0239	0.0044
g_{22}	-0.1023	0.0324	0.0023
$f_{g/bb}$	-51.9958	0.0170	0.0058
α_1^{sb}	0.3126	0.0071	0.0025
x_{113}	-0.0974	0.0171	0.0036
x_{223}	0.0166	0.0036	0.0005
x_{123}	-0.0232	0.0074	0.0021
α_2^s	-0.0233	0.0011	0.0001
$f_{g/bb}^{[2]}$	0.0109	0.0020	0.0008
$f_{uu/ggg}$	0.8834	0.1834	0.050

Table 3. Parameters obtained in the fit using Hamiltonian (33) associated with polyad P_{214} . The anharmonicity parameters values are $N = 150$ and $N_s = 159$. The root mean square deviation is $rms = 0.25 \text{ cm}^{-1}$ for 18 parameters. The *epsilon* and *delta* uncertainties are included.

Parameter	Optimized value	ϵ Unc.	δ Unc.
ω_1	1356.1851	0.2094	0.0202
ω_2	667.4039	0.0602	0.0067
ω_3	2380.8398	0.0693	0.0082
x_{11}	1.3541	0.0474	0.0068
x_{22}	0.4309	0.0259	0.0011
x_{33}	-5.1609	0.0175	0.0012
x_{12}	-1.1182	0.1189	0.0077
x_{13}	4.3973	0.0771	0.0148
x_{23}	-12.8147	0.0277	0.0051
g_{22}	-0.1023	0.0324	0.0023
$f_{g/bb}$	-51.8956	0.0199	0.0062
α_1^{sb}	0.2828	0.0072	0.0025
x_{113}	-0.0931	0.0195	0.0043
x_{223}	0.0156	0.0041	0.0006
x_{123}	-0.0338	0.0084	0.0021
α_2^s	-0.0144	0.0011	0.0001
$f_{g/bb}^{[2]}$	0.0015	0.0020	0.0006
$f_{uu/gggg}$	-0.1975	0.0722	0.0322

polyad scheme does not turn out to be so suitable as the previous ones.

In the three cases considered, the set of the 12 parameters defined by the Hamiltonian (30), common to the three polyad schemes, take similar values (see Tabs. 1–3). The *epsilon* and *delta* uncertainty values evince that parameters are well determined.

Although, in this work, we do not present the force constants associated with the different fits, they can be obtained following the same approach presented in references [7,22,23]. In a future work we shall present the force constants as well as the predicted Raman spectrum.

As supplementary material, we present a prediction of the vibrational levels for the three polyad-preserving Hamiltonians, up to polyads $P_{212} = 26$, $P_{213} = 39$, and $P_{214} = 52$, respectively, comparing the calculated values with the available experimental terms whenever possible. The supplementary tables include both normal-mode and local-mode state labels, as well as the square of the maximum component in each case [22,23].

Taking into account our results, it is cumbersome to distinguish the best polyad for the characterization of the vibrational structure of carbon dioxide and the simulation of the CO_2 spectrum. In view of the results obtained with the three polyad-preserving Hamiltonians we cannot decide which is the most adequate polyad energy level structure. Hence, in the same way that the right sign of the Fermi interaction parameter was assessed with the help of a Raman transition intensity analysis [7,21], further work will be reckoned.

We want to highlight that there exists other accurate calculations, i.e. variational, that were used as a benchmark for our work. These calculations take into consideration an extensive number of experimental data, such as 162 vibrational levels up to approximately 26550 cm^{-1} (with $rms = 0.41 \text{ cm}^{-1}$ for 159 observed states) [20] and 153 levels up to 10000 cm^{-1} (with $rms = 0.093 \text{ cm}^{-1}$) [6]. The state assignments in these works agree with our assignments, e.g. Zuñiga et al. [20] predicted the energies 5115.46, 5218.52, 5329.81, 5345.75, 5436.80, and 5644.69 cm^{-1} with same assignments that the labeling given to the experimental values 5115.3, 5218.7, 5330.6, 5345.6, 5436.5, and 5644.9 cm^{-1} [7] not included therein. This agreement further supports the assignments published in this work.

In general, the predicted vibrational term values provided in the supplementary material for the three polyad schemes (P_{212} , P_{213} , and P_{214}) are consistent with the predicted values published in reference [20]. Nevertheless, the Hamiltonian associated with polyad P_{212} presents, in general, a better agreement.

4 Conclusions

In this work we have analysed the vibrational structure of the main isotopologue of carbon dioxide ($^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$) by means of a polyad-preserving algebraic approach. The three polyad schemes (16) found in the literature for this molecular species have been used to develop the model Hamiltonian. The Hamiltonian parameters have been fitted to the available experimental data set of vibrational energies of carbon dioxide in its ground electronic state, including levels with vibrational angular momentum $\ell = 1, \dots, 6$. In fact, in this work, we present the most extensive data compilation that have been taken into account

in any analysis up to now, including 178 experimental vibrational levels up to approximately $26\,550\text{ cm}^{-1}$.

It should be emphasized that the three polyad-preserving Hamiltonians consider the Fermi interaction in several terms, which are crucial to obtain the quality of the fits presented in this work. For the three cases, the model provides satisfactory results within the experimental accuracy. A fit of 19 parameters of the P_{212} polyad-preserving Hamiltonian turns out with an *rms* of 0.14 cm^{-1} . The polyad scheme P_{213} obtains an *rms* = 0.17 cm^{-1} with 18 fitted parameters, and the P_{214} polyad-preserving Hamiltonian provides an *rms* of 0.25 cm^{-1} with 18 fitted parameters. In addition, in the supplementary material section, we provide a prediction of the vibrational levels for the three polyad-preserving Hamiltonians, up to polyads $P_{212} = 26$, $P_{213} = 39$, and $P_{214} = 52$, respectively, comparing the calculated values with the available experimental vibrational term values.

Our work provides results comparable to the results obtained with variational procedures, where a polyad number is not preserved, based on phase-space Hamiltonians [6,20]. Both procedures, the variational and the present algebraic approach, agree on the vibrational state labeling and the predicted term values. Therefore, it can be concluded that the present approach is a promising alternative to variational calculations to reproduce the experimental vibrational spectrum for linear triatomic molecules.

On the basis of the present spectroscopic analysis, no distinction can be drawn among the three polyads considered. A further intensity calculation should be carried out in the near future, as in reference [7], to assess the quality of the wave functions provided by each polyad-preserving Hamiltonian.

Another possible venue to advance in the study of the present system is to implement in the algebraic formalism a way of including polyad-breaking interactions making use of Van Vleck perturbation theory [60].

This work was supported in part by DEGAPA-UNAM, Mexico, under project IN-227017 as well as the FIS2014-53448-C2-2-P (MINECO, Spain) and CMST COST Action CM1405 MOLIM. First author is also grateful for the scholarship (Posgrado en Ciencias Químicas) provided by CONACyT, Mexico.

Author contribution statement

All authors contributed equally to this work. Nevertheless, the computer code was run by M. Bermudez-Montaña under the supervision of R. Lemus.

References

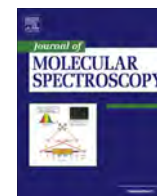
- B. Perevalov, S. Kassi, V. Perevalov, S. Tashkun, A. Campargue, *J. Mol. Spectrosc.* **252**, 143 (2008)
- A. Haskopoulos, G. Maroulis, *Chem. Phys.* **475**, 90 (2016)
- A.B. McCoy, E.L. Sibert III, *J. Chem. Phys.* **95**, 3476 (1991)
- L. Rothman, R. Hawkins, R. Wattson, R. Gamache, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **48**, 537 (1992)
- C. Miller, L. Brown, *J. Mol. Spectrosc.* **228**, 329 (2004)
- J. Cerezo, A. Bastida, A. Requena, J. Zuñiga, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **147**, 233 (2014)
- R. Lemus, M. Sánchez-Castellanos, F. Pérez-Bernal, J.M. Fernández, M. Carvajal, *J. Chem. Phys.* **141**, 054306 (2014)
- G. Herzberg, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules* (Van Nostrand, Princeton, NJ, 1945)
- A. Campargue, D. Bailly, J. Teffo, S. Tashkun, V. Perevalov, *J. Mol. Spectrosc.* **193**, 204 (1999)
- G. Weireauch, G. Wumaier, A. Campargue, S. Tashkun, V. Perevalov, *J. Mol. Spectrosc.* **198**, 187 (1999)
- G. Weireauch, A. Campargue, *J. Mol. Spectrosc.* **207**, 263 (2001)
- S. Kassi, K. Song, A. Campargue, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **110**, 1801 (2009)
- K. Song, S. Kassi, S. Tashkun, V. Perevalov, A. Campargue, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **111**, 332 (2010)
- E. Karlovets, S. Kassi, S. Tashkun, V. Perevalov, A. Campargue, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **144**, 137 (2014)
- D. Jaquemart, Y. Borkov, O. Lyulin, S. Tashkun, V. Perevalov, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **160**, 1 (2015)
- T. Petrova, A. Solodov, A. Solodov, O. Lyulin, Y. Borkov, S. Tashkun, V. Perevalov, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **164**, 109 (2015)
- Y. Tan, X.Q. Zhao, A.W. Liu, S.M. Hu, O. Lyulin, S. Tashkun, V. Perevalov, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **165**, 22 (2015)
- A. Chedin, J. Teffo, *J. Mol. Spectrosc.* **107**, 333 (1984)
- J. Zuñiga, M. Alacid, A. Bastida, F. Carvajal, A. Requena, *J. Mol. Spectrosc.* **195**, 137 (1999)
- J. Zuñiga, A. Bastida, M. Alacid, A. Requena, *J. Mol. Spectrosc.* **205**, 62 (2001)
- M. Sánchez-Castellanos, R. Lemus, M. Carvajal, F. Pérez-Bernal, J.M. Fernández, *Chem. Phys. Lett.* **554**, 208 (2012)
- M. Sánchez-Castellanos, R. Lemus, M. Carvajal, F. Pérez-Bernal, *J. Mol. Spectrosc.* **253**, 1 (2009)
- M. Sánchez-Castellanos, R. Lemus, M. Carvajal, F. Pérez-Bernal, *Int. J. Quant. Chem.* **112**, 3498 (2012)
- F. Iachello, *Chem. Phys. Lett.* **78**, 581 (1981)
- F. Iachello, R.D. Levine, *Algebraic Theory of Molecules*, Topics in physical chemistry series (Oxford University Press, USA, 1994)
- F. Iachello, S. Oss, *J. Chem. Phys.* **104**, 6996 (1996)
- F. Pérez-Bernal, J. Arias, A. Frank, R. Lemus, R. Bijker, *J. Mol. Spectrosc.* **184**, 1 (1997)
- R. Lemus, *J. Mol. Spectrosc.* **225**, 73 (2004)
- C. Amezcua-Eccius, O. Álvarez-Bajo, M. Sánchez-Castellanos, R. Lemus, *J. Mol. Spectrosc.* **240**, 164 (2006)
- R. Bernal, R. Lemus, *J. Mol. Spectrosc.* **235**, 218 (2006)
- M. Sánchez-Castellanos, O. Álvarez-Bajo, C. Amezcua-Eccius, R. Lemus, *J. Mol. Spectrosc.* **240**, 81 (2006)
- C. Amezcua-Eccius, R. Lemus, *J. Mol. Spectrosc.* **260**, 36 (2010)
- M. Sánchez-Castellanos, R. Lemus, *J. Mol. Spectrosc.* **266**, 1 (2011)

34. M. Bermudez-Montana, R. Lemus, J. Mol. Spectrosc. **331**, 89 (2017)
35. O. Álvarez-Bajo, M. Carvajal, F. Pérez-Bernal, Chem. Phys. **392**, 63 (2012)
36. M. Carvajal, R. Lemus, J. Phys. Chem. A **119**, 12823 (2015)
37. H. Schmiedt, S. Schlemmer, P. Jensen, J. Chem. Phys. **143**, 154302 (2015)
38. H. Schmiedt, P. Jensen, S. Schlemmer, Phys. Rev. Lett. **117**, 223002 (2016)
39. H. Schmiedt, P. Jensen, S. Schlemmer, Chem. Phys. Lett. **672**, 34 (2017)
40. A. Hoy, I. Mills, G. Strey, Mol. Phys. **24**, 1265 (1972)
41. D. Papoušek, M. Aliev, *Molecular Vibrational-Rotational Spectra* (Elsevier, Amsterdam, 1982)
42. P. Bunker, P. Jensen, *Molecular Symmetry and Spectroscopy* (NRC Research Press, Ottawa, 1989)
43. E. Kauppi, L. Halonen, J. Chem. Phys. **96**, 2933 (1992)
44. O. Castaños, R. Lemus, Mol. Phys. **108**, 597 (2010)
45. R. Lemus, A. Frank, J. Mol. Spectrosc. **201**, 198 (2000)
46. A. Frank, R. Lemus, M. Carvajal, C. Jung, E. Ziemniak, Chem. Phys. Lett. **308**, 91 (1999)
47. M. Carvajal, R. Lemus, A. Frank, C. Jung, E. Ziemniak, Chem. Phys. **260**, 105 (2000)
48. R. Lemus, R. Bernal, Chem. Phys. **283**, 401 (2002)
49. A. Frank, R. Lemus, R. Bijker, F. Pérez-Bernal, J.M. Arias, Ann. Phys. **252**, 211 (1996)
50. R. Lemus, M. Carvajal, J.C. López-V, A. Frank, J. Mol. Spectrosc. **214**, 52 (2002)
51. M. Sánchez-Castellanos, C. Amezcua-Eccius, O. Álvarez-Bajo, R. Lemus, J. Mol. Spectrosc. **247**, 140 (2008)
52. F. Iachello, F. Pérez-Bernal, P.H. Vaccaro, Chem. Phys. Lett. **375**, 309 (2003)
53. F. Pérez-Bernal, L. Santos, P. Vaccaro, F. Iachello, Chem. Phys. Lett. **414**, 398 (2005)
54. F. Pérez-Bernal, F. Iachello, Phys. Rev. A **77**, 032115 (2008)
55. J.Q. Chen, *Group Representation Theory for Physicists* (World Scientific, 1989)
56. R. Lemus, Mol. Phys. **101**, 2511 (2003)
57. O. Álvarez-Bajo, R. Lemus, M. Carvajal, F. Pérez-Bernal, AIP Conf. Proc. **1323**, 191 (2010)
58. O. Álvarez-Bajo, R. Lemus, M. Carvajal, F. Pérez-Bernal, Mol. Phys. **109**, 797 (2011)
59. R. Lemus, Symmetry **4**, 667 (2012)
60. M. Sánchez-Castellanos, R. Lemus, J. Phys. B **41**, 175101 (2008)



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Molecular Spectroscopy

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jms

A study of vibrational excitations of ozone in the framework of a polyad preserving model of interacting Morse oscillators

M. Bermúdez-Montaña, R. Lemus*

Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM, A.P. 70-543, Circuito Exterior, C.U., 04510 Mexico, D.F., Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 5 July 2016

In revised form 13 September 2016

Accepted 6 October 2016

Available online xxx

Keywords:

Ozone

Algebraic model

Polyads

Force constants

Morse potential

ABSTRACT

The vibrational spectroscopic description of the ozone molecule $^{16}\text{O}_3$ in its electronic ground state X^1A_1 is presented in the framework of a simple local model, where Morse potentials are associated with both stretching and bending modes. The Hamiltonian is written in terms of internal coordinates considering the local mode character of the ozone molecule. Later on an algebraic representation in terms of Morse ladder operators is introduced through a linear approximation in the expansion of the coordinates and momenta. Three polyads are considered in our study: $P_{11} = \nu_1 + \nu_3 + \nu_2$, $P_{21} = 2(\nu_1 + \nu_3) + \nu_2$, and $P_{32} = 3(\nu_1 + \nu_3) + 2\nu_2$, as suggested by resonances derived from the fundamentals as well as from previous variational analysis. The best description is provided by the P_{11} polyad scheme, yielding an *rms* deviation of 1.85 cm^{-1} for a fit involving 121 energy levels. Considering the other two polyads the description is less accurate: *rms* = 2.78 cm^{-1} for polyad P_{21} and *rms* = 2.63 cm^{-1} for polyad P_{32} , considering 99 and 100 energy levels, respectively. These fits represent the best descriptions in the framework of an algebraic approach. In addition, since our algebraic model keeps the connection with configuration space, the force constants derived from the three fits have been estimated. We have found that all the available experimental energies may be assigned at least to one of the three fits. As the energy increases the eigenstates obtained from different polyad schemes differ. This fact paves the way to establish a polyad breaking approach as a next step to improve the description.

© 2016 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

Ozone is one of the simplest and most studied polyatomic molecule due to its preponderant role in the stratosphere as a protector of living organisms from ultraviolet radiation on the earth, to its importance as a hazardous pollutant in the troposphere as a result of air pollution from internal combustion engines and power plants [1], and to its relevant role in astrophysics to detect the presence of oxygen [2]. Spectroscopy is the natural diagnostic tool to detect and account for the ozone concentration, and hence accurate measurements as well as theoretical descriptions are needed in the IR range [3,4].

Ozone molecule has been the subject of a great variety of studies from both experimental and theoretical point of views. The study of chemical reactions involving dissociation and recombination processes of ozone demands accurate spectroscopic data to validate the potential energy surface (PES) estimated from theoretical models. A study of the PESs of the ground and the lowest excited states with the corresponding fragmentation limits was

presented by Banichevich et al., where due to the low dissociation limit the asymmetric $\text{O} + \text{O}_2$ pathway was considered to be the most likely for fragmentation [5]. Using *ab initio* methods accurate PES for the ground state has been obtained [6–9]. In particular, to provide an accurate vibrational description at energies near dissociation limit, an extended *ab initio* electronic calculations was recently carried out [10].

Rotational analyses of several bands have been done [11–15]. On the other hand, vibrational energies may be calculated using variational methods, where the kinetic energy is calculated in exact form while the potential is expanded in terms of the chosen coordinates, whose associated force constants are determined either through *ab initio* methods or by a fitting procedure to experimental energies. The crucial aspect of these methods relies on the definition of the coordinates and the basis to diagonalize the Hamiltonian. Forty years ago, when the first variational calculations were carried out [16–18], just a few number of experimental energies were available, the quality of the PES was not so good and hence the calculations were not so demanding in accuracy. Nowadays with the new spectroscopic techniques providing high resolution spectra [19–23], theoretical physicists are pushed to offer novel and improved theoretical methods to obtain accurate

* Corresponding author.

E-mail address: renato@nucleares.unam.mx (R. Lemus).

spectroscopic description accordingly to the new experimental data [6–10,24–28].

May be the most simple way to describe a molecular vibrational spectra consists in constructing effective algebraic Hamiltonians based on an expansion of coordinates and momenta in terms of bosonic operators to thereafter fit the spectroscopic parameters [29]. This approach allows the resonances to be identified in a straightforward way. However, being associated with harmonic oscillator bases the use of bosonic operators is expected to induce convergence problems in the high energy region of spectra. In particular low dissociation limits makes unsuitable the models based on harmonic oscillator basis, being the case in the ozone molecule.

A direct consequence of the low dissociation limit of ozone is the implied anharmonicity, which should be manifested as soon as the vibrational excitation increases. Since anharmonicity is connected with locality, a local mode treatment is expected to be more suitable in the description of its vibrational excitations [30–34]. An appropriate description for the stretching degrees of freedom has been proved to be in terms of Morse oscillators, a feature which is reflected both in the basis and the potential expansion variables [35]. On the other hand, the ladder operators for the Morse and Pöchl-Teller potentials [36] satisfy the angular momentum algebra [37]. This connection provides the possibility to obtain an $su(2)$ algebraic representation of a complete vibrational molecular Hamiltonian as long as semi-rigid molecules are considered [38].

The algebraic approach based an $su(2)$ algebras was first constrained to the stretching modes [39–41], but later on it was extended to include additional degrees of freedom of semi-rigid molecules [42–44]. Later on the $su(2)$ approach was reformulated in tensorial form providing a systematic way to construct effective Hamiltonians taking into account in a straightforward way the point symmetry of the system [45]. In any of these formulations the $su(2)$ algebraic models were used in phenomenological way, where the spectroscopic parameters are fitted to the experimental energy levels without any connection with the structure and force constants. In this line the approach provides eigenstates but not potential energy surfaces, being the coherent states approach an alternative to extract the PES [40,44,46,47]. However, in the framework of coherent states the kinetic energy contribution is still missing not allowing predictions of spectra for isotopologue species. This problem was overcome through the explicit connection between the Morse and Pöchl-Teller oscillators with the $su(2)$ algebra [48–50], allowing the PES to be estimated [38], a feature that permitted the description of the Raman spectrum for the carbon dioxide, for instance [51].

The first descriptions of the vibrational excitations of ozone in the $su(2)$ algebraic approach were constrained to the stretching degrees of freedom, all of them considering a rather small number of experimental energies in the fits [39,40,52], a fact that did not permit to evaluate the $su(2)$ model because of its coincidence with the harmonic limit in the low lying of the region of the spectra Lehmann [53]. However, as additional experimental energies were incorporated the advantage of the $su(2)$ model became evident. For example, the complete vibrational description given by Pérez-Bernal et al. [54], including a total of 42 experimental energies with an rms deviation of 2.5 cm^{-1} represents a remarkable improvement with respect to the harmonic description, although without connection with configuration space. Since then no new vibrational descriptions including the new available experimental energies using algebraic approaches have been appeared, may be due in part to the highly accurate descriptions using *ab initio* PES. Any phenomenological algebraic description involves a dangerous risk when no further tests for the eigenvectors are carried out: computation of transition intensities for instance. This is manifested in Ref. [54], where it was not found evidence for the need to

include the Darling-Dennison interaction, which is in contrast to current calculations.

Ozone has also been analyzed using modern methods of non linear classical mechanics, which has been applied to molecular resonance spectra [55,56]. In particular bifurcation structure has been investigated with a Hamiltonian including Darling-Dennison as well as Fermi interactions [56].

In this contribution we present an algebraic treatment based on three interacting Morse oscillators. In our approach the Hamiltonian is first established in configuration space to be transformed into an algebraic representation through the connection of the $su(2)$ algebra to the Morse oscillator. In this way we keep the connection with coordinates and momenta, allowing the potential force constants to be estimated. An algebraic treatment has the advantage of being able to express the interactions with a precise effect on the polyad manifold. Hence it is possible to deduce Hamiltonians preserving different polyads neglecting from the outset the non-preserving interactions. This is particularly important for ozone, since three different polyads may be used in its description, two of them suggested by resonance criteria and the other one from variational calculations. The aim of this work is to make a detailed study of the vibrational spectrum of ozone taking account the whole set of available experimental energies. Our approach does not intend to compete with *ab initio* methods, but rather offer a simple algebraic local approach based on $su(2)$ algebras to obtain a reasonable spectroscopic description keeping the physical insight involved in the PES and eigenfunctions.

This paper is organized as follows. In Section 2 the Hamiltonian in configuration space is established in accordance with the interactions belonging to the different polyads. Section 3 is devoted to obtain the algebraic representation of the Hamiltonian. In Section 4 the basis used to assign local and normal mode characters is presented. Section 5 is dedicated to present the spectroscopic analysis for the fits associated with the three polyads, together with the estimation of the corresponding force constants. Finally, our summary and conclusions are given in Section 6. [Supplementary material](#) including the explicit form of the Hamiltonian in configuration space, the spectroscopic parameters as a function of the force constants and predicted energy levels is also given.

2. Hamiltonian in configuration space

The aim of this section is to establish the Hamiltonian to describe the vibrational excitations of ozone in configuration space. To this end we start identifying the possible relevant polyads to thereafter set up the corresponding Hamiltonians. Our approach is based on the expansion of the kinetic energy in terms of internal coordinates [35], in contrast to variational methods based on considering its exact contribution.

The equilibrium geometry of ozone is non linear with structure parameters $r_e = 1.2727\text{ \AA}$, and $\angle OOO = 116.75^\circ$ [8]. In our description we shall neglect the tunneling between minima and employ the molecular symmetry group $C_{2v}(M)$ [57]. In this way we also disregard the metastable ring equilateral triangle structure [58]. This molecule has three degrees of freedom, three of them associated with the $A \oplus B$ stretching modes plus the A bending mode. The harmonic approximation provides a complete basis in terms of normal coordinates which can be used to diagonalize a general Hamiltonian. In the standard notation the harmonic basis is labeled by [59]

$$|v\rangle = |v_1 v_2 v_3\rangle, \quad (1)$$

where v_1 and v_3 correspond to the symmetrical and antisymmetrical stretching modes (A) and (B), respectively, while v_2 stands for

the symmetric bending mode. The fundamental frequencies are (in cm^{-1}): $\omega_1 = 1103.14$, $\omega_2 = 700.93$, $\omega_3 = 1042.08$. Up to two quanta we can identify the resonances

$$2\omega_2 \approx \omega_1; \quad 2\omega_1 \approx 2\omega_3, \quad (2)$$

which give rise to Fermi and Darling-Dennison (DD) interactions, respectively. At higher energies we also have the Fermi resonances

$$2\omega_1 \approx 3\omega_2; \quad 2\omega_3 \approx 3\omega_2. \quad (3)$$

Resonances (2) leads to the polyad

$$P_{21} = 2(v_1 + v_3) + v_2, \quad (4)$$

while (3) together with DD define a second polyad

$$P_{32} = 3(v_1 + v_3) + 2v_2. \quad (5)$$

In addition, previous studies suggest the relevance of the polyad

$$P_{11} = v_1 + v_2 + v_3, \quad (6)$$

by analyzing the wave functions in the framework of the optimal internal coordinates approach [27,28]. From the resonances point of view polyad P_{11} assumes that the stretching frequencies are similar to the bending frequency, a fact that it is not satisfied. It is thus interesting to evaluate on the same footing the three polyad schemes to elucidate the consequence in the spectroscopic analysis, but also to suggest a polyad breaking approach to improve the description.

As noticed all the polyads carry common coefficients in the stretching quanta. This is a feature of the molecules with local mode behavior. Indeed, the difference ΔE between the stretching modes is $\Delta E \approx 42 \text{ cm}^{-1}$, which strengthens the argument for a local character. Hence we shall carry out a description in a local mode scheme, which means that internal coordinates are suitable coordinates for the description [60] and the local force constants can be estimated at zeroth order [51].

If we use internal displacement coordinates, omitting terms not involving momentum operators in the kinetic energy, the quantum mechanical Hamiltonian that describes the vibrational excitations takes the form [35]

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \mathbf{p}^\dagger \mathbf{G}(\mathbf{t}) \mathbf{p} + V(\mathbf{t}), \quad (7)$$

where \mathbf{t} and \mathbf{p} are column vectors corresponding to the internal coordinates and their conjugate momenta $\hat{p}_k = -i\hbar \frac{\partial}{\partial t_k}$, respectively, while $\mathbf{G}(\mathbf{t})$ is matrix connecting the internal \mathbf{t} and Cartesian coordinates $x_{i\zeta}$ of the N atoms:

$$g_{z\beta}(\mathbf{t}) = \sum_{\zeta} \sum_i \frac{1}{m_i} \frac{\partial t_\alpha}{\partial x_{i\zeta}} \frac{\partial t_\beta}{\partial x_{i\zeta}}; \quad \zeta = x, y, z; \quad i = 1, N, \quad (8)$$

explicitly given in [Supplementary Material Section 2](#). A possible way to obtain the solutions of the Schrödinger equation associated with the Hamiltonian (7) consists in expanding the potential as a function of the internal coordinates up to certain order but dealing with the kinetic energy in exact form. As an alternative each element of the Wilson matrix $\mathbf{G}(\mathbf{t})$ as well as the potential may be expanded as a function of the internal coordinates keeping terms up to certain order in momenta and coordinates. Usually terms up to quartic order are taken into account in order to include the most relevant Fermi and Darling-Dennison resonances. In our case of ozone, however, it will be necessary go up to sixth and even seventh order in order to obtain a good description.

Let us start introducing the local displacement coordinates associated with the stretching and bending degrees of freedom

$$q_r = \Delta r = r_1 - r_e; \quad q_{r'} = \Delta r' = r_2 - r_e; \quad q_\theta = r_e(\theta - \theta_e), \quad (9)$$

where $\{r, r', \theta\}$ and $\{r_e, \theta_e\}$ are the instantaneous and equilibrium internal coordinates, respectively. If we expand the Hamiltonian

in terms of the coordinates (9), we may identify the diagonal quadratic terms as a set of harmonic oscillators. An improvement may be incorporated when Morse oscillators are identified from the outset, since such systems carry the main physical features of the local oscillators. It is thus convenient to expand the matrix $\mathbf{G}(\mathbf{q})$ as well as the potential function in terms of the Morse variables [35]

$$y_r = 1 - e^{-\beta_s q_r}; \quad y_{r'} = 1 - e^{-\beta_s q_{r'}}; \quad y_\theta = 1 - e^{-\beta_\theta q_\theta}, \quad (10)$$

where $\{\beta_s, \beta_\theta\}$ together with $\{D_s, D_\theta\}$ are the Morse parameters for the stretching and bending oscillators, respectively. The description of the bending mode in terms of a Morse variable deserves special attention. In contrast to the stretches, where the Morse potential reflects their fundamental properties of asymmetry, anharmonicity and dissociation, the bends does not present dissociation. Indeed, the general structure of the bending states of a bent molecule is modeled by a *champagne bottle* Hamiltonian [73]. The use of a potential of this kind is necessary either for high amplitude bending modes or low potential barriers, a situation present in water molecule for instance [74]. When a high potential barrier for the bend is present a reasonable approximation consists in taking a one dimensional potential carrying the properties of the radial part: asymmetry and anharmonicity. This demand is satisfied by the Morse potential. In other words, we justify the Morse variable for the bending degree of freedom because no tunneling effects appears in O_3 [8]. In this spirit the matrix elements $g_{q_i, q_j}(\mathbf{q}) \equiv [\mathbf{G}(\mathbf{q})]_{q_i, q_j}$ as well as the potential function are expanded in terms of the Morse variables (10). In general the terms of the expansion depends on the polyads to be considered. In our case the Hamiltonian may be written in the form

$$\hat{H} = \hat{H}_d + \hat{V}_{P_{11}} + \hat{V}_{P_{21}} + \hat{V}_{P_{32}}, \quad (11)$$

where \hat{H}_d involves all the interactions common to the three polyads, while the contribution $\{\hat{V}_{P_i}\}$ carries the specific interactions for the i -th polyad. Each contribution in (11) may be identified as an expansion of increasing order for stretching, bending and stretching-bending interactions. For ozone the description needs an expansion up to six order for polyads P_{11} and P_{21} , and seventh order for P_{32} in order to obtain a reasonable description. In the first contribution \hat{H}_d even power terms up to sixth order are considered

$$\hat{H}_d = \sum_{m=1}^3 \left(H_{d,s}^{[2m]} + H_{d,b}^{[2m]} + H_{d,sb}^{[2m]} \right). \quad (12)$$

For the quadratic contributions for instance we have

$$\hat{H}_{d,s}^{[2]} = \frac{1}{2} g_{rr}^\circ (\hat{p}_r^2 + \hat{p}_{r'}^2) + \frac{1}{2} F_{rr} (y_r^2 + y_{r'}^2) + g_{rr'}^\circ \hat{p}_r \hat{p}_{r'} + F_{rr'} y_r y_{r'}, \quad (13a)$$

$$\hat{H}_{d,b}^{[2]} = \frac{1}{2} g_{\theta\theta}^\circ \hat{p}_\theta^2 + \frac{1}{2} F_{\theta\theta} y_\theta^2, \quad (13b)$$

$$\hat{H}_{d,sb}^{[2]} = g_{\theta\theta}^\circ (\hat{p}_r + \hat{p}_{r'}) \hat{p}_\theta + F_{r\theta} (y_r + y_{r'}) y_\theta, \quad (13c)$$

where we introduce capital F for the force constants associated with the Morse variables. The additional contributions are given in [Supplementary Material in Section 1](#).

From the quadratic contribution (13) we can identify a sum of non-interacting local Morse oscillators

$$\hat{H}_0 = \sum_i H_i^M; \quad i = r, r', \theta, \quad (14)$$

where

$$H_i^M = \frac{g_{ii}^\circ}{2} \hat{p}_i^2 + \frac{1}{2} F_{rr} y_i^2; \quad F_{rr'} = 2D_i \beta_i^2. \quad (15)$$

Hence in our description the Hamiltonian takes the general form

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^3 \hat{H}_i^M + \hat{V}_{int}(\mathbf{y}), \quad (16)$$

where $\hat{V}_{int}(\mathbf{y})$ represents the interactions among the oscillators. The Hamiltonian (16) may be thus diagonalized in the basis of the direct products of Morse states

$$|\Psi_{j,v}\rangle = \prod_{i=1}^3 \otimes |\Psi_{j_i,v_i}^M\rangle, \quad (17)$$

where j_i is related to the depth of the potential and the number of bound states through $v_i = 0, 1, \dots, j_i - 1$. The kets $|\Psi_{j_i,v_i}^M\rangle$ are eigenvectors of the Morse Hamiltonians

$$\hat{H}_i^M |\Psi_{j_i,v_i}^M\rangle = E_{v_i}^M |\Psi_{j_i,v_i}^M\rangle, \quad (18)$$

with eigenvalues $E_M(v_i) = \hbar\omega_i[(v_i + 1/2) - \frac{1}{k_i}(v_i + 1/2)^2]$, with $\omega_i = \sqrt{f_{ii} g_{ii}}$, $f_{ii} = \beta_i^2 F_{ii}$ and $k_i = 2j_i + 1$.

This approach has the advantage that, neglecting continuum effects [61], analytic expressions for all the interactions can be obtained. The Hamiltonian (11), however, carries non preserving polyad contributions. We may proceed to take into account the polyad breaking terms using Van Vleck perturbation theory [62], but instead we shall keep zeroth order terms to estimate the force constants as a first approximation. The reason is that the interactions associated with the different polyads in (11) are expected to be more significant than the non preserving contributions within a given interaction. It is thus convenient to consider as a first step only the polyad-preserving interactions associated to each polyad separately. To achieve this goal we proceed to introduce an algebraic realization of the Hamiltonian.

3. Algebraic representation

In this section we start by introducing an algebraic representation of the coordinates and momenta based on the connection between the Morse and the $su(2)$ algebra. The solution of the Schrödinger equation associated with the Morse potential is given by [36]

$$\langle z | \Psi_v^j \rangle = N_v^j e^{-\frac{z}{2}} z^v L_v^{2s}(z), \quad (19)$$

where $L_v^{2s}(z)$ are the associated Laguerre functions, the argument z is related to the physical displacement coordinate q by $z = (2j + 1)e^{-\beta q}$, N_v^j is the normalization constant and the variables j are related with the depth of the potential through $\kappa = 2j + 1 = \sqrt{\frac{8\mu D}{\beta^2 \hbar^2}}$, where μ is the reduced mass of the molecule. It is possible to obtain an algebraic representation of the solutions (19) by introducing creation \hat{b}^\dagger and annihilation \hat{b} operators, which have the following action on the Morse functions

$$\hat{b}^\dagger |\Psi_v^j\rangle = \sqrt{(v+1)(1-(v+1)/\kappa)} |\Psi_{v+1}^j\rangle, \quad (20a)$$

$$\hat{b} |\Psi_v^j\rangle = \sqrt{v(1-v/\kappa)} |\Psi_{v-1}^j\rangle, \quad (20b)$$

with the definition of the operator \hat{v} given by $\hat{v} |\Psi_v^j\rangle = v |\Psi_v^j\rangle$. The explicit form of these operators $\hat{b}^\dagger(\hat{b})$ in terms of the coordinates and momenta are given in Ref. [37]. The remarkable advantage of this representation is that the operators $\{b^\dagger, b\}$, together with the number operator \hat{v} , satisfy the commutation relations

$$[\hat{b}, \hat{b}^\dagger] = 1 - \frac{2\hat{v} + 1}{\kappa}, \quad [\hat{v}, \hat{b}^\dagger] = \hat{b}^\dagger, \quad [\hat{v}, \hat{b}] = -\hat{b}, \quad (21)$$

which can be identified with the usual $su(2)$ commutation relations by introducing the set of transformations $\{b^\dagger = \hat{J}_-/\sqrt{\kappa}, b = \hat{J}_+/\sqrt{\kappa}, \hat{v} = j - \hat{J}_0\}$, where J_μ satisfy the usual “angular momentum” commutation relations. The $su(2)$ algebra is then the dynamical group for the bound states of the Morse

potential. From this perspective the parameter j labels the irreducible representations of the $su(2)$ group, and it establishes the upper limit of the bound states through $v = 0, 1, \dots, j - 1$. The bound solutions (19), however, do not form a complete set of states in the Hilbert space. A complete set is obtained when the continuum part of the spectrum is taken into account [61]. In this work we shall not take into account continuum effects.

The realization of the Morse Hamiltonian in terms of the $su(2)$ algebra is given by

$$\hat{H} = \frac{\hbar\omega}{2} (\hat{b}^\dagger \hat{b} + \hat{b} \hat{b}^\dagger + \frac{1}{2\kappa}). \quad (22)$$

The harmonic limit is obtained by taking $\kappa \rightarrow \infty$, with the operators $\hat{b}^\dagger(\hat{b})$ going to the bosonic operators $\hat{a}^\dagger(\hat{a})$: $\lim_{\kappa \rightarrow \infty} \hat{b} = \hat{a}$, $\lim_{\kappa \rightarrow \infty} \hat{b}^\dagger = \hat{a}^\dagger$, while for the Morse Hamiltonian

$$\lim_{\kappa \rightarrow \infty} \hat{H} = \lim_{\kappa \rightarrow \infty} \frac{\hbar\omega}{2} (\hat{b}^\dagger \hat{b} + \hat{b} \hat{b}^\dagger + \frac{1}{2\kappa}) = \frac{\hbar\omega}{2} (\hat{a}^\dagger \hat{a} + \hat{a} \hat{a}^\dagger), \quad (23)$$

with eigenstates given by the harmonic functions. Since the set of $su(2)$ generators constitutes a dynamical algebra for the Morse potential, any dynamical variable can be expanded in terms of them. In particular we are interested in the expansion of the momenta and Morse coordinates, which take the following form up to quadratic order [63]

$$\hat{p} = \frac{i}{2} \sqrt{2\hbar\omega\mu} \left[f_v \hat{b}^\dagger + \frac{1}{\sqrt{\kappa}} g_v \hat{b}^\dagger \hat{b}^\dagger - H.c. \right], \quad (24a)$$

$$\frac{y}{\beta} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega\mu}} \left[f_v \hat{b}^\dagger + \frac{1}{\sqrt{\kappa}} (f_v^d + g_v \hat{b}^\dagger \hat{b}^\dagger) + H.c. \right], \quad (24b)$$

where f_v^d , g_v , and f_v are functions of the operator \hat{v} . Somewhat far from the dissociation limit a reasonable approximation consist in neglecting the terms of order $1/\sqrt{\kappa}$ taking the harmonic limit of the diagonal functions:

$$p \simeq \frac{i}{2} \sqrt{2\hbar\omega\mu} [\hat{b}^\dagger - \hat{b}], \quad (25a)$$

$$\frac{y}{\beta} \simeq q \simeq \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega\mu}} [\hat{b}^\dagger + \hat{b}]. \quad (25b)$$

We immediately notice the similarity of these expressions with the ones associated with the harmonic oscillator case. In fact, taking the harmonic limit we recover the usual expressions in terms of bosonic operators. This is the simplest approximation beyond the harmonic limit, and takes into account the anharmonic effects through the leading terms in the Morse matrix elements [49]. This approximation is equivalent to carry out the substitution $\hat{a}^\dagger \rightarrow \hat{b}^\dagger$ in a Hamiltonian given in terms of bosonic operators. We could thus work in the harmonic scheme and at the end the above substitution allows the effect of the Morse potential to be taken into account, providing an improvement to the description in terms of harmonic oscillators. As the parameter κ diminishes, the anharmonic effects becomes more important and eventually the diagonal operators as well as the terms of order $1/\sqrt{\kappa}$ become relevant [64]. However, even considering the linear approximation (25) the anharmonicity effects become important in the high energy region, as it is the case for ozone.

The algebraic representation of the Hamiltonian is then obtained by inserting (25) into (11). In this procedure we only keep diagonal contributions as well as the interactions that preserve at least one of the proposed polyads. The resulting Hamiltonian may be written in the form

$$\hat{H} = \hat{H}_D + \hat{V}_{P_{11}} + \hat{V}_{P_{21}} + \hat{V}_{P_{32}}, \quad (26)$$

where the contribution \hat{H}_D contains interactions common to all polyads, while the additional terms represent the characteristic

interactions associated with the corresponding polyad. For the first contribution of the Hamiltonian (26) we have

$$\begin{aligned} \hat{H}_D = & \omega_s \sum_{i=r,r'} (\hat{b}_i^\dagger \hat{b}_i + \hat{b}_i \hat{b}_i^\dagger) + \omega_b (\hat{b}_\theta^\dagger \hat{b}_\theta + \hat{b}_\theta \hat{b}_\theta^\dagger) + \lambda_s \hat{\Lambda} \\ & + \chi_{11} (\hat{n}_r^2 + \hat{n}_{r'}^2) + \chi_{12} \hat{n}_r \hat{n}_{r'} + \chi_{1\lambda} (\hat{n}_r + \hat{n}_{r'}) \hat{\Lambda} + d_s \hat{D} \\ & + \chi_{13} (\hat{n}_r + \hat{n}_{r'}) \hat{n}_\theta + \chi_{3\lambda} \hat{\Lambda} \hat{n}_\theta + \chi_{33} \hat{n}_\theta^2 \\ & + y_{111} (\hat{n}_r^3 + \hat{n}_{r'}^3) + y_{122} (\hat{n}_r \hat{n}_{r'}^2 + \hat{n}_{r'}^2 \hat{n}_r) + y_{11\lambda} [(\hat{n}_r^2 + \hat{n}_{r'}^2) \hat{\Lambda} + H.c.] \\ & + y_{1D} [(\hat{n}_r + \hat{n}_{r'}) \hat{D} + H.c.] \\ & + y_{333} \hat{n}_\theta^3 + y_{113} (\hat{n}_r^2 + \hat{n}_{r'}^2) \hat{n}_\theta + y_{123} \hat{n}_r \hat{n}_{r'} \hat{n}_\theta \\ & + y_{133} (\hat{n}_r + \hat{n}_{r'}) \hat{n}_\theta^2 + y_{33\lambda} \hat{\Lambda} \hat{n}_\theta^2 + y_{13\lambda} (\hat{n}_r + \hat{n}_{r'}) \hat{\Lambda} \hat{n}_\theta \\ & + y_{(12/d)\lambda} [(\hat{D} + 4\hat{n}_r \hat{n}_{r'}) \hat{\Lambda} + H.c.] + y_{(12/d)3} [(\hat{D} + 4\hat{n}_r \hat{n}_{r'}) \hat{n}_\theta]. \end{aligned} \quad (27)$$

The second term characterizing polyad P_{11} has the form

$$\begin{aligned} \hat{V}_{P_{11}} = & \rho_1^{[2]} [(\hat{b}_r^\dagger + \hat{b}_r) \hat{b}_\theta + H.c.] \\ & + \rho_1^{[4]} [(\hat{n}_r \hat{b}_r^\dagger + \hat{n}_r \hat{b}_r) \hat{b}_\theta + H.c.] + \rho_2^{[4]} [(\hat{n}_r \hat{b}_r^\dagger + \hat{n}_r \hat{b}_r) \hat{b}_\theta + H.c.] \\ & + \rho_3^{[4]} [\hat{n}_\theta (\hat{b}_r^\dagger + \hat{b}_r) \hat{b}_\theta + H.c.] + \rho_4^{[4]} [(\hat{b}_r^\dagger \hat{b}_r + \hat{b}_r \hat{b}_r^\dagger) \hat{b}_\theta^2 + H.c.] \\ & + \rho_5^{[4]} [(\hat{b}_r^{i2} \hat{b}_r + \hat{b}_r^{i2} \hat{b}_r) \hat{b}_\theta + H.c.] + \rho_6^{[4]} [(\hat{b}_r^\dagger \hat{b}_r) \hat{b}_\theta^2 + H.c.]. \end{aligned} \quad (28)$$

On the other hand for the third term $\hat{V}_{P_{21}}$ we have

$$\begin{aligned} \hat{V}_{P_{21}} = & \zeta_3 \hat{F}^{[3]} + \zeta_1^{[5]} [\hat{F}^{[3]} (\hat{n}_r + \hat{n}_{r'}) + H.c.] + \zeta_3^{[5]} [\hat{F}^{[3]} \hat{n}_\theta + H.c.] \\ & + \zeta_\lambda^{[5]} [\hat{F}^{[3]} \hat{\Lambda} + H.c.]. \end{aligned} \quad (29)$$

while for the term preserving polyad P_{32} :

$$\begin{aligned} \hat{V}_{P_{32}} = & \zeta_{113}^{[5]} [\hat{F}_1^{[5]} + H.c.] + \zeta_{123}^{[5]} [\hat{F}_2^{[5]} + H.c.] \\ & + \zeta_{111}^{[7]} [(a_r^2 \hat{n}_r + a_{r'}^2 \hat{n}_{r'}) \hat{a}_\theta^3 + H.c.] + \zeta_{113}^{[7]} [\hat{F}_1^{[5]} \hat{n}_\theta + H.c.] \\ & + \zeta_{11\lambda}^{[7]} [\hat{F}_1^{[5]} \hat{\Lambda} + H.c.] + \zeta_{121}^{[7]} [\hat{F}_2^{[5]} (\hat{n}_r + \hat{n}_{r'}) + H.c.] \\ & + \zeta_{123}^{[7]} [\hat{F}_2^{[5]} \hat{n}_\theta + H.c.] + \zeta_{112}^{[7]} [(a_r^2 \hat{n}_r + a_{r'}^2 \hat{n}_{r'}) \hat{a}_\theta^3 + H.c.], \end{aligned} \quad (30)$$

where we have introduced the following definitions

$$\begin{aligned} \hat{n}_i = & \hat{b}_i^\dagger \hat{b}_i; \quad i = r, r', \theta, \\ \hat{D} = & (\hat{b}_r^{i2} \hat{b}_r^2 + H.c.), \\ \hat{\Lambda} = & (\hat{b}_r^\dagger \hat{b}_{r'} + \hat{b}_r \hat{b}_{r'}^\dagger), \\ \hat{F}^{[3]} = & (\hat{b}_r^\dagger + \hat{b}_{r'}^\dagger) \hat{b}_\theta^2, \\ \hat{F}_1^{[5]} = & (\hat{b}_r^{i2} + \hat{b}_{r'}^{i2}) \hat{b}_\theta^3, \\ \hat{F}_2^{[5]} = & (\hat{b}_r^\dagger \hat{b}_{r'}^\dagger) \hat{b}_\theta^3. \end{aligned} \quad (31)$$

We should bring out your attention that the operators $\hat{\Lambda}^2$ and \hat{D} have not simultaneously included in (26) due to their linear dependence expressed by the equality $\hat{\Lambda}^2 = \hat{D} + 2\hat{n}_r \hat{n}_{r'} + (\hat{n}_r + \hat{n}_{r'})$. The spectroscopic parameters involved in the algebraic Hamiltonian are functions of the structure and force constants, which are given explicitly in [Supplementary Material in Section 2](#).

We are thus dealing with three possible Hamiltonians, each preserving one of the polyad, and given by

$$\hat{H}_{P_{11}} = \hat{H}_D + \hat{V}_{P_{11}}, \quad (32a)$$

$$\hat{H}_{P_{21}} = \hat{H}_D + \hat{V}_{P_{21}}, \quad (32b)$$

$$\hat{H}_{P_{32}} = \hat{H}_D + \hat{V}_{P_{32}}, \quad (32c)$$

We now proceed to consider three models to describe the available vibrational levels of ozone. The advantage of this algebraic description is that different polyad preserving approximations

can be evaluated on the same footing. But before presenting the results of our model we have to establish the basis to be used in the diagonalization of the Hamiltonian.

4. Basis functions

The diagonalization of the Hamiltonians (32) may be carried out the local basis (17). In practice, however, in order to optimize the procedure as well as to facilitate the identification of the functions with the normal mode scheme, a change of basis is required. An elegant and general method to construct an appropriate basis carrying quantum numbers isomorphic to the normal quanta as well as irreducible representations of the symmetry group consists in diagonalizing simultaneously a complete set of commuting operators [65–67], together with the number operators associated with the symmetry adapted modes [68]. Following this approach we obtain an orthonormal symmetry adapted basis in terms of the local anharmonic set (17) given by

$$|\{\kappa_i\}\{\bar{v}_i\}\rangle^\Gamma = \sum_{\{v_i\}} A_{\{\bar{v}_i\}}^{\{v_i\}\Gamma} |\{\kappa_i\}\{v_i\}\rangle, \quad (33)$$

where Γ stands for the Γ -th irrep of the symmetry group $C_{2v}(M)$. Notice however that in this case the label Γ is redundant since the set $\{\bar{v}_i\}$ fixes the representation. Hence in the following we shall omit the label Γ . The states $|\{\kappa_i\}\{\bar{v}_i\}\rangle$ should be considered to have the same order as the normal labels and $|\{\kappa_i\}\{v_i\}\rangle$ is a shorthand notation for (17). In the harmonic limit

$$\lim_{\kappa_i \rightarrow \infty} |\{\kappa_i\}\{\bar{v}_i\}\rangle = |\{v_i\}\rangle. \quad (34)$$

we recover the local representation of the normal basis. We remark that (34) is isomorphic to the normal basis.

The eigenfunctions of the Hamiltonians can thus be expressed in terms of an expansion of the form

$$|\psi_j\rangle = \sum_{\{\bar{v}_i\}} C_{\{\bar{v}_i\}}^j |\{\kappa_i\}\{\bar{v}_i\}\rangle, \quad (35)$$

which may be labeled by the state associated with the maximum contribution. Considering that such amplitude corresponds to the state $|\{\kappa_i\}\{\bar{v}_i\}\rangle$, we introduce the notation

$$|\psi_j\rangle = |\{\bar{v}_i\}\rangle, \quad (36)$$

Substitution of (33) into (35) provides the eigenstates in terms of the local basis. Hence the eigenstates may be assigned either in a local or normal basis. This is a remarkable advantage that allows us to assign local as well as normal labels even though we are considering anharmonic local oscillators.

5. Results

In this section we present a spectroscopic analysis of ozone when the Hamiltonians (32) are considered. Our first task consists in specifying the Morse parameters k_s and k_θ , which measure the anharmonicity degree. These parameters may be estimated considering the energy levels for one and two quanta. We shall first consider the oscillators associated with bending mode. In this case it is enough to consider the fundamental and the first overtone whose zeroth order energies are given by

$$E_{(0v0)} = E_0 + \hbar\omega_\theta \left[\left(1 - \frac{1}{k_\theta}\right) v - \frac{v^2}{k_\theta} \right]; \quad E_0 = \hbar\omega_\theta \left[\frac{1}{2} - \frac{1}{4k_\theta} \right] \quad (37)$$

For the bending overtones we have $E_{(010)}(\omega_\theta, k_\theta) = 700.93 \text{ cm}^{-1}$ and $E_{(020)}(\omega_\theta, k_\theta) = 1399.27 \text{ cm}^{-1}$, from which we obtain

$$k_\theta = 562. \quad (38)$$

Table 1

Fit provided by the Hamiltonian (32a) associated with polyad P_{11} . The associated parameters are displayed in Table 2. The notation for the local assignments is $n_1 n_2 n_3$ with the quantum number n_3 corresponds to the bending mode. The asterisks means that the labeling in this work is different from previous works.

Poly	EdoNor	CoeffNor	EdoLoc	CoeffLoc	Exp [72]	Teo	Δ
Symmetry A							
1	0, 1, 0	0.999	0, 0, 1	1.000	700.93	700.51	0.42
1	1, 0, 0	0.999	1, 0, 0	0.999	1103.14	1104.34	-1.20
2	0, 2, 0	0.999	0, 0, 2	1.000	1399.27	1398.76	0.51
2	1, 1, 0	0.995	1, 0, 1	0.995	1796.26	1796.79	-0.53
2	0, 0, 2	0.963	2, 0, 0	0.676	2057.89	2055.70	2.19
2	2, 0, 0	0.967	1, 1, 0	0.822	2201.16	2201.07	0.09
3	0, 3, 0	1.000	0, 0, 3	1.000	2094.99	2094.54	0.45
3	1, 2, 0	0.989	1, 0, 2	0.989	2486.58	2487.02	-0.44
3	0, 1, 2	0.951	2, 0, 1	0.658	2726.11	2724.90	1.21
3	2, 1, 0	0.960	1, 1, 1	0.820	2886.18	2885.55	0.63
3	1, 0, 2	0.920	3, 0, 0	0.914	3083.70	3085.84	-2.14
3	3, 0, 0	0.937	2, 1, 0	0.928	3289.93	3289.41	0.52
4	0, 4, 0	1.000	0, 0, 4	1.000	2787.90	2787.62	0.28
4	1, 3, 0	0.979	1, 0, 3	0.979	3173.93	3174.66	-0.73
4	0, 2, 2	0.929	1, 1, 2	0.567	3390.92	3390.82	0.10
4	2, 2, 0	0.943	1, 1, 2	0.818	3568.07	3567.69	0.38
4	1, 1, 2	0.839	3, 0, 1	0.822	3739.43	3741.47	-2.04
4	3, 1, 0	0.914	2, 1, 1	0.918	3966.70	3965.74	0.96
4	0, 0, 4	0.619	4, 0, 0	0.633	4001.31	4001.88	-0.57
4	2, 0, 2	0.557	2, 2, 0	0.564	4141.42	4142.49	-1.07
4	4, 0, 0	0.903	2, 2, 0	0.776	4370.30	4369.70	0.60
5	0, 5, 0	0.999	0, 0, 5	1.000	3478.36 [28]	3477.79	0.57
5	1, 4, 0	0.962	1, 0, 4	0.962	3859.00	3859.29	-0.29
5	2, 3, 0	0.907	1, 1, 3	0.816	4246.70	4246.75	-0.05
5	1, 2, 2	0.719	3, 0, 2	0.693	4390.50	4392.36	-1.86
5	0, 1, 4	0.268	2, 1, 2	0.406	4632.89	4634.15	-1.26
5	3, 2, 0	0.670	2, 1, 2	0.490	4643.80	4642.83	0.97
5	2, 1, 2	0.432	2, 2, 1	0.563	4783.46	4784.02	-0.56
5	1, 0, 4	0.535	5, 0, 0	0.704	4922.57	4921.48	1.09
5*	4, 1, 0	0.873	2, 2, 1	0.769	5038.50	5037.71	0.79
5	3, 0, 2	0.514	4, 1, 0	0.756	5170.00	5171.08	-1.08
5	5, 0, 0	0.871	3, 2, 0	0.892	5443.00 [10]	5441.31	1.69
6	0, 2, 4	0.354	4, 0, 2	0.322	5266.90	5266.67	0.23
6	3, 3, 0	0.833	2, 1, 3	0.769	5310.50	5310.60	-0.10
6*	2, 2, 2	0.341	4, 0, 2	0.352	5540.90	5539.24	1.66
6	4, 2, 0	0.784	2, 2, 2	0.753	5701.60	5701.56	0.04
6*	1, 1, 4	0.345	6, 0, 0	0.574	5766.50	5766.77	-0.27
6	3, 1, 2	0.514	4, 1, 1	0.399	5812.60	5809.94	2.66
6*	0, 0, 6	0.644	4, 2, 0	0.320	5997.00	5996.37	0.63
6	5, 1, 0	0.811	3, 2, 1	0.841	6100.22	6100.60	-0.38
6	4, 0, 2	0.371	3, 3, 0	0.520	6204.00	6207.00	-3.00
6	6, 0, 0	0.838	3, 3, 0	0.749	6506.00	6503.91	2.09
7	3, 4, 0	0.654	2, 1, 4	0.610	5971.15	5972.79	-1.64
7	0, 3, 4	0.416	2, 2, 3	0.499	6046.08	6044.97	1.11
7*	2, 3, 2	0.449	4, 0, 3	0.404	6154.70	6152.66	2.04
7	1, 2, 4	0.393	2, 2, 3	0.406	6343.98	6343.96	0.02
7	4, 3, 0	0.397	2, 2, 3	0.596	6365.26	6366.91	-1.65
7	5, 2, 0	0.597	3, 2, 2	0.669	6751.27	6751.88	-0.61
7*	5, 2, 0	0.231	3, 3, 1	0.480	6821.10	6816.76	4.34
7	1, 0, 6	0.375	6, 1, 0	0.370	6928.84	6925.93	2.91
7	6, 1, 0	0.695	3, 3, 1	0.721	7150.65	7153.01	-2.36
7*	3, 0, 4	0.335	5, 2, 0	0.566	7227.00	7227.62	-0.62
7	7, 0, 0	0.804	4, 3, 0	0.855	7552.79	7556.75	-3.96
8	0, 8, 0	0.990	0, 0, 8	0.995	5528.36	5528.64	-0.28
8*	2, 6, 0	0.539	2, 0, 6	0.372	6320.25	6322.83	-2.58
8*	1, 5, 2	0.403	3, 0, 5	0.326	6506.13	6505.36	0.77
8*	0, 4, 4	0.455	3, 1, 4	0.394	6618.24	6616.42	1.82
8	3, 5, 0	0.427	2, 1, 5	0.520	6671.20	6668.96	2.24
8	2, 4, 2	0.355	2, 2, 4	0.354	6764.46	6763.24	1.22
8	4, 4, 0	0.233	2, 2, 4	0.598	6999.04	6998.65	0.39
8	4, 4, 0	0.574	2, 2, 4	0.431	7075.78	7074.68	1.10
8	5, 3, 0	0.510	3, 2, 3	0.504	7436.07	7438.92	-2.85
8*	1, 1, 6	0.281	7, 1, 0	0.383	7715.13	7716.29	-1.16
8	8, 0, 0	0.769	4, 4, 0	0.722	8598.00	8599.17	-1.17
9*	0, 7, 2	0.207	1, 1, 7	0.563	6865.74	6869.19	-3.45
9	3, 6, 0	0.283	2, 1, 6	0.433	7289.54	7288.36	1.18
9	4, 3, 2	0.200	2, 2, 5	0.449	7601.16	7602.07	-0.91
9	4, 5, 0	0.625	2, 2, 5	0.533	7718.56	7718.11	0.45
9	9, 0, 0	0.733	5, 4, 0	0.803	9632.00	9630.34	1.66
10	2, 8, 0	0.490	1, 1, 8	0.630	7607.78	7607.36	0.42
10*	2, 8, 0	0.292	2, 0, 8	0.256	7683.95	7683.91	0.04
10	10, 0, 0	0.693	5, 5, 0	0.688	10650.00	10649.45	0.55

Table 1 (continued)

Poly	EdoNor	CoefNor	EdoLoc	CoefLoc	Exp [72]	Teo	Δ
Symmetry B							
1	0, 0, 1	1.000	1, 0, 0	1.000	1042.08	1038.68	3.40
2	0, 1, 1	0.999	1, 0, 1	0.999	1726.52	1723.96	2.56
2	1, 0, 1	0.999	2, 0, 0	0.999	2110.78	2111.91	-1.13
3	0, 2, 1	0.997	1, 0, 2	0.997	2407.94	2406.35	1.59
3	1, 1, 1	0.977	2, 0, 1	0.977	2785.24	2786.51	-1.27
3	0, 0, 3	0.851	3, 0, 0	0.598	3046.09	3046.37	-0.28
3	2, 0, 1	0.864	2, 1, 0	0.613	3186.41	3185.99	0.42
4	0, 3, 1	0.992	1, 0, 3	0.992	3086.22	3085.58	0.64
4	1, 2, 1	0.942	2, 0, 2	0.942	3455.83	3457.47	-1.64
4	0, 1, 3	0.810	3, 0, 1	0.535	3698.29	3699.20	-0.91
4	2, 1, 1	0.817	2, 1, 1	0.606	3849.92	3849.72	0.20
4	1, 0, 3	0.758	4, 0, 0	0.825	4021.85	4023.07	-1.22
4	3, 0, 1	0.807	3, 1, 0	0.888	4250.22	4249.19	1.03
5	1, 3, 1	0.887	2, 0, 3	0.887	4122.07	4124.08	-2.01
5	0, 2, 3	0.746	3, 0, 2	0.458	4346.73	4348.43	-1.70
5	2, 2, 1	0.727	2, 1, 2	0.603	4508.14	4508.31	-0.17
5	1, 1, 3	0.572	4, 0, 1	0.585	4658.95	4659.56	-0.61
5	3, 1, 1	0.407	3, 1, 1	0.693	4897.28	4897.31	-0.03
5*	3, 1, 1	0.376	5, 0, 0	0.397	4919.20	4916.49	2.71
5*	0, 0, 5	0.576	3, 2, 0	0.476	5077.10	5079.87	-2.77
5	4, 0, 1	0.723	4, 1, 0	0.509	5307.79	5307.18	0.61
6	1, 4, 1	0.808	2, 0, 4	0.808	4783.20	4785.42	-2.22
6	0, 3, 3	0.655	3, 0, 3	0.366	4991.36 [10]	4993.98	-2.62
6	2, 3, 1	0.578	2, 1, 3	0.597	5159.33 [10]	5159.51	-0.18
6	1, 2, 3	0.351	4, 0, 2	0.317	5291.17	5291.11	0.06
6*	1, 2, 3	0.374	5, 0, 1	0.342	5518.81	5518.11	0.70
6	3, 2, 1	0.694	3, 1, 2	0.493	5559.28	5557.12	2.16
6	0, 1, 5	0.593	3, 2, 1	0.430	5697.32	5698.71	-1.39
6	1, 0, 5	0.314	6, 0, 0	0.477	5783.79	5784.34	-0.55
6	4, 1, 1	0.580	3, 2, 1	0.443	5947.07	5945.93	1.14
6	1, 0, 5	0.422	5, 1, 0	0.580	6063.92	6062.40	1.52
6	5, 0, 1	0.664	4, 2, 0	0.806	6355.72	6355.63	0.09
7*	2, 4, 1	0.435	3, 0, 4	0.403	5919.16	5918.44	0.72
7*	1, 3, 3	0.420	6, 0, 1	0.295	6124.29	6122.18	2.11
7	3, 3, 1	0.572	3, 1, 3	0.433	6198.53	6196.77	1.76
7	0, 2, 5	0.522	3, 2, 2	0.312	6305.05	6305.45	-0.40
7	2, 2, 3	0.375	5, 0, 2	0.349	6387.00	6389.25	-2.25
7	4, 2, 1	0.323	5, 1, 1	0.349	6567.84	6567.69	0.15
7	5, 1, 1	0.488	4, 2, 1	0.606	6981.87	6981.36	0.51
7	6, 0, 1	0.604	5, 2, 0	0.556	7394.81	7396.05	-1.24
8	1, 6, 1	0.563	2, 0, 6	0.563	6087.70	6087.12	0.58
8*	1, 4, 3	0.367	7, 0, 1	0.213	6716.54	6712.47	4.07
8	0, 3, 5	0.312	3, 1, 4	0.224	6895.49	6895.69	-0.20
8*	3, 4, 1	0.329	3, 2, 3	0.232	6990.07	6994.61	-4.54
9	1, 7, 1	0.404	2, 0, 7	0.404	6728.68	6723.83	4.85
9*	2, 6, 1	0.196	3, 0, 6	0.245	7286.00	7288.25	-2.25
9*	0, 4, 5	0.206	3, 1, 5	0.244	7446.07	7443.84	2.23
10	2, 7, 1	0.181	2, 1, 7	0.323	7739.61	7743.02	-3.41
11	0, 10, 1	0.819	1, 0, 10	0.819	7726.89	7727.03	-0.14

For the case of two equivalent stretching oscillators, we may consider the following simple approximate Hamiltonian

$$\hat{H} = \frac{\hbar\omega}{2} (\hat{b}_r^\dagger \hat{b}_r + \hat{b}_r \hat{b}_r^\dagger + \hat{b}_r^\dagger \hat{b}_r + \hat{b}_r \hat{b}_r^\dagger) + \lambda (\hat{b}_r^\dagger \hat{b}_r + \hat{b}_r \hat{b}_r^\dagger),$$

This Hamiltonian is diagonal in the local basis with the following eigenvectors:

$$|100\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} (|10\rangle + |01\rangle) \rightarrow E_1^{A_1} = 1103.14, \quad (39a)$$

$$|001\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} (|10\rangle - |01\rangle) \rightarrow E_1^{B_1} = 1042.08, \quad (39b)$$

$$|101\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} (|20\rangle - |02\rangle) \rightarrow E_2^{B_1} = 2110.78. \quad (39c)$$

The corresponding eigenvalues are identified with the experimental energies (in cm^{-1}), leading to the expression

$$k_s = \frac{4E_2^{B_1} - 6(E_1^{A_1} + E_1^{B_1})}{2[E_2^{B_1} - (E_1^{A_1} + E_1^{B_1})]} \approx 64. \quad (40)$$

The parameter k_s is related to the dissociation energy D_e through

$$D_e = \frac{\omega_s^2}{2g_{rr}^0 \beta_s^2}; \quad \beta_s = \sqrt{\frac{2\hbar\omega_s}{g_{rr}^0 k_s \hbar^2}}, \quad (41)$$

whose estimation is far from the dissociation energy provided by Tyuterev et al. [8] and given by $D_e = 9227.3 \text{ cm}^{-1}$. Since this estimation is too large, we started with (40) as initial value and afterward move to values close to the dissociation limit. A similar situation was followed for the bending parameter (38) following the criterion of minimum deviation.

We now proceed to the analysis of the spectrum. We have carried out three fits corresponding to the Hamiltonians (32). In all of them we have followed the following criteria:

- (a) We started fitting the experimental levels in the low energy region to thereafter include sets of energy levels associated with the next polyad.

Table 2

Parameters obtained in the fit using Hamiltonian (32a) associated with polyad P_{11} . The anharmonicity parameters were taken to be $k_b = 300$ and $k_s = 40$. The root mean square deviation was $rms = 1.85 \text{ cm}^{-1}$. The parameters are organized according to their order. The epsilon and errors were included.

Parameter	Optimized value	ϵ error	δ error
ω_s	1084.98	1.500	0.052
ω_b	702.109	0.462	0.040
λ_s	30.745	0.827	0.103
$\rho_1^{[2]}$	26.086	5.560	0.093
x_{12}	6.638	0.574	0.026
x_{11}	15.100	0.447	0.007
x_{33}	1.069	0.104	0.007
x_{1z}	0.891	0.094	0.004
x_{13}	-11.362	0.414	0.014
x_{3z}	3.923	0.255	0.034
d_s	-2.383	0.058	0.027
$\rho_1^{[4]}$	-15.552	0.561	0.016
$\rho_2^{[4]}$	4.108	0.417	0.065
$\rho_3^{[4]}$	-2.398	0.383	0.022
$\rho_4^{[4]}$	-0.821	0.262	0.046
$\rho_5^{[4]}$	1.460	0.075	0.036
$\rho_6^{[4]}$	1.797	1.600	0.240
y_{111}	-1.613	0.037	0.002
y_{122}	1.951	0.104	0.004
y_{113}	0.0	-	-
y_{11z}	0.140	0.046	0.002
y_{133}	0.169	0.047	0.003
y_{13z}	0.0	-	-
y_{33z}	0.111	0.030	0.007

- (b) Our criterion to include the levels was determined by the quality of the prediction. Medium and high energy levels were included in the fit as long as the dispersion was not greater than 15 cm^{-1} . In this way we have excluded from the final fit levels whose predicted errors were higher than 10 cm^{-1} .
- (c) We considered the full set of 136 available experimental energies.
- (d) The $\{k_s, k_\theta\}$ parameters were fixed in each fitting procedure, but several values were tested in order to explore the best values once the whole set of energy levels was included. For the bending case we found $k_\theta = 300$. For the stretching parameter, we in fact explored a wide range of values next to the dissociation energy $D_s = 9227.3 \text{ cm}^{-1}$. The best value in our description was $k_s = 40$. This value corresponds to $D_s = 10,850 \text{ cm}^{-1}$. Decreasing k_s approaches to the reported value, but the deviation started increasing.
- (e) In our vibrational study we have carried out the fits with equal weights. The quality of the fit is expressed in terms of the root mean square deviation

$$rms = \left[\frac{\sum_{i=1}^{N_{exp}} (E_{exp}^i - E_{cal}^i)^2}{(N_{exp} - N_{par})} \right]^{1/2}, \quad (42)$$

where N_{exp} is the total number of experimental energies and N_{par} is the number of parameters.

- (f) In the fitting procedure we started including the interactions of lower order. Later on we proceeded to include the set of interactions up to the order considered, excluding contributions not relevant in the fits.
- (g) In order to determine the significance of the fits, a statistical error analysis for the parameters was carried out [69,70]. Two types of uncertainty measures were defined and computed for the parameters x_i : the delta-error (δx_i) and the epsilon-error (ϵx_i). They are defined in such a way that the value of the quadratic energy deviation Q^2 , defined by

$$Q^2 = \sum_{i=1}^{N_{exp}} (E_{exp}^i - E_{cal}^i)^2 \quad (43)$$

does not increase more than a fraction Δ (we have taken 0.05) of the minimum value Q_{min}^2 . Specifically, the delta error for the parameter x_i is defined through the condition that Q^2 remains smaller than $(1 + \Delta)Q^2$ when x_i is chosen in the interval $[x_i - \delta x_i, x_i + \delta x_i]$ around its optimum value x_i . In this case all the parameters are kept fixed at their optimized value. On the other hand ϵx_i determines the range in which x_i varies when all the parameters are optimized again. The epsilon error is generally much greater than the delta error. In addition to the delta and epsilon errors we have also calculated the correlation matrix for the parameters.

We now proceed to analyze the spectroscopic description for each of the Hamiltonians proposed in (32).

Fit 1. Polyad preserving Hamiltonian $\hat{H}_{P_{11}}$:

This Hamiltonian preserves the polyad $P_{11} = v_1 + v_2 + v_3$, which implies that interactions involving the transfer of equal number of quanta between bending and stretching degrees of freedom are allowed, a fact in contrast to considerations based on resonances. This polyad was deduced by Zúñiga et al. from variational calculations using optimal internal coordinates [27,28]. In addition Kozin et al. argue that Darling-Dennison resonances is the most important and that the polyad P_{11} approximation applies in cases far from exact low-order resonances [71]. In any case a polyad is expected to be valid in a limited energy region.

In Table 1 we present the theoretical and experimental energies, provided by the fit. We show only the fitted energies. Predicted energies are available in Supplementary Material Section 3. Local and normal labels are included, as well as the square of their maximum component. Since our basis (33) is isomorphic to the normal basis, there is a full coincidence with standard labeling. It must be recognized, however, that eigenstates are actually strong admixtures of zero-order states due to the presence of the Fermi and Darling-Dennison interactions. This situation is more significant as the energy increases. From the coefficients we notice that in spite of the local behavior of the ozone molecule, in general the local coefficients do not reflect a dominant local character. Indeed a manifest competitiveness between local and normal character is present, allowing a normal mode assignment. Not all the assignments in this description coincide with previous labeling. We have indicated this feature with an asterisk in the polyad number where a new assignment is proposed.

In this description we have obtained an rms deviation of 1.85 cm^{-1} for 121 energy levels involving 22 parameters. The experimental energies with large deviation were excluded from the fit. As mentioned before we have varied the anharmonic parameters to obtain the best values $k_b = 300$ and $k_s = 40$. The parameters providing this description are displayed in Table 2. Notice that the parameters y_{113} and y_{13z} were not necessary to be included. The errors as well as the correlation matrix show the all the parameters are well determined.

Since the ozone molecule has local character, we can obtain the degree of locality through the Child's parameter ζ defined by [31]

$$\zeta = \frac{2}{\pi} \arctan \left(\frac{\lambda k_s}{h\omega_s} \right), \quad (44)$$

where the extremes $\zeta = \pm 1$ and $\zeta = 0$ correspond to pure normal and local behaviors, respectively (in the framework of local character). From Table 2 we can extract the stretching parameters $w_s = 1084.98$ and $\lambda_s = 30.75$. Using our results together with $k_s = 40$ we obtain for ozone the value $\zeta = 0.53$, a result in the middle between the local and the normal limits, a fact that may explain

Table 3

Fit provided by the Hamiltonian (32b) associated with polyad P_{21} . The associated parameters are displayed in Table 4. The asterisks means that the labeling in this work is different from previous works.

Poly	EdoNor	CoefNor	EdoLoc	CoefLoc	Exp [72]	Teo	Δ
<i>Symmetry A</i>							
1	0, 1, 0	1.000	0, 0, 1	1.000	700.93	701.36	-0.43
2	1, 0, 0	0.998	1, 0, 0	0.998	1103.14	1104.59	-1.45
2	0, 2, 0	0.998	0, 0, 2	0.999	1399.27	1400.26	-0.99
3	1, 1, 0	0.996	1, 0, 1	0.996	1796.26	1797.02	-0.76
3	0, 3, 0	0.996	0, 0, 3	0.998	2094.99	2096.33	-1.34
4	0, 0, 2	0.963	2, 0, 0	0.689	2057.89	2059.28	-1.39
4	2, 0, 0	0.957	1, 1, 0	0.828	2201.16	2202.93	-1.77
4	1, 2, 0	0.988	1, 0, 2	0.988	2486.58	2486.28	0.30
4	0, 4, 0	0.994	0, 0, 4	0.997	2787.90	2789.28	-1.38
5	0, 1, 2	0.969	2, 0, 1	0.673	2726.11	2726.75	-0.64
5	2, 1, 0	0.954	1, 1, 1	0.815	2886.18	2886.92	-0.74
5	1, 3, 0	0.978	1, 0, 3	0.978	3173.93	3171.68	2.25
5	0, 5, 0	0.993	0, 0, 5	0.997	3478.33 [28]	3478.93	-0.60
6	1, 0, 2	0.941	3, 0, 0	0.918	3083.70	3083.46	0.24
6	3, 0, 0	0.930	2, 1, 0	0.909	3289.93	3291.50	-1.57
6	0, 2, 2	0.971	1, 1, 2	0.584	3390.92	3390.80	0.12
6	2, 2, 0	0.935	1, 1, 2	0.798	3568.07	3567.81	0.26
6	1, 4, 0	0.968	1, 0, 4	0.968	3859.00	3852.61	6.39
7	1, 1, 2	0.945	3, 0, 1	0.903	3739.43	3739.07	0.36
7	3, 1, 0	0.915	2, 1, 1	0.879	3966.70	3967.12	-0.42
7	2, 3, 0	0.908	1, 1, 3	0.780	4246.70	4244.70	2.00
8	0, 0, 4	0.662	4, 0, 0	0.672	4001.31	4000.61	0.70
8	2, 0, 2	0.593	2, 2, 0	0.585	4141.42	4142.29	-0.87
8	4, 0, 0	0.891	2, 2, 0	0.752	4370.30	4371.30	-1.00
8	1, 2, 2	0.938	3, 0, 2	0.871	4390.50	4391.21	-0.71
8	3, 2, 0	0.868	2, 1, 2	0.824	4643.80	4640.17	3.63
8	0, 8, 0	0.996	0, 0, 8	0.998	5528.36	5527.33	1.03
9	0, 1, 4	0.702	4, 0, 1	0.628	4632.89	4634.11	-1.22
9	2, 1, 2	0.628	2, 2, 1	0.587	4783.46	4783.23	0.23
9*	4, 1, 0	0.478	2, 2, 1	0.603	5038.50	5036.14	2.36
9	3, 3, 0	0.801	2, 1, 3	0.755	5310.50	5309.58	0.92
10	1, 0, 4	0.679	5, 0, 0	0.851	4922.57	4920.28	2.29
10	3, 0, 2	0.583	4, 1, 0	0.718	5170.00	5172.04	-2.04
10	0, 2, 4	0.740	4, 0, 2	0.569	5266.90	5263.35	3.55
10	5, 0, 0	0.865	3, 2, 0	0.819	5443.00 [10]	5442.32	0.68
10	4, 2, 0	0.780	2, 2, 2	0.655	5701.60	5703.44	-1.84
10	3, 4, 0	0.719	2, 1, 4	0.679	5971.15	5974.29	-3.14
11	1, 1, 4	0.702	5, 0, 1	0.820	5540.90	5539.76	1.14
11	5, 1, 0	0.811	3, 2, 1	0.739	6100.22	6098.82	1.40
11	1, 5, 2	0.875	3, 0, 5	0.821	6320.25	6318.14	2.11
11	4, 3, 0	0.673	2, 2, 3	0.605	6365.26	6365.54	-0.28
12*	2, 0, 4	0.588	6, 0, 0	0.825	5766.50	5774.03	-7.53
12*	0, 0, 6	0.699	4, 2, 0	0.385	5997.00	5992.78	4.22
12	1, 2, 4	0.696	5, 0, 2	0.775	6154.70	6155.32	-0.62
12	4, 0, 2	0.479	3, 3, 0	0.523	6204.00	6206.77	-2.77
12	6, 0, 0	0.826	3, 3, 0	0.696	6506.00	6504.13	1.87
12	0, 4, 4	0.798	4, 0, 4	0.438	6506.13	6506.74	-0.61
12	5, 2, 0	0.679	3, 2, 2	0.601	6751.27	6754.86	-3.59
12	3, 6, 0	0.427	1, 1, 8	0.590	7289.54	7291.35	-1.81
13*	1, 3, 4	0.670	5, 0, 3	0.728	6764.45	6765.80	-1.35
13	4, 1, 2	0.495	3, 3, 1	0.503	6821.10	6821.20	-0.10
13	6, 1, 0	0.742	3, 3, 1	0.640	7150.65	7148.85	1.80
14	5, 0, 2	0.423	5, 2, 0	0.510	7227.00	7227.82	-0.82
14	7, 0, 0	0.784	4, 3, 0	0.742	7552.79	7556.60	-3.81
16	0, 0, 8	0.409	7, 1, 0	0.401	7715.13	7713.75	1.38
16	8, 0, 0	0.736	4, 4, 0	0.646	8598.00	8599.11	-1.11
18	9, 0, 0	0.434	5, 4, 0	0.335	9632.00	9629.55	2.45
20	10, 0, 0	0.607	5, 5, 0	0.588	10650.00	10650.50	-0.50
<i>Symmetry B</i>							
2	0, 0, 1	1.000	1, 0, 0	1.000	1042.08	1042.76	-0.68
3	0, 1, 1	1.000	1, 0, 1	1.000	1726.52	1727.41	-0.89
4	1, 0, 1	0.998	2, 0, 0	0.998	2110.78	2110.60	0.18
4	0, 2, 1	0.998	1, 0, 2	0.998	2407.94	2409.14	-1.20
5	1, 1, 1	0.994	2, 0, 1	0.994	2785.24	2784.57	0.67
5	0, 3, 1	0.994	1, 0, 3	0.994	3086.22	3087.52	-1.30
6	0, 0, 3	0.860	3, 0, 0	0.619	3046.09	3047.17	-1.08
6	2, 0, 1	0.853	2, 1, 0	0.616	3186.41	3185.87	0.54
6	1, 2, 1	0.983	2, 0, 2	0.983	3455.83	3455.23	0.60
7	0, 1, 3	0.881	3, 0, 1	0.588	3698.29	3697.39	0.90
7	2, 1, 1	0.862	2, 1, 1	0.581	3849.92	3848.50	1.42
7	1, 3, 1	0.969	2, 0, 3	0.969	4122.07	4121.82	0.25
8	1, 0, 3	0.831	4, 0, 0	0.867	4021.85	4021.13	0.72

(continued on next page)

Table 3 (continued)

Poly	EdoNor	CoefNor	EdoLoc	CoefLoc	Exp [72]	Teo	Δ
8	3, 0, 1	0.816	3, 1, 0	0.858	4250.22	4248.53	1.69
8	0, 2, 3	0.896	3, 0, 2	0.552	4346.73	4343.68	3.05
8	2, 2, 1	0.850	2, 1, 2	0.540	4508.14	4508.37	-0.23
8	1, 4, 1	0.954	2, 0, 4	0.954	4783.20	4783.68	-0.48
9	1, 1, 3	0.846	4, 0, 1	0.843	4658.95	4658.53	0.42
9	3, 1, 1	0.805	3, 1, 1	0.818	4897.28	4900.32	-3.04
9	0, 3, 3	0.907	3, 0, 3	0.516	4991.36 [10]	4985.57	5.79
9	2, 3, 1	0.825	2, 1, 3	0.499	5159.33 [10]	5164.46	-5.13
10*	2, 0, 3	0.514	5, 0, 0	0.763	4908.72	4911.34	-2.62
10*	0, 0, 5	0.565	3, 2, 0	0.519	5077.10	5078.04	-0.94
10	1, 2, 3	0.800	4, 0, 2	0.805	5291.17	5291.76	-0.59
10	4, 0, 1	0.745	4, 1, 0	0.521	5307.79	5306.12	1.67
10	1, 6, 1	0.933	2, 0, 6	0.933	6087.70	6090.91	-3.21
11	0, 1, 5	0.525	3, 2, 1	0.528	5697.32	5696.90	0.42
11	1, 3, 3	0.782	4, 0, 3	0.780	5919.16	5920.46	-1.30
11	4, 1, 1	0.733	4, 1, 1	0.510	5947.07	5946.14	0.93
11	3, 3, 1	0.677	3, 1, 3	0.665	6198.53	6196.78	1.75
11	1, 7, 1	0.929	2, 0, 7	0.929	6728.68	6735.35	-6.67
12	1, 0, 5	0.510	6, 0, 0	0.854	5783.79	5777.14	6.65
12	1, 0, 5	0.450	5, 1, 0	0.622	6063.92	6062.94	0.98
12	0, 2, 5	0.468	3, 2, 2	0.503	6305.05	6312.42	-7.37
12	5, 0, 1	0.702	4, 2, 0	0.710	6355.72	6353.54	2.18
12	0, 10, 1	0.995	1, 0, 10	0.995	7726.89	7725.96	0.93
13	5, 1, 1	0.662	4, 2, 1	0.610	6981.87	6979.93	1.94
13	2, 7, 1	0.714	2, 1, 7	0.384	7739.61	7733.63	5.98
14	2, 0, 5	0.546	7, 0, 0	0.856	6586.97	6587.38	-0.41
14	2, 0, 5	0.378	4, 3, 0	0.441	7077.84	7081.12	-3.28
14	6, 0, 1	0.641	5, 2, 0	0.550	7394.81	7392.07	2.74

Table 4

Parameters obtained in the fit using Hamiltonian (32b) associated with polyad P_{21} . Again the anharmonicity parameters were taken to be $k_b = 300$ and $k_s = 40$. The root mean square deviation was $rms = 2.78 \text{ cm}^{-1}$.

Parameter	Optimized value	ϵ error	δ error
ω_s	1093.62	1.340	0.080
ω_b	702.837	0.476	0.059
λ_s	28.31	1.250	0.128
ζ_3	-7.477	1.410	0.062
x_{12}	9.073	0.733	0.038
x_{11}	7.340	0.384	0.011
x_{33}	0.870	0.063	0.009
$x_{1\lambda}$	2.674	0.263	0.011
x_{13}	-11.022	0.383	0.024
$x_{3\lambda}$	3.734	0.399	0.042
d_s	-1.673	0.075	0.032
y_{111}	0.301	0.055	0.002
y_{122}	1.134	0.117	0.005
$y_{11\lambda}$	0.181	0.061	0.003
y_{1D}	0.000	-	-
y_{333}	0.000	-	-
y_{113}	-0.746	0.082	0.009
y_{123}	0.000	-	-
y_{133}	-0.718	0.075	0.005
$y_{33\lambda}$	-0.333	0.072	0.010
$y_{13\lambda}$	0.412	0.050	0.005
$\zeta_1^{[5]}$	-1.518	0.171	0.013
$\zeta_3^{[5]}$	0.685	0.103	0.013
$\zeta_\lambda^{[5]}$	-0.347	0.089	0.016
$y_{(12/d)\lambda}$	0.000	-	-
$y_{(12/d)3}$	0.349	0.029	0.009

the feasibility of the states to be assigned with normal labels as well as with local ones.

Fit II. Polyad preserving Hamiltonian $\hat{H}_{P_{21}}$:

Hamiltonian $\hat{H}_{P_{21}}$ preserves the polyad $P_{21} = 2(v_1 + v_2) + v_3$, which takes into account the resonances (2). This polyad was considered by Lu and Kellman in a study of the phase structure

of triatomic molecules [56]. In Table 3 we present the theoretical and experimental energies provided by the fit. In this case we have obtained an rms deviation of 2.78 cm^{-1} for 99 energy levels involving 22 parameters. As we notice the number of experimental energies taken into account was considerable less than in the previous fit, obtaining a larger deviation. Again in this fit we excluded the states with large deviations. The parameters providing this description are displayed in Table 4. The parameters y_{1D} , y_{333} , y_{123} and $y_{(12/d)\lambda}$ were not necessary to be included. The errors show the all the parameters are well determined. Here we have also marked with an asterisk the states whose assignment do not coincide with previous labeling.

Fit III. Polyad preserving Hamiltonian $\hat{H}_{P_{32}}$:

The Hamiltonian $\hat{H}_{P_{32}}$ preserves the polyad $P_{32} = 3(v_1 + v_2) + 2v_3$, which takes into account in addition to the Darling–Dennison interaction the resonances (3). This polyad is expected to become important at higher energies because of the higher degree of the interactions involved, although it is supported by analysis of high resolution measurements of the bands $2v_1 + 3v_3$ and $v_1 + 3v_2 + 2v_3$ with Coriolis interaction [14]. In Table 5 we present the theoretical and experimental energies provided by the fit, which is characterized by an rms deviation of 2.63 cm^{-1} involving 100 energy levels using a Hamiltonian with 26 parameters. Although this deviation is similar to the previous description as well as the number of experimental energies taken into account, we should emphasize that four more parameters were needed. The Hamiltonian contains interactions up to seventh order. As in the other fits, we excluded the states with large deviations. The parameters providing this description are displayed in Table 6. In this case the parameters $y_{11\lambda}$, $y_{13\lambda}$ and $y_{(12/d)\lambda}$ were not necessary to be included. The errors show the all the parameters are well determined and we have also marked with an asterisk the states whose assignment do not coincide with previous labeling. As we notice only few states correspond to this category.

We now consider the energy levels not considered in the fits. In Table 7 we present a list of energy levels, whose appearance means that they were not included at least in one of the fits because their

Table 5

Fit provided by the Hamiltonian (32c) associated with polyad P_{32} . The corresponding parameters are displayed in Table 6. The asterisks means that the labeling in this work is different from previous works.

Poly	EdoNor	CoefNor	EdoLoc	CoefLoc	Exp [72]	Teo	Δ
<i>Symmetry A</i>							
2	0, 1, 0	1.000	0, 0, 1	1.000	700.93	700.26	0.70
3	1, 0, 0	1.000	1, 0, 0	1.000	1103.14	1103.79	-0.65
4	0, 2, 0	1.000	0, 0, 2	1.000	1399.27	1399.66	-0.05
5	1, 1, 0	1.000	1, 0, 1	1.000	1796.26	1794.95	1.30
6	0, 0, 2	0.941	2, 0, 0	0.658	2057.89	2057.53	0.40
6	0, 3, 0	0.960	0, 0, 3	0.980	2094.99	2096.88	-1.90
6	2, 0, 0	0.948	1, 1, 0	0.828	2201.16	2202.24	-1.10
7	1, 2, 0	1.000	1, 0, 2	1.000	2486.58	2486.30	0.30
8	0, 1, 2	0.956	1, 1, 1	0.582	2726.11	2725.50	0.60
8	0, 4, 0	0.939	0, 0, 4	0.969	2787.90	2789.05	-1.10
8	2, 1, 0	0.923	1, 1, 1	0.809	2886.18	2885.61	0.60
9	1, 0, 2	0.943	3, 0, 0	0.917	3083.70	3082.82	0.90
9	1, 3, 0	0.969	1, 0, 3	0.969	3173.93	3173.80	0.10
9	3, 0, 0	0.915	2, 1, 0	0.899	3289.93	3291.15	-1.20
10	0, 2, 2	0.970	1, 1, 2	0.596	3390.92	3391.35	-0.37
10	0, 5, 0	0.918	0, 0, 5	0.958	3478.33 [28]	3476.98	1.30
10	2, 2, 0	0.901	1, 1, 2	0.787	3568.07	3569.87	-1.80
11	1, 1, 2	0.952	3, 0, 1	0.904	3739.43	3737.55	1.90
11	1, 4, 0	0.910	1, 0, 4	0.910	3859.00	3856.35	2.60
11	3, 1, 0	0.865	2, 1, 1	0.837	3966.70	3966.53	0.20
12	0, 0, 4	0.657	4, 0, 0	0.679	4001.31	4001.33	0.02
12	2, 0, 2	0.581	2, 2, 0	0.578	4141.42	4142.29	-0.90
12	2, 3, 0	0.857	1, 1, 3	0.750	4246.70	4247.43	-0.70
12	4, 0, 0	0.881	2, 2, 0	0.747	4370.30	4371.40	-1.10
13	1, 2, 2	0.961	3, 0, 2	0.894	4390.50	4390.72	-0.02
13	3, 2, 0	0.820	2, 1, 2	0.777	4643.80	4643.51	0.28
14	0, 1, 4	0.661	4, 0, 1	0.654	4632.89	4636.10	-3.20
14	2, 1, 2	0.601	2, 2, 1	0.570	4783.46	4783.37	-0.09
14*	4, 1, 0	0.816	2, 2, 1	0.705	5038.50	5037.66	0.80
15	1, 0, 4	0.668	5, 0, 0	0.865	4922.57	4922.07	0.50
15	3, 0, 2	0.579	4, 1, 0	0.720	5170.00	5172.63	-2.60
15	3, 3, 0	0.749	2, 1, 3	0.690	5310.50	5311.19	-0.70
15	5, 0, 0	0.855	3, 2, 0	0.826	5443.00 [10]	5442.48	0.50
16	0, 2, 4	0.648	4, 0, 2	0.594	5266.90	5262.19	4.70
16	0, 8, 0	0.951	0, 0, 8	0.975	5528.36	5527.09	1.30
16	4, 2, 0	0.762	2, 2, 2	0.665	5701.60	5705.71	-4.10
17	1, 1, 4	0.676	5, 0, 1	0.848	5540.90	5540.96	-0.06
17	3, 4, 0	0.676	2, 1, 4	0.598	5971.15	5967.83	3.25
17	5, 1, 0	0.789	3, 2, 1	0.735	6100.22	6098.05	2.20
18*	0, 0, 6	0.662	4, 2, 0	0.355	5997.00	5993.64	3.40
18*	2, 3, 2	0.693	2, 2, 3	0.525	6046.08	6048.03	-1.90
18	0, 9, 0	0.807	0, 0, 9	0.898	6204.00	6204.89	-0.09
18	4, 3, 0	0.680	2, 2, 3	0.609	6365.26	6362.40	2.90
18*	6, 0, 0	0.835	3, 3, 0	0.705	6506.00	6504.28	1.70
19	1, 2, 4	0.677	5, 0, 2	0.815	6154.70	6153.94	0.80
19	1, 5, 2	0.829	3, 0, 5	0.721	6320.25	6318.29	2.00
19	3, 5, 0	0.712	2, 1, 5	0.607	6618.24	6620.37	-2.10
19	5, 2, 0	0.732	3, 2, 2	0.662	6751.27	6755.21	-3.90
20	4, 1, 2	0.497	5, 1, 1	0.521	6821.10	6819.48	1.6
20	6, 1, 0	0.767	3, 3, 1	0.658	7150.65	7147.40	3.20
21	1, 0, 6	0.545	6, 1, 0	0.633	6928.84	6922.73	6.10
21	5, 0, 2	0.421	5, 2, 0	0.562	7227.00	7227.87	-0.90
21	3, 6, 0	0.602	2, 1, 6	0.554	7289.54	7290.06	-0.50
21	7, 0, 0	0.821	4, 3, 0	0.786	7552.79	7556.47	-3.70
24	0, 0, 8	0.348	7, 1, 0	0.399	7715.13	7714.65	0.50
24	8, 0, 0	0.813	4, 4, 0	0.683	8598.00	8598.69	-0.68
27	9, 0, 0	0.802	5, 4, 0	0.764	9632.00	9630.35	1.62
30	10, 0, 0	0.787	5, 5, 0	0.666	10650.00	10650.80	-0.80
<i>Symmetry B</i>							
3	0, 0, 1	1.000	1, 0, 0	1.000	1042.08	1042.69	-0.62
5	0, 1, 1	1.000	1, 0, 1	1.000	1726.52	1727.05	-0.50
6	1, 0, 1	1.000	2, 0, 0	1.000	2110.78	2110.07	0.70
7	0, 2, 1	1.000	1, 0, 2	1.000	2407.94	2409.50	-1.60
8	1, 1, 1	1.000	2, 0, 1	1.000	2785.24	2782.76	2.54
9	0, 0, 3	0.858	3, 0, 0	0.598	3046.09	3046.06	0.03
9	0, 3, 1	0.962	1, 0, 3	0.962	3086.22	3087.26	-1.0
9	2, 0, 1	0.837	2, 1, 0	0.609	3186.41	3186.03	0.40
10	1, 2, 1	1.000	2, 0, 2	1.000	3455.83	3454.62	1.20
11	0, 1, 3	0.883	3, 0, 1	0.578	3698.29	3698.38	-0.07
11	2, 1, 1	0.811	2, 1, 1	0.555	3849.91	3849.12	0.80
12	1, 0, 3	0.831	4, 0, 0	0.875	4021.85	4021.50	0.40
12	1, 3, 1	0.967	2, 0, 3	0.967	4122.07	4120.42	1.60

(continued on next page)

Table 5 (continued)

Poly	EdoNor	CoefNor	EdoLoc	CoefLoc	Exp [72]	Teo	Δ
12	3, 0, 1	0.802	3, 1, 0	0.847	4250.22	4249.12	1.10
13	0, 2, 3	0.896	3, 0, 2	0.565	4346.73	4346.90	-0.20
13	2, 2, 1	0.799	2, 1, 2	0.487	4508.14	4511.27	-3.10
14	1, 1, 3	0.847	4, 0, 1	0.859	4658.95	4658.91	-0.04
14	1, 4, 1	0.900	2, 0, 4	0.900	4783.20	4779.61	3.60
14	3, 1, 1	0.763	3, 1, 1	0.773	4897.28	4901.71	-4.40
15*	2, 0, 3	0.523	5, 0, 0	0.774	4908.72	4913.00	-4.30
15	0, 3, 3	0.855	3, 0, 3	0.523	4991.36 [10]	4987.30	4.10
15*	0, 0, 5	0.563	3, 2, 0	0.511	5077.10	5078.23	-1.12
15	2, 3, 1	0.768	3, 0, 3	0.425	5159.33 [10]	5163.85	-4.50
15	4, 0, 1	0.743	4, 1, 0	0.527	5307.79	5306.52	1.30
16	1, 2, 3	0.857	4, 0, 2	0.842	5291.17	5293.43	-2.30
16	3, 2, 1	0.733	3, 1, 2	0.693	5559.28	5554.45	4.80
17	0, 1, 5	0.533	3, 2, 1	0.518	5697.32	5695.53	1.80
17	4, 1, 1	0.705	4, 1, 1	0.506	5947.07	5946.93	0.10
18	1, 0, 5	0.485	6, 0, 0	0.870	5783.79	5780.00	3.80
18	1, 3, 3	0.836	4, 0, 3	0.796	5919.16	5921.17	-2.00
18	1, 0, 5	0.457	5, 1, 0	0.646	6063.92	6064.52	-0.60
18	1, 6, 1	0.768	2, 0, 6	0.768	6087.70	6094.08	-6.30
18	3, 3, 1	0.678	3, 1, 3	0.579	6198.53	6195.45	3.10
18	5, 0, 1	0.699	4, 2, 0	0.733	6355.72	6354.48	1.20
19	2, 2, 3	0.383	5, 0, 2	0.571	6124.29	6126.18	-1.89
19	0, 2, 5	0.523	3, 2, 2	0.531	6305.05	6308.16	-3.10
20	5, 1, 1	0.680	4, 2, 1	0.643	6981.87	6981.87	0.20
21	2, 0, 5	0.520	7, 0, 0	0.856	6586.97	6589.88	-2.90
21	2, 0, 5	0.394	4, 3, 0	0.457	7077.84	7083.77	-5.75
21	6, 0, 1	0.661	5, 2, 0	0.576	7394.81	7393.62	1.20
22	3, 5, 1	0.446	2, 0, 8	0.446	7446.07	7448.62	-2.50
23	2, 7, 1	0.677	3, 0, 7	0.555	7739.61	7735.86	3.70

Table 6

Parameters obtained in the fit using Hamiltonian (32c) associated with polyad P_{32} . The anharmonicity parameters were taken to be $k_b = 300$ and $k_s = 40$. The root mean square deviation was $rms = 2.65 \text{ cm}^{-1}$.

Parameter	Optimized value	ϵ error	δ error
ω_s	1121.14	1.430	0.077
ω_b	702.689	0.794	0.058
λ_s	28.421	0.936	0.119
x_{12}	8.003	0.725	0.036
x_{11}	8.174	0.439	0.011
x_{33}	2.429	0.346	0.010
$x_{1\lambda}$	2.987	0.094	0.010
x_{13}	-11.568	0.352	0.024
$x_{3\lambda}$	2.938	0.307	0.038
d_s	-2.062	0.229	0.030
$\epsilon_{113}^{[5]}$	0.000	-	-
$\epsilon_{123}^{[5]}$	9.883	0.324	0.024
y_{111}	0.418	0.062	0.002
y_{122}	1.338	0.098	0.005
$y_{11\lambda}$	0.000	-	-
y_{1D}	0.066	0.040	0.004
y_{333}	-0.160	0.035	0.001
y_{113}	-1.277	0.090	0.009
y_{123}	-1.182	0.409	0.049
y_{133}	-0.045	0.055	0.006
$y_{33\lambda}$	0.569	0.087	0.010
$y_{13\lambda}$	0.000	-	-
$\epsilon_{111}^{[7]}$	0.268	0.035	0.006
$\epsilon_{113}^{[7]}$	0.099	0.017	0.002
$\epsilon_{11\lambda}^{[7]}$	-0.430	0.0300	0.007
$\epsilon_{121}^{[7]}$	-0.185	0.080	0.009
$\epsilon_{123}^{[7]}$	-1.330	0.054	0.003
$\epsilon_{13\lambda}^{[7]}$	0.415	0.176	0.025
$y_{(12/d)\lambda}$	0.000	-	-
$y_{(12/d)3}$	0.527	0.074	0.011

incorporation implies a considerable deviation increase. Here the deviation with respect to the predicted energies is less than 20 cm^{-1} . Both original and proposed assignments are included.

Some energy levels were not taken into account because the assigned label did not correspond to the polyad associated with previous assignment, although having small deviations of order of the fit deviations. From the list of levels in Table 7 we notice that with the exception of 5 states, the rest of the states were included at least in one fit. Some states however have deviations greater than 20 cm^{-1} with respect to the predicted spectra. These states are listed in Table 8. Each column labeled with the corresponding polyad presents a list of energy levels not taken into account in the fits because of their large deviations (greater than 20 cm^{-1}). In column P_{11} only two energies appear, while in the other two polyads at least 10 or more levels present large deviations. It is interesting to remark that most of the levels are complementary, one state in one polyad does not appear in at least one of the other polyads. The numbers in bold face refer to the five coincidences. In addition, in Table 9 the statistical analysis is given. It is clear the superior quality of the fit associated with polyad P_{11} : most of the levels present a deviation $< 3 \text{ cm}^{-1}$. In contrast the levels of the other two fits present deviations greater than 6 cm^{-1} .

This analysis suggests a polyad breaking approach where the zeroth order Hamiltonian is taken to be (32a), while the second contribution in (32b) and (32c) are to be taken as a perturbation. In this way we may obtain eigenstates with a basis disperse in the three polyads.

In Fig. 1 we present the energy distribution according to polyads obtained from the energy fits. We see that polyad P_{11} assignment display an overlap starting from the first polyads. This overlap rapidly increases in such a way that 80% of the states between polyads fall in the same energy range. Although at the end this situation repeats for the other two polyads the distribution at low energies is different. For example, considering the energy fits we notice that for polyad P_{11} the overlap starts around 2000 cm^{-1} . Something similar happens for polyad P_{21} , but for polyad P_{32} the overlap starts around 4600 cm^{-1} . These results for the three fits, however, go against any prediction based on frequency resonances, but it is evident that polyad P_{11} groups the most important vibrational interactions in accordance with the

Table 7

Possible assignment for the states not included in the fits. A blank in a row means that the corresponding experimental state was taken into account in the fit associated with the corresponding polyad indicated at the top. Here we have included states with deviations $\Delta = E_{exp} - E_{cal}$ less than 20 cm^{-1} . Numbers in bold face indicate energy levels that were not included in any of the three polyads.

State	Exp	P_{32}			P_{21}			P_{11}		
		Polyad	State	Δ	Polyad	State	Δ	Polyad	State	Δ
0, 0, 6	5766.5	18	2, 0, 4	9.72						
3, 1, 2	5812.6	17	3, 1, 2	10.82	11	3, 1, 2	11.79			
0, 3, 4	6046.08				11	2, 3, 2	9.87			
3, 0, 4	6566.00	19	1, 8, 0	12.08				7	0, 1, 6	7.25
3, 5, 0 ₁	6618.24				11	3, 5, 0	14.64			
3, 5, 0 ₂	6671.20	20	2, 4, 2	5.35	12	2, 4, 2	14.8			
2, 5, 2	6764.46	21	1, 3, 4	9.3						
1, 6, 2	6865.74	20	0, 10, 0	8.53	10	0, 10, 0	10.55			
1, 3, 4	6915.94	22	2, 2, 4	16.67				8	1, 3, 4	7.42
1, 0, 6	6928.84				14	1, 0, 6	10.53			
4, 4, 0 ₁	6999.04	20	4, 4, 0	7.12						
0, 2, 6	7121.90				13	0, 5, 4	1.59	8	1, 3, 4	15.58
5, 3, 0 ₁	7379.14	21	5, 3, 0	20.13	14	1, 4, 4	8.64	9	3, 6, 0	3.69
5, 3, 0 ₂	7436.07	22	4, 2, 2	6.56	14	4, 2, 2	0.27			
1, 4, 4	7476.09							10	0, 8, 2	3.83
2, 8, 0	7607.78	23	1, 7, 2	0.23						
0, 3, 6	7653.93	22	2, 8, 0	2.81	14	3, 4, 2	16.74			
1, 7, 2	7683.95				13	4, 5, 0	6.41			
4, 5, 0	7718.56	25	3, 2, 4	4.54	14	0, 6, 4	10.16			
2, 3, 4	7889.47	23	1, 10, 0	0.92				10	0, 6, 4	10.28
2, 1, 3	5518.81	17	2, 1, 3	8.77	11	2, 1, 3	9.92			
3, 2, 1	5559.28				10	3, 2, 1	9.1			
2, 2, 3 ₁	6124.56				12	0, 2, 5	17.79			
2, 2, 3 ₂	6387.00	20	1, 1, 5	8.53	13	1, 1, 5	7.95			
4, 2, 1	6567.84	19	4, 2, 1	18.95	12	4, 2, 1	17.94			
2, 0, 5 ₁	6586.97							7	2, 2, 3	10.22
2, 3, 3 ₁	6716.54	21	0, 3, 5	16.51						
0, 3, 5	6895.49	21	0, 6, 3	16.33	12	0, 6, 3	13.28			
2, 3, 3 ₂	6990.07				14	1, 2, 5	11.92			
2, 0, 5 ₂	7077.84							7	2, 0, 5	10.62
1, 2, 5	7130.77	21	0, 9, 1	0.88				8	1, 2, 5	15.02
1, 5, 3	7286.00	22	3, 2, 3	19.9	14	1, 2, 5	13.08			
0, 4, 5	7452.33	23	0, 1, 7	17.23	15	0, 1, 7	2.56	9	1, 5, 3	14.85
3, 5, 1 ₂	7578.83	23	0, 4, 5	14.45	15	1, 3, 5	6.65	8	0, 1, 7	7.56
2, 4, 3	7686.08	23	2, 1, 5	19.72	15	2, 1, 5	16.73	8	5, 2, 1	15.67
0, 10, 0	7726.89	24	1, 0, 7	14.6						
4, 0, 5	7860.08	24	3, 3, 3	1.27	14	4, 4, 1	2.15	10	2, 7, 1	2.11

Table 8

States not taken into account in the fits with deviation greater than 20 cm^{-1} . Numbers in bold face indicates coincidences.

	P_{11}		P_{21}		P_{32}
2, 0, 3	4908.72	0, 0, 5	4919.20	0, 0, 5	4919.20
0, 3, 6	7653.93	1, 2, 4 ₁	6343.98	1, 2, 4 ₁	6343.98
		3, 0, 4	6566.00	0, 4, 4	6506.13
		2, 3, 2 ₁	6716.54	1, 7, 1	6728.68
		1, 3, 4	6915.94	2, 3, 3 ₂	6990.07
		4, 4, 0 ₁	6999.04	4, 4, 0 ₂	7075.78
		4, 4, 0 ₂	7075.78	0, 2, 6	7121.89
		1, 2, 5	7130.77	1, 4, 4	7476.09
		3, 5, 1 ₁	7446.07	3, 4, 2	7601.16
		1, 4, 4	7476.09	1, 7, 2	7683.95
		3, 4, 2	7601.16		
		2, 8, 0	7607.78		
		2, 3, 4	7889.47		

analysis of Zúñiga et al. [27,28], where the characteristic polyad is deduced from the contribution of the corresponding weights in the eigenstates.

It is interesting to mention that in Ref. [28] an impressive description of 86 vibrational levels was obtained with a variational method using the potential energy surface provided in [8]. We do not intend to compete with these computational demanding approaches. Instead we have presented a simple approach comparable to the effective Hamiltonian description presented in the same reference. A fit of 42 levels up to polyad 5 was carried out

Table 9

Statistical analysis. Number of levels with deviation δ (in cm^{-1}) greater than the indicated quantity.

	$rms = 1.85 \text{ cm}^{-1}$	No. fitted levels = 121
P_{11}	$\delta > rms$	15 A; 17 B
	$\delta > 3$	4A; 4B
	$\delta > 4$	-; 3B
P_{21}	$rms = 2.87 \text{ cm}^{-1}$	No. fitted levels = 99
	$\delta > rms$	8 A; 10 B
	$\delta > 3$	8A; 10B
	$\delta > 4$	3A; 6B
	$\delta > 5$	2A; 6B
	$\delta > 6$	2A; 3B
	$\delta > 7$	1A; 1B
P_{32}	$rms = 2.67 \text{ cm}^{-1}$	No. fitted levels = 100
	$\delta > rms$	9 A; 13 B
	$\delta > 3$	9A; 12B
	$\delta > 4$	3A; 7B
	$\delta > 5$	1A; 2B
	$\delta > 6$	1A; 1B

using a harmonic oscillator basis with an rms deviation of 0.75 cm^{-1} . This fit was used to predict 44 levels with a general good accuracy, except for some levels with large deviations. As expected, predictions become worst as the energy increases due to the strong anharmonicity of the ozone molecule. In this contribution we have presented a model of interacting Morse oscillators

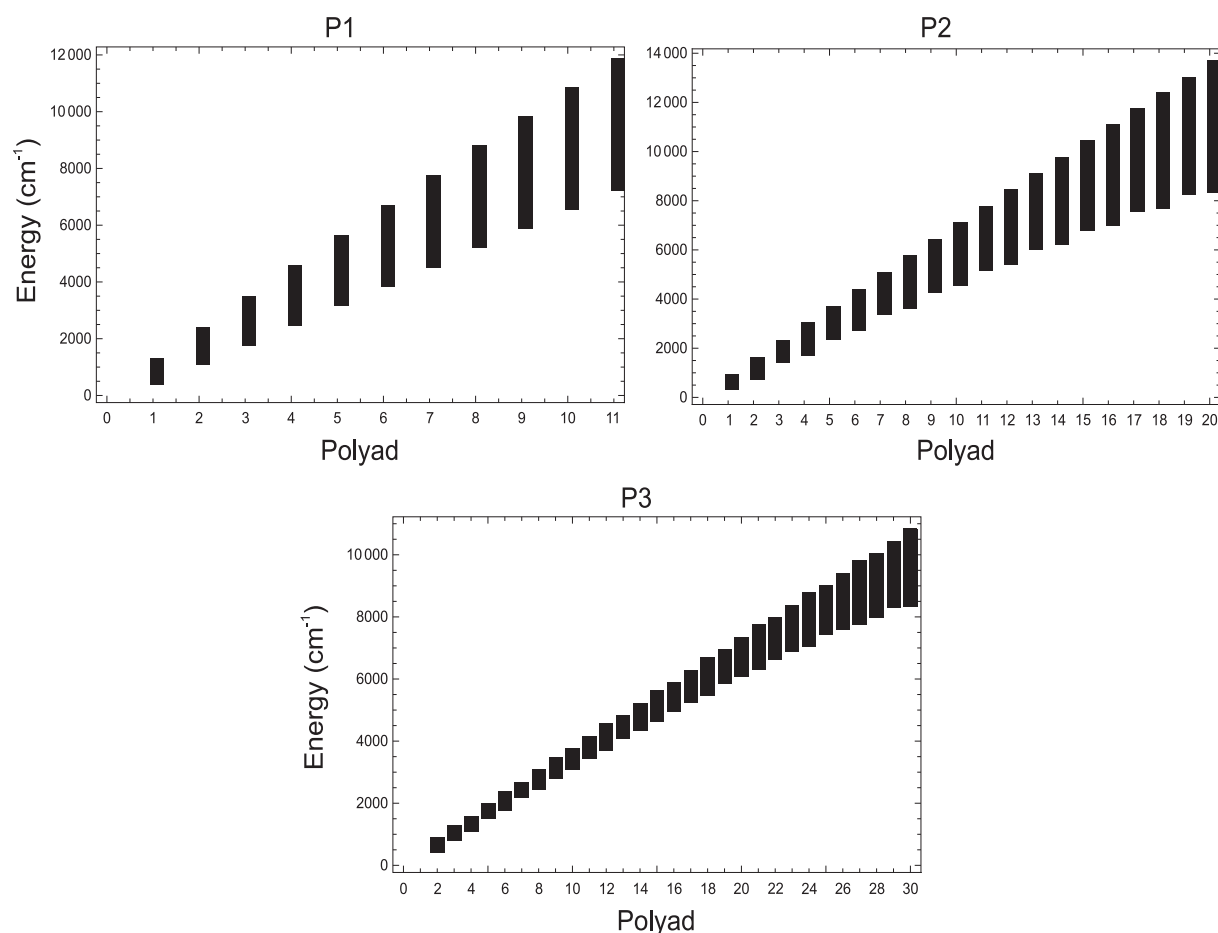


Fig. 1. Energy distribution of the polyads for the three different polyads. Polyad $P_1 = P_{11}$ presents the largest subspaces overlapping almost from the first polyads.

that takes into account this anharmonicity from the outset, being capable of describing most of the 138 available experimental energies [72]. In addition we have evaluated the description associated with the other two polyads using the same model. This is quite relevant because we are able to compare the wave functions. In Fig. 2 we present the overlap between the eigenstates provided by the different Hamiltonians (32). Resemblance between the eigenstates provided by Hamiltonians (32b) and (32c) is remarkable, while overlaps between eigenstates belonging to polyad P_{11} become quite different starting from 4000 cm^{-1} .

Finally we recall that the spectroscopic parameters tabulated in Tables 2, 4 and 6 are related with the structure and force constants through the equations given in Supplementary Material Section 2. In Table 10 we present the estimated force constants at zeroth order, which means that no perturbation theory has been used to improve the results. The blank in the rows means that the spectroscopic parameter involved in the calculation of the corresponding constant was taken to be null in the fit. Some force constants may appear in more than one spectroscopic parameter, in such cases a super index was added characterizing the parameter. We may compare the force constants as well as the Morse parameters with the ones of Ref. [8], where the potential was taken to be

$$V(r, r', \bar{\rho}) = F_0(\bar{\rho}) + \sum_{\alpha} F_{\alpha}(\bar{\rho}) y_{\alpha} + \sum_{\alpha < \beta} F_{\alpha\beta}(\bar{\rho}) y_{\alpha} y_{\beta} + \dots, \quad (45)$$

where

$$F_{\alpha\beta\dots}(\bar{\rho}) = f_{\alpha\beta\dots}^{(0)} + \sum_i f_{\alpha\beta\dots}^{(i)} (\cos \rho_e - \cos \bar{\rho})^i, \quad (46)$$

with $\bar{\rho} = \pi - \theta$. Although this expansion differs from the present work in the bending variable, it is possible to make a comparison for the low order force constants and stretching Morse parameters by using the chain rule for derivatives. In Table 11 this comparison is given. The bending Morse parameter β_0 is included although no comparison is possible. It is interesting to stress the contrast in the force constants f_{ii} , the smaller value of β_0 makes F_{rr} smaller than F_{00} , since $f_{ii} = \beta_i^2 F_{ii}$. Another point to mention is the small value of F_{rr} compared to the one in Ref. [8]. In our case because of the simplicity of our model, the force constant is basically connected with the dissociation parameter D_s through $F_{rr} = 2D_s$, a result consistent with k_s .

6. Summary and conclusions

In this work we have presented a simple local model to describe the vibrational excitations of O_3 . In our approach the zeroth order Hamiltonian consists in a set of three independent oscillators which are associated with Morse potentials. The Hamiltonian is modeled through the addition higher order interaction including Fermi and Darling-Dennison interactions. Our analysis has been carried out using the polyad concept. Three polyads have been considered in accordance with the resonances but also from previous analysis based on variational calculations. In order to identify the interactions associated with a given polyad, an algebraic representation has been obtained using a linear approximation in the expansion of the coordinates and momenta. The resulting algebraic Hamiltonian has the advantage that every interaction has a definite

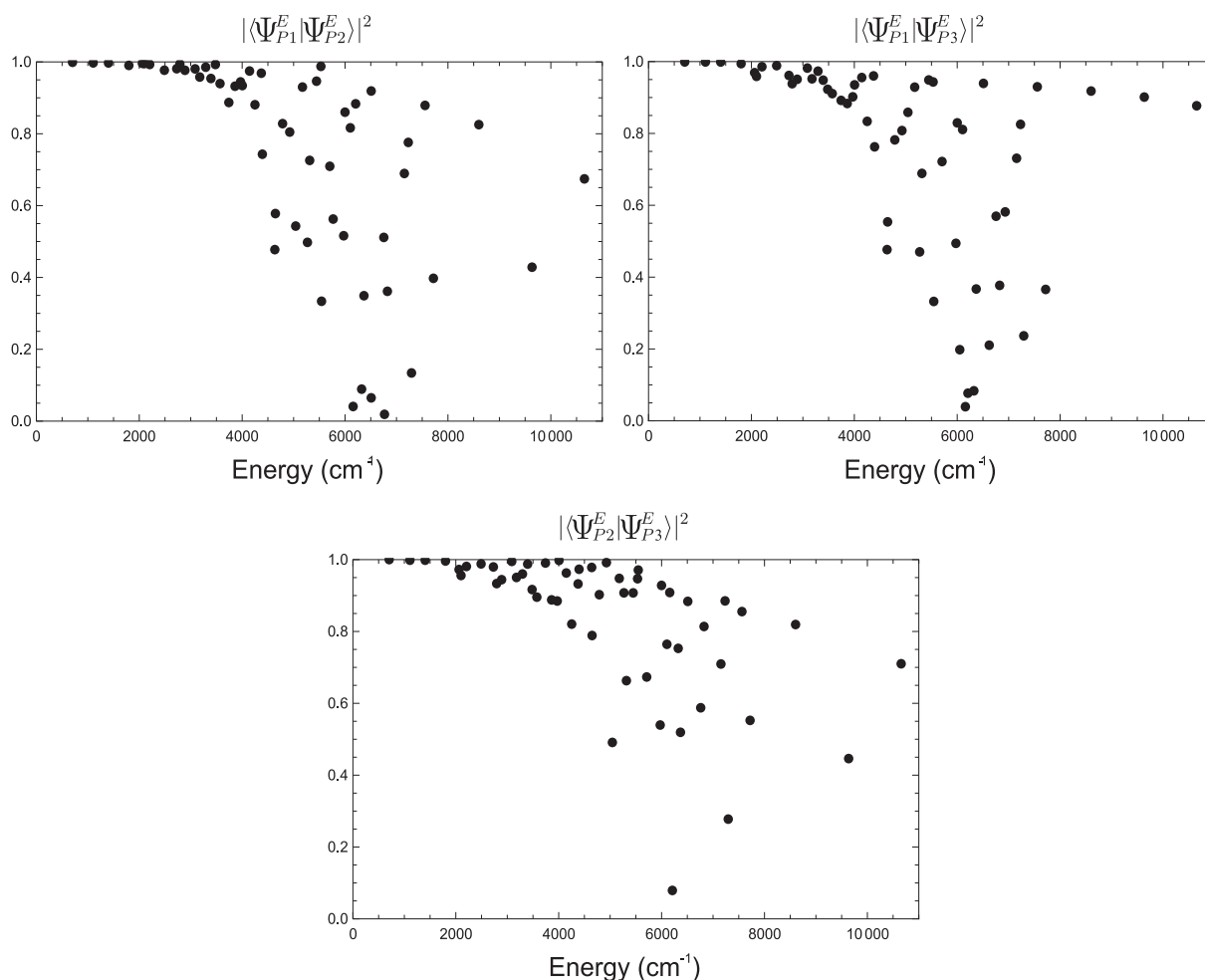


Fig. 2. Overlap between the states of different polyads. These overlap figures shows that while $P_2 = P_{21}$ and $P_3 = P_{32}$ provides similar states, the wave functions obtained from $P_1 = P_{11}$ become quite different as energy increases.

action on the local as well as on the normal basis. This step paves the way to establish an eventual polyad breaking strategy.

Because of the linear approximation taken in the expansion of coordinates and momenta this approach is equivalent to consider only the dominant $\Delta v = \mp 1$ contribution to their matrix elements. From the matrix elements (20) we notice that in the low energy regions the resulting effect is expected to be equivalent to the harmonic limit approximation. However, as the energy increases and the dissociation limit decreases the factor ν/k turns to be important and the improvement to the description become manifest.

Three polyad schemes have been analyzed in order to elucidate the goodness and disadvantages of the schemes. Two polyads, namely P_{21} and P_{32} are proposed on the basis of the resonances, while the analysis of the P_{11} polyad has been included on the basis of the variational analysis presented by Zúñiga et al. [28]. The Hamiltonian associated with polyad P_{11} leads to an rms deviation of 1.85 cm^{-1} , using 22 parameters with interactions up to sixth order. On the other hand, the fit using polyad P_{21} presents a deviation of 2.87 cm^{-1} with the same number of interactions up to the same order. However, the number of fitted energy levels is quite different: 121 for polyad P_{11} while 99 for polyad P_{21} . The energy fit preserving polyad P_{32} provided a deviation of 2.67 cm^{-1} for 100 energy levels. However in this last case, 26 interactions were necessary up to seventh order. Hence the best description by far was the corresponding to polyad P_{11} . Almost all the assignments coincide with previous labeling in the normal scheme. A remarkable result of our analysis is that most of the states can be included at least in one of the fits,

which suggest a systematic polyad breaking approach where the Hamiltonian (32a) is taken to be the zeroth order Hamiltonian, while the second contributions in (32b) and (32c) are to be considered through Van Vleck perturbation theory [75].

Because in our algebraic approach we keep the connection with configuration space, the correspondence between the spectroscopic parameters and the force constants is provided and consequently the force constants has been estimated. The Force constants of quadratic and cubic derivatives were compared with the potential energy surface Π provided by [8].

There are several improvements to this description in terms of Morse oscillators. One of them would be to include quadratic terms in the coordinate and momenta expansions. This way has the additional advantage of being able to calculate force constants beyond the ones determined by the polyad scheme. But before proceeding in this direction a polyad breaking approach should be established, keeping the simplicity of the model. Of course, additional interactions may be included, but we believe it is better to evaluate the importance of polyad breaking in the subspace of vibrational excitations as suggested in this work [75].

Acknowledgments

This work was supported in part by DEGAPA-UNAM, Mexico, under project IN-109113. First author is also grateful for the scholarship (Posgrado en Ciencias Químicas) provided by CONA-CyT, Mexico.

Table 10

Force constants in aJ units. When the symbol “–” appears, it means that the spectroscopic parameter needed to compute the force constant was taken to be zero in the fit.

Force constant	P_{11}	P_{21}	P_{32}
F_{rr}	0.485	0.485	0.502
$F_{\theta\theta}$	2.942	2.915	2.997
$F_{rr'}$	0.121	0.119	0.124
$F_{r\theta}$	0.345	–	–
$F_{r\theta\theta}$	–	–1.210	–
F_{rrrr}	2.123	0.843	0.869
$F_{rrrr'}$	0.045	0.129	0.189
$F_{rrr'r'}$	–0.551	–0.379	–0.446
$F_{rrr'r'}^{d_1}$	–0.533	–0.166	–0.289
F_{0000}	5.727	10.646	18.856
$F_{rr\theta\theta}$	–67.723	–60.433	–66.366
$F_{rr'\theta\theta}$	0.978	0.962	0.615
$F_{rrr\theta}$	–4.023	–	–
$F_{rrr'\theta}$	0.341	–	–
$F_{r\theta\theta\theta}$	–2.936	–	–
$F_{r\theta\theta\theta}^d$	–0.871	–	–
$F_{rrr'\theta}^d$	0.2875	–	–
$F_{rr'\theta\theta}^d$	–4.240	–	–
$F_{rrrr\theta\theta}$	–	–9.309	–
$F_{rrr'\theta\theta}$	–	–2.112	–
$F_{r\theta\theta\theta\theta}$	–	–324.475	–
$F_{rr'\theta\theta\theta}$	–	–	–
$F_{rr'\theta\theta\theta}$	–	–	113.256
F_{rrrrrr}	–86.853	16.208	22.507
$F_{rrrrr'}$	7.538	9.746	–
$F_{rrr'r'r'}$	59.530	34.601	40.825
$F_{rrr'r'r'}^{d_1}$	–	–	2.014
$F_{rrr'r'r'r'}$	–	–	–
$F_{rr\theta\theta\theta\theta}$	48.433	–205.297	–12.782
$F_{rr'\theta\theta\theta\theta}$	38.060	–114.349	195.277
$F_{rrrr\theta\theta}$	–	–27.630	–47.882
$F_{rrr'\theta\theta}$	–	47.035	–
$F_{rrr'r'\theta}$	–	13.299	20.088
$F_{rrr'r'\theta}$	–	–	–11.274
F_{000000}	–	–	–3613.04
$F_{rrrrr\theta\theta}$	–	–	1591.86
$F_{rr\theta\theta\theta\theta}$	–	–	5886.33
$F_{rr'\theta\theta\theta\theta}$	–	–	–39449.3
$F_{rrr'r'\theta\theta}$	–	–	822.51
$F_{rrr'r'\theta\theta}^{121}$	–	–	–366.52
$F_{rrr'r'\theta\theta}^{112}$	–	–	–1278.63

Table 11

Comparison of some force constants and parameters. All the parameters were taken from the fit associated with polyad P_{11} except the Fermi parameter.

Parameter	This work	Ref. [8]
β_s	3.60 \AA^{-1}	2.88 \AA^{-1}
β_b	0.67 \AA^{-1}	–
D_s	$10,936 \text{ cm}^{-1}$	7904.23 cm^{-1}
F_{rr}	0.485 aJ	2.82 aJ
$F_{rr'}$	0.1212 aJ	0.1483 aJ
$F_{\theta\theta}$	2.942 aJ	1.532 aJ
$F_{r\theta}$	0.345 aJ	0.1184 aJ
$F_{r\theta\theta}$	–1.2008 aJ	–0.993 aJ

Appendix A. Supplementary material

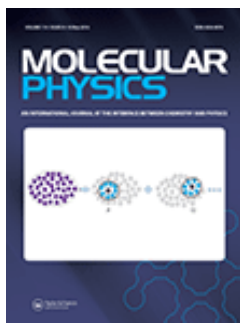
Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.jms.2016.10.003>.

References

- [1] R.P. Wayne, *Chemistry of atmospheres*, second ed., Oxford University Press, Zuniga Oxford, 1991.

- [2] V. Dishoeck, F. Ewine, *Molecules in astrophysics: probes and processes*, in: *International Astronomical Union Symposia*, 1997.
- [3] M. Flaud, C. Camy-Peyret, C.P. Rinsland, M.A.H. Smith, V.M. Devy, *Atlas of Ozone Spectral Parameters from Microwaves to Medium Infrared*, Academic Press, San Diego, 1990.
- [4] Y.L. Babikov, S.N. Mikhailenko, A. Barbe, V.G. Tyuterev, *J. Quant. Spectrosc. Rad. Transf.* 145 (2014) 169.
- [5] A. anichevich, S.D. Peyerimhoff, F. Grein, *Chem. Phys.* 178 (1993) 155.
- [6] G. Yan, H. Xian, D. Xie, *Mol. Phys.* 93 (1998) 867.
- [7] D. Xie, H. Guo, K.A. Peterson, *J. Chem. Phys.* 112 (2000) 8378.
- [8] V.G. Tyuterev, S. Tashkun, P. Jensen, A. Barbe, T. Cours, *J. Mol. Spectrosc.* 198 (1999) 57.
- [9] R. Siebert, P.F. Fleurat-Lessard, R. Schinke, *J. Chem. Phys.* 116 (2002) 9747.
- [10] V.G. Tyuterev, R.V. Kochanov, S.A. Tashkun, F. Holka, P. Szalay, *J. Chem. Phys.* 139 (2013) 134307.
- [11] A. Goldman, J.R. Gills, D.G. Murcray, *J. Mol. Spectrosc.* 96 (1982) 279.
- [12] A. Barbe, C. Secroun, *J. Mol. Spectrosc.* 100 (1983) 377.
- [13] A. Barbe, O. Sulakshina, J.J. Plateaux, V.G. Tyuterev, S. Bouazza, *J. Mol. Spectrosc.* 175 (1996) 296.
- [14] A. Barbe, J.J. Plateaux, V.G. Tyuterev, S. Mikhailenko, *J. Quant. Spectrosc. Rad. Transf.* 59 (1998) 185.
- [15] A. Barbe, S. Mikhailenko, J.J. Plateaux, V.G. Tyuterev, *J. Mol. Spectrosc.* 182 (1997) 333.
- [16] G.D. Carney, L.A. Curtiss, S.R. Langhoff, *J. Mol. Spectrosc.* 61 (1976) 371.
- [17] G.D. Carney, S.R. Langhoff, L.A. Curtiss, *J. Chem. Phys.* 66 (1977) 3724.
- [18] G.D. Carney, S. Giorgianni, K.N. Rao, *J. Mol. Spectrosc.* 80 (1980) 158.
- [19] K. Yamanouchi, H. Yamada, S. Tsuchiya, *J. Chem. Phys.* 88 (1988) 4664.
- [20] K. Yamanouchi, S. Takeuchi, S. Tsuchiya, *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 4044.
- [21] K. Yamanouchi, N. Ikeda, S. Tsuchiya, D.M. Jonas, J.K. Lundberg, G.W. Adamson, R.W. Field, *J. Chem. Phys.* 95 (1991) 6330.
- [22] D.J. Nesbitt, R.W. Field, *J. Phys. Chem.* 100 (1998) 12735–12756.
- [23] H.-L. Dai, R.W. Field, *Molecular Dynamics and Spectroscopy of Stimulated Emission Pumping*, World Scientific, Singapore, 1995. See, for example and references therein.
- [24] H.-S. Lee, J.C. Light, *J. Chem. Phys.* 120 (2004) 5859.
- [25] K.A. Peterson, R.C. Mayrhofer, E.L. Siebert III, C.C. Woods, *J. Chem. Phys.* 94 (1991) 414.
- [26] M. Diehr, P. Rosmus, S. Carter, P.J. Knowles, *Mol. Phys.* 102 (2004) 2181.
- [27] J. Zúñiga, J.A.G. Picón, A. Bastida, A. Requena, *J. Chem. Phys.* 122 (2005) 244319.
- [28] J. Zúñiga, J.A.G. Picón, A. Bastida, A. Requena, *J. Chem. Phys.* 126 (2007) 244305.
- [29] M.E. Kellman, V. Tyng, *Acc. Chem. Res.* 40 (2007) 243.
- [30] M. Child, R.T. Lawton, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 71 (1981) 73–289.
- [31] M.S. Child, L. Halonen, *Adv. Chem. Phys.* 57 (1984) 1.
- [32] L. Halonen, *Adv. Chem. Phys.* 104 (1998) 41–179.
- [33] L. Halonen, in: P. Jensen, P.R. Bunker (Eds.), *Computational Molecular Spectroscopy*, John Wiley and Sons, 2000.
- [34] P. Jensen, *Mol. Phys.* 98 (2000) 1253–1285.
- [35] L. Halonen, T. Carrington Jr., *J. Chem. Phys.* 88 (1988) 4171.
- [36] P.M. Morse, *Phys. Rev.* 34 (1929) 57–64.
- [37] S.H. Dong, R. Lemus, A. Frank, *Int. J. Quant. Chem.* 86 (2002) 433–439.
- [38] R. Lemus, *Adv. Phys. Chem.* (2011) 38. Article ID 593872.
- [39] I. Benjamin, R.D. Levine, J.K. Kinsey, *J. Phys. Chem.* 87 (1983) 727.
- [40] O.S. Roosmalen, I. Benjamin, R.D. Levine, *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 5986.
- [41] F. Iachello, S. Oss, *Phys. Rev. Lett.* 66 (1991) 2976.
- [42] F. Iachello, S. Oss, *J. Chem. Phys.* 99 (1993) 7337.
- [43] J.M. Arias, A. Frank, R. Lemus, F. Pérez-Bernal, *Rev. Mex. Phys.* 41 (1995) 703.
- [44] F. Iachello, R.D. Levine, *Algebraic Theory of Molecules*, Oxford University Press, 1995.
- [45] A. Frank, R. Lemus, R. Bijker, F. Pérez-Bernal, J.M. Arias, *Ann. Phys.* 252 (1996) 211–238.
- [46] A. Leviatan, M.W. Kirson, *Ann. Phys.* 188 (1988) 142.
- [47] O. Castaños, R. Lemus, *Mol. Phys.* 108 (2010) 597.
- [48] A. Frank, R. Lemus, M. Carvajal, C. Jung, E. Ziemniak, *Chem. Phys. Lett.* 308 (1999) 91–98.
- [49] M. Carvajal, R. Lemus, A. Frank, C. Jung, E. Ziemniak, *Chem. Phys.* 260 (2000) 105–123.
- [50] R. Lemus, R. Bernal, *Chem. Phys.* 283 (2002) 401–417.
- [51] R. Lemus, M. Sánchez-Castellanos, F. Fernández, F. Pérez-Bernal, M. Carvajal, *J. Chem. Phys.* 141 (2014) 054306.
- [52] M. Kellman, *J. Chem. Phys.* 83 (1985) 3843.
- [53] K.K. Lehmann, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 1047.
- [54] F. Pérez-Bernal, J.M. Arias, A. Frank, R. Lemus, R. Bijker, *J. Mol. Spectrosc.* 184 (1997).
- [55] L. Xiao, M.E. Kellman, *J. Chem. Phys.* 90 (1989) 6086.
- [56] M. Lu, M.E. Kellman, *J. Chem. Phys.* 107 (1997) 1.
- [57] P. Bunker, P. Jensen, *Molecular Symmetry and Spectroscopy*, National Research Council of Canada, 1998.
- [58] R. Siebert, R. Schinke, *J. Chem. Phys.* 119 (2003).
- [59] G.H. Herzberg, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, Krieger Publishing Company, Malabar, Florida, 1991.
- [60] A.R. Hoy, I.M. Mills, G. Strey, *Mol. Phys.* 24 (1972) 1265–1290.
- [61] R. Lemus, J.M. Arias, J. Gómez-Camacho, *J. Phys. A: Math. Gen.* 37 (2004) 1805–1820.

- [62] D. Papousek, M.R. Aliev, *Molecular Vibrational and Rotational Spectra*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, Oxford, New York, 1982.
- [63] M. Sánchez-Castellanos, R. Lemus, *J. Phys. B* 41 (2008) 175101.
- [64] R. Lemus, *J. Mol. Spectrosc.* 225 (2004) 73–92.
- [65] J.Q. Chen, *Group Representation Theory for Physicists*, World Scientific, Singapore, 1989.
- [66] R. Lemus, *Symmetry* 4 (2012) 667–685.
- [67] O. Álvarez-Bajo, R. Lemus, M. Carvajal, F. Pérez-Bernal, *Mol. Phys.* 109 (2011) 797–812.
- [68] R. Lemus, *Mol. Phys.* 101 (2003) 2511–2528.
- [69] L. Walters, *The p-Shell Nuclei in a $(0+2)\hbar\omega$ Model Space* Ph.D. Thesis, University of Rijks, Groningen, 1989.
- [70] P.J. Brussaard, P.W.M. Glandemans, *Shell-Model Applications in Nuclear Spectroscopy*, North-Holland, 1977.
- [71] I.N. Kozin, D.A. Sadovskii, B.I. Zhilinskiĭ, *Spectr. Chim. Acta A* 61 (2004) 2867.
- [72] Yurii L. Babikov, Semen N. Mikhailenko, Alain Barbe, Vladimir G. Tyuterev, *J. Quant. Spectrosc. Rad. Transf.* 145 (2014) 169.
- [73] M.S. Child, *J. Phys. A* 31 (1998) 657.
- [74] M.S. Child, T. Weston, J. Tennyson, *Mol. Phys.* 96 (1999) 371.
- [75] M. Bermúdez-Montaña, R. Lemus, in preparation.



Molecular Physics

An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics

ISSN: 0026-8976 (Print) 1362-3028 (Online) Journal homepage: <http://www.tandfonline.com/loi/tmph20>

Polyad breaking phenomenon associated with a local-to-normal mode transition and suitability to estimate force constants

M. Bermúdez-Montaña, R. Lemus & O. Castaños

To cite this article: M. Bermúdez-Montaña, R. Lemus & O. Castaños (2017): Polyad breaking phenomenon associated with a local-to-normal mode transition and suitability to estimate force constants, *Molecular Physics*, DOI: [10.1080/00268976.2017.1349347](https://doi.org/10.1080/00268976.2017.1349347)

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00268976.2017.1349347>



Published online: 14 Jul 2017.



Submit your article to this journal [↗](#)



View related articles [↗](#)



View Crossmark data [↗](#)



Polyad breaking phenomenon associated with a local-to-normal mode transition and suitability to estimate force constants

M. Bermúdez-Montaña, R. Lemus and O. Castaños

Departamento de Estructura de la Materia. Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, Mexico

ABSTRACT

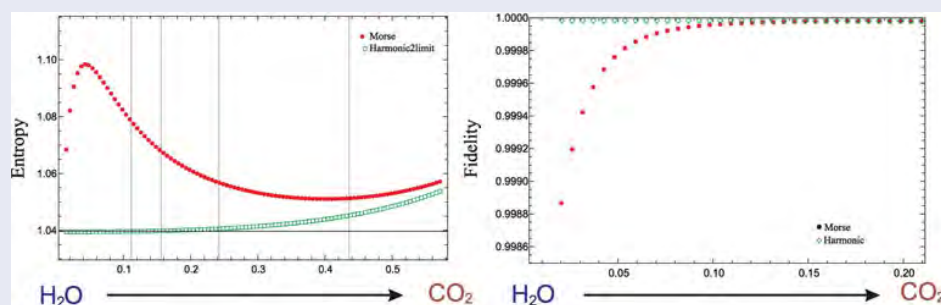
In a system of two interacting harmonic oscillators a local-to-normal mode transition is manifested as a polyad breaking phenomenon. This phenomenon is associated with the suitability to estimate zeroth-order force constants in the framework of a local mode description. This transition is also exhibited in two interacting Morse oscillators. To study this case, an appropriate parameterisation going from a molecule with local mode behaviour (H_2O) to a molecule presenting a normal mode behaviour (CO_2) is introduced. Concepts from quantum mechanics like fidelity, entropy and probability density, as well from nonlinear classical mechanics like Poincaré sections are used to detect the transition region. It is found that fidelity and entropy are sensitive complementary properties to detect the local-to-normal transition. Poincaré sections allow the local-to-normal transition to be detected through the appearance of chaos as a consequence of the polyad breaking phenomenon. In addition, two kinds of avoided energy crossings are identified in accordance with the different regions of the spectrum.

ARTICLE HISTORY

Received 3 February 2017
Accepted 26 June 2017

KEYWORDS

Interacting oscillators;
local-to-normal mode
transition; force constants;
fidelity; entropy; polyad
breaking; Poncaré sections



1. Introduction

Molecular vibrations may be studied either in terms of Cartesian or internal coordinates [1]. The former alternative has the advantage that the kinetic energy is diagonal, although with the drawbacks that translational as well as rotational degrees of freedom should be eliminated and the resulting force constants do not have a direct physical interpretation. On the other hand, the latter alternative provides a deeper physical insight since the force constants may be interpreted in the framework of the chemical valence bond theory, with the additional advantage that the rotational and translational degrees of freedom are eliminated from the outset. However in the description in terms of internal coordinates, the kinetic energy is not diagonal and the emergence of spurious

modes in highly symmetrical systems must be identified and eliminated. In any of these possible descriptions a normal mode (NM) approximation is feasible as a first step to carry out a vibrational spectroscopic description [1–4]. Because of the importance of the normal mode concept as a basic tool for vibrational assignments in spectroscopy, the significance of the normal mode picture can be hardly overstated. The NM procedure consists in describing the molecular system as a set of interacting harmonic oscillators with diagonal and non diagonal contributions, the latter of which gives rise to the concept of polyad, a pseudo quantum number encompassing subsets of interacting states determined by the most relevant resonances [5]. This NM scheme may be unfolded either in configuration or algebraic spaces, being the latter particularly practical since all

the calculations reduce to algebraic manipulations but also because the polyad preserving interactions can be identified in a straightforward way [3,4,6].

As long as the spectroscopic techniques were in the low resolution quality, the NM description provided the theoretical machinery for the molecular vibrational description [2]. As the spectroscopic techniques become more refined with the advent of new spectroscopy methods, disperse fluorescence and/or stimulated emission pumping for instance, some irregularities from the regular pattern were detected [7–12]. There are several effects responsible for changing this regular pattern. One possibility may be due to the appearance of potential barriers, a common situation with multiple minima associated with non-rigid molecules [4,13,14]. Another source of spectrum irregularities emerges as the energy increases toward chemical significant regions in the form of energy level doublets which although difficult to comprehend from the customary NM theory (without taking into account resonances), they can be well understood considering a local mode (LM) model, which consists in describing the molecular system as a set of interacting local oscillators, typically associated with the stretching bonds involving large mass differences of X-H type [15–22].

Although the LM vibrational theory was mostly developed during the 1980s, local models were proposed long time before [23–29], but forgotten because of the relative success of the NM theory, largely due to the low quality of the experimental spectroscopy. Hence with the renewed arrival of LM theory to understand the energy pattern in high energy regions, abundant literature emerged concerned with its connection with the NM scheme, a topic of great interest because of their connection to intramolecular vibrational energy transfer and their possible role in facilitating or inhibiting reactivity. This fact has stimulated quantum mechanical studies [30–40], but also works through the use of modern methods of nonlinear classical mechanics [41–50].

The natural description of a LM model in semi-rigid molecules is given in the framework of internal coordinates when both kinetic and potential energies are expanded in terms of local coordinates [51]. In this way, the vibrational description is identified as a set of interacting local oscillators. This is the case, for instance, of a set of stretching oscillators involving large mass differences, like in the chromophore CH [52–55]. From the spectroscopic point of view, this situation is manifested by a small energy splitting relative to the fundamental energies associated with a given set of equivalent oscillators. An additional remarkable consequence of a LM description is that a polyad is preserved. This is not an obvious property since the polyad is naturally defined in

a normal mode scheme through the identification of the resonances among the fundamentals and first overtones and combinations. When the local interactions are not too strong the connection between both local and normal mode descriptions is given by a canonical transformation, a fact that assures the polyad conservation in the local scheme. This canonical transformation provides the connection between both descriptions, giving rise to the relation between the spectroscopic parameters known as x - K relations [30–38].

In a LM description the main interactions consist in diagonal contributions corresponding to harmonic and anharmonic contributions as well as non diagonal polyad preserving interactions, both giving rise to energy splittings between states belonging to the same polyad [18]. Such splitting provides a measure of the locality degree [19,20]. As the non diagonal interaction increases, the levels associated with different polyads eventually approach and the polyads stop being preserved. This fact is also explained by the appearance of the polyad breaking itself since this effect implies additional non-preserving polyad interactions. From the physical point of view, an interaction enhancement may not be only interpreted either as changes in geometry or masses ratio, but also as an increasing of the coupling strengths. In this situation the polyad \hat{P}_L associated with the local scheme is broken and the normal mode description with well-defined polyad \hat{P}_N is preferred. This phenomenon is thus manifested as a polyad breaking process, but also with the impossibility of a reasonable estimation of the force constants starting from a LM scheme [56]. This local-to-normal mode transition (LNT) has been noticed taking the parametric transition from H₂O and CO₂ molecule [57].

The polyad breaking associated with a local scheme may be identified by considering two local interacting harmonic oscillators up to second order. In this case, the local P_L and normal P_N polyads are related by an expression of the form $\hat{P}_N = \zeta_0 + \beta_0 \hat{P}_L + \gamma \hat{V}$, where ζ_0 and γ vanish while β_0 becomes unity in the LM limit. The breaking of the local polyad P_L is manifested through the unsuitability to estimate force constants from a LM scheme, but not from the eigenstates themselves. The eigenstates turn out to be insensitive to the LNT due to the integrability of the system. The energy levels remain eigenstates of the system in a correlation diagram associated with the parametric transition from H₂O to CO₂ molecules. Modern tools of quantum mechanics detect the energy level crossings. In order to detect the LNT, a system of two interacting Morse oscillators is considered. In this case, the local polyad breaking may be detected through changes in the quantum states as well as with the presence of chaos.

There are several concepts that may be used to identify sudden changes in a quantum state. The probability density, for instance, reflects the degree of locality, but more sensitive functions are fidelity and entropy. The fidelity and Shannon entropies are concepts introduced in the classical information theory. The first measures the accuracy of a transmission message while the second one is related with the *coding theorems*, i.e. how much can be compressed a message without losing information [58]. These concepts were extended to quantum information theory. The fidelity is used to compare quantitatively two probability distribution functions which for pure states is related to the overlap of two quantum states, for example, to compare variational solutions to exact calculations [59,60]. The von Neumann entropy plays an analogous role to the Shannon entropy for quantum channels. Additionally for bipartite systems it measures the degree of entanglement of the components of the system. The fidelity concept has also been used to determine the quantum phase transitions of the ground state of a quantum system when a parameter of the Hamiltonian is changed continuously [61,62]. As in the quantum phase transition there is a sudden change in the properties of the ground state; it has been found that the von Neumann entropy takes extremal values [61]. In addition to the fidelity and Shannon entropy, modern methods of nonlinear classical mechanics may also be helpful in the identification of the phase transition. In particular, the Poincaré sections will be used in order to identify chaos, corresponding to regions where polyads are not preserved and representing possibly unstable situations.

A system of kinetically coupled Morse oscillators has been extensively studied from different perspectives. In a series of three articles, Matssushita *et al.* studied this system in order to detect non-ergodic behaviour near the dissociation threshold [63], to see the stability of the Kolmogorov–Arnold–Moser tori changes through masses ratio dependence [64], and to identify chaos in the quantised energy spectrum by analysing level-spacing distributions [65]. A similar situation is considered and chaos is identified when the interaction strength is increased in an effective way using bosonic operators in the semi-classical analysis [66]. Since interacting Morse oscillators involves all possible resonances [67], Poincaré sections were used to elucidate the appropriate approximation which preserve the essential features of the system without taking into account all the terms [68].

Coupling strength in the kinetic energy may be interpreted either by mass ratio and/or geometry modifications. In this sense the appearance of chaos in Refs. [64,66,68] may be interpreted as parametric transformations along the same direction as the analysis presented here. In this work, we address the polyad

breaking phenomenon in search of regions where a system cannot be considered neither normal nor local, which is precisely associated with the appearance of chaos. This is closely connected with the character of the eigenstates whose behaviour induces specific changes in the entropy and fidelity concepts.

The aim of this work is to present a detailed study of the LNT phenomenon, which it is shown to be associated with a polyad breaking process or equivalently with the suitability to estimate the zeroth-order force constants in a LM description. In addition, a complete analysis of the energy avoided crossings appearing in the different regions of the correlation spectrum is studied. To achieve this goal both harmonic and Morse interacting oscillators are considered, using quantum mechanically tools like entropy and fidelity as well as implements of nonlinear classical mechanics like Poincaré sections.

This article is organised as follows. Section 2 is devoted to analyse a system of two interacting harmonic oscillators in order to establish the existence a LNT associated with a local polyad breaking point of view and the suitability to estimate force constants using a LM scheme. The aim of Section 3 is to study two interacting Morse oscillators through a parameterisation involving the transition from H₂O to CO₂ molecules. In Section 4 a discussion toward a complete description is included. In Section 5, the summary of our results is presented together with additional remarks.

2. Polyad breaking in a system of two interacting harmonic oscillators

In general, a molecular vibrational description may be carried out in local or normal mode schemes. The use of internal coordinates is the natural framework to deal with a LM description. We start this section by considering the stretching degrees of freedom of a triatomic molecule using internal coordinates. This simple analysis provides us with the main features of a LM description. Later on we shall translate the system into a normal mode description in order to establish the LNT associated with a polyad breaking phenomenon.

2.1. Local mode model

The description of the stretching degrees of freedom of a triatomic molecule BA₂ with masses m_A and m_B consists in expanding the Hamiltonian in terms of the local displacement coordinates $q_1 = r_1 - r_e$ and $q_2 = r_2 - r_e$, where r_j is the distance between the central and the j th terminal atom, while r_e is the equilibrium distance of the molecule. Considering interactions up to quadratic order

the Hamiltonian has the form:

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

where f_{rr} and $f_{rr'}$ correspond to the force constants, while g_{rr}^o and $g_{rr'}^o$ are the elements of the Wilson's matrix [1], whose explicit expressions in this case are

$$g_{rr}^o = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}, \quad g_{rr'}^o = \frac{\cos \theta}{m_B}, \quad (2)$$

where θ is the angle between the bonds. The Hamiltonian (1) can be written into an algebraic representation by introducing the bosonic operators \hat{a}_i^\dagger (\hat{a}_i) via the transformation

$$\hat{p}_i = i \hbar \alpha_0 (\hat{a}_i^\dagger - \hat{a}_i), \quad \hat{q}_i = \frac{1}{2 \alpha_0} (\hat{a}_i^\dagger + \hat{a}_i), \quad (3)$$

with

$$\alpha_0^2 = \frac{1}{2 \hbar} \sqrt{\frac{f_{rr}}{g_{rr}^o}} = \frac{\mu \omega_0}{2 \hbar} \quad (4)$$

where the mass-type parameter is $\mu = 1/g_{rr}^o$ and the frequency-type parameter is $\omega_0 = \sqrt{f_{rr} g_{rr}^o}$. Inserting the transformation (3) into the Hamiltonian (1), we obtain the algebraic representation

$$\hat{H} = \frac{\hbar \omega_0}{2} \left\{ \sum_{i=1}^2 (\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i + \hat{a}_i \hat{a}_i^\dagger) + \lambda (\hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2 + \hat{a}_1 \hat{a}_2^\dagger) + \lambda' (\hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2^\dagger + \hat{a}_1 \hat{a}_2) \right\}, \quad (5)$$

with

$$\lambda = (x_f + x_g), \quad \lambda' = (x_f - x_g) \quad (6)$$

where for convenience we have introduced the definitions:

$$x_f = \frac{f_{rr'}}{f_{rr}}, \quad x_g = \frac{g_{rr'}^o}{g_{rr}^o}. \quad (7)$$

Let us now introduce local polyad with the following definition:

$$\hat{P}_L = \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_1 + \hat{a}_2^\dagger \hat{a}_2 = \hat{n}_1 + \hat{n}_2, \quad (8)$$

where $\{\hat{n}_1, \hat{n}_2\}$ are the local number operators. It is straightforward to prove that the Hamiltonian (76) does not commute with \hat{P}_L unless the last contribution λ' can

be neglected. When this is the case the system is identified with a LM behaviour characterised by the Hamiltonian:

$$\hat{H}_{\text{loc}} = \frac{\hbar \omega_0}{2} \left[\sum_{i=1}^2 (\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i + \hat{a}_i \hat{a}_i^\dagger) + \lambda (\hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2 + \hat{a}_1 \hat{a}_2^\dagger) \right]. \quad (9)$$

The polyad (8) encompassing states in resonance commutes with the Hamiltonian (9), which is representative of a molecule with LM behaviour. In general when this is the case a reasonable zeroth-order approximation \hat{H}_L consists in two independent oscillators given by the \hat{H}_0^{loc} plus an interaction $\hat{V}_{\text{int}}^{\text{loc}}$ which is expected to be small:

$$\hat{H}_L = \hat{H}_0^{\text{loc}} + \hat{V}_{\text{int}}^{\text{loc}}. \quad (10)$$

The interaction is proposed on the physical ground of carrying the most important resonances, which define in this case the local polyad \hat{P}_L . In our example the zeroth-order Hamiltonian takes the form of a sum of two independent harmonic oscillators, but a more realistic situation is obtained by adding diagonal anharmonic quadratic contributions. An elegant approach to achieve this goal consists in considering two independent Morse oscillators plus a polyad preserving interaction calculated in the harmonic limit. This model is known as the *anharmonic oscillators harmonically coupled* (AOHC) with the most simple Hamiltonian given by

$$\hat{H}_{\text{AOHC}} = \hat{H}_1^M + \hat{H}_2^M + \lambda (\hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2 + \hat{a}_1 \hat{a}_2^\dagger), \quad (11)$$

where \hat{H}_i^M are Morse Hamiltonians given by

$$\hat{H}_i^M = \hbar \omega_0 (\hat{v}_i + 1/2) - \omega x (\hat{v}_i + 1/2)^2, \quad (12)$$

where v_i stands for the number of quanta associated with the i th oscillator and ωx stands for the anharmonicity parameter. The Hamiltonian (11) is the basis of the LM theory developed during the 1980s [18–22]. In Figure 1, a schematic spectrum generated by a local-type Hamiltonian (11) is displayed. Starting with a set of equivalent degenerate oscillators the anharmonicity introduces a partial splitting while the polyad preserving interaction associated with the λ parameter breaks completely the remnant degeneracy. The final spectrum is characterised by groups of levels associated with a polyad P_L , with a splitting small enough to avoid overlapping polyads. This description is feasible for water molecule (H_2O) for instance, since the masses ratio between oxygen and hydrogen is large 16:1, leading to a small splitting between the fundamentals. We now move to a normal

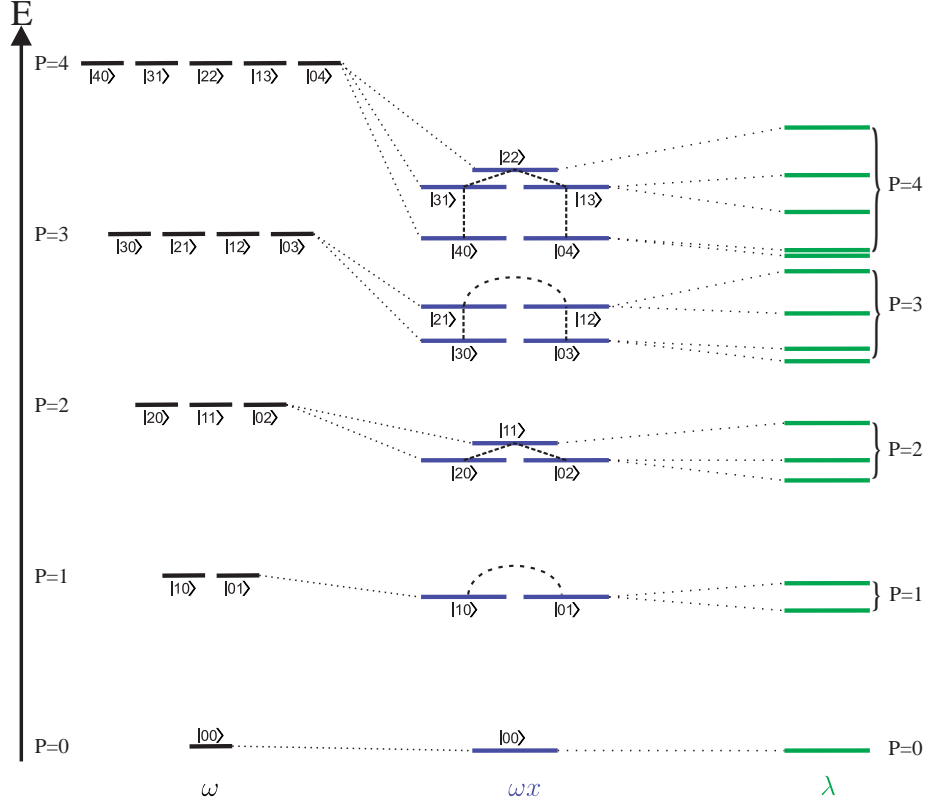


Figure 1. Schematic spectrum provided by the Hamiltonian (11). The first splitting is due to the anharmonicity while at the end the polyad preserving interaction removes completely the degeneracy. In the final spectrum, groups of levels characterised by the polyad P_L are manifested. This is a feature of a local mode behaviour. Here, ωx represents the anharmonicity strength of the Morse oscillator.

mode description in order to identify the region where the LM description breaks down valid.

2.2. Normal scheme

When the mass ratios in a molecule are similar and a linear geometry is present the normal-modes behaviour is preferred. The general form of the Hamiltonian is

$$\hat{H}_{\text{Nor}} = \hat{H}_0^{\text{nor}} + \hat{V}_{\text{int}}^{\text{nor}}, \quad (13)$$

where \hat{H}_0^{nor} represents the contribution of two non-interacting harmonic oscillators associated with the normal modes, while the interaction $\hat{V}_{\text{int}}^{\text{nor}}$ involves diagonal interactions as well as resonant terms that define a normal polyad \hat{P}_N . In general, this polyad is not equal to the local polyad defined in Equation (8) as we shall shortly prove by writing the Hamiltonian (1) in a normal mode scheme.

We first introduce the normal coordinates

$$\hat{S}_g = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{q}_1 + \hat{q}_2), \quad \hat{S}_u = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{q}_1 - \hat{q}_2), \quad (14)$$

with the corresponding-induced transformation in the momenta:

$$\hat{P}_g = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{p}_1 + \hat{p}_2), \quad \hat{P}_u = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{p}_1 - \hat{p}_2). \quad (15)$$

In these new coordinates the Hamiltonian (1) is diagonal, taking the form of two independent harmonic oscillators (normal modes), i.e.

$$\hat{H}_N = \frac{1}{2} \left(G_{gg}^0 \hat{P}_g^2 + G_{uu}^0 \hat{P}_u^2 \right) + \frac{1}{2} \left(F_{gg} \hat{S}_g^2 + F_{uu} \hat{S}_u^2 \right), \quad (16)$$

where

$$G_{gg}^0 = g_{rr}^o + g_{rr'}^o, \quad G_{uu}^0 = g_{rr}^o - g_{rr'}^o, \quad (17)$$

$$F_{gg} = f_{rr} + f_{rr'}, \quad F_{uu} = f_{rr} - f_{rr'}. \quad (18)$$

This is an expected result since the Hamiltonian (1) is integrable. Its corresponding algebraic representation is

attained by means of the bosonic realisation:

$$\begin{aligned}\hat{a}_\gamma^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{2\hbar}} \left(\frac{1}{\alpha_\gamma} \hat{S}_\gamma - i \alpha_\gamma \hat{P}_\gamma \right), \\ \hat{a}_\gamma &= \frac{1}{\sqrt{2\hbar}} \left(\frac{1}{\alpha_\gamma} \hat{S}_\gamma + i \alpha_\gamma \hat{P}_\gamma \right),\end{aligned}\quad (19)$$

where $\gamma = g, u$, with the definitions

$$\alpha_g^2 = \sqrt{\frac{G_{gg}^0}{F_{gg}}} = \frac{1}{2\hbar\alpha_0^2 r}, \quad \alpha_u^2 = \sqrt{\frac{G_{uu}^0}{F_{uu}}} = \frac{1}{2\hbar\alpha_0^2 s} \quad (20)$$

where for convenience we have defined

$$r = \sqrt{\frac{1+x_f}{1+x_g}}, \quad s = \sqrt{\frac{1-x_f}{1-x_g}}, \quad (21)$$

since in the pure local limit $r, s \rightarrow 1$. Hence, in the bosonic space the Hamiltonian takes the simple form:

$$\hat{H} = \frac{\hbar\omega_g}{2} \left(\hat{a}_g^\dagger \hat{a}_g + \hat{a}_g \hat{a}_g^\dagger \right) + \frac{\hbar\omega_u}{2} \left(\hat{a}_u^\dagger \hat{a}_u + \hat{a}_u \hat{a}_u^\dagger \right), \quad (22)$$

where

$$\omega_g = \omega_0 \sqrt{(1+x_f)(1+x_g)}, \quad (23)$$

$$\omega_u = \omega_0 \sqrt{(1-x_f)(1-x_g)}. \quad (24)$$

Given this description the polyad is defined in accordance with the resonance established by the frequencies ω_g and ω_u . For example, the CO₂ molecule is well described with this NM model since it is linear and the masses ratio between carbon and oxygen is 4:3. As a consequence, the splitting between the fundamental is large with approximate resonance $2\omega_u \approx 4\omega_g$. A possible polyad to be considered may be

$$\hat{P}_N = 2\hat{n}_g + 4\hat{n}_u, \quad (25)$$

where we have defined the symmetric and antisymmetric number of quanta: $\hat{n}_g = \hat{a}_g^\dagger \hat{a}_g$ and $\hat{n}_u = \hat{a}_u^\dagger \hat{a}_u$, respectively. It seems to be awkward to introduce a discussion of the carbon dioxide without taking into account the Fermi resonance. Indeed to obtain an accurate spectroscopic description of the CO₂, the Fermi resonance has to be taken into account. However, our point of view is concerned with the estimation of force constants. If one intends to estimate the stretching force constants using a local model where the Hamiltonian is expanded in terms of local operators associated with the internal degrees

of freedom keeping only terms preserving the polyad $P = 2\nu_1 + \nu_2 + 4\nu_3$ for instance, the results will be far from the correct values. This is basically equivalent to try to use ω_0 and λ defined in Equation (9) to calculate the force constants. In practice, in order to solve this problem but still keeping a local description one should start with a normal mode description, carry out the algebraic description in terms of normal boson operators and then to apply a canonical transformation to obtain an algebraic representation in terms of local operators where the spectroscopic parameters provide correct values for the force constants. This approach was applied to the full spectroscopic description of CO₂, however the problem in the determination of force constants only appears in the stretching modes because of the mixing of local coordinates contained in the normal modes [69–72]. This explains the validity of our analysis considering only stretching modes.

Hence in a normal mode scheme the polyad takes the general form:

$$\hat{P}_N = \gamma_1 \hat{n}_g + \gamma_2 \hat{n}_u, \quad (26)$$

where $\hat{n}_\gamma = \hat{a}_\gamma^\dagger \hat{a}_\gamma$, while $\{\gamma_1, \gamma_2\}$ are integers established by the mode stretching resonance. It should be clear that $[\hat{P}_N, \hat{H}] = 0$ and the polyad is preserved. In the next subsection, we shall prove that in general $\hat{P}_N \neq \hat{P}_L$ unless a LM behaviour is present.

2.3. Local-to-normal mode transition

Here, we establish the connection between the local (76) and the normal schemes (22). Taking into account the connection between the local and normal coordinates (14) as well as the corresponding momenta (15), we obtain the connection between the normal and local bosonic operators:

$$\hat{a}_g^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \{f_{1g}(\hat{a}_1^\dagger + \hat{a}_2^\dagger) + f_{2g}(\hat{a}_1 + \hat{a}_2)\}, \quad (27a)$$

$$\hat{a}_u^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \{f_{1u}(\hat{a}_1^\dagger - \hat{a}_2^\dagger) + f_{2u}(\hat{a}_1 - \hat{a}_2)\}, \quad (27b)$$

with

$$f_{1g} = \frac{(r+1)}{2\sqrt{r}}; \quad f_{2g} = \frac{(r-1)}{2\sqrt{r}}; \quad (28)$$

$$f_{1u} = \frac{(s+1)}{2\sqrt{s}}; \quad f_{2u} = \frac{(s-1)}{2\sqrt{s}}, \quad (29)$$

where $r, s \neq 0$ because of their definitions given by Equation (21). We next analyse the relation between polyads

(26) and (8). The substitution of Equation (27) into Equation (26) yields

$$\begin{aligned} \hat{P}_N = & \zeta_0 + \beta_0 \hat{P}_L + \beta_1 (\hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2 + \hat{a}_1 \hat{a}_2^\dagger) \\ & + \beta_2 (\hat{a}_1^{\dagger 2} + \hat{a}_2^{\dagger 2} + \hat{a}_1^2 + \hat{a}_2^2) + \beta_3 (\hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2^\dagger + \hat{a}_1 \hat{a}_2), \end{aligned} \quad (30)$$

where

$$\zeta_0 = \frac{2}{8rs} [\gamma_1 s(r-1)^2 + \gamma_2 r(s-1)^2], \quad (31a)$$

$$\beta_0 = \frac{2}{8rs} [\gamma_1 s(r^2+1) + \gamma_2 r(s^2+1)], \quad (31b)$$

$$\beta_1 = \frac{2}{8rs} [\gamma_1 s(r^2+1) - \gamma_2 r(s^2+1)], \quad (31c)$$

$$\beta_2 = \frac{1}{8rs} [\gamma_1 s(r^2-1) + \gamma_2 r(s^2-1)], \quad (31d)$$

$$\beta_3 = \frac{1}{8rs} [\gamma_1 s(r^2-1) - \gamma_2 r(s^2-1)]. \quad (31e)$$

This proves that in general $\hat{P}_N \neq \hat{P}_L$. The question which arises is concerned with the condition under which $\hat{P}_L = \hat{P}_N$. A trivial condition is the strict local limit given by

$$|x_f| \rightarrow 0; \quad |x_g| \rightarrow 0, \quad (32)$$

which implies $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma$ since the splitting vanishes. In this limit $r = s = 1$ and becomes clear that $P_L = \gamma P_N$. However, we are interested in the situation when the local polyad is still preserved along the condition $P_L \approx P_N$, but not in the trivial limit of null interaction between the oscillators.

As a first step to achieve this goal is convenient to analyse the unitary transformation:

$$\hat{a}_g^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{c}_1^\dagger + \hat{c}_2^\dagger), \quad \hat{a}_u^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{c}_1^\dagger - \hat{c}_2^\dagger). \quad (33)$$

When Equation (33) is inserted into the Hamiltonian (22) one obtains

$$\hat{H} = \frac{\hbar \omega_{\text{nor}}}{2} \sum_{i=1}^2 (\hat{c}_i^\dagger \hat{c}_i + \hat{c}_i \hat{c}_i^\dagger) + \frac{\hbar \lambda_{\text{nor}}}{2} (\hat{c}_1^\dagger \hat{c}_2 + \hat{c}_1 \hat{c}_2^\dagger) \quad (34)$$

with the definitions

$$\omega_{\text{nor}} = \frac{\omega_0}{2} \left(\sqrt{(1+x_f)(1+x_g)} + \sqrt{(1-x_f)(1-x_g)} \right), \quad (35a)$$

$$\lambda_{\text{nor}} = \omega_0 \left(\sqrt{(1+x_f)(1+x_g)} - \sqrt{(1-x_f)(1-x_g)} \right). \quad (35b)$$

Note that the local operators $\hat{c}_i^\dagger (\hat{c}_i)$ do not correspond to the physical local operators $\hat{a}_i^\dagger (\hat{a}_i)$, but their action on an isomorphic local basis may be chosen to be the same. Indeed, we may establish the isomorphism:

$$\hat{c}_i^\dagger \leftrightarrow \hat{a}_i^\dagger, \quad \hat{c}_i \leftrightarrow \hat{a}_i. \quad (36)$$

The difference between the local operators \hat{c}_i and \hat{a}_i is manifested by the fact that the spectroscopic parameters $\{\omega_0, \lambda\}$ involved in Equation (9) are not equal to $\{\omega_{\text{nor}}, \lambda_{\text{nor}}\}$ in Equation (34). However, a coincidence of the spectroscopic coefficients for molecules with a LM behaviour is expected. In order to elucidate the conditions to be satisfied without going to the obvious case (32) we shall consider the Taylor series expansion of the spectroscopic parameters (35) as a function of the variables x_f and x_g around zero. The result is

$$\omega_{\text{nor}} = \frac{\omega_0}{2} \left(1 + \frac{1}{8} (x_g - x_f)^2 + \dots \mathcal{O}(x^3) \right), \quad (37)$$

$$\lambda_{\text{nor}} = \omega_0 (x_g + x_f) \left(1 + \frac{1}{8} (x_g - x_f)^2 + \dots \mathcal{O}(x^3) \right), \quad (38)$$

Keeping only the linear terms in x_f and x_g , we may impose the condition over the quadratic terms

$$\gamma \equiv \frac{1}{8} (x_f - x_g)^2 \ll 1 \quad (39)$$

in order to recover the local parameters involved in Equation (9). Since we know that Equation (39) should be consistent with the strict local limit (32), this condition should be considered together with

$$|x_f| \ll 1; \quad |x_g| \ll 1. \quad (40)$$

Hence, the conditions (39) and (40) assure the recovery of the spectroscopic parameters associated with the interacting local oscillators. In other words, in the limits (39–40) the Hamiltonian (22) reduces to the local representation (76) with $\lambda' = 0$ with the spectroscopic parameters given by λ and ω_0 . These conditions establish the local limit, characterised by the suitability of a local model to estimate the force constants at zeroth order. Breaking the conditions (39–40) leads to a discrepancy between the force constants calculated through Equation (35) and the

ones obtained from Equation (9):

$$\omega_0 = \sqrt{f_{rr}g_{rr}^0}; \quad \lambda = x_f + x_g. \quad (41)$$

In order to see the consequences of our analysis in the polyads, we expand the functions r and s in terms of the variables x_f and x_g :

$$\begin{aligned} r &= 1 + \frac{1}{2}(x_f - x_g) - \frac{1}{8}(x_f + x_g)^2 + \frac{x_g^2}{2} + \dots, \\ s &= 1 - \frac{1}{2}(x_f - x_g) - \frac{1}{8}(x_f + x_g)^2 + \frac{x_g^2}{2} + \dots. \end{aligned} \quad (42a)$$

When these expansions are substituted into Equation (31) applying the local limit (39–40) we obtain

$$\beta_0 \approx 1; \quad \zeta_0 = \beta_i \approx 0; \quad i = 1, 2, 3. \quad (43)$$

In addition, since in the local limit the interaction between the oscillators produces a small splitting, one has that $\gamma_1 = \gamma_2 = 1$ and therefore one gets

$$\hat{P}_N \approx \hat{P}_L. \quad (44)$$

Simultaneously the Bogoliubov-type transformation (27) reduces to the canonical transformation (33), widely applied in the analysis of the LNT leading to the x - K relations [30–38].

The suitability to estimate the force constants at zeroth order is closely related to the condition (39) as we next show. We may estimate the force constants either using the LM or the normal mode descriptions in terms of the fundamental energies E_g and E_u . In general the obtained values are expected to be different, a fact that is one of the aims of our investigation. In the framework of the local description the one-quantum eigenstates are

$$|\Psi_g\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|10\rangle + |01\rangle), \quad (45)$$

$$|\Psi_u\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|10\rangle - |01\rangle), \quad (46)$$

with eigenvalues

$$E_g = \hbar\omega_0(1 + \lambda/2); \quad E_u = \hbar\omega_0(1 - \lambda/2). \quad (47)$$

From these expressions and Equation(41) we obtain the force constants given at the left column in Table 1. On the other hand from the Hamiltonian (22) and the frequencies (23 and 24), we obtain the force constants displayed at the right column of the same table. The expressions for these force constants are different. It is thus convenient to establish a measure of their difference. To achieve this

Table 1. Force constants as a function of the spectroscopic parameters for both local and normal mode schemes. The definition of the parameter η in Equation (48) involves the comparison of the force constants obtained from both schemes. For the sake of clarity we map the force constants obtained from the local scheme to capital letters as indicated in the last row of the left column and used in Equation (48).

Local mode scheme	Normal mode scheme
$f_{rr} = \frac{1}{\hbar^2 g_{rr}^0} \left(\frac{E_g + E_u}{2} \right)^2$	$f_{rr} = \frac{(1+\epsilon)}{2\epsilon} \frac{E_u^2}{\hbar^2 g_{rr}^0}$
$f_{rr'} = f_{rr} \left(\frac{E_g - E_u}{(E_g + E_u)/2} - \frac{g_{rr'}^0}{g_{rr}^0} \right)$	$f_{rr'} = f_{rr} \left(\frac{\epsilon-1}{\epsilon+1} \right)$
$f_{rr} \rightarrow F_{rr}; \quad f_{rr'} \rightarrow F_{rr'}$	$\epsilon = \left(\frac{E_g}{E_u} \right)^2 \left(\frac{1-x_g}{1+x_g} \right)$

goal we introduce the parameters:

$$\eta = \frac{\epsilon_1 + \epsilon_2}{2}; \quad \epsilon_1 = \left| 1 - \frac{f_{rr}}{F_{rr}} \right|, \quad \epsilon_2 = \left| 1 - \frac{f_{rr'}}{F_{rr'}} \right|. \quad (48)$$

where we have used the notation $F_{rr}, F_{rr'}$ for the constants extracted from the LM scheme to make the distinction from the constants $f_{rr}, f_{rr'}$ obtained through the normal mode description. The parameter η represents a measure of confidence to calculate the force constants from a local model. It vanishes in the local limit and increases as the molecular system manifests a normal mode behaviour. In the same venue it is also convenient to introduce the parameter

$$\zeta = \left| \frac{2}{\pi} \arctan \left(\frac{E_g - E_u}{(E_g + E_u)/2} \right) \right| \quad (49)$$

which provides a measure of the degree of locality [57]. In Table 2, we present the fundamentals, structure constants, as well as the parameter ζ for several molecules. In Table 3, we present the dynamical parameters and the ϵ, η and γ parameters. In general, we observe that their values increase with the normal character. The parameter η indicates that from H_2Se to F_2O an LM description provides a good estimation of the force constants while

Table 2. Geometrical x_g parameters and fundamental energies for several molecules. The parameter ζ , which is a measure of locality, has been included.

Molecule	m_A/m_B	x_g	E_g (cm ⁻¹)	E_u (cm ⁻¹)	ζ
H_2Se [22]	79	-0.0002	2344.36	2357.66	0.0036
H_2O [73]	16	-0.0147	3657.1	3755.9	0.0170
O_3 [74]	1	-0.2254	1103.14	1042.8	0.0358
Cl_2O [75]	0.452	-0.2457	641.96	686.54	0.0427
F_2O [76]	0.842	-0.12211	899	1010	0.0737
SO_2 [77]	2	-0.1631	1151.24	1361.76	0.1057
NO_2 [78]	0.875	-0.3725	1319.77	1619	0.1279
CO_2 [69]	0.75	-0.5714	1285.4	2349.14	0.3371
CS_2 [79]	0.375	-0.7273	676.848	1558.787	0.4253

Table 3. Dynamical x_f parameters estimated for several molecules from Table 1. The parameters ϵ , η and γ have been included.

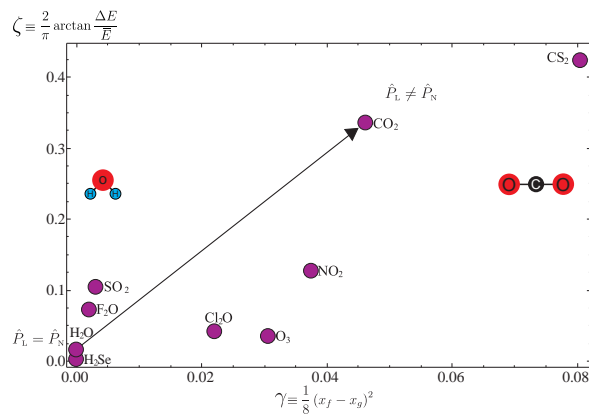
Molecule	F_{rr}	$F_{rr'}$	x_f	ϵ	f_{rr}	$f_{rr'}$	x_f	η	γ
H ₂ Se	3.215	-0.0175	-0.0054	0.9892	3.2513	-0.0177	-0.0054	0.0112	$3.407 \cdot 10^{-6}$
H ₂ O	7.617	-0.0909	-0.0119	0.9764	7.9158	-0.0944	-0.0119	0.0392	$9.805 \cdot 10^{-7}$
O ₃	5.426	1.5283	0.2817	1.7705	4.0097	1.1151	0.2781	0.2657	$3.16 \cdot 10^{-2}$
Cl ₂ O	2.864	0.5115	0.1786	1.4439	2.5894	0.4703	0.1816	0.0882	$2.283 \cdot 10^{-2}$
F ₂ O	4.662	0.0272	0.0058	1.0127	5.1869	0.0327	0.0063	0.1586	$2.062 \cdot 10^{-3}$
SO ₂	9.921	-0.0438	-0.0044	0.9933	11.6915	-0.0391	-0.0033	0.1437	$3.191 \cdot 10^{-3}$
NO ₂	9.497	1.6035	0.1688	1.4534	9.7310	1.7984	0.1848	0.0731	$3.882 \cdot 10^{-2}$
CO ₂	13.340	-0.1857	-0.0139	1.0978	21.2988	0.9931	0.0466	3.4719	$4.775 \cdot 10^{-2}$
CS ₂	6.424	-0.3964	-0.0617	1.1941	11.4769	1.0153	0.0885	2.1738	$8.318 \cdot 10^{-2}$

from SO₂ to CS₂ a normal mode description should be considered.

This analysis shows that starting with a LM behaviour there should be a transition region where the equality $\hat{P}_L = \hat{P}_N$ stops being valid as well as the estimation of the correct force constants at zeroth order in a local model. This transition may be simulated by changing the strength of the interaction in the kinetic energy, which may be interpreted as modification in the mass ratio of the atoms [63–65], but also through the whole transformation from a molecular system to other one [57]. In order to study this transient region we shall take as an example the H₂O system going to the CO₂ molecule.

2.4. Transition from water to carbon dioxide

Here we shall consider the correlation spectrum from water, a molecule with LM behaviour, to carbon dioxide, a molecule presenting a strong normal mode behaviour. We start in this direction by taking the linear parameterisation displayed in the diagram of Figure 2, where ζ vs. γ is shown for several molecules. In terms of the parameter

**Figure 2.** Location of the molecules included in Tables 2 and 3 in a diagram ζ vs. γ . The arrow indicates the parameterisation considered to study the LNT from H₂O to CO₂.

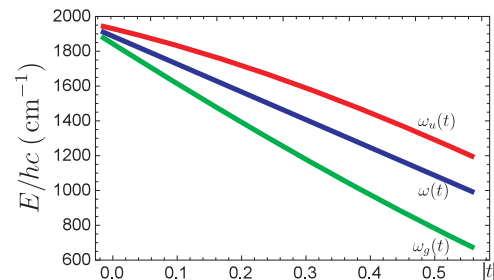
$t \equiv x_g$, the frequencies ω_g and ω_u in Equations (23) and (24) take the form:

$$\begin{aligned}\omega_g(t) &= \omega_0(t) \sqrt{(1 + x_f(t))(1 + t)}, \\ \omega_u(t) &= \omega_0(t) \sqrt{(1 - x_f(t))(1 - t)},\end{aligned}\quad (50)$$

where

$$\begin{aligned}\omega_0(t) &= m_w (t - x_g^{(N)}) + w^{(N)}; \quad m_w = \frac{w^{(N)} - w^{(L)}}{x_g^{(N)} - x_g^{(L)}}, \\ x_f(t) &= m_f (t - x_g^{(N)}) + x_f^{(N)}; \quad m_f = \frac{x_f^{(N)} - x_f^{(L)}}{x_g^{(N)} - x_g^{(L)}}.\end{aligned}\quad (51)$$

with $t \in [x_g^{(L)}, x_g^{(N)}]$, while $(x_g^{(L)}, x_f^{(L)})$ and $(x_g^{(N)}, x_f^{(N)})$ correspond to the values of the parameters for the molecules H₂O and CO₂, given in Table 2. In order to reproduce the fundamentals the following values have been taken: $\tilde{w}^{(N)} = 959 \text{ cm}^{-1}$ and $\tilde{w}^{(L)} = 1853 \text{ cm}^{-1}$ with units $\tilde{w} = w/c$. The frequency difference $|\omega_g(t) - \omega_u(t)|$ increases as the interaction becomes stronger, as shown in Figure 3, a feature reflected in the parameter ζ . While in H₂O the splitting is small, in CO₂ the energy difference between the frequencies becomes considerable, a feature that characterises the fundamental difference between these molecules.

**Figure 3.** Frequencies as a function of the parameter x_g . The splitting increases as the system acquires a normal mode character.

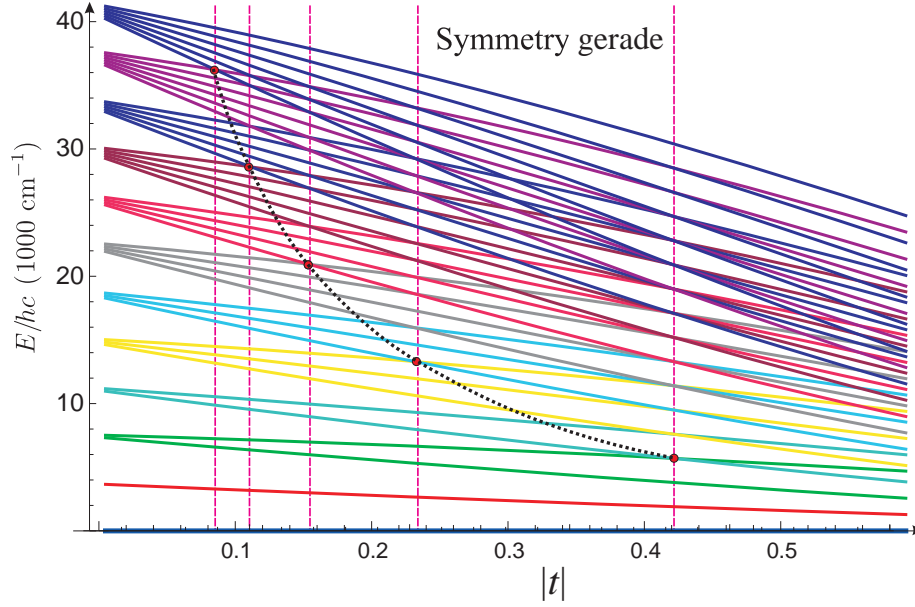


Figure 4. Energy correlation diagram belonging to gerade states for two interacting harmonic oscillators. The full circles indicate the first-level crossings.

The energy correlation takes the form:

$$E(n_g, n_u, t) = \hbar\omega_g(t)(n_g + 1/2) + \hbar\omega_u(t)(n_u + 1/2) - E_0(t), \quad (52)$$

where $E_0 = E(0, 0, t)$. In **Figure 4**, the energies derived from Equation (52) associated with even states (gerade symmetry) up to polyad $P_N = n_g + n_u = 11$ are displayed as a function of the parameter $t = x_g$, in accordance with Equation (51). Since a local behaviour is characterised by the equally spaced set of levels $\{(n_{P_N-i}, n_i); i = 0, 2, 4, \dots, P_N \text{ or } P_N - 1\}$ with a small splitting, a clear polyad preserving structure is manifested at the left side of **Figure 4**. In this limit the polyad in terms of local and normal number operators is equal $\hat{P}_L = \hat{n}_1 + \hat{n}_2 = \hat{n}_g + \hat{n}_u = \hat{P}_N$. As the parameter t moves to the normal region, the set of states that define the polyad P_L starts overlapping, which is a consequence of the appearance of the polyad breaking contribution in Equation (76). The first crossing points are indicated with solid circles joined with a dashed vertical lines. In addition, points associated with high degeneracy degree (multiple crossings) can be identified. This effect appears when the equality $\omega_g(t) = \omega_0(t)$ is satisfied.

It is interesting to see the effect of the parameterisation of the coefficients (28 and 29) in the Bogoliubov-like transformation (27). In **Figure 5**, the plots associated to the coefficients involved in the Bogoliubov transformation are displayed. The local limit becomes evident: the $f_{2\gamma}(t)$'s functions vanish while the $f_{1\gamma}(t)$'s approach to

unity, reducing the Bogoliubov-like transformation to a canonical transformation.

Note that because we are considering harmonic oscillators the polyad P_N is preserved along the whole parameterisation region. The individual quantum numbers n_g and n_u are preserved and consequently energy crossings between them appear in natural form. To detect any change induced by the parametric path going from LNT the local basis becomes crucial. The normal basis is connected to the local one through the transformation:

$$|n_g n_u; t\rangle = \sum_{n_1, n_2=0}^{\infty} \langle n_1 n_2; t | n_g n_u; t \rangle |n_1 n_2; t\rangle. \quad (53)$$

which can be calculated numerically by diagonalising the matrix representation of the Hamiltonian (76). As we have already emphasised, the LNT involves the breaking of polyad P_L . It is thus convenient to introduce its quantitative measurement as a function of the parameter t . To achieve this goal we introduce the probability density for each set of states α_{P_L} associated with a given polyad P_L in the following form:

$$\alpha_{P_L} = \sum_{i(P_L)} \frac{\sum_{n_1} |A_{n_1, P_L - n_1; i}(t)|^2}{n_{P_L}}, \quad (54)$$

where $i(P_L)$ stands for the i th eigenstate in polyad P_L , while n_{P_L} is the number of states involved in this subspace P_L . In this way $\alpha_{P_L} \rightarrow 1$ near the local limit, diminishing as the polyad mixing increases. In **Figure 6**, the

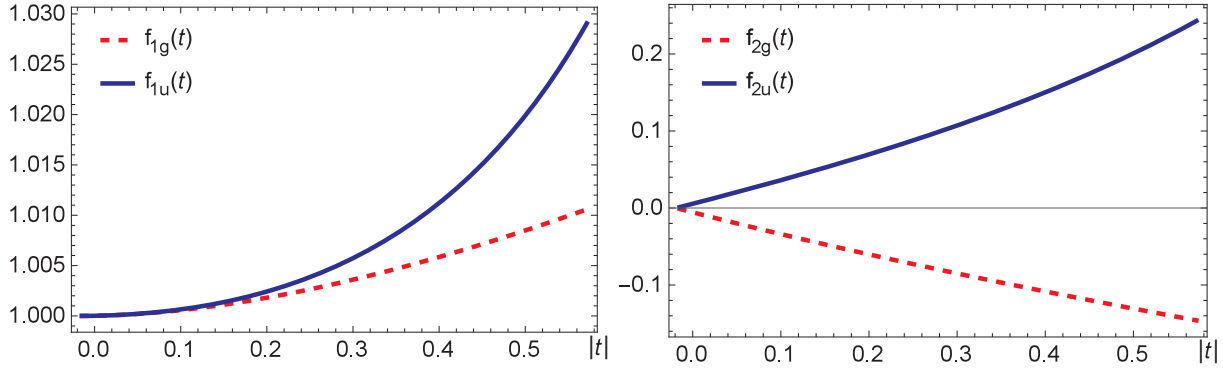


Figure 5. Coefficients involved in the Bogoliubov transformation (27). In the local limit the functions f_{2g} and f_{2u} vanish, reducing the transformation to a canonical one.

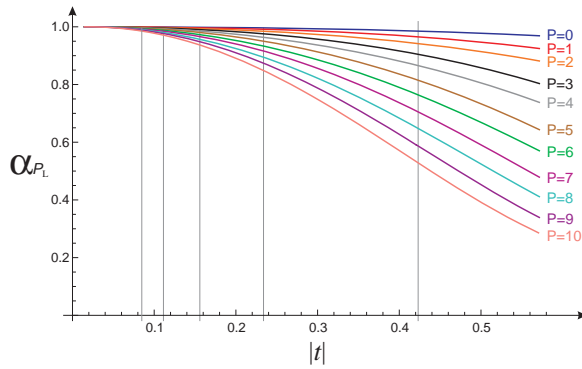


Figure 6. Polyad breaking parameter (54) as a function of t for the first 11 polyads. As t increases the polyad breaking becomes manifested. Vertical lines correspond to the crossings indicated in Figure 4.

polyad breaking parameter α_{P_L} is displayed for the first eight polyads as the LNT evolves. As we notice that the polyad breaking increases with t , being greater for higher polyads. The local components of the eigenstates spread as the local polyad stops being a good quantum number.

We know that level crossings carrying the same symmetry appear because the system is integrable; both quantum numbers n_g and n_u are preserved. This is also the case in the local basis as long as the number of terms in Equation (53) is extended enough. We have found that with a basis up to polyad $P_{\max} = 20$ a good convergence is obtained. In order to identify the level crossings, sensitive changes in the eigenstates must be detected.

2.5. Tools to identify the polyad breaking phenomenon and avoided crossings

In order to characterise the crossings as well as the LNT region we base our strategy on the calculation of several

properties that provide a precise information. In a general situation going beyond considering two interacting harmonic oscillators the following properties will be considered:

- (1) *Components.* The analysis of the dominant components of the eigenkets in both local and normal basis.
- (2) *Fidelity.* Another property to extract information about the transition is through the fidelity $F_\alpha(t)$ associated with a given eigenstate $|\Psi_\alpha\rangle$, and defined as the overlap between consecutive eigenstates parametrically separated by δt [80,81]:

$$F_\alpha(t) = |\langle \Psi_\alpha; t | \Psi_\alpha; t + \delta t \rangle|^2. \quad (55)$$

- (3) *Entropy.* The transition may also be manifested through the entanglement between the two oscillators, a quantitative property measured calculating the Von Neumann entropy S_α for the α th state defined as [58]

$$S_\alpha = - \sum_i \lambda_i \ln \lambda_i, \quad (56)$$

where λ_i is the i th eigenvalue of the matrix $|\langle n'_1 | \text{Tr}_2 \rho_\alpha | n_1 \rangle|$ with density operator $\rho_\alpha = |\Psi_\alpha\rangle \langle \Psi_\alpha|$, while $\text{Tr}_2 \rho_\alpha = \sum_{n_2} \langle n_2 | \Psi_\alpha \rangle \langle \Psi_\alpha | n_2 \rangle$. In the local limit the entropy vanishes, and it increases as the coupling appears. It should be remarked that this behaviour is a consequence of taking the local basis as a reference to calculate the partial trace, otherwise in the normal basis being separable and eigenstates the entropy vanishes.

- (4) *Probability density.* We may also see the transition by plotting the probability density ρ_α associated with the eigenstate $|\Psi_\alpha\rangle$ in the coordinate representation: $\rho_\alpha(q_1, q_2) = |\langle q_1 q_2 | \Psi_\alpha \rangle|^2$. This

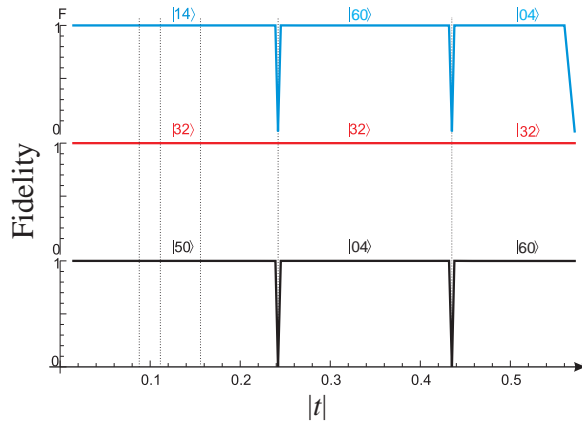


Figure 7. Fidelity for the states belonging to $P_N = 5$ calculated numerically in the local basis considering a basis involving local states up to polyad $P = 20$. All the level crossing points of Figure 4 are included and indicated with dashed lines. The abrupt fidelity changes correspond to crossings as manifested by the change of state labelling.

property has proved to be useful in reflecting the local-normal character [19].

- (5) *Poincaré sections.* Since in a more general situation during the LNT the polyad P_L is not preserved, e.g. for interacting Morse oscillators, chaos is expected to appear [82,83]. Consequently, chaotic phase spaces in the polyad breaking regions are expected to be manifested. In order to identify the transition, Poincaré sections will be relevant.

As a representative example to show the behaviour of the different properties when energy crossings are present we shall consider the following three levels labelled in the normal basis: $\{|14\rangle, |32\rangle, |50\rangle\}$, associated with polyad $P_N = 5$. For the sake of convenience we start considering the fidelity, which is displayed in Figure 7 as a function of $|t|$. As we can see in the location of the abrupt fidelity changes a crossing is present, as indicated by the new states belonging to different polyads. The state $|32\rangle$, however, preserves its character. In order to reinforce this point we shall consider the density of states involved in the same polyad and displayed in Figure 8. The two crossing points are analysed in detail by plotting the probability density before and after the critical points where the crossings take place and which are indicated at the top of Figure 8. First we note that the probability density of the state $|32\rangle$ remains without changes in both crossing points, from b to c and from d to e , as expected from the results of fidelity. On the other hand, for the transition from d to e , we identify crossing of states since the density changes correspond indeed to the interchange of

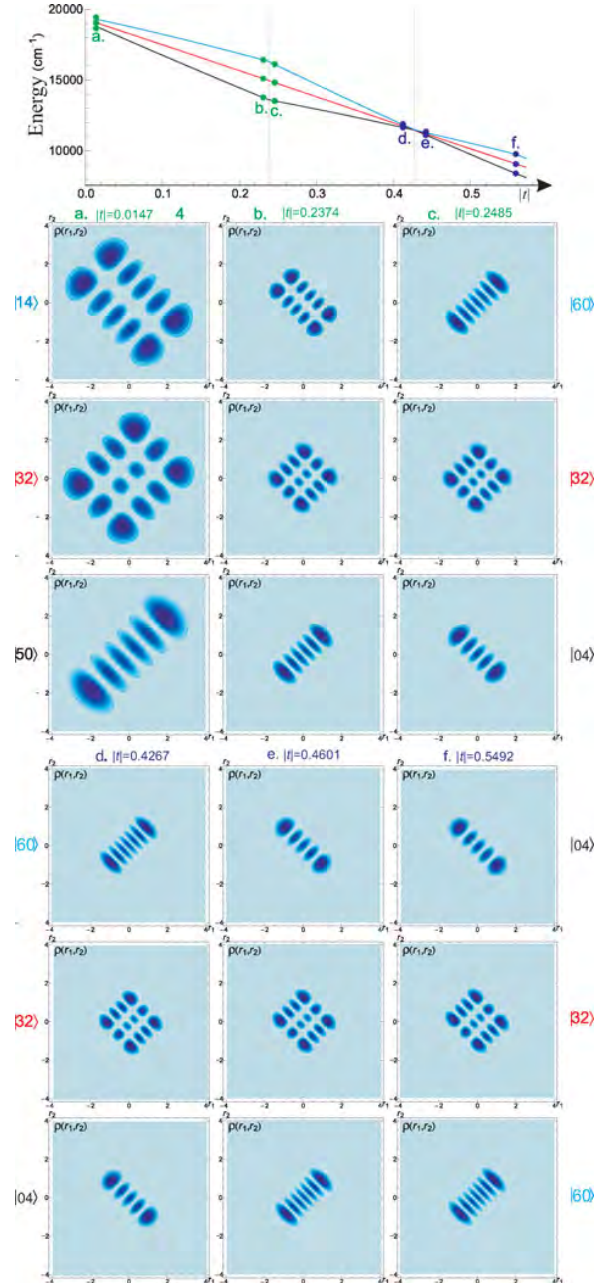


Figure 8. Probability densities in the local coordinate representation for the states belonging to polyad $P = 5$. The state labelling corresponds to the normal basis.

states due to the level crossings. Concerning the transition b to c the crossing is also detected but with states of contiguous polyads.

Now the entropy results are analysed. In Figure 9, we display the entropy for the same set of states belonging to the polyad $P_L = 5$. Again the transition from d to e reflects the crossing due to the interchange of entropies. A similar situation occurs for the transition b to c although referred to the states associated with contiguous polyads.

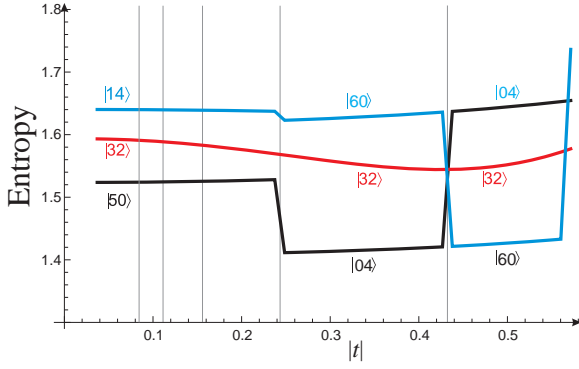


Figure 9. Entropy for the three states involved in polyad $P_L = 5$. In the last right vertical line the state crossing between of the states $|60\rangle$ and $|04\rangle$ is manifested. The preceding entropy changes are due to crossings involving contiguous polyads. Note that the state $|32\rangle$ remains without abrupt changes in accordance with the fidelity. The five vertical lines have been included as a reference to the energy correlation diagram of Figure 4.

This analysis shows with clarity the level crossing pattern manifested by abrupt change in these properties. At least at this level of approximation and convergence no finite basis effects are detected.

Finally it is interesting to analyse the maximum component distribution of the state $|32\rangle$ according to Equation (53), where a slightly entropy change is present because no crossings are present. These components are displayed in Figure 10. In Figure 10(a), the grey tone modifies when the basis component changes. Figure 10(b) displays the same results but the grey tone change is in accordance with the polyad. Hence, during the LNT the polyad is preserved although the individual maximum component states change.

For two interacting harmonic oscillators Poincaré sections are not relevant because this system is integrable and no chaotic behaviour is expected to appear. This analysis will be crucial latter when dealing with two interacting Morse oscillators.

Summarising, the analysis of two interacting harmonic oscillators allows us to identify a local polyad breaking transition through the suitability to calculate the force constants, but properties like entropy, fidelity, maximum components analysis and probability densities are unable to provide definite information about the transition region albeit these properties allow the crossings point to be detected. The reason is the integrability of the studied system. We now consider the system of two interacting Morse oscillators, a model that allows the LNT transition region to be identified, but also provides with a system where two kinds of avoided crossings are manifested.

3. Interacting morse oscillators

One of the main ingredients of a local model is the appearance of the local anharmonic terms, which may be taken into account through the incorporation of Morse oscillators in a Hamiltonian of the form (11). A more general model consists in considering the full Hamiltonian of two interacting Morse oscillators up to quadratic order in the Morse variables:

$$\hat{H} = \frac{1}{2}g_{rr}^o \sum_{i=1}^2 \hat{p}_i^2 + \frac{1}{2} \frac{f_{rr}}{\beta^2} \sum_{i=1}^2 \hat{y}_i^2 + g_{rr}^o \hat{p}_1 \hat{p}_2 + \frac{f_{rr'}}{\beta^2} \hat{y}_1 \hat{y}_2, \quad (57)$$

where $y_i = 1 - e^{-\beta q_i}$, q_i is the displacement coordinate and β is the Morse parameter together with D defined through the Morse potential $V_M(q_i) = D y_i^2$ for the i th oscillator. The natural basis to obtain the matrix representation of the Hamiltonian (57) is the direct product of individual Morse states:

$$|jv_1 v_2\rangle = |jv_1\rangle \otimes |jv_2\rangle, \quad (58)$$

whose coordinate representation for each oscillator is

$$\langle z | jv \rangle = N_v^j e^{-\frac{z}{2}} z^s L_v^{2s}(z), \quad (59)$$

where $L_v^{2s}(z)$ are the associated Laguerre functions, the argument is related to the physical coordinate q by $z = (2j+1)e^{-\beta q}$, and N_v^j is the normalisation constant [56]. The labels j and s are related to the depth of the potential and the energy, respectively, through

$$\kappa = 2j + 1 = \sqrt{\frac{8\mu D}{\beta^2 \hbar^2}}, \quad s = \sqrt{\frac{-2\mu E}{\beta^2 \hbar^2}}, \quad (60)$$

with the constraint condition $s = j - v$ leading to the energy

$$E_M(j; v) = \hbar\omega \left[(v + 1/2) - \frac{1}{k} (v + 1/2)^2 \right], \quad (61)$$

with $\hbar\omega = 2\hbar\beta\sqrt{Dg_{rr}^o}/2$. The matrix representation of the Hamiltonian is obtained through the matrix element for the individual momentum \hat{p} [19]

$$\langle jv + \alpha | \hat{p} | jv \rangle = \frac{i\hbar\beta}{2} (-1)^{\alpha+1} \zeta(v, \alpha), \quad (62)$$

and the coordinate $y = 1 - e^{-\beta q}$ [84]

$$\langle jv + \alpha | y | jv \rangle = \delta_{\alpha 0} - \frac{(-1)^\alpha}{k} \zeta(v, \alpha), \quad (63)$$

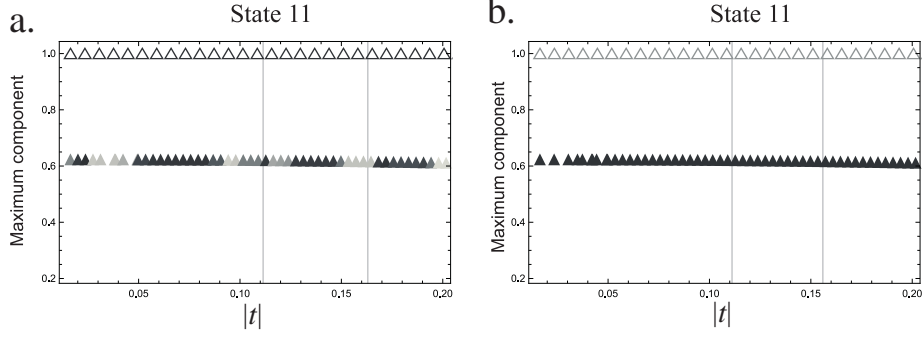


Figure 10. Normal (empty triangles) and local components (filled triangles) of the state 11 corresponding to $|32\rangle$ in Figure 9. (a) Display grey tone modification with a change of maximum components in the basis states, while (b) detects a polyad change.

with the definition

$$\zeta(v, \alpha) = \sqrt{\frac{(k-2v-1)(k-2v-2\alpha-1)(v+\alpha)!(k-v-\alpha-1)!}{v!(k-v-1)!}}, \quad (64)$$

where $\alpha = 0, 1, \dots, j-v-1$.

In terms of our natural parameters $t \equiv x_g$ and $x_f(t)$, the Hamiltonian (57) can be recast in the form:

$$\hat{H} = \hbar\omega(t) \left\{ \sum_{i=1}^2 \left[(v_i + 1/2) - \frac{1}{k(t)} (v_i + 1/2)^2 \right] + \frac{2}{k(t)} t \hat{p}_1 \hat{p}_2 + \frac{k(t)}{2} x_f(t) y_1 y_2 \right\}, \quad (65)$$

where now \hat{p}_i are dimensionless momenta. We may now proceed to diagonalise the matrix representation of the Hamiltonian (65) in the basis (58) for the different values of t . Here we make note that the depth of the potential changes from water to carbon dioxide through the parameterisation:

$$\kappa(t) = m'(t - x_g^{(L)}) + \kappa^{(L)}; \quad m' = \frac{\kappa^{(N)} - \kappa^{(L)}}{x_g^{(L)} - x_g^{(N)}}. \quad (66)$$

In Figure 11, the first 42 even energy states as a function of the parameter $|t|$ are displayed. The limit values were taken to be $k^{(L)} = 48$ and $k^{(N)} = 160$. Even though the matrix dimension changes with k , we have kept the dimension constant in accordance with $k = 2j + 1 = 10$. The k -dependence of the matrix elements is kept in accordance with the parameterisation (66).

From Figure 11 we first note that the same pattern as in Figure 4 is reproduced for the first crossing points,

as shown by the dashed lines passing through the solid circles. Of course, this situation occurs in the low-lying region of the spectrum. As the energy increases the energy pattern is destroyed because of the anharmonicity but also due to the fact each oscillator has a maximum number of quanta $v_{\max} = j - 1$ for each oscillator, and consequently the number of local states in a given polyad diminishes as the polyad increases. Another point to remark is that as the energy increases the polyad is broken even for the left extreme of H₂O molecule. Here we have two polyad breaking effects, the excitation energy and a LNT effect. In addition, since in this system only the symmetry is preserved no level crossings are expected to appear.

In order to elucidate the features of the avoided crossings we shall analyse the systems using the tools used before for the harmonic oscillator case: local-normal components, fidelity, entropy, probability densities and polyad mixing. Here, the Poincaré sections will be relevant to identify the chaotic region associated with the LNT transient region.

3.1. Identifying the local-to-normal mode transition

We shall consider our study of LNT as well as the avoided crossings in accordance with three regions: (1) Zone I. Left side (near local limit) at high energies, (2) Zone II. Low energies and (3) Zone III. Right side at high energies. We start with high energy region near the local limit. Our goal with this analysis is twofold, on one hand we want to show that a LNT takes place at the left-hand side at any energy, but also to identify two kinds of avoided level crossings.

(1) Zone I. Left side

As a representative set in this region we have chosen the states $\{26, 27, 28\}$ according to the consecutive order

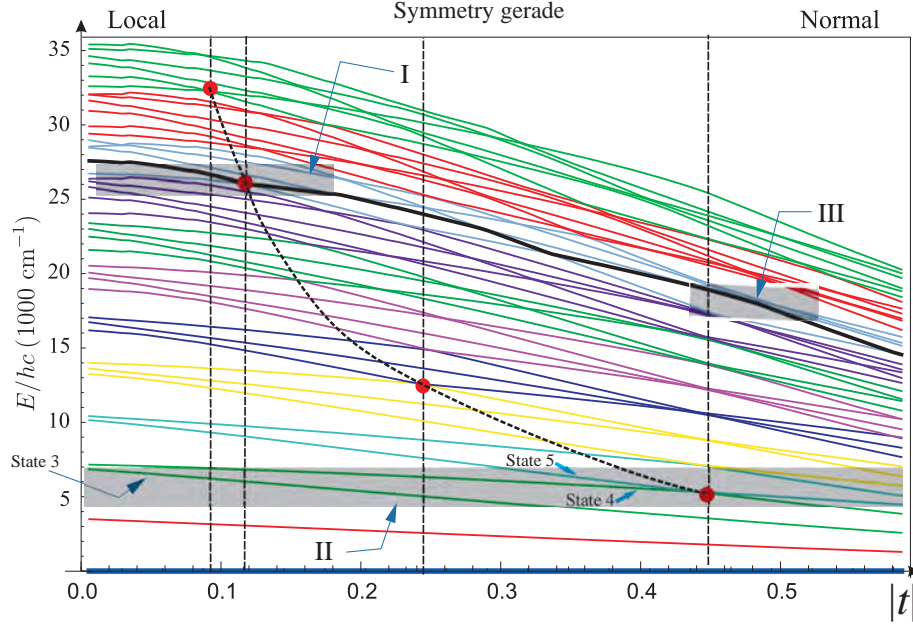


Figure 11. Energy diagram for the first 42 states of symmetry A in parametric form for two interacting Morse oscillators described by the Hamiltonian (65). Three study zones are indicated with shaded areas.

at the left of Figure 11, and which display the main features we are interested in. As a reference, state 27 stands out in bold black line, which passes through Zones I and III. Here, we shall constraint our discussion in the upper left part of the spectrum in the interval $|t| \in [0.0147, 0.15]$ indicated as Zone I in Figure 11. We shall show that it is in this region where the LNT is manifested. In Figure 12, a zoom of the three levels is shown. At first sight crossing between levels 26 and 27 appears, but a more detailed analysis shows that they are avoided crossings. Comparing this behaviour with the previous analysis of interacting harmonic oscillators, the avoided crossing is a consequence of the lost of the good quantum numbers associated to the number of quanta for each oscillator [85]. Although the approaching of levels suggests to be associated with a polyad breaking effect it turns out that the LNT region is independent of such phenomenon. In order to recognise the features of the transition region the properties previously presented as tools to identify the LNT as well as the avoided crossings are analysed.

Because of the close relation between the fidelity and entropy properties with the square of maximum component diagram, we start our discussion explaining the meaning of the normal basis. In Figure 12(b), the square of the maximum component in both local and normal bases is displayed. The normal basis, however, deserves some discussion since strictly speaking a normal basis does not exist in a set of Morse oscillators. The first step

to identify the components of the normal basis consists in constructing the normal states $|n_g n_u\rangle$ by diagonalising the number operators $\{\hat{n}_g, \hat{n}_u\}$ in the harmonic local basis $|n_1 n_2\rangle$ using the canonical transformation:

$$\hat{a}_g^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{a}_1^\dagger + \hat{a}_2^\dagger), \quad \hat{a}_u^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{a}_1^\dagger - \hat{a}_2^\dagger). \quad (67)$$

In this way we obtain the polyad preserving expansion up to a given polyad $P_N = P_L$ in the form:

$$|n_g n_u\rangle = \sum_{n_1, n_2=0}^{P_N} C_{n_1 n_2}^{n_g n_u} |n_1 n_2\rangle. \quad (68)$$

with inverse

$$|n_1 n_2\rangle = \sum_{n_g, n_u=0}^{P_N} C_{n_1 n_2}^{n_g n_u*} |n_g n_u\rangle. \quad (69)$$

On the other hand, the α -th eigenstate of the interacting Morse Hamiltonian (57) takes the general form:

$$|\Psi_\alpha\rangle = \sum_{v_1 v_2}^{j-1} B_{v_1 v_2}^\alpha |j v_1 v_2\rangle, \quad (70)$$

We now carry out the identification

$$|n_1 n_2\rangle \rightarrow |j v_1 v_2\rangle; \quad |n_g n_u\rangle \rightarrow |j v_g v_u\rangle \quad (71)$$

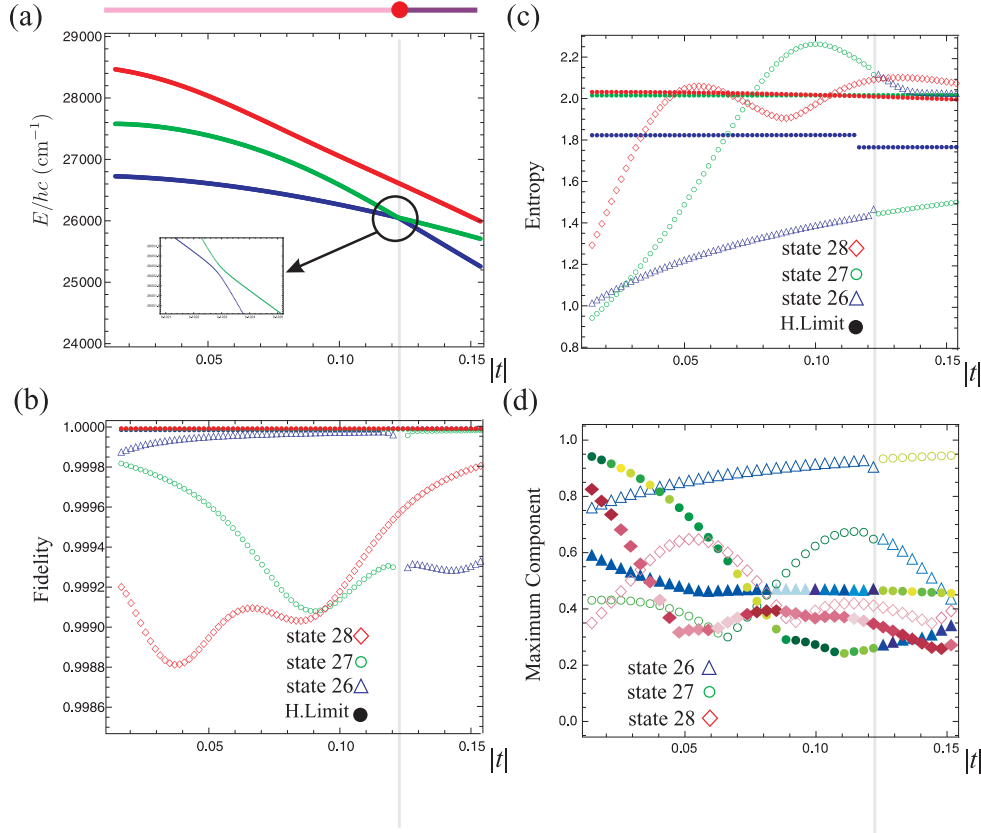


Figure 12. Properties of the set of states $\{26, 27, 28\}$ in the interval $|t| \in [0.014, 0.15]$: (a) energies, (b) square of the maximum local and normal components, (c) fidelity and (d) entropy. In (b) full symbols correspond to maximum local components, while the corresponding blank figures refer to the normal component. The vertical grey line corresponds to the avoided crossing point.

which allows the coefficients in Equation (69) to be substituted into Equation (70) to obtain

$$|\Psi_\alpha\rangle = \sum'_{v_g v_u} A_{v_g v_u}^\alpha |j v_g v_u\rangle; \quad A_{v_g v_u}^\alpha = \sum'_{v_1 v_2} B_{v_1 v_2}^\alpha C_{n_1 n_2}^{n_g n_u^*}, \quad (72)$$

where the primed sum means that only terms involving complete polyads are involved. We identify the $A_{v_g v_u}^\alpha$ expansion coefficients as the components of the expansion of the α th state $|\Psi_\alpha\rangle$ in the normal basis. It is important to remark that this approach is feasible as long as the maximum component of the eigenstates is located in the subspace of complete polyads since the complementary subspace belongs to the continuum [86]. In Figure 12(b), maximum local components correspond to filled symbols. As we shall see the behaviour of these maximum components is correlated with the fidelity and entropy displayed in Figure 12(c,d).

In Figure 12(c), the fidelity is displayed for the three states. As a reference the avoided crossing is marked with a grey vertical line. While states 27 and 28 show a sensitive behaviour under this property, state 26 presents a

small change, very close to the harmonic limit. The most obvious manifestation of the fidelity is the avoided crossing, where the fidelity curves of the states 26 and 27 are interchanged suggesting a crossing of states. Although fidelity registers in an obvious manner the avoided crossing, a somewhat rich behaviour is displayed previous to such event, which is a consequence of the competition between the local and normal characters of the eigenstates, a feature reflecting the LNT. The fidelity of the state 28 presents two minima very close to the normal-local component crossings. On the other hand state 27 displays only one minima, whose position coincides with a slope change in the maximum local components. In contrast, fidelity of state 26 presents a smooth behaviour in accordance with the small variation in maximum local-normal components.

In Figure 12(d), the entropy is exhibited for the same three states. Since here we are dealing with Morse oscillators the procedure to obtain Equation (56) should be modified. In this case, λ_i is the i th eigenvalue of the matrix $|\langle j v_1' | \text{Tr}_2 \rho_\alpha | j v_1 \rangle|$, while $\text{Tr}_2 \rho_\alpha = \sum_{v_2} \langle j v_2 | \Psi_\alpha \rangle \langle \Psi_\alpha | j v_2 \rangle$. Concerning this definition we remark that we

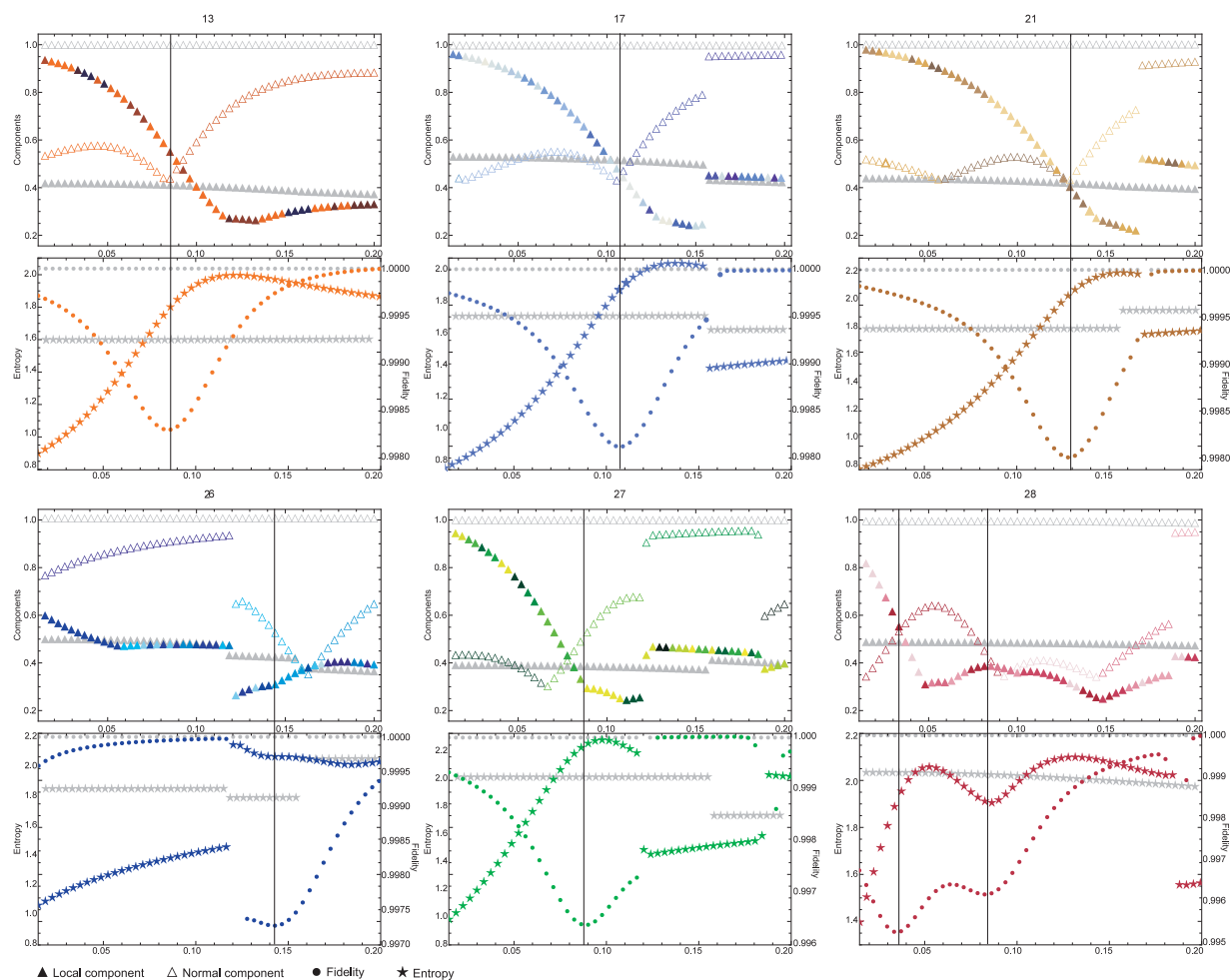


Figure 13. Maximum components, fidelity and entropy for the states 13,17,21,26,27,28.

again are taking the local basis as a reference to calculate the partial trace. It could be possible to consider the normal basis to obtain the entropy, which would lead to a complementary behaviour in our local-normal analysis. In the exact local limit the entanglement and consequently the entropy is expected to vanish, this explains their small values near H_2O . As we move to the CO_2 parameters there is an entropy increase associated with the LNT where the normal components increase accompanied of decrease in the local components. The state 27 starts with an almost purely local character (0.95). As $|t|$ increases, the local character rapidly diminishes with a proportional increasing of entropy. A similar situation appears in the state 28, although in this case a maximum and minimum appears, in accordance with the local maximum component behaviour. In contrast, the state 26 does not present such change in the first part, but after the crossing point a change of dominance appears, detected also by the fidelity. In both states 28

and 27 the maxima are related with a slope change in the maximum local components. Concerning state number 26 the entropy increases in similar form to the maximum normal components, accompanied by decrease of the local components in a smooth form. After the transition the entropy of the states tends to the harmonic limit, which corresponds to constant values of the entropy. Here, the avoided crossings are also manifested in the same way that in the fidelity. Von Neumann entropy is then an indicator of avoided crossings as remarked before in the study of some excited states of hydrogen in the presence of electric and magnetic fields [87].

Hence, fidelity and entropy reflect in different form the subtle changes in the character of the eigenstates during the transition and both are different valuable concepts that provide complementary information about the LNT. In order to elucidate in more detail the behaviour of these properties as a tool to detect the LNT we present in Figure 13 the correlation of entropy and fidelity with

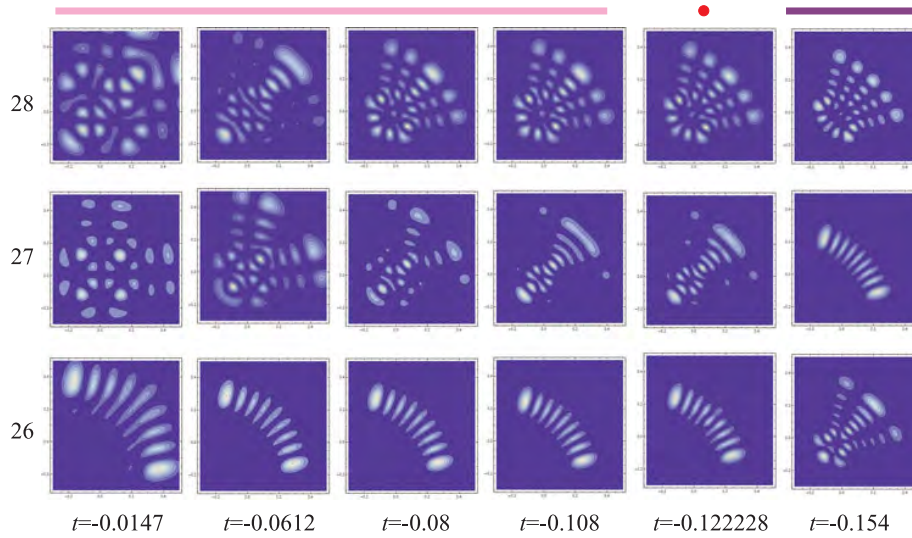


Figure 14. Probability densities for the set of states {26, 27, 28} as a function of r_1 and r_2 along the parameter t . r_2 and r_1 correspond to the ordinate and abscissa, respectively. The avoided energy crossing is indicated by a red circle. The interchange of states 26 and 27 is presented without the appearance of a resonant state, a feature of the dynamical tunnelling.

maximum squared components for the previous states {26, 27, 28} as well as for the additional states {13, 17, 21}. We have included in the same plot both normal and local components. From these figures we notice the following.

Since entropy is a measure of entanglement between the Morse oscillators, it vanishes at the pure local limit. Analysing on the entropy together with the maximum local component, a clear correlation appears: entropy increases as the local component diminishes. Hence, the entropy is responsive to the local component but also to the slope changes. Fidelity is also sensitive to the components, it manifests the competitiveness between local and normal character. Sometimes this is manifested with minima, and others as a monotonic change going to the harmonic limit. In particular, from the depicted states the minima are associated with abrupt changes in the normal character near the crossing points between maximum local and normal character. The pattern displayed by the states depends on the energy. Here, we displayed only a representative set.

A picture of the studied states can be obtained by plotting the probability density distribution in the coordinate representation. In Figure 14, the probability density is shown for the three states as a function of the parameter t . The crossing point is indicated with full circles. Except for the state 26, the other two states present an evident local character with the parameters of water molecule. The state 26 contains a mixed character, a feature reflected by the components in Figure 13. As $|t|$ increases, the transformation to NM character becomes manifest. In contrast

to fidelity and entropy this visual point of view is somewhat imprecise. After the avoided crossing the change in the probability densities stops being noticeable. The analysis of the plots before and after the red circle (avoided crossing) shows clearly that a crossing of states takes place without any resonant region. At the crossing point an abrupt interchange of the states 27 and 28 can be appreciated, a feature that can be associated with a dynamical tunnelling [88].

Finally in Figure 15, the Poincaré sections for the state 27 are shown for different values of the parameter. Each plot is associated with the corresponding energy displayed in Figure 11, in such a way that it changes as we move to the normal limit represented by CO₂. In these plots we notice that the LNT is manifested by a chaotic behaviour. This is reasonable because the appearance of chaos has been associated with lacking of preserved quantities like the polyad number [66,68]. In the local limit we have integrable trajectories as well as in the normal limit. In the former case the polyad P_L is preserved, while in the latter P_N is a good quantum number. Hence it is in between, where the transition takes place, manifested with the appearance of chaos. In Figure 15 only the state 27 is analysed because the other two states are so close in energy that classically they behave in equivalent form. Although the chaotic regime associated with Poincaré sections is energy-dependent, we can establish that a global chaotic regime indicates the LNT in more precise terms, something that we cannot say just with the condition (39). Note that while the analysis leading to the condition (39) was based on the harmonic limit, the study

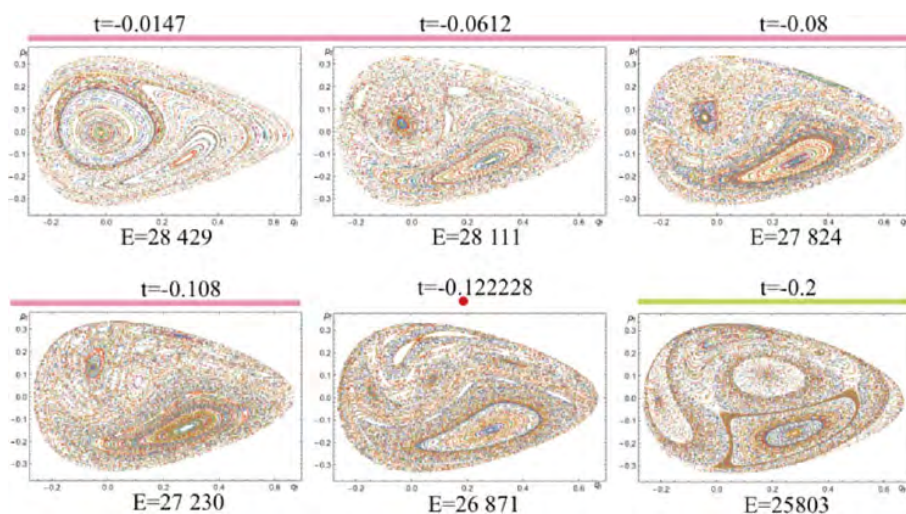


Figure 15. Poincaré sections for the state 27 as a function of the parameter t . The dot means the avoided crossing point. It is clear the chaotic region that establishes the local LNT.

in terms of Morse oscillators makes evident the transition regime as suggested.

In our analysis, avoided crossings appear because we are in a high energy region, but these crossings are not associated with the LNT. In order to show that, indeed, this is the case we next tackle the study of the transition at low energy regions.

(2) Zone II. Low energy region

In order to show that the avoided crossings do not define the LNT, we present in Figure 16 the components, entropy, fidelity and probability density of state 3 in the parametric region $|t| \in [0, 0.5]$.

The LNT is detected by the entropy with a maximum and by an increasing fidelity, both in the same parametric range. The plot of the components shows a diminishing of the local character and an increasing of the normal character with a clear slope change. We conclude that fidelity and entropy are indeed properties that reflect the LNT. Both properties detect the competitiveness between the local and normal character of the eigenstates. This behaviour is in accordance with the probability density, which manifests a quantitative change in the zone of the LNT transition.

We now consider the right part of the correlation diagram in the low energy region, which is characterised by high anharmonic parameter $\kappa(t)$ with dominant harmonic limit. We consider the levels 4 and 5 belonging to polyads $P_L = 2$ and $P_L = 3$, respectively, whose maximum approaching is located at $|t| = 0.43035$, around 5400 cm^{-1} . Here, the LNT has already been taken place and the behaviour at the avoided crossing acquires different features. In Figure 17, a zoom of the avoided crossing is displayed in the upper panel. The maximum proximity

is indicated by a grey line extended to the lower panels. In contrast to the previous case of harmonic oscillators, changes in fidelity and entropy are smooth and continuum. At the right of the same figure we have included the probability densities evaluated at three points: before, after and at the point of minimum energy approach. The densities indicate a crossing of states marked with a resonance at point $|t| = 0.43035$. The state crossing is also manifested by the polyad mixing parameter α_p defined in Equation (54), which present an interchange of polyad properties. A remarkable difference with respect to the states displayed in Figure 13 is a clear resonant point at $|t| = 0.43035$, indicating a state crossing determined by a resonance of the states, in contrast to the previous case where dynamical tunnelling is present. In Figure 18, the maximum components in both normal and local basis are displayed. We include the whole parametric range. We note that in region around $|t| = 0.43035$ a exchanged of states is manifested in the local components, in accordance with Figure 17. As mentioned before, the normal components are basically the unit indicating a preponderant normal mode behaviour. The state 5 displays an abrupt slope change in the local components. In Figure 19, the corresponding fidelity and entropy are displayed. In similar way to other cases the entropy is sensitive to this slope change with a manifestation in the form of a maximum in the curve. This behaviour is in contrast to the state 4, where a smooth slope change is manifested with similar behaviour for entropy and fidelity.

(3) Zone III. Right-hand side

We now analyse the energy region around $26,000 \text{ cm}^{-1}$ indicated as Zone III in Figure 11 and corresponding to the interval $|t| \in [0.44, 0.52]$,

State 3

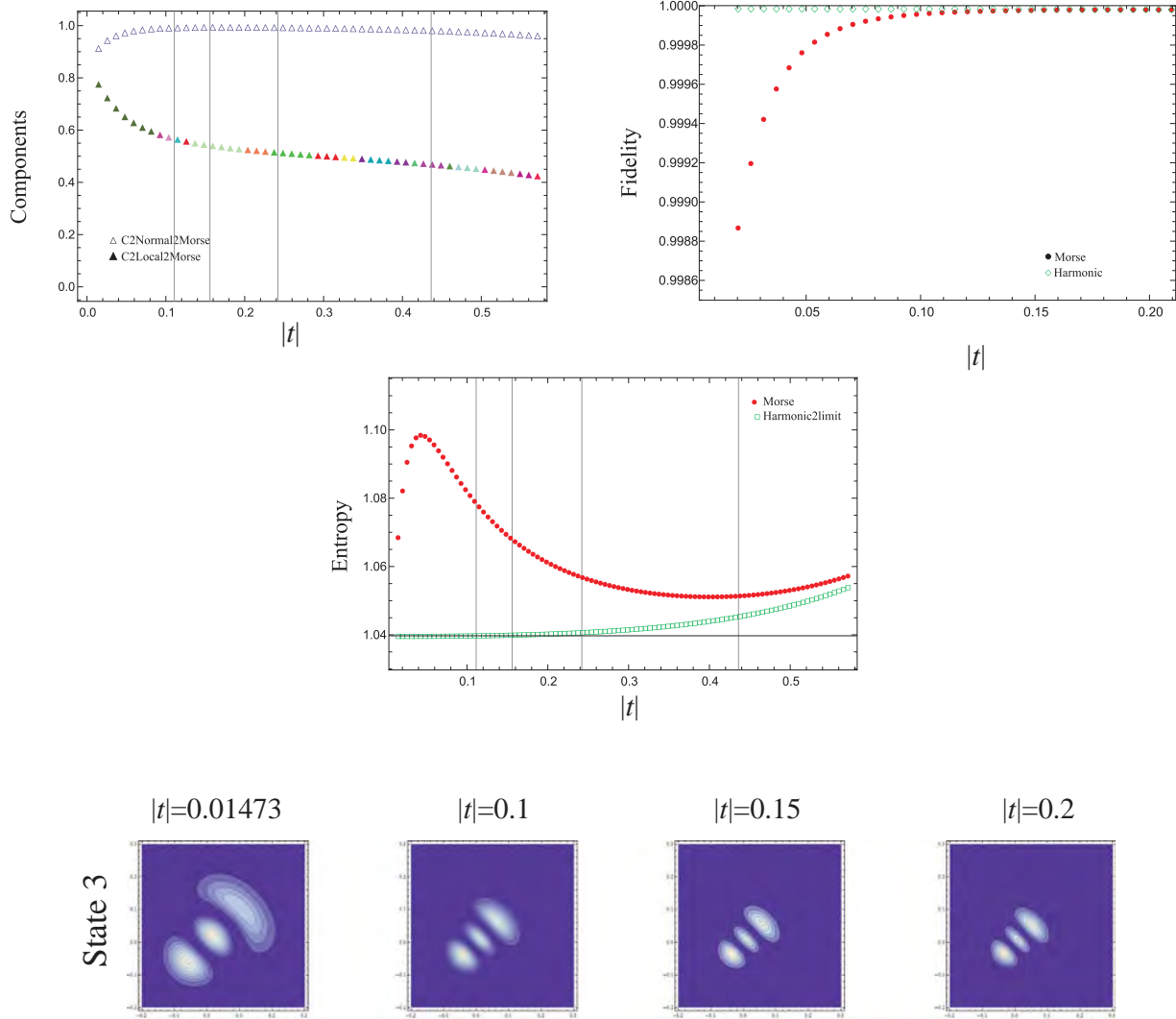


Figure 16. Squared maximum components, fidelity and entropy for the state 3, as well as the probability densities in the whole range. This state was selected to show that the appearance of the LNT is independent of the crossing points. The maximum of the entropy indicates the transition in the same region than the states analysed in Figure 12. The probability densities also manifest the transition.

focusing on the states 27–30. The results are displayed in Figure 20. Again avoided energy crossings are present with interchange of states as manifested by the different variables displayed. The probability densities show clearly resonant states at the maximum level approaches. The different variables are complementary since they reflect different aspects of the avoided crossings. Fidelity and polyad breaking parameter α_8 allow us to identify in a precise form the maximum approaching points. In contrast, the entropy displayed a somewhat rich structure close related to the maximum components presented in Figure 21, where only the range $|t| \in [0.4, 0.52]$ is shown.

In this case the behaviour of the components strongly reflects the interchange of states. Here, we remark the resonant behaviour of the avoided crossings, which are indicated with rectangles.

In Figure 21, the square of the maximum components in both local and normal basis is displayed. The avoided crossings are indicated with a vertical grey line. Since in this region the potential depth is close to the carbon dioxide, the normal mode dominates, although a slight decrease is observed. The same situation is given in the components in local basis.

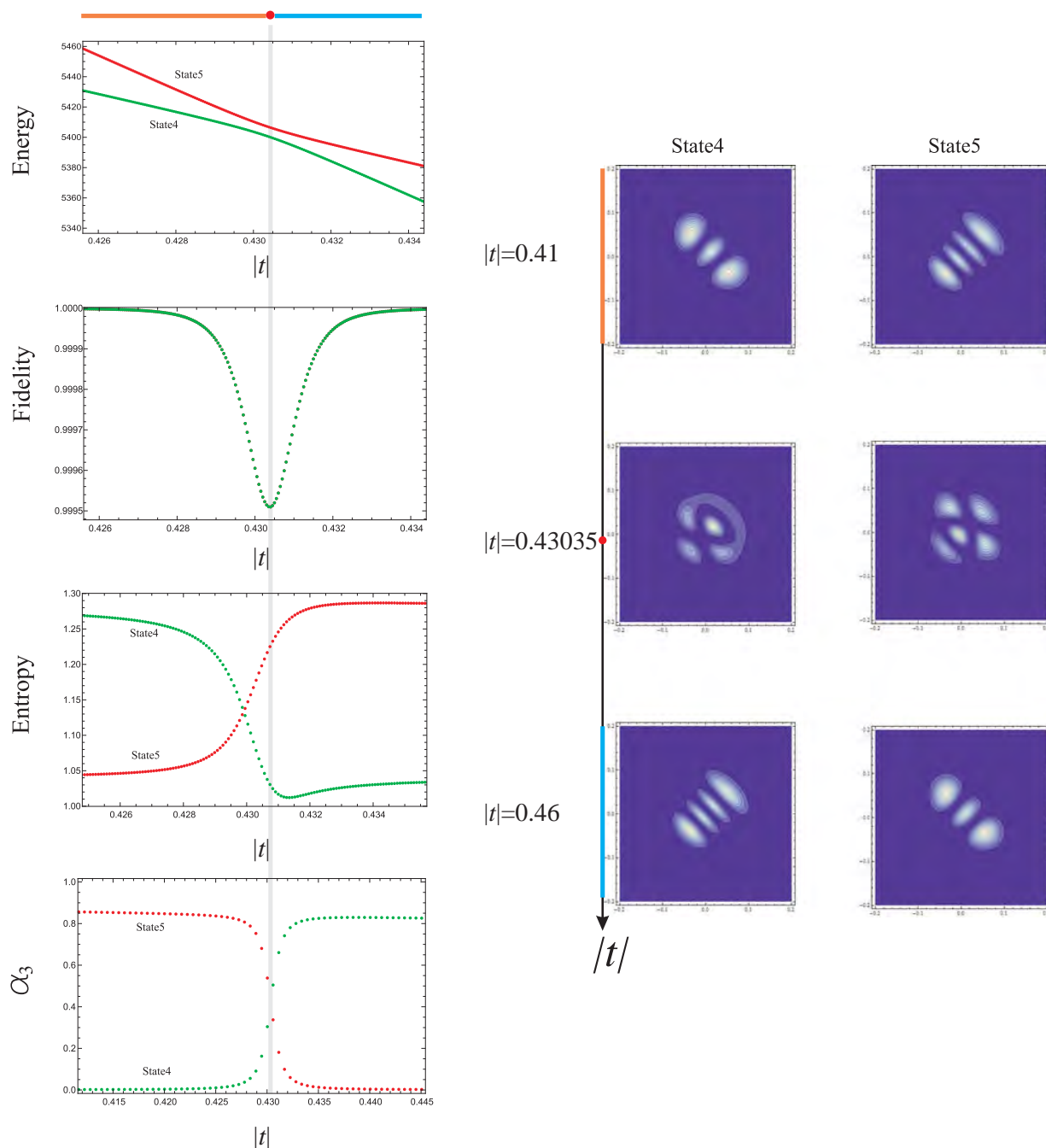


Figure 17. Behaviour of the states 4 and 5 in the interval $|t| \in [0.426, 0.434]$. Besides the energy levels, fidelity, entropy, polyad mixing and probability densities are also shown.

4. Toward a complete description

In this work only the stretching modes of a triatomic molecule have been considered. However, the cases we have studied are characterised by Darling–Dennison resonance in H_2O and Fermi resonance in CO_2 . Hence, a natural question which arises concerns the validity of this

analysis. The answer to this question is twofold as we next explain.

- (1) *Force constants.* According to our analysis carbon dioxide must be described using a normal mode description, otherwise the force constants will not be correctly estimated at zeroth order. In contrast,

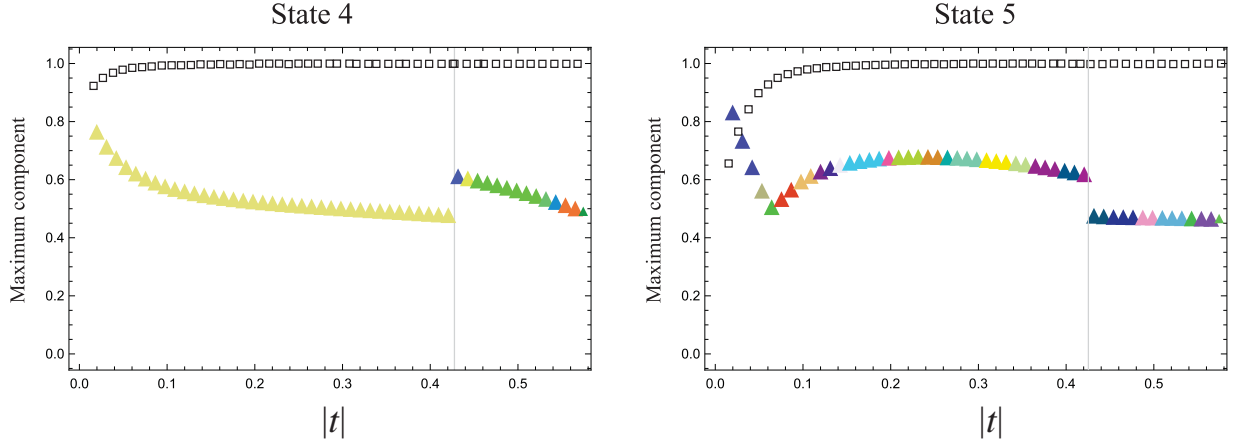


Figure 18. Maximum components for the states 4 and 5 associated with the normal basis (squares) and local basis (triangles).

the appropriate route to water is a LM analysis. If our work is valid, this should be confirmed when full calculations are carried out for the estimation of the force constants.

- (2) *Identification of the transition.* The transition is carried out by analysing individual states. In a full calculation involving the three degrees of freedom the corresponding study for entropy, fidelity and components requires an extensive study whose results deserve to be presented in an additional work. We believe, however, that the main features are manifested by the considered system.

We thus will answer the question previously stated on the basis of the suitability to estimate force constants. To achieve this goal we first note that dealing with Morse oscillators involves a large amount of matrix elements, the majority of which can be neglected without losing the main physical insight [19]. This assertion can be seen through the expansion of the Morse coordinates

$y = 1 - e^{-\beta q}$ and momenta in terms of ladder operators for the Morse functions [56]:

$$\hat{p} = \frac{i}{2} \sqrt{2\hbar\omega\mu} \left[f_v \hat{b}^\dagger + \frac{1}{\sqrt{\kappa}} g_v \hat{b}^\dagger \hat{b}^\dagger + \dots - H.c. \right], \quad (73a)$$

$$\frac{y}{\beta} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega\mu}} \left[f_v \hat{b}^\dagger + \frac{1}{\sqrt{\kappa}} (f_v^d + g_v \hat{b}^\dagger \hat{b}^\dagger) + \dots + H.c. \right], \quad (73b)$$

where $f_v^d, g_v,$ and f_v are functions of the operator \hat{v} defined by $\hat{v}|jv\rangle = v|jv\rangle$, while for the set $\{\hat{b}^\dagger, \hat{b}\}$ we have

$$\hat{b}^\dagger |jv\rangle = \sqrt{(v+1)(1-(v+1)/\kappa)} |j, v+1\rangle, \quad (74a)$$

$$\hat{b} |jv\rangle = \sqrt{v(1-v/\kappa)} |j, v-1\rangle, \quad (74b)$$

The parameter k is related to the depth of the Morse potential through Equation (60). The substitution of the

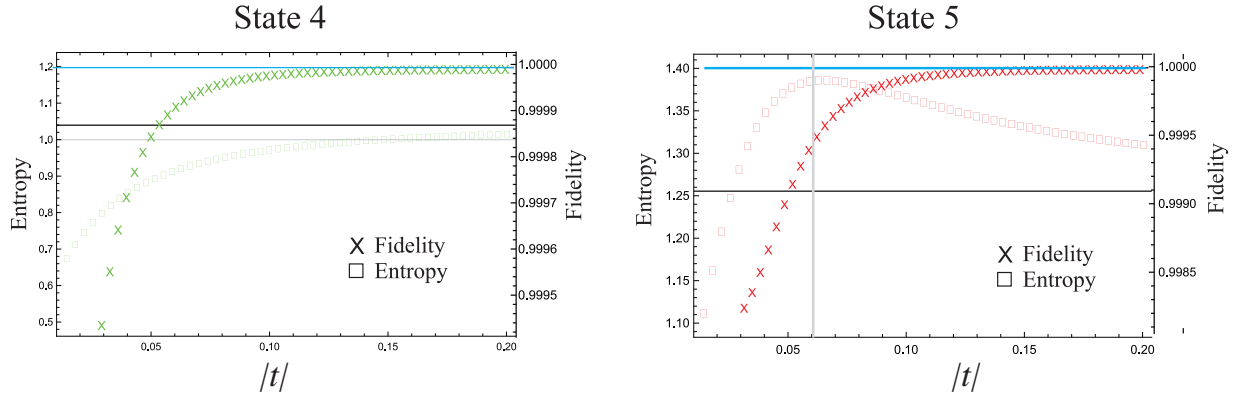


Figure 19. Fidelity and entropy for the states 4 and 5. The horizontal lines correspond to the harmonic limit. The vertical line appearing in the state 5 corresponds to its minimum in the local component displayed in Figure 18.

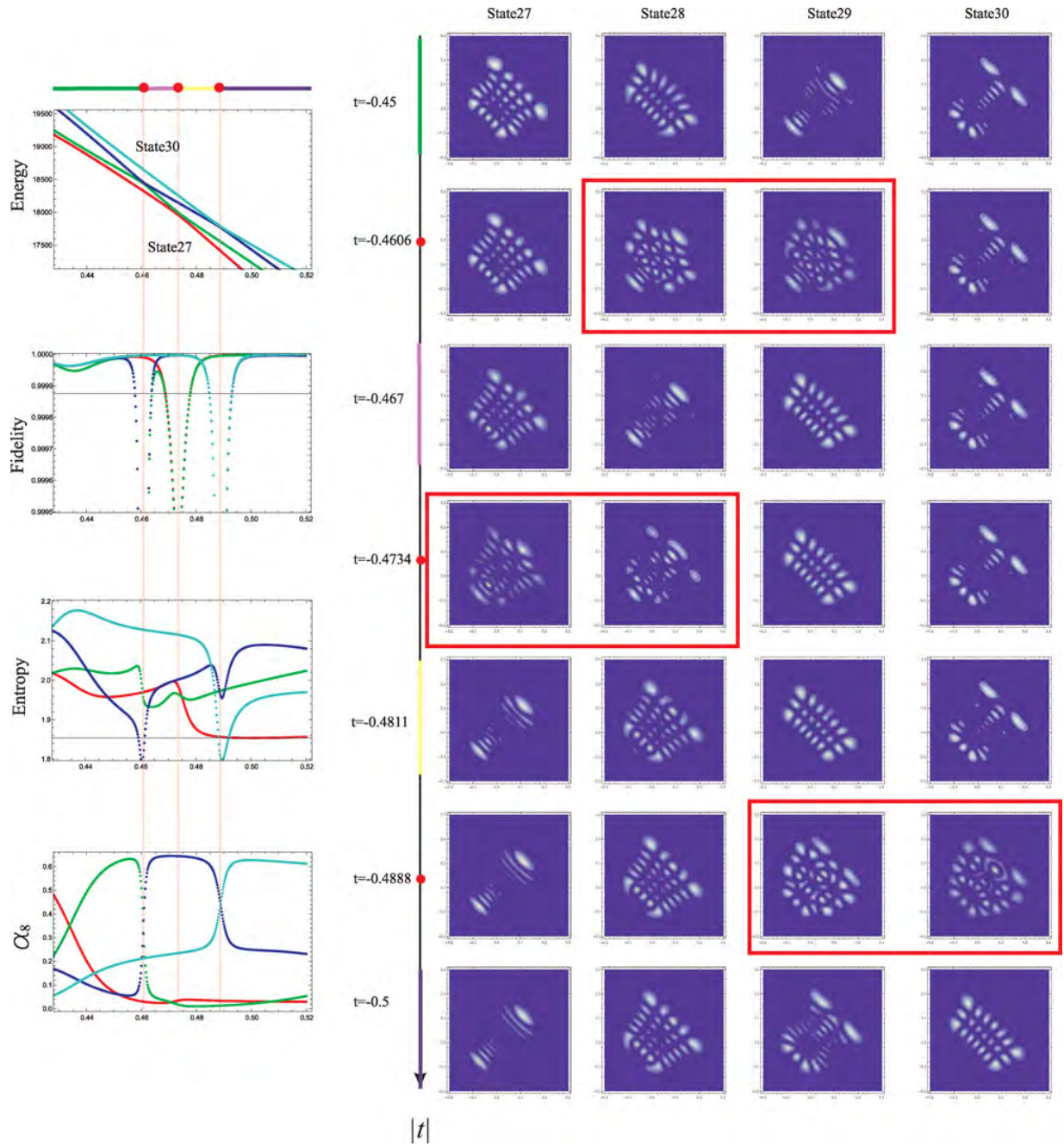


Figure 20. A study of the states 27 28, 29 and 30 in the interval $|t| \in [0.44, 0.52]$ located in the energy region around $18,500 \text{ cm}^{-1}$. The resonant states associated with the avoided crossing are embraced with rectangles.

full expansions (73) for each oscillator into the Hamiltonian (57) reproduces the matrix elements (62 and 63).

We now take the linear approximation in the expansions (73)

$$p \simeq \frac{i}{2} \sqrt{2\hbar\omega\mu} [\hat{b}^\dagger - \hat{b}], \quad (75a)$$

$$\frac{y}{\beta} \simeq q \simeq \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega\mu}} [\hat{b}^\dagger + \hat{b}]. \quad (75b)$$

which consists in neglecting the terms of order $1/\sqrt{\kappa}$ and taking the harmonic limit of the diagonal functions. The substitution of Equation (75) into Equation (57) leads to

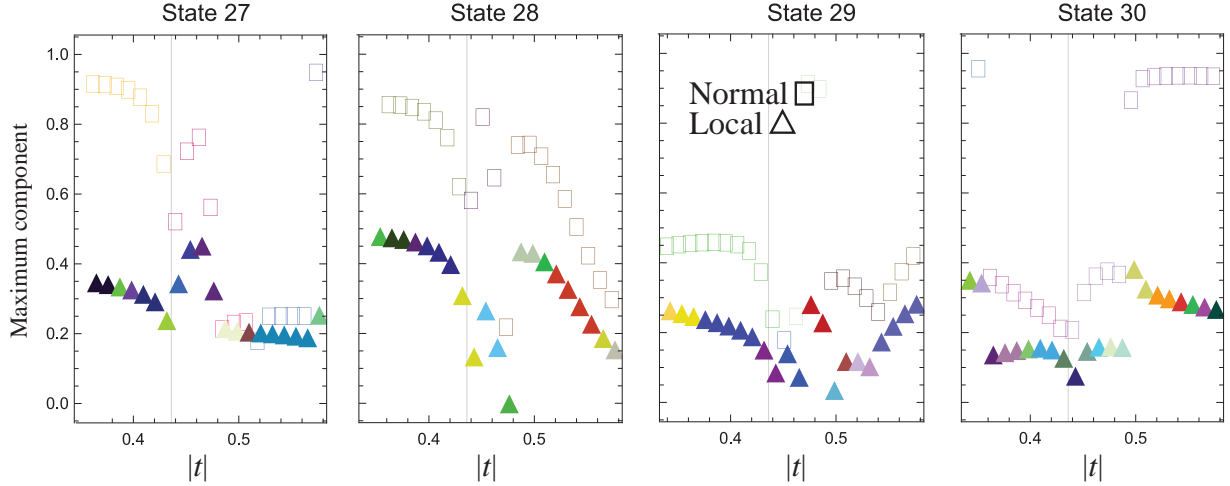


Figure 21. Maximum components diagram for the states involved in Figure 20. The maximum normal components are indicated with squares. The different tones in the local components (triangles) means that the dominant component changes.

the following approximate Hamiltonian for two interacting oscillators:

$$\hat{H} = \frac{\hbar\omega_0}{2} \left\{ \sum_{i=1}^2 (\hat{b}_i^\dagger \hat{b}_i + \hat{b}_i \hat{b}_i^\dagger) + \lambda (\hat{b}_1^\dagger \hat{b}_2 + \hat{b}_1 \hat{b}_2^\dagger) + \lambda' (\hat{b}_1^\dagger \hat{b}_2^\dagger + \hat{b}_1 \hat{b}_2) \right\}, \quad (76)$$

which is similar to the Harmonic case (76) but with Morse ladder operators. We shall now proceed to evaluate this approximation compared with exact Morse potentials concerning the identification of the LNT manifested in the fidelity, entropy and maximum component probability distributions. As an example, in Figure 22 we present the results for state 27, when the fidelity, entropy and dominant components are compared between Morse exact and linear approximation. This result, together with the appearance of chaos associated with the linear approximation presented in Ref. [68], suggests that the use of the linear approximation is enough to detect the LNT in more general situations, and consequently we are confident to use this approximation to obtain conclusive arguments in establishing the validity of our analysis.

Our strategy to study the triatomic molecules including the bending degrees of freedom involves the local and normal mode descriptions characterised by the following features for triatomic molecules:

- (1) *Local mode description.* In this case we expand the Hamiltonian in terms of Morse local coordinates associated with the internal coordinates. Then, the Morse linear approximations (75) are introduced in order to obtain the algebraic representation of

the Hamiltonian. For the water molecule the local polyad is preserved, allowing the polyad preserving algebraic representation of the Hamiltonian to be obtained in a straightforward way.

- (2) *Normal mode description.* Here, the vibrational Hamiltonian is first expanded in terms of symmetry-adapted curvilinear coordinates (associated with the angle and interatomic distances). Thereafter, these coordinates are expressed in terms of rectilinear coordinates Q_i , providing a Hamiltonian of the general form [72]:

$$\hat{H} = \hat{H}(\mathbf{p}, \mathbf{Q}), \quad (77)$$

where $p_k = -i\hbar\partial/\partial Q_k$. The rectilinear symmetry coordinates, proportional to mass-weighted normal coordinates, are associated with harmonic modes and, hence, can be expressed in terms of harmonic boson creation \mathbf{a}^\dagger and annihilation \mathbf{a} operators with a Hamiltonian of the form:

$$\hat{H}_p = \hat{H}_p(\mathbf{a}^\dagger, \mathbf{a}), \quad (78)$$

keeping terms constrained to polyad-preserving interactions. The relationship between the spectroscopic parameters involved in the Hamiltonian (78) is obtained through the harmonic oscillator bosonic transformation relations [72]. In order to introduce a local scheme we start by introducing a canonical transformation equivalent to Equation (33) for the stretching modes [56,72]:

$$a_{\Gamma}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}(c_1^\dagger + c_2^\dagger), a_{\Gamma'}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}(c_1^\dagger - c_2^\dagger), \quad (79)$$

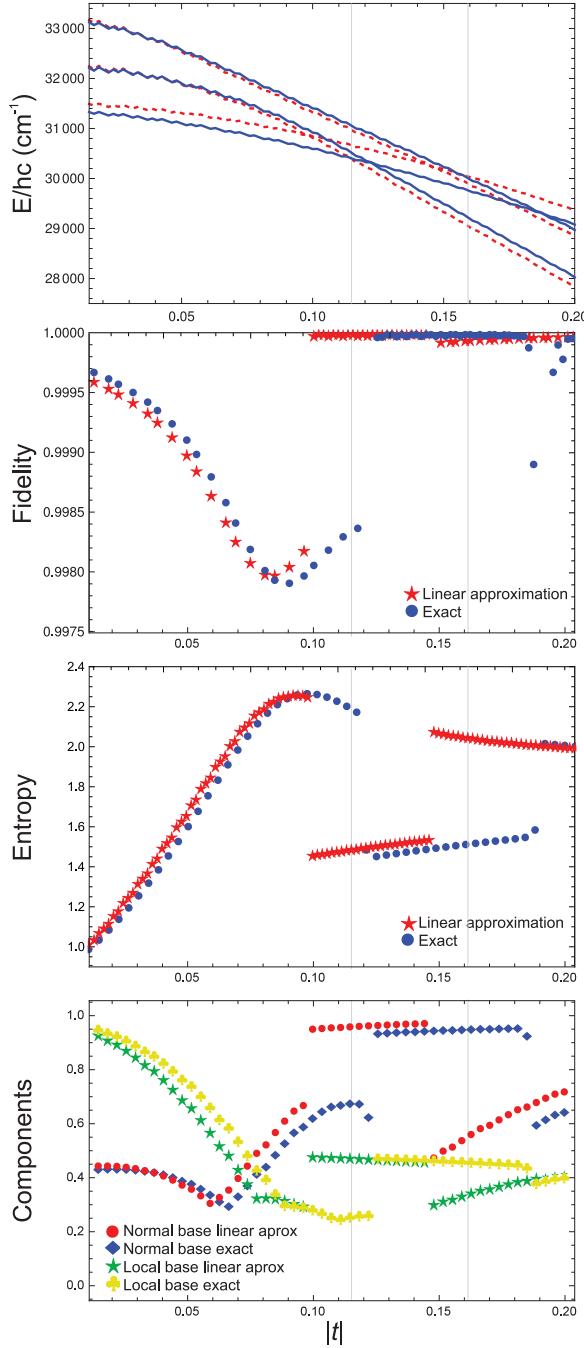


Figure 22. First panel: energy levels for the states 26–28 (dash lines, linear approximation; continuous lines, exact). Second panel: fidelity for state 27. Third panel: entropy for state 27. Fourth panel: dominant components for the state 27. The LNT is clearly detected in the linear approximation.

where $\Gamma = A$, $\Gamma' = B$ for water molecule and $\Gamma = \Sigma_g^+$, $\Gamma' = \Sigma_u^+$ for carbon dioxide. The $c_i^\dagger(c_i)$ are bosonic operators, which define symmetry-adapted internal bosons. It should be highlighted

Table 4. Second-order force constants for water and carbon dioxide obtained from both local and normal mode approaches when calculations involving both Darling–Dennison and Fermi interactions are taken into account. The number of energies taken into account were 58 and 100 for H₂O and CO₂, respectively, in accordance with Refs.[70,89]. Numbers in parenthesis correspond to force constants calculated in the harmonic analysis using expressions of Table 1. The units are $\text{aJ}\text{\AA}^{-2}$.

Local mode scheme	Normal mode scheme	Other calculations
CO ₂		
$f_{rr} = 14.04$ (13.34)	$f_{rr} = 15.95$ (21.30)	Ref. [90]
$f_{rr'} = 0.23$ (−0.18)	$f_{rr'} = 1.13$ (0.99)	15.97
		1.24
H ₂ O		
$f_{rr} = 8.4$ (7.61)	$f_{rr} = 8.12$ (7.91)	Ref. [14]
$f_{rr'} = -0.11$ (−0.091)	$f_{rr'} = -0.096$ (−0.094)	8.43
		−0.1051

that $\{c_i^\dagger(c_i)\}$ are not local operators, but the isomorphism (36) to the true local operators $a_i^\dagger(a_i)$ can be set up. Therefore, the Hamiltonian (78) is transformed to a polyad-preserving Hamiltonian in a local basis:

$$\hat{H}_P = \hat{H}_P(a_i^\dagger, a_i, a_{\Gamma_\gamma}^\dagger, a_{\Gamma_\gamma}), \quad (80)$$

where Γ refers to the irreducible representation associated with the bending mode: $\Gamma = A$ for H₂O and $\Gamma_\gamma = \Pi_\pm$ for CO₂. The Hamiltonians (78) and (80) are equivalent since they provide the same spectroscopic description. Our approach to improve the model consists in the anharmonisation of the local operators [56], which is carried out by introducing the $\{b_i^\dagger, b_i; i = 1, 2, 3\}$ operators for H₂O, while for CO₂ we have two stretching operators $\{b_i^\dagger, b_i; i = 1, 2\}$ and the bending operators b_\pm^\dagger, b_\pm carrying the Π_\pm representation:

$$\text{H}_2\text{O} : a_i^\dagger \rightarrow b_i^\dagger; a_i \rightarrow b_i; i = 1, 2, 3; \quad (81)$$

$$\text{CO}_2 : a_i^\dagger \rightarrow b_i^\dagger; a_i \rightarrow b_i; i = 1, 2;$$

$$a_\pm^\dagger \rightarrow b_\pm^\dagger, a_\pm \rightarrow b_\pm. \quad (82)$$

This anharmonisation is equivalent to apply Equation (74) for the stretching and non degenerate bending modes, and the corresponding anharmonic operators in $U(3)$ model for the bending modes [69–72].

Both approaches have been followed to describe the water and carbon dioxide molecules up to quartic order in coordinates and momenta, since it is up to this order that both Fermi and Darling–Dennison interactions emerge. The energies taken into account are the same given in Refs. [70,89]. In Table 4, we present the results for the quadratic force constants involved in the stretching

modes. As predicted from our analysis the force constants for CO₂ are quite different, and as it was expected the normal mode description provides the best result [70]. In the case of H₂O both force constants are similar, according to the LM behaviour [73,89]. For comparison, in parenthesis the estimated force constants obtained from Table 1 have been included. The general trend is similar, although for CO₂ the difference in the estimation of $f_{rr'}$ from Table 1 is more dramatic, since a *sign change* is involved. This results together with Figure 22, let us to conclude that the analysis can be extended to molecules including the bending mode, however we think a detail LNT state by state deserves an additional publication.

5. Conclusions and perspectives

In this work we have identified the existence of a LNT region by analysing two interacting harmonic oscillators. We found that the transition is associated with the unsuitability to estimate force constants using a local model. The need to incorporate in the analysis both local P_L and normal P_N polyads was shown. We have proved that the condition $P_L = P_N$ is not valid in the whole range of force and structure constants. This fact is a consequence of the Bogoliubov-type transformation involved in the connection between local and normal bosonic operators. In the local limit the equality $P_L = P_N$ is satisfied and the Bogoliubov-type transformation reduces to a canonical transformation.

The LNT has been studied using a linear 1D parametric form for the Hamiltonian of two interacting Morse oscillators from water to carbon dioxide molecule. The latter system was chosen because it carries the main ingredients to successfully describe molecules with a LM behaviour. The parametric form was based on the linear transformation from water to carbon dioxide molecule through the parameter set $\{x_g, x_f, k\}$.

The transition was studied using several properties which proved to furnish significant physical insight into the molecular behaviour. The fidelity is a sensitive property that detects slope changes in the maximum components of the eigenstates. On the other hand, the entropy reflects the local character of the eigenstates by its increase when the local character diminishes. We have thus used several energy-dependent properties, complementary among them, which help to establish a LNT region associated with polyad breaking and the possibility to use a LM model to estimate the potential energy surface.

The probability densities were analysed during the transition, presenting interesting features in the crossing points. From the correlation diagram we detect avoided crossings. Along the parametric energy correlation,

avoided crossings appear in several regions of the spectrum. These crossings take place in the states but not in the energy levels. We have found that in the left part of the spectrum the state crossings take place by dynamical tunnelling, since there is no coexistence region of the states. On the other hand in the right part of the correlation diagram, a clear resonance is manifested in the maximum approaching points.

A tool taken from classical mechanics, Poincaré sections, was used in our analysis. From the Poincaré sections, a clear LNT interval is identified through the appearance of chaos coinciding with the abrupt changes in fidelity and entropy. Chaos appearance emerges from a lack of conservation quantities. In our case this quantity is the local polyad. In accordance with our analysis of the interacting harmonic oscillators, some molecules are expected to fall in the transient region and consequently it would be interesting to study the spectrum of those molecules to investigate the possible chaos existence.

This analysis differs from the previous studies of LNT in the sense that we are evaluating the range of parameters where the local polyad stop being preserved and the local force constants cannot be estimated using a local model, while in the previous works the transition is analysed in molecules with the framework of a LM behaviour as a function of the energy.

In this work the analysis has been carried out in parametric form, but some progress has been done considering this transition from a time-dependent point of view [91].

Acknowledgments

First author is grateful for the scholarship (Posgrado en Ciencias Químicas) provided by CONACyT, México.

Disclosure statement

No potential conflict of interest was reported by the authors.

Funding

References

- [1] E.B. Wilson, Jr, J.C. Decious, and P.C. Cross, *Molecular Vibrations* (Dover Publications, Inc., New York, 1955).
- [2] G.H. Herzberg, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules* (Krieger Publishing Company, Malabar, FL, 1991).
- [3] S. Califano, *Vibrational States* (Wiley, New York, 1976).
- [4] D. Papoušek and M.R. Aliev, *Molecular Vibrational-Rotational Spectra* (Elsevier, Amsterdam, 1982).
- [5] M.E. Kellman, *J. Chem. Phys.* **93**, 6630 (1990).
- [6] M.E. Kellman, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **46**, 395 (1995).
- [7] K. Yamanouchi, H. Yamada, and S. Takeuchi, *J. Chem. Phys.* **88**, 4664 (1988).

- [8] K. Yamanouchi, S. Takeuchi, and S. Tsuchiya, *J. Chem. Phys.* **92**, 4044 (1990).
- [9] K. Yamanouchi, N. Ikeda, S. Tsuchiya, D.M. Jonas, J.K. Lundberg, G.W. Adamson, and R.W. Field, *J. Chem. Phys.* **95**, 6330 (1991).
- [10] D.J. Nesbitt and R.W. Field, *J. Phys. Chem.* **100**, 12735 (1998).
- [11] M. Quack, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **41**, 839 (1990).
- [12] H.-L. Dai and R.W. Field, *Molecular Dynamics and Spectroscopy of Stimulated Emission Pumping* (World Scientific, Singapore, 1995).
- [13] S. Altmann, *Induced Representations in Crystals and Molecules* (Academic Press, London, 1977).
- [14] P.R. Bunker and P. Jensen, *Molecular Symmetry and Spectroscopy* (National Research Council of Canada, Ottawa, Canada, 1998).
- [15] R.J. Hayward, B.R. Henry, and W. Siebrand, *J. Mol. Spectrosc.* **46**, 207 (1973).
- [16] R.J. Hayward and B.R. Henry, *J. Mol. Spectrosc.* **50**, 58 (1974).
- [17] R.J. Hayward and B.R. Henry, *Chem. Phys.* **12**, 387 (1976).
- [18] M. Child and R.T. Lawton, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **71**, 273 (1981).
- [19] M.S. Child and L. Halonen, *Adv. Chem. Phys.* **57**, 1 (1984).
- [20] L. Halonen, *Adv. Chem. Phys.* **104**, 41 (1998).
- [21] L. Halonen, in *Computational Molecular Spectroscopy*, edited by P. Jensen and P.R. Bunker (John Wiley and Sons, New York, 2000, p. 214).
- [22] P. Jensen, *Mol. Phys.* **98**, 1253 (2000).
- [23] J.W. Ellis, *Phys. Rev.* **32**, 906 (1928).
- [24] J.W. Ellis, *Phys. Rev.* **33**, 27 (1929).
- [25] J.W. Ellis, *Trans Faraday Soc.* **25**, 888 (1929).
- [26] R. Mecke, *Z. Phys. Chem. B* **17**, 1 (1932).
- [27] R. Mecke, *Z. Phys.* **81**, 313 (1933).
- [28] B. Timm and R. Mecke, *Z. Phys.* **98**, 363 (1936).
- [29] R. Mecke, *Z. Phys.* **99**, 217 (1936).
- [30] I. Mills and A.G. Robiette, *Mol. Phys.* **56**, 743 (1985).
- [31] I. Mills and F.J. Mompean, *Chem. Phys. Lett.* **124**, 425 (1986).
- [32] R.G. Della Valle, *Mol. Phys.* **63**, 611 (1988).
- [33] K.K. Lehmann, *Mol. Phys.* **66**, 1129 (1989).
- [34] M.M. Law and J.M. Duncan, *Mol. Phys.* **93**, 809 (1998).
- [35] M.M. Law and J.M. Duncan, *Mol. Phys.* **93**, 821 (1998).
- [36] A. Gambi and R.G. Della Valle, *Mol. Phys.* **105**, 1779 (2007).
- [37] K.K. Lehmann, *J. Chem. Phys.* **79**, 1098 (1983).
- [38] M.E. Kellman, *J. Chem. Phys.* **83**, 3843 (1985).
- [39] T. Sako, K. Yamanouchi and F. Iachello, *J. Chem. Phys.* **113**, 7292.
- [40] T. Sako, K. Yamanouchi, F. Iachello *J. Chem. Phys.* **117**, 1641 (2002).
- [41] F.C. Moon, *Chaotic Vibrations* (Wiley, New York, 1987).
- [42] E.L. Sibert III, J.J. Hynes, W.P. Reinhart, *J. Chem. Phys.* **77**, 3595 (1982).
- [43] M.J. Davis, *Int. Rev. Phys. Chem.* **14**, 99 (1995).
- [44] E.J. Heller and M.J. Davis, *J. Phys. Chem.* **84**, 1999 (1980).
- [45] M.E. Kellman and V. Tyng, *Acc. Chem. Res.* **40**, 243 (2007).
- [46] M.E. Kellman, *J. Chem. Phys.* **89**, 6087 (1989).
- [47] G.M. Schmid, S. Coy, R.W. Field, and R.J. Silbey, *Chem. Phys. Lett.* **219**, 331 (1994).
- [48] M.E. Kellman and E.D. Lynch, *J. Chem. Phys.* **88**, 2205 (1988).
- [49] T. Sak, Y. Yamanouchi, F. Iachello, *J. Chem. Phys.* **114**, 9441 (2001).
- [50] L. Shao and M.E. Kellman, *J. Chem. Phys.* **93**, 5805 (1990).
- [51] L. Halonen and T. Carrington Jr, *J. Chem. Phys.* **88**, 4171 (1988).
- [52] S. Peyerimhoff, M. Lewerenz, and M. Quack, *Chem. Phys.* **109**, 563 (1984).
- [53] L. Halonen, T. Carrington, and M. Quack **84**, 1371 (1988).
- [54] H.-R. Dübal and M. Quack, *Chem. Phys. Lett.* **72**, 342 (1980).
- [55] M. Quack, *Faraday Discuss.* **150**, 533 (2011).
- [56] R. Lemus, *Adv. Phys. Chem.* **2011**, Article ID 593872, doi: 1155/2011/593872.
- [57] M. Bermúdez-Montaña, R. Lemus, and O. Castaños, *Europhys. Lett.* **116**, 1302 (2016).
- [58] G. Benenti, G. Casaty, G. Strini, *Principles of Quantum Computation and Information* (World Scientific, New York, 2004).
- [59] O. Castaños, R. López-Peña, E. Nahmad-Achar, J.G. Hirsch, E. López-Moreno, and J.E Vitela, *Phys. Scr.* **79**, 065405 (2009).
- [60] O. Castaños, E. Nahmad-Achar, R. López-Peña, and J.G. Hirsch, *Phys. Scr.* **80**, 055401 (2009).
- [61] O. Castaño, E. López-Peña, E. Nahmad, and J.G. Hirsh, *J. Phys: Conf. Ser.* **387**, 012021 (2012); **403**, 012003 (2014).
- [62] E. Romera, M. Calixto, and O. Castaños, *Phys. Scr.* **89**, 095103 (2014).
- [63] T. Matsushita, A. Narita, and T. Terasaka, *Chem. Phys. Lett.* **95**, 129 (1983).
- [64] T. Matsushita and T. Terasaka, *Chem. Phys. Lett.* **100**, 138 (1983).
- [65] T. Matsushita and T. Terasaka, *Chem. Phys. Lett.* **105**, 511 (1984).
- [66] A. Chakraborty and M.E. Kellman, *J. Chem. Phys.* **129**, 171104 (2008).
- [67] Ch. Jaffé and P. Brumer, *J. Chem. Phys.* **73**, 5647 (1980).
- [68] C. Jung, E. Ziemniak, M. Carvajal, A. Frank, and R. Lemus, et al, *Chaos.* **11**, 464 (2001).
- [69] M. Sánchez-Castellanos, R. Lemus, M. Carvajal, and F. Pérez-Bernal, *J. Mol. Spectrosc.* **253**, 1 (2009).
- [70] M. Sánchez-Castellanos, R. Lemus, M. Carvajal, and F. Pérez-Bernal, *Int. J. Quant. Chem.* **112**, 3498 (2012).
- [71] M. Sánchez-Castellanos, R. Lemus, M. Carvajal, F. Pérez-Bernal, and J.M. Fernández *Chem. Phys. Lett.* **554**, 208 (2012).
- [72] R. Lemus, M. Sánchez-Castellanos, F. Pérez-Bernal, J.M. Fernández, and M. Carvajal, *J. Chem. Phys.* **141**, 054306 (2014).
- [73] R. Lemus, *J. Mol. Spectrosc.* **225**, 73 (2004).
- [74] M. Bermúdez-Montaña and R. Lemus, *J. Mol. Spectrosc.* **331**, 89 (2017).
- [75] R. Aures, K.H. Gericke, C. Maul, G. Trott-Kriegeskorte, M. Kawasaki, and Y. Nakano, *J. Chem. Phys.* **117**, 2141 (2002).
- [76] T. Saarinen, E. Kauppi, and L. Halonen, *J. Mol. Spectrosc.* **142**, 175 (1990).
- [77] E. Kauppi and L. Halonen, *J. Chem. Phys.* **96**, 2933 (1992).

- [78] H. Vilanove and M. Jacon, *Int. J. Quantum. Chem.* **45**, 419 (1995).
- [79] I. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. of Japan.* **48**, 1685 (1975).
- [80] R. Jozsa, *J. Mod. Phys.* **41**, 2315 (1994).
- [81] P. Zanardi and N. Paunković, *Phys. Rev. E* **74**, 031123 (2006).
- [82] LZ.M. Lu and M.E. Kellman, *J. Chem. Phys.* **107**, 1 (1997).
- [83] M.E. Keshavamurthy and G.S. Ezra, *J. Chem. Phys.* **107**, 156 (1997).
- [84] D.A. Morales, *J. Math. Chem.* **22**, 255 (1997).
- [85] S. Keshavamurthy, *J. Phys. Chem. A* **105**, 2668 (2001).
- [86] O. Álvarez-Bajo, J.M. Arias, J. Gómez-Camacho, and R. Lemus, *Mol. Phys.* **106**, 1275 (2008).
- [87] R. González-Pérez and J.S. Dehesa, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 113001 (2003).
- [88] S. Keshavamurthy, *J. Chem. Phys.* **122**, 114109 (2005).
- [89] R. Lemus, M. Carvajal, J.C. López-V, and A. Frank, *J. Mol. Spectrosc.* **214**, 52 (2002).
- [90] A. Chedin and J.L. Teffo, *J. Mol. Spectrosc.* **133**, 438 (1989).
- [91] H. Cruz, M. Bermudez-Montaña, and R. Lemus, *Mol. Phys.* Accepted.

Fidelity, entropy, and Poincaré sections as tools to study the polyad breaking phenomenon

This content has been downloaded from IOPscience. Please scroll down to see the full text.

2016 EPL 116 13001

(<http://iopscience.iop.org/0295-5075/116/1/13001>)

View [the table of contents for this issue](#), or go to the [journal homepage](#) for more

Download details:

IP Address: 139.80.123.49

This content was downloaded on 12/11/2016 at 14:16

Please note that [terms and conditions apply](#).

You may also be interested in:

[A systematic polyad breaking approach to anharmonic systems](#)

M Sánchez-Castellanos and R Lemus

[Pair correlations as a signature of entanglement: A bosonic mixture in gauge field ring lattices](#)

L. Morales-Molina, S. A. Reyes and E. Arévalo

[Dynamics of vibrational chaos and entanglement in triatomic molecules: Lie algebraic model](#)

Zhai Liang-Jun, Zheng Yu-Jun and Ding Shi-Liang

[Friction effects in excitation to high vibrational states of the electronic ground state of carbon dioxide via the 4 eV shape resonance](#)

Fred Currell

[Dynamical thermalization of Bose-Einstein condensate in Bunimovich stadium](#)

L. Ermann, E. Vergini and D. L. Shepelyansky

[Resonance and generation of random states in a quenched Ising model](#)

Sunil K. Mishra and Arul Lakshminarayan

[Recent developments in photon-level operations on travelling light fields](#)

M S Kim

Fidelity, entropy, and Poincaré sections as tools to study the polyad breaking phenomenon

M. BERMÚDEZ-MONTAÑA, R. LEMUS and O. CASTAÑOS

Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México - Apartado Postal 70-543, 04510 México, DF, México

received 8 February 2016; accepted in final form 21 October 2016

published online 11 November 2016

PACS 33.20.-t – Molecular spectra

PACS 33.20.Tp – Vibrational analysis

PACS 05.45.Mt – Quantum chaos, semi-classical methods

Abstract – In search of a region where a local mode model stops being adequate to estimate the local force constants, the correlation diagram of the vibrational energy spectra associated with the stretching modes of triatomic molecules such as CO₂ and H₂O is analyzed by means of two interacting Morse oscillators. By considering a linear dependence of the structure and force constants, it is shown that the fidelity, entropy and Poincaré sections detect the polyad breaking process manifested in the transition from local to normal mode behaviors. Additionally Poincaré sections show a transition to chaos where the local polyad cannot be defined.

Copyright © EPLA, 2016

Introduction. – In the description of molecular vibrational excitations the normal modes (NM) picture has played a fundamental role. At first only diagonal interactions are considered but later on resonances may be included through the use of the concept of polyad, a pseudo quantum number that encompass all the eigenstates connected with the relevant interactions [1]. This analysis is conveniently treated in an algebraic scheme introducing bosonic operators associated with the NM [2,3]. The patterns may be modified either by low potential barriers [2,4], or by the appearance of nearly degenerate states, a signature of molecules with local character [5–8].

In a local model (LM) the Hamiltonian is expressed in terms of a set of interacting local oscillators, a model that provides a reasonable description when large mass differences are present with the remarkable property that a polyad can be defined. Even in molecules with LM behavior a NM behavior may be manifested. The study of local-to-normal mode behaviors is of interest because of their connection to intramolecular vibrational energy transfer and their possible role in facilitating or inhibiting reactivity. This fact has stimulated quantum-mechanical studies [5–10], but incorporating also modern methods of non-linear classical mechanics [11–19].

If we consider vibrational levels of a molecule in the medium energy range with an extreme LM behavior, these are characterized by a polyad multiplet value P_L (total number of local quanta associated with each oscillator).

By allowing an interaction strength between the two oscillators to be increased, the levels split and start approaching together leading to a normal behavior. When the splitting becomes so important that levels of different polyads approach and even cross, a local mode model stops being appropriate [6]. In this case a normal mode scheme NM with polyad $P_N = \nu_1 + \nu_3$ should be more convenient from the outset, *e.g.* CO₂. These extreme behaviors manifest through the connection between the polyads defined in the normal and the local schemes, which takes the general form $P_N = \zeta_0 + \beta_0 P_L + \alpha \hat{V}$, as a consequence of the Bogoliubov-type transformation between the bosonic operators [20]. \hat{V} is a contribution not preserving P_L , while the parameters α , ζ_0 and β_0 depend upon the force and structure constants in such a way that $\alpha, \zeta_0 \rightarrow 0$ and $\beta_0 \rightarrow 1$ for molecules with local mode behavior. In this contribution the study of the local-to-normal mode transition (LNT) is presented in the framework of this relation between polyads.

There are several concepts that may be used to identify sudden changes in a quantum state. The probability density for instance reflect the degree of locality, but a more sensitive functions are fidelity and entropy. The fidelity and Shannon entropies are concepts introduced in the classical information theory. The first measures the accuracy of a transmission message while the second one is related with the *coding theorems*, *i.e.*, how much a message can be compressed without losing information [21]. These

concepts were extended to quantum information theory. The fidelity is used to compare quantitatively two probability distribution functions which for pure states is related to the overlap of two quantum states. The von Neumann entropy plays an analogous role to the Shannon entropy for quantum channels. Additionally for bipartite systems it measures the degree of entanglement of the components of the system. The fidelity concept has also been used to determine the quantum phase transitions of the ground state of a quantum system when a parameter of the Hamiltonian is changed continuously [22,23]. As in the quantum phase transition there is a sudden change in the properties of the ground state; it has been found that the von Neumann entropy takes extremal values [22]. In addition to the fidelity and Shannon entropy, modern methods of non-linear classical mechanics, like the Poincaré sections, may also be helpful in the identification of the phase transition.

In this work we address the problem of studying the transition from a molecule that can be described in a local scheme to a molecule whose local mode description is unfeasible unless the polyad P_L is broken. A fundamental issue consists in identifying the relevant physical parameterization. As a reference we consider the limit systems H_2O and CO_2 . In our analysis the concepts of probability density, fidelity, entropy as well as Poincaré sections represent our tools to identify the transition, whose results are presented for a specific set of eigenstates.

The present work is organized as follows. First the basic features of LM and NM behaviors are revisited, providing the relevant parameters that allow the identification of the LNT. Thereafter we study the LNT using interacting Morse oscillators as a model for the molecular vibrational excitations. This transition is analyzed with assistance of quantum-mechanical concepts as well as with the aid of classical mechanics through the construction of Poincaré sections. Finally a summary and concluding remarks are presented.

Relevant parameters involved in the LNT. – The vibrational Hamiltonian for a set of two equivalent oscillators presenting LM behavior can be written in the form $\hat{H}_L = \hat{H}_0^{(loc)} + \hat{V}_{int}^{(loc)}$, where $\hat{H}_0^{(loc)}$ corresponds to two non-interacting local oscillators, while $\hat{V}_{int}^{(loc)}$ involves interactions presumably playing the role of a perturbation, yet fundamental in the physical description. A sensible way to construct $\hat{V}_{int}^{(loc)}$ consists in identifying resonances preserving the polyad P_L , which consists in the total number of local quanta associated with each oscillator. This is justified by the fact that at least in the low-energy region of the spectrum the general feature of the spectrum consists of a well separated set of closed levels characterized by P_L . In contrast, when the masses are similar and the geometry linear a more convenient starting point for the Hamiltonian may be a NM scheme defined by $\hat{H}_N = \hat{H}_0^{(nor)} + \hat{V}_{int}^{(nor)}$, where now $\hat{H}_0^{(nor)}$ corresponds to the set of non-interacting harmonic oscillators and

$\hat{V}_{int}^{(nor)}$ involves diagonal as well as resonant interactions preserving P_N .

The analysis of the vibrational spectroscopy starts by identifying the fundamentals, from which the polyad P_N is determined. The polyad is expected to be a good quantum number as we remain in the low region of the spectrum. As the energy increases anharmonic effects become manifest breaking the polyad. Considering that a local description is derived from local coordinates and normal description from normal coordinates, in general $P_L \neq P_N$. However for molecules with local character the transformation reduces to a canonical transformation and $P_L \approx P_N$. In practice this permits to write down the polyad-preserving Hamiltonian in a local representation in a straightforward way. From the spectroscopic point of view such situations are present because the energy splitting due to the interaction between the local oscillators is considerable lesser than the distance between groups of levels associated with different polyads P_L . As the interaction increases, a mixing of states with different polyads P_L appears, ending with only P_N as a good quantum number. The loss of the quantum number P_L suggests a transition region based on a polyad breaking process connected with the feasibility of a local mode treatment.

According to our knowledge, LNT has not been studied from the perspective of local polyad breaking. The traditional analysis is only concerned with molecules presenting a LM behavior ($P_L = P_N$) and the degree of locality $\xi = \frac{2}{\pi} \arctan \frac{\lambda}{\omega x}$ refers to the splitting of the levels due to the interaction of the oscillators (parameter λ) relative to the intensity of the anharmonicity (parameter ωx) [6–8]. Hence the analysis is focused upon the splitting of a multiplet characterized by P_L . Because of the identity $P_L = P_N$, the same Hamiltonian can be described to a NM scheme, which makes the descriptions to be equivalent through the x - K relations and classical trajectories in phase space [17,24].

We present now a novel analysis in which we consider the transition between two molecular systems strictly characterized by LM and NM behaviors, water and carbon dioxide, for instance. Because P_L is only preserved in H_2O , the transition to CO_2 involves a polyad breaking process with conspicuous changes in the molecular properties. A fundamental ingredient for this analysis is the parameterization used to connect the systems, motivated from previous works on the description carbon CO_2 using an algebraic local model [25]. The parameterization comes from the analysis of two interacting harmonic oscillators up to quadratic terms, whose local description in second quantization takes the form

$$\hat{H} = \frac{\hbar\omega}{2} \hat{H}^{H.O} + \lambda(\hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2 + \hat{a}_1 \hat{a}_2^\dagger) + \lambda'(\hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2^\dagger + \hat{a}_1 \hat{a}_2), \quad (1)$$

where $\hat{H}^{H.O} = \sum_{i=1}^2 (\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i + \hat{a}_i \hat{a}_i^\dagger)$, with $\omega = \sqrt{f_{rr} g_{rr}^0}$, $\lambda = \frac{\hbar\omega}{2}(x_f + x_g)$, and $\lambda' = \frac{\hbar\omega}{2}(x_f - x_g)$, where $x_f = f_{rr'}/f_{rr}$ and $x_g = g_{rr'}^0/g_{rr}^0$. The Hamiltonian (1) does not preserve P_L , unless the last term in (1) is negligible. In such

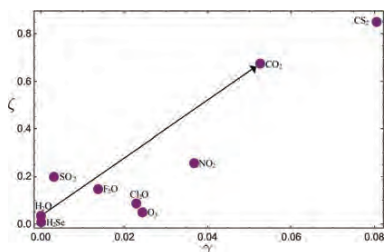


Fig. 1: (Colour online) Location of several molecules in the diagram ζ vs. γ . The arrow indicates the parameterization considered to study the LNT.

case the local and normal bosonic operators are connected with a canonical transformation [7,8,15] and the system is identified with a LM behavior. The Hamiltonian with $\lambda' = 0$ becomes the basic model to describe molecules like water although anharmonicities must be incorporated in order to reproduce the experimental energy splitting [5]. Since the Hamiltonian (1) is integrable it may be put in the form $\hat{H} = \hbar\omega_g\hat{\nu}_1 + \hbar\omega_u\hat{\nu}_3$ with frequencies $\omega_g = \omega\sqrt{(1+x_f)(1+x_g)}$, $\omega_u = \omega\sqrt{(1-x_f)(1-x_g)}$. The Hamiltonian in normal coordinates is diagonal in the normal basis $|\nu_1\nu_3\rangle$. The Hamiltonian preserves the polyad P_N in both representations, but P_L is preserved only by (1) when $\lambda' = 0$. A fit of experimental energy levels may be achieved with any of the two Hamiltonians providing the same results, and from them we may extract the force constants. The question which arises is concerned with appropriate values of the structure and force constants that allows the Hamiltonian (1) to be used with $\lambda' = 0$ for computing the force constants. This is equivalent to establish the limit values of (x_f, x_g) for a molecule to be considered local. It has been proved that this condition is [25]

$$\gamma \equiv \frac{1}{8}(x_f - x_g)^2 \ll 1. \quad (2)$$

Since γ is associated with the splitting of the fundamentals relative to themselves, we find convenient to introduce the parameter

$$\zeta = \frac{2}{\pi} \arctan \left(\frac{\Delta E}{\bar{E}} \right), \quad (3)$$

where ΔE stands for the difference between the fundamentals $\Delta E = \nu_1 - \nu_3$, while \bar{E} corresponds to their average $\bar{E} = (\nu_1 + \nu_3)/2$. In fig. 1 we display the location of several molecules in a plot ζ vs. γ . Hence a normal mode region is identified with the upper right part, while the local mode zone with the lower left part of the plot, with an intermediate region closely related with the breaking of the polyad P_L . This diagram suggests a study of the parametric change from a local molecule like H_2O to a normal molecule like CO_2 as indicated with an arrow. Along this line we expect to identify a transition region, albeit considering two interacting Morse oscillators.

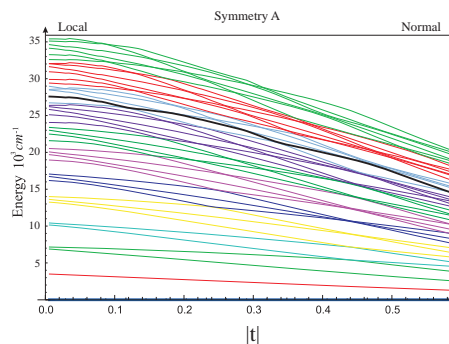


Fig. 2: (Colour online) Energy correlation between the local and normal limits for the symmetric states for two interacting Morse oscillators.

Local-to-normal mode transition. – In this section we shall analyze the LNT through the study of the stretching modes of a triatomic molecule modelled with a Hamiltonian of two interacting Morse oscillators. The Morse potential can be expressed as $V_M(q) = Dy^2$ with $y = 1 - e^{-\beta q}$. The number of quanta v_i for each oscillator takes the values $v_i = 0, 1, \dots, j-1$ with $\kappa = 2j+1$ related with the depth of the potential D . We introduce a linear parameterization in the $\{x_g \equiv t, x_f(t)\}$ space from the water parameters ($x_g^{(L)} = -0.015, x_f^{(L)} = -0.012$) to the ones associated with the carbon dioxide ($x_g^{(N)} = -0.571, x_f^{(N)} = 0.047$). This parameterization induces the linear t -dependence for the frequency $\omega(t) = m_\omega t + \omega^{(N)}$ and the Morse parameter $\kappa(t) = m_\kappa t + \kappa^{(N)}$, where $m_\omega = (\omega^{(N)} - \omega^{(L)})/(x_g^{(L)} - x_g^{(N)})$, $m_\kappa = (\kappa^{(N)} - \kappa^{(L)})/(x_g^{(L)} - x_g^{(N)})$, with $k^{(L)} = 48$, $k^{(N)} = 160$, and $\omega^{(L)} = 1853 \text{ cm}^{-1}$, $\omega^{(N)} = 959 \text{ cm}^{-1}$, which were chosen in order to reproduce the fundamentals. The $\beta(t)$ is given by $\beta(t) = \sqrt{[2w(t)]/[\hbar\kappa(t)g_{rr}^c(t)]}$. Then the Hamiltonian for the two interacting Morse oscillators takes the form

$$\hat{H}(t) = \hbar\omega(t) \left\{ \sum_{i=1}^2 [(\hat{v}_i + 1/2) - \frac{1}{\kappa(t)}(\hat{v}_i + 1/2)^2] + \frac{2t}{\kappa(t)} \hat{p}_1 \hat{p}_2 + \frac{\kappa(t)x_f(t)}{2} \hat{y}_1 \hat{y}_2 \right\}, \quad (4)$$

where here the momenta \hat{p}_i are dimensionless. We should stress that the space $|jv_1v_2\rangle$ is divided into two subspaces, the one belonging complete polyads and the rest belonging to the continuum [26].

The parameterization $\kappa(t)$ implies different dimensions for the Hamiltonian matrix representation. Since we are interested in the low-lying region of the spectrum we have kept the dimension constant (consistent with $\kappa = 10$), albeit changing κ in accordance with $\kappa(t)$ in the calculation of the matrix elements. In this way we simplify the numerical description without losing physical content. In fig. 2 we display the energy correlation diagram for the first 42

symmetric eigenstates provided by the Hamiltonian (4). The left-hand side corresponds to the local limit where a clear polyad preserving pattern is evident up to polyad 6. In this limit the polyad in terms of local and normal number operators coincides with $P_N = P_L$. As $|t|$ increases apparent level crossings appear suggesting the location of the LNT. We will show however that the transition is not determined by these crossings, but by properties carried by the eigenstates as the polyad P_L is broken. There are several sensitive properties that provide a precise information for the transition region, on which we base our strategy:

- a) Components. The analysis of the dominant components of the eigenkets in both local and normal basis should reflect the transition. The normal basis, however, deserves some discussion since strictly speaking a normal basis does not exist in a set of Morse oscillators. In order to extract the components of the normal basis from the eigenstates we construct the normal states diagonalizing the number operators $\{\hat{v}_1, \hat{v}_3\}$ in the harmonic local basis $|n_1 n_2\rangle$. The resulting transformation matrix is inverted to substitute the local basis in the Morse eigenstates with the following identification: $|n_1 n_2\rangle \rightarrow |j v_1 v_2\rangle$. This approach is feasible as long as the maximum component of the eigenstates is located in the subspace of complete polyads.
- b) Fidelity. Another property to extract information about the transition is through the fidelity $F_\alpha(t)$ associated with a given eigenstate $|\Psi_\alpha\rangle$, and defined as the overlap between consecutive eigenstates parametrically separated by δt : $F_\alpha(t) = |\langle \Psi_\alpha; t | \Psi_\alpha; t + \delta t \rangle|^2$.
- c) Entropy. The transition may also be manifested through the entanglement between the two oscillators, a quantitative property measured calculating the entropy defined as [21]: $S_\alpha = -\sum_i \lambda_i \ln \lambda_i$, where λ_i is the i -th eigenvalue of the matrix $||\langle j v_1' | Tr_2 \rho_\alpha | j v_1 \rangle||$ with density operator $\rho_\alpha = |\Psi_\alpha\rangle\langle\Psi_\alpha|$, while $Tr_2 \rho_\alpha = \sum_{v_2} \langle j v_2 | \Psi_\alpha \rangle \langle \Psi_\alpha | j v_2 \rangle$. In the local limit the entropy vanishes, and it increases as the coupling appears.
- d) Probability density. We may also see the transition by plotting the probability density ρ_α associated with the eigenstate $|\Psi_\alpha\rangle$ in the coordinate representation: $\rho_\alpha(q_1, q_2) = |\langle q_1 q_2 | \Psi_\alpha \rangle|^2$. This property has proved to be useful in reflecting the local-normal character [7].
- e) Poincaré sections. Since during the LNT the polyads P_L and P_N are not preserved, chaos is expected to appear [27,28]. Consequently chaotic phase spaces in the polyad breaking regions should be manifested. In order to identify the transition, Poincaré sections will be relevant.

Analysis of the results. – We have chosen the states $\{26, 27, 28\}$ as a representative set displaying the main

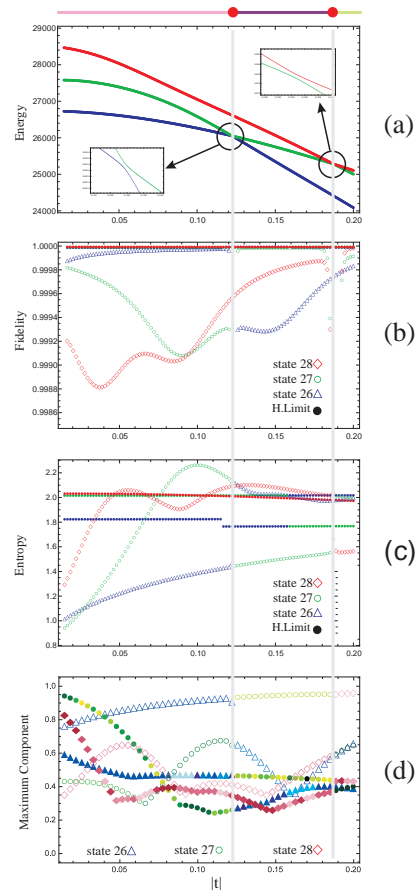


Fig. 3: (Colour online) Properties of the set of states $\{26, 27, 28\}$ in the interval $t[-0.014, -0.2]$: (a) Energies, (b) Fidelity, (c) Entropy and (d) Maximum local and normal components. In panel (d) full symbols correspond to maximum local components, while the corresponding empty symbols refer to the normal component.

features of the energy spectrum by the set of interacting Morse oscillators. These states can be located in fig. 2, where the state 27 stands out in black. Although the whole range of the transition from water to carbon dioxide is displayed, we shall constraint our analysis in the upper left part of the spectrum in the interval $|t| \in [0.0147, 0.2]$, since it is in this region where the LNT is manifested in different forms. In fig. 3(a) a zoom of the three levels is shown. Although at first sight crossing of levels appears, a more detailed analysis shows that they are avoided crossings [29,30].

The approaching of levels in the spectrum suggests a polyad breaking effect, but it does not provide a precise information about the region where it takes place. In fig. 3(b) the fidelity is displayed for the three states. As a reference the avoided crossings are marked with vertical lines in gray. While states 27 and 28 show a sensitive behavior under this property, state 26 presents a small change, very close to the harmonic limit until the first

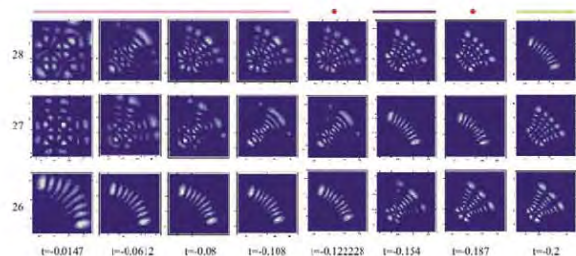


Fig. 4: (Colour online) Probability densities for the set of states $\{26, 27, 28\}$ as a function of the parameter x_g . The avoided energy crossings are indicated with a red circles.

avoided crossing appears. This is explained by the existing competition between local and normal character of the eigenstates displayed in panel (d). The fidelity detects slope component changes which may appear near or at the crossings of the local-normal maximum components, manifested along the transition. At the locations of avoided crossings, the fidelity curves of the states 26 and 27 are interchanged indicating state crossings. A similar situation appears at the second point, where the states 27 and 28 are interchanged. These crossings appear along the transition because we are in a high-energy region, but at low energies where no crossings appear, the properties displayed also detect the LNT in the same parametric region.

In fig. 3(c) the entropy is exhibited for the three states. In the pure local limit the entanglement and consequently the entropy is expected to vanish, this explains its small values near H_2O . As we move to the CO_2 parameters there is an entropy change associated with the LNT with features closely related to the local maximum component. After the transition the entropy of the states tends to the harmonic limit, which corresponds to constant values of the entropy. Here the avoided crossings are also manifested.

In fig. 3(d) we present the square of the maximum component in both local and normal bases. The local components correspond to filled symbols. The state 27 starts with an almost purely local character (0.95). As $|t|$ increases the local character rapidly diminishes with a proportional increasing of entropy. A similar situation appears in the state 28, although in this case a maximum and a minimum appear, in accordance to the local maximum component behavior. In contrast, the state 26 does not present such change in the first part, but after the crossing a change of dominance appears and is detected by the fidelity. Hence fidelity and entropy reflect in different form the subtle changes in the character of the eigenstates.

A picture of the studied states can be obtained by plotting the probability density distribution in the coordinate representation. In fig. 4 the probability density is shown for the three states as a function of the parameter t . The crossing points are indicated with full circles. Except for the state 26, the other two states present an evident local character with the parameters of water molecule.

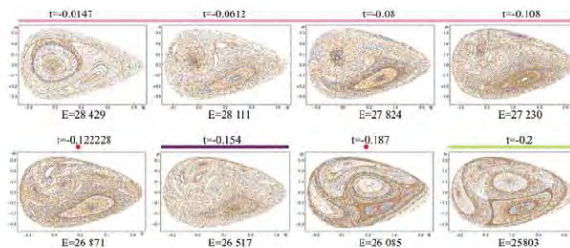


Fig. 5: (Colour online) Poincaré sections for the state 27 as a function of the parameter x_g .

The state 26 contains a mixed character, a feature reflected by the components in fig. 3(d). As $|t|$ increases, the transformation to NM character becomes manifest. This visual point of view however is quite imprecise since after the first crossing the change in the probability densities stops being noticeable, in contrast to the fidelity which continues to detect changes. The analysis of the plots before and after the red circles (avoided crossings) shows clearly that a crossing of states takes place [29,30]. At the crossing points a small change in the probability densities is revealed, although in general it will depend on the energy region as well as on the value of the parameter.

Finally in fig. 5, the Poincaré sections for the state 27 are shown for different values of the parameter. Each plot is associated with the corresponding energy in fig. 2, in such a way that it changes as we move to the normal limit represented by CO_2 . In these plots we notice that the LNT is manifested by a chaotic behavior. This is reasonable because the appearance of chaos has been associated with lacking of preserved quantities like the polyad number [31,32]. In the local limit we have integrable trajectories as well as in the normal limit. In the former case the polyad P_L is preserved, while in the latter P_N is a good quantum number. Hence it is in between, where the transition takes place, manifested with the appearance of chaos. In fig. 5 only the state 27 is analyzed because the other two states are so close in energy that classically they do not provide additional information. Although the chaotic transient regime associated with Poincaré sections is energy dependent, we can establish that a global chaotic regime indicates the LNT in more precise terms, something that we cannot say just with the condition (2). Notice that while the analysis leading to the condition (2) was based on the harmonic limit, the study in terms of Morse oscillators display the transition regime as suggested.

Appearance of chaos in a system of interacting Morse oscillators has been detected previously by considering different coupling strengths. Since working with exact interacting Morse oscillators involves the appearance of all the resonances [33], Poincaré sections are displayed in ref. [31] to elucidate the appropriate approximation which preserve the essential features of the system. The coupling strength in the kinetic energy is related to the masses and geometry of the system. Increasing this coupling may be interpreted either by a mass ratio and/or geometry modifications.

In this sense the appearance of chaos in refs. [31,32,34] may be interpreted as parametric transformations in the same direction as the presented analysis. Our work however addresses the polyad breaking phenomenon in search of regions where a system cannot be considered either normal or local, which is precisely associated with the appearance of chaos.

Conclusions. – In this work we have identified the LNT taking into account that the condition $P_L = P_N$ is not valid in the whole range of force and structure constants. The LNT has been studied using a 1D parametric form of the Hamiltonian for two interacting Morse oscillators. This system was chosen because it carries the main ingredients to successfully describe molecules with a LM behavior. The parametric form was based on the transformation from water to carbon dioxide molecule, through the set $\{x_g, x_f, \kappa\}$ of parameters in linear form. Although in our analysis the transition can be identified with a specific range of the parameter x_g , the transition features vary with the energy. This analysis differs from the previous studies of LMT in the sense that we are evaluating the range of parameters where the local force constants cannot be estimated using a local model, a region where the polyad P_L stops being preserved.

The transition was studied using several properties which proved to furnish significant physical insight into the molecular behavior. The fidelity is a sensitive property that detects slope changes in the maximum components of the eigenstates. On the other hand, the entropy reflects the local character of the eigenstates by its increasing when the local character diminishes. These properties are complementary and provide the relevant interval of the transition, but also the detailed transformation undergone by the eigenstates.

The probability densities were also analyzed during the transition, which is not manifested in all the states. From the correlation diagram we detect avoided crossings. These crossings do not establish a signature of the transition and appear as a consequence of the high-energy region analyzed. States of lower energy undergo the transition in the same region without presenting any crossing. Finally a semiclassical feature of our analysis is the identification of a clear LNT interval through the appearance of chaos coinciding with the abrupt changes in fidelity and entropy.

This work was supported by DGAPA-UNAM under project IN109113 and CONACyT with reference number 238494. The first author is also grateful for the scholarship (Posgrado en Ciencias Químicas) provided by CONACyT, México.

REFERENCES

- [1] KELLMAN M. E., *J. Chem. Phys.*, **93** (1990) 6630.
- [2] PAPOUŠEK D. and ALIEV M. R., *Molecular Vibrational-Rotational Spectra* (Elsevier) 1982.
- [3] KELLMAN M. E., *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **46** (1995) 395.
- [4] BUNKER P. R. and JENSEN P., *Molecular Symmetry and Spectroscopy* (National Research Council of Canada) 1998.
- [5] CHILD M. S. and LAWTON R. T., *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **71** (1981) 273.
- [6] JENSEN P., *Mol. Phys.*, **98** (2000) 1253.
- [7] CHILD M. S. and HALONEN L., *Adv. Chem. Phys.*, **57** (1984) 1.
- [8] HALONEN L., *Computational Molecular Spectroscopy* (John Wiley and Sons) 2000.
- [9] SAKO T. *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **113** (2000) 7292.
- [10] SAKO T. *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **117** (2002) 1641.
- [11] SIBERT III E. L. *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **77** (1982) 3595.
- [12] DAVIS M. J., *Int. Rev. Phys. Chem.*, **14** (1995) 15.
- [13] HELLER E. J. and DAVIS M. J., *J. Phys. Chem.*, **84** (1980) 1999.
- [14] KELLMAN M. E. and TYNG V., *Acc. Chem. Res.*, **40** (2007) 243.
- [15] XIAO L. and KELLMAN M. E., *J. Chem. Phys.*, **90** (1989) 6086.
- [16] SCHMID G. M. *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **219** (1994) 331.
- [17] KELLMAN M. E. and LYNCH E. D., *J. Chem. Phys.*, **88** (1988) 2205.
- [18] SAKO T. *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **114** (2001) 9441.
- [19] SHAO L. and KELLMAN M. E., *J. Chem. Phys.*, **93** (1990) 5805.
- [20] LEMUS R., *Adv. Phys. Chem.*, **2011** (2011) 593872.
- [21] BENENTI G. *et al.*, *Principles of Quantum Computation and Information* (World Scientific) 2004.
- [22] CASTAÑOS O. *et al.*, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **387** (2012) 012021; **403** (2014) 012003.
- [23] ROMERA E. *et al.*, *Phys. Scr.*, **89** (2014) 095103.
- [24] MILLS M. and ROBIETTE G., *Mol. Phys.*, **56** (1985) 743.
- [25] LEMUS R. *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **141** (2014) 054306.
- [26] ALVAREZ-BAJO O. *et al.*, *Mol. Phys.*, **106** (2008) 1275.
- [27] LU LZ. M. and KELLMAN M. E., *J. Chem. Phys.*, **107** (1997) 1.
- [28] KESHAVAMURTHY M. E. S. and EZRA G. S., *J. Chem. Phys.*, **107** (1997) 156.
- [29] KESHAVAMURTY S., *J. Phys. Chem. A*, **105** (2001) 2668.
- [30] YANG S. and KELLMAN M. E., *Phys. Rev. A*, **81** (2010) 062512.
- [31] JUNG C. *et al.*, *Chaos*, **11** (2001) 464.
- [32] CHAKRABORTY A. and KELLMAN M. E., *J. Chem. Phys.*, **129** (2008) 171104.
- [33] JAFFÉ CH. and BRUMER P., *J. Chem. Phys.*, **73** (1980) 5647.
- [34] MATSUSHITA T. and TERASAKA T., *Chem. Phys. Lett.*, **100** 138.

Bibliografía

- [1] E. Wilson, J. Decius, and P. Cross, *Molecular Vibrations*, vol. 23. 1955.
- [2] G. Herzberg, C. Jr, and B. L, *Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules.*, vol. 50. ACS Publications, 1946.
- [3] S. Califano, *Vibrational states*. John Wiley & Sons, 1976.
- [4] D. Papousek and M. R. Aliev, *Molecular vibrational-rotational spectra*. 1982.
- [5] M. E. Kellman, "Approximate constants of motion for vibrational spectra of many-oscillator systems with multiple anharmonic resonances," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 93, no. 9, pp. 6630–6635, 1990.
- [6] M. E. Kellman, "Algebraic methods in spectroscopy," *Annual Review of Physical Chemistry*, vol. 46, no. 1, pp. 395–422, 1995.
- [7] K. Yamanouchi, H. Yamada, and S. Tsuchiya, "Vibrational level structure of highly excited SO₂ in the electronic ground state as studied by stimulated emission pumping spectroscopy," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 88, no. 8, pp. 4664–4670, 1988.
- [8] K. Yamanouchi, S. Takeuchi, and S. Tsuchiya, "Vibrational level structure of highly excited SO₂ in the electronic ground state. ii. vibrational assignment by dispersed fluorescence and stimulated emission pumping spectroscopy," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 92, no. 7, pp. 4044–4054, 1990.
- [9] K. Yamanouchi, N. Ikeda, S. Tsuchiya, D. M. Jonas, J. K. Lundberg, G. W. Adamson, and R. W. Field, "Vibrationally highly excited acetylene as studied by dispersed fluorescence and stimulated emission pumping spectroscopy: Vibrational assignment of the feature states," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 95, no. 9, pp. 6330–6342, 1991.
- [10] D. J. Nesbitt and R. W. Field, "Vibrational energy flow in highly excited molecules: Role of intramolecular vibrational redistribution," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 100, no. 31, pp. 12735–12756, 1996.

- [11] H.-L. Dai and R. W. Field, *Molecular dynamics and spectroscopy by stimulated emission pumping*, vol. 4. World scientific, 1995.
- [12] S. L. Altmann, *Induced representations in crystals and molecules*. Academic Press, 1977.
- [13] P. R. Bunker and P. Jensen, *Molecular symmetry and spectroscopy*. NRC Research Press, 1998.
- [14] R. J. Hayward, B. R. Henry, and W. Siebrand, "Anharmonicity in polyatomic molecules: the problem of phase coincidence and applications to the ch-stretching overtone spectrum of benzene," *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 46, no. 2, pp. 207–213, 1973.
- [15] R. J. Hayward and B. R. Henry, "Anharmonicity in polyatomic molecules: A local-mode analysis of the XH-stretching overtone spectra of ammonia and methane," *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 50, no. 1-3, pp. 58–67, 1974.
- [16] R. J. Hayward and B. R. Henry, "Experimental manifestations of the local-mode description of high energy polyatomic overtone spectra," *Chemical Physics*, vol. 12, no. 4, pp. 387–396, 1976.
- [17] M. S. Child and R. T. Lawton, "Local and normal vibrational states: a harmonically coupled anharmonic-oscillator model," *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, vol. 71, pp. 273–285, 1981.
- [18] M. S. Child and L. Halonen, *Overtone frequencies and intensities in the local mode picture*. John Wiley and Sons, Inc., 1984.
- [19] L. Halonen, "Local mode vibrations in polyatomic molecules," *Advances in Chemical Physics*, vol. 104, pp. 41–180, 1998.
- [20] L. Halonen, "Computational molecular spectroscopy, edited by P. Jensen, and P. Bunker," 2000.
- [21] P. Jensen, "An introduction to the theory of local mode vibrations," *Molecular Physics*, vol. 98, no. 17, pp. 1253–1285, 2000.
- [22] J. W. Ellis, "Visible absorption bands of colorless liquids and their relation to infra-red bands," *Physical Review*, vol. 32, no. 6, p. 906, 1928.
- [23] J. W. Ellis, "Heats of linkage of CH and NH bonds from vibration spectra," *Physical Review*, vol. 33, no. 1, p. 27, 1929.

- [24] J. W. Ellis, "Molecular absorption spectra of liquids below 3μ ," *Transactions of the Faraday Society*, vol. 25, pp. 888–898, 1929.
- [25] R. Mecke, "Valency and deformation vibrations of multi-atomic molecules. III. Methane, acetylene, ethylene and halogen derivatives," *Zeit. für Phys. Chem. B*, vol. 17, pp. 1–20, 1932.
- [26] R. Mecke, "Das rotationsschwingungsspektrum des wasserdampfes. i," *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, vol. 81, no. 5, pp. 313–331, 1933.
- [27] B. Timm and R. Mecke, "Quantitative absorptionsmessungen an den ch-überschwingungen einfacher kohlenwasserstoffe," *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, vol. 98, no. 5, pp. 363–381, 1935.
- [28] R. Mecke, "Absorptionsuntersuchungen an kohlenwasserstoffen im nahen ultraroten," *Zeitschrift für Physik*, vol. 99, no. 3-4, pp. 217–235, 1936.
- [29] I. Mills and A. G. Robiette, "On the relationship of normal modes to local modes in molecular vibrations," *Molecular Physics*, vol. 56, no. 4, pp. 743–765, 1985.
- [30] I. Mills and F. Mompean, "Local modes and x, k relations in ethene and propadiene," *Chemical Physics Letters*, vol. 124, no. 5, pp. 425–431, 1986.
- [31] A. Gambi and R. G. D. Valle, "Local mode and normal mode models for molecules with two non-equivalent c–h bonds," *Molecular Physics*, vol. 105, no. 13-14, pp. 1779–1787, 2007.
- [32] K. K. Lehmann, "Beyond the X-K relations: Calculations of 1–1 and 2–2 resonance constants with application to hcn and dcn," *Molecular Physics*, vol. 66, no. 6, pp. 1129–1137, 1989.
- [33] M. Law and J. Duncan, "Anharmonic stretching vibrations expressed as local modes," *Molecular Physics*, vol. 93, no. 5, pp. 809–819, 1998.
- [34] M. Law and J. Duncan, "Anharmonically-coupled local mode to normal mode hamiltonian transformations: beyond the x, k-relations," *Molecular Physics*, vol. 93, no. 5, pp. 821–830, 1998.
- [35] A. Gambi and R. G. Della Valle, "Local mode and normal mode models for molecules with two non-equivalent c–h bonds," *Molecular Physics*, vol. 105, no. 13-14, pp. 1779–1787, 2007.

- [36] K. K. Lehmann, "On the relation of child and lawton's harmonically coupled anharmonic-oscillator model and darling-dennison couplinga," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 79, no. 2, pp. 1098–1098, 1983.
- [37] M. E. Kellman, "Algebraic resonance dynamics of the normal/local transition from experimental spectra of aba triatomics," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 83, no. 8, pp. 3843–3858, 1985.
- [38] T. Sako, K. Yamanouchi, and F. Iachello, "Intermultiplet interactions in normal and local mode molecules in the algebraic force-field expansion approach," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 113, no. 17, pp. 7292–7305, 2000.
- [39] T. Sako, K. Yamanouchi, and F. Iachello, "Algebraic effective resonance hamiltonian approach to highly excited so 2 (x 1 a 1): Effect of bending excitation on local-mode bifurcation," *The Journal of chemical physics*, vol. 117, no. 4, pp. 1641–1648, 2002.
- [40] E. L. Sibert III, J. T. Hynes, and W. P. Reinhardt, "Quantum mechanics of local mode aba triatomic molecules," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 77, no. 7, pp. 3595–3604, 1982.
- [41] M. J. Davis, "Analysis of highly excited vibrational eigenstates," *International Reviews in Physical Chemistry*, vol. 14, no. 1, pp. 15–66, 1995.
- [42] E. J. Heller and M. J. Davis, "Molecular overtone bandwidths from classical trajectories," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 84, no. 16, pp. 1999–2001, 1980.
- [43] M. E. Kellman and V. Tyng, "The dance of molecules: New dynamical perspectives on highly excited molecular vibrations," *Accounts of Chemical Research*, vol. 40, no. 4, pp. 243–250, 2007.
- [44] L. Xiao and M. E. Kellman, "Unified semiclassical dynamics for molecular resonance spectra," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 90, no. 11, pp. 6086–6098, 1989.
- [45] G. Schmid, S. Coy, R. Field, and R. Silbey, "Duffing's oscillator and the normal to local mode transition in ab₂ triatomic molecules," *Chemical Physics Letters*, vol. 219, no. 5-6, pp. 331–338, 1994.
- [46] M. E. Kellman and E. D. Lynch, "Semiclassical phase space evolution of fermi resonance spectra," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 88, no. 4, pp. 2205–2215, 1988.

- [47] T. Sako, K. Yamanouchi, and F. Iachello, "Classical-limit analysis of the normal-to-local transition by the algebraic effective hamiltonian approach," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 114, no. 21, pp. 9441–9452, 2001.
- [48] L. Xiao and M. E. Kellman, "Catastrophe map classification of the generalized normal-local transition in fermi resonance spectra," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 93, no. 8, pp. 5805–5820, 1990.
- [49] L. Halonen and T. Carrington Jr, "Fermi resonances and local modes in water, hydrogen sulfide, and hydrogen selenide," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 88, no. 7, pp. 4171–4185, 1988.
- [50] R. Lemus, "Potential energy surfaces using algebraic methods based on unitary groups," *Advances in Physical Chemistry*, vol. 2011, p. 38, 2011.
- [51] T. Matsushita, A. Narita, and T. Terasaka, "Chaotic behavior of a classical coupled morse system around the escape energy region," *Chemical Physics Letters*, vol. 95, no. 2, pp. 129–134, 1983.
- [52] T. Matsushita and T. Terasaka, "Mass dependence of the kolmogorov—arnold—moser stability and low-order resonances in the kinetically coupled two-degree-of-freedom morse system," *Chemical Physics Letters*, vol. 100, no. 2, pp. 138–144, 1983.
- [53] T. Matsushita and T. Terasaka, "A connection between classical chaos and the quantized energy spectrum: Level-spacing distributions in a kinetically coupled quantum morse system with two degrees of freedom," *Chemical Physics Letters*, vol. 105, no. 5, pp. 511–517, 1984.
- [54] A. Chakraborty and M. E. Kellman, "Effective hamiltonian for chaotic coupled oscillators," 2008.
- [55] P. Leach and S. Andriopoulos, "The ermakov equation: a commentary," *Applicable Analysis and Discrete Mathematics*, vol. 2, no. 2, pp. 146–157, 2008.
- [56] P. V. Ermakov, "Second-order differential equations: conditions of complete integrability," *Applicable Analysis and Discrete Mathematics*, vol. 2, no. 2, pp. 123–145, 2008.
- [57] G. Carney, L. Curtiss, and S. Langhoff, "Improved potential functions for bent ab₂ molecules: water and ozone," *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 61, no. 3, pp. 371–381, 1976.

- [58] G. Carney, S. Langhoff, and L. Curtiss, "Variational calculations of vibrational properties of ozone," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 66, no. 8, pp. 3724–3738, 1977.
- [59] G. Carney, S. Giorgianni, and K. N. Rao, "Strengths of ozone fundamentals in the infrared: Variational calculations," *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 80, no. 1, pp. 158–165, 1980.
- [60] P. M. Morse, "Diatomic molecules according to the wave mechanics. ii. vibrational levels," *Phys. Rev.*, vol. 34, pp. 57–64, Jul 1929.
- [61] S.-H. Dong and R. Lemus, "Ladder operators for the modified pöschl–teller potential," *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 86, no. 3, pp. 265–272, 2002.
- [62] I. Benjamin, R. Levine, and J. L. Kinsey, "High-lying levels of ozone via an algebraic approach," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 87, no. 5, pp. 727–729, 1983.
- [63] O. Van Roosmalen, I. Benjamin, and R. Levine, "A unified algebraic model description for interacting vibrational modes in aba molecules," *The Journal of chemical physics*, vol. 81, no. 12, pp. 5986–5997, 1984.
- [64] F. Iachello and S. Oss, "Model of n coupled anharmonic oscillators and applications to octahedral molecules," *Physical Review Letters*, vol. 66, no. 23, p. 2976, 1991.
- [65] F. Iachello and S. Oss, "Vibrational spectroscopy and intramolecular relaxation of benzene," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 99, no. 10, pp. 7337–7349, 1993.
- [66] R. J. M. Arias, A. Frank and F. Pérez-Bernal, "Algebraic description of stretching and bending modes in non-linear triatomic molecules," *Revista Mexicana de Física*, vol. 41, no. 5, p. 703, 1994.
- [67] F. Iachello and R. D. Levine, *Algebraic theory of molecules*. Oxford University Press, 1995.
- [68] A. Frank, R. Lemus, R. Bijker, F. Pérez-Bernal, and J. Arias, "A general algebraic model for molecular vibrational spectroscopy," 1996.
- [69] A. Leviatan and M. W. Kirson, "Intrinsic and collective structure of an algebraic model of molecular rotation-vibration spectra," *Annals of Physics*, vol. 188, no. 1, pp. 142–185, 1988.
- [70] O. Castaños and R. Lemus, "Potential energy surfaces in algebraic molecular models using coherent states," *Molecular Physics*, vol. 108, no. 5, pp. 597–610, 2010.

- [71] A. Frank, R. Lemus, M. Carvajal, C. Jung, and E. Ziemniak, "Su(2) approximation to the coupling of morse oscillators," *Chemical Physics Letters*, vol. 308, no. 1–2, pp. 91 – 98, 1999.
- [72] M. Carvajal, R. Lemus, A. Frank, C. Jung, and E. Ziemniak, "An extended su(2) model for coupled morse oscillators," *Chemical Physics*, vol. 260, no. 1–2, pp. 105 – 123, 2000.
- [73] R. Lemus and R. Bernal, "Connection of the vibron model with the modified pöschl–teller potential in configuration space," *Chemical Physics*, vol. 283, no. 3, pp. 401–417, 2002.
- [74] M. Sánchez-Castellanos, R. Lemus, M. Carvajal, F. Pérez-Bernal, and J. Fernández, "A study of the raman spectrum of co 2 using an algebraic approach," *Chemical Physics Letters*, vol. 554, pp. 208–213, 2012.
- [75] M. Sánchez-Castellanos and R. Lemus, "A systematic polyad breaking approach to anharmonic systems," *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, vol. 41, no. 17, p. 175101, 2008.
- [76] P. D, *Molecular Vibrational-Rotational Spectra*. Elsevier Science Ltd, 1982.
- [77] H. Meyer, "The molecular hamiltonian," *Annual review of physical chemistry*, vol. 53, no. 1, pp. 141–172, 2002.
- [78] R. N. Zare, *Angular momentum: understanding spatial aspects in chemistry and physics*. Wiley-Interscience, 2013.
- [79] E. L. Sibert III, "Theoretical studies of vibrationally excited polyatomic molecules using canonical van vleck perturbation theory," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 88, no. 7, pp. 4378–4390, 1988.
- [80] E. L. Sibert, "Vanvlk: an algebraic manipulation program for canonical van vleck perturbation theory," *Computer physics communications*, vol. 51, no. 1-2, pp. 149–160, 1988.
- [81] X.-G. Wang, E. L. Sibert III, and J. M. Martin, "Anharmonic force field and vibrational frequencies of tetrafluoromethane (cf 4) and tetrafluorosilane (sif 4)," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 112, no. 3, pp. 1353–1366, 2000.
- [82] J. Castillo-Chará and E. L. Sibert III, "Full dimensional theoretical study of the torsion-vibration eigenstates and torsional splittings of ch 3 oh," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 119, no. 22, pp. 11671–11681, 2003.

- [83] S. G. Ramesh and E. L. Sibert III, "Combined perturbative-variational investigation of the vibrations of chbr 3 and cdbr 3," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 120, no. 23, pp. 11011–11025, 2004.
- [84] J. Zúñiga, J. A. G. Picón, A. Bastida, and A. Requena, "Optimal internal coordinates, vibrational spectrum, and effective hamiltonian for ozone," *The Journal of chemical physics*, vol. 126, no. 24, p. 244305, 2007.
- [85] M. S. Child and L. Halonen, *Overtone Frequencies and Intensities in the Local Mode Picture*. John Wiley and Sons, Inc., 2007.
- [86] J.-P. Blaizot and G. Ripka, *Quantum theory of finite systems*, vol. 3. MIT press Cambridge, 1986.
- [87] M. Bermúdez-Montaña, R. Lemus, and O. Castaños, "Fidelity, entropy, and poincaré sections as tools to study the polyad breaking phenomenon," *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 116, no. 1, p. 13001, 2016.
- [88] "Vibrational excitations in h2o in the framework of a local model," *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 225, number =.
- [89] M. Bermúdez-Montaña and R. Lemus, "A study of vibrational excitations of ozone in the framework of a polyad preserving model of interacting morse oscillators," *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 331, pp. 89–105, 2017.
- [90] R. Aures, K.-H. Gericke, C. Maul, G. Trott-Kriegeskorte, M. Kawasaki, and Y. Nakano, "Excited state dynamics of cl 2 o in the near ultraviolet," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 117, no. 5, pp. 2141–2150, 2002.
- [91] T. Saarinen, E. Kauppi, and L. Halonen, "Potential energy surface for f2o," *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 142, no. 1, pp. 175–181, 1990.
- [92] E. Kauppi and L. Halonen, "A simple curvilinear internal coordinate model for vibrational energy levels," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 96, no. 4, pp. 2933–2941, 1992.
- [93] H. Vilanove and M. Jacon, "Discrete variable representation method applied to the determination of $j = 0$ vibrational bound states of no2," *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 55, no. 5, pp. 419–427, 1995.
- [94] M. Sánchez-Castellanos, R. Lemus, M. Carvajal, and F. Pérez-Bernal, "A novel connection between algebraic spectroscopic parameters and force constants in the

- description of vibrational excitations of linear triatomic molecules,” *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 253, no. 1, pp. 1–15, 2009.
- [95] I. Suzuki, “General anharmonic force constants of carbon disulfide,” *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 48, no. 6, pp. 1685–1690, 1975.
- [96] S.-J. GU, “Fidelity approach to quantum phase transitions,” *International Journal of Modern Physics B*, vol. 24, no. 23, pp. 4371–4458, 2010.
- [97] O. Castaños, R. López-Peña, E. Nahmad-Achar, and J. Hirsch, “Quantum phase transitions in the lmg model by means of quantum information concepts,” vol. 387, no. 1, p. 012021, 2012.
- [98] E. Romera, M. Calixto, and O. Castaños, “Phase space analysis of first-, second-and third-order quantum phase transitions in the lipkin–meshkov–glick model,” *Physica Scripta*, vol. 89, no. 9, p. 095103, 2014.
- [99] R. Jozsa, “Fidelity for mixed quantum states,” *Journal of Modern Optics*, vol. 41, no. 12, pp. 2315–2323, 1994.
- [100] P. Zanardi and N. Paunković, “Ground state overlap and quantum phase transitions,” *Physical Review E*, vol. 74, no. 3, p. 031123, 2006.
- [101] G. Benenti, G. Casati, and G. Strini, “Principles of quantum computation and information: Volume ii: Basic tools and special topics,” 2007.
- [102] X.-W. Hou, M.-F. Wan, and Z.-Q. Ma, “Entanglement of vibrational modes in triatomic molecules,” *Chemical Physics Letters*, vol. 426, no. 4–6, pp. 469 – 473, 2006.
- [103] *Peculiar motion in two dimensions*. WORLD SCIENTIFIC, 2002.
- [104] H. Cruz, D. Schuch, O. Castaños, and O. Rosas-Ortiz, “Time-evolution of quantum systems via a complex nonlinear riccati equation. i. conservative systems with time-independent hamiltonian,” *Annals of Physics*, vol. 360, no. 0, pp. 44 – 60, 2015.
- [105] H. R. Lewis Jr, “Classical and quantum systems with time-dependent harmonic-oscillator-type hamiltonians,” *Physical Review Letters*, vol. 18, no. 13, p. 510, 1967.
- [106] I. Malkin, V. Man’Ko, and D. Trifonov, “Coherent states and transition probabilities in a time-dependent electromagnetic field,” *Physical Review D*, vol. 2, no. 8, p. 1371, 1970.

- [107] I. Malkin, V. Man'Ko, and D. Trifonov, "Linear adiabatic invariants and coherent states," *Journal of Mathematical Physics*, vol. 14, no. 5, pp. 576–582, 1973.
- [108] M.-M. n. Cruz and R. Lemus *Mol. Phys.* Submitted.
- [109] D. Schuch, "Connection between quantum mechanical and classical time evolution of certain dissipative systems via a dynamical invariant," *Journal of Mathematical Physics*, vol. 48, no. 12, p. 122701, 2007.
- [110] D. Schuch *et al.*, "Riccati and Ermakov equations in time-dependent and time-independent quantum systems," *Sigma*, vol. 4, no. 043, p. 16, 2008.
- [111] D. Schuch, O. Castaños, and O. Rosas-Ortiz, "Generalized creation and annihilation operators via complex nonlinear Riccati equations," in *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 442, p. 012058, IOP Publishing, 2013.
- [112] W.-M. Zhang, R. Gilmore, *et al.*, "Coherent states: theory and some applications," *Reviews of Modern Physics*, vol. 62, no. 4, p. 867, 1990.
- [113] M. Sánchez-Castellanos, R. Lemus, M. Carvajal, and F. Pérez-Bernal, "The potential energy surface of CO₂ from an algebraic approach," *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 112, no. 21, pp. 3498–3507, 2012.
- [114] H. Vilanove and M. Jacon, "Discrete variable representation method applied to the determination of $j = 0$ vibrational bound states of NO₂," *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 55, no. 5, pp. 419–427, 1995.
- [115] L. Christensen, N. Larsen, F. Nicolaisen, T. Pedersen, G. Sørensen, and H. Egsgaard, "Far-IR spectroscopy of ozone as a means of quantification of ozone isotopomers," *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 175, no. 2, pp. 220 – 233, 1996.
- [116] A. Messiah, *Quantum mechanics, vol. 1 & 2*. Dover, 1999.
- [117] D. Morales, "A proof of the equivalence of two formulas for the matrix elements of the Morse potential," *Journal of Mathematical Chemistry*, vol. 22, no. 2-4, pp. 255–257, 1997.
- [118] O. Alvarez-Bajo, J. Arias, J. Gomez-Camacho, and R. Lemus, "An approach to the study of the continuum effects in systems of interacting Morse oscillators," *Molecular Physics*, vol. 106, no. 9-10, pp. 1275–1289, 2008.
- [119] S. Keshavamurthy, "On dynamical tunneling and classical resonances," *The Journal of chemical physics*, vol. 122, no. 11, p. 114109, 2005.

- [120] C. Jung, E. Ziemniak, M. Carvajal, A. Frank, and R. Lemus, "Comparison between phase space structures in coupled morse systems and in various su (2) approximations," *Chaos: An Interdisciplinary Journal of Nonlinear Science*, vol. 11, no. 3, pp. 464–473, 2001.
- [121] M. Rose, *Elementary Theory of Angular Momentum*. Dover, New York, 1995.
- [122] R. Lemus, J. M. Arias, and J. Gómez-Camacho, "An su (1, 1) dynamical algebra for the morse potential," *Journal of Physics A: Mathematical and General*, vol. 37, no. 5, p. 1805, 2004.
- [123] R. P. Wayne, "Chemistry of atmospheres," 1993.
- [124] E. F. van Dishoeck, "Molecules in astrophysics: probes and processes," vol. 178, 1997.
- [125] J.-M. Flaud, C. Camy-Peyret, C. P. Rinsland, M. A. H. Smith, and V. M. Devi, "Atlas of ozone spectral parameters from microwave to medium infrared," 1990.
- [126] Y. L. Babikov, S. N. Mikhailenko, A. Barbe, and V. G. Tyuterev, "S&mpo—an information system for ozone spectroscopy on the web," *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 145, pp. 169–196, 2014.
- [127] A. Banichevich, S. D. Peyerimhoff, and F. Grein, "Potential energy surfaces of ozone in its ground state and in the lowest-lying eight excited states," *Chemical physics*, vol. 178, no. 1, pp. 155–188, 1993.
- [128] G. Yan, D. Xie, *et al.*, "A refined potential energy surface and the rovibrational states for the electronic ground state of ozone," *Molecular Physics*, vol. 93, pp. 867–872, 1998.
- [129] D. Xie, H. Guo, and K. A. Peterson, "Accurate ab initio near-equilibrium potential energy and dipole moment functions of the ground electronic state of ozone," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 112, no. 19, pp. 8378–8386, 2000.
- [130] V. G. Tyuterev, S. Tashkun, P. Jensen, A. Barbe, and T. Cours, "Determination of the effective ground state potential energy function of ozone from high-resolution infrared spectra," *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 198, no. 1, pp. 57–76, 1999.
- [131] R. Siebert, P. Fleurat-Lessard, R. Schinke, M. Bittererová, and S. Farantos, "The vibrational energies of ozone up to the dissociation threshold: Dynamics calculations on an accurate potential energy surface," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 116, no. 22, pp. 9749–9767, 2002.

- [132] V. G. Tyuterev, R. V. Kochanov, S. A. Tashkun, F. Holka, and P. G. Szalay, “New analytical model for the ozone electronic ground state potential surface and accurate ab initio vibrational predictions at high energy range,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 139, no. 13, p. 134307, 2013.
- [133] F. Pérez-Bernal, J. Arias, A. Frank, R. Lemus, and R. Bijker, “Symmetry-adapted algebraic description of stretching and bending vibrations of ozone,” *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 184, no. 1, pp. 1–11, 1997.
- [134] M. Child, “Quantum states in a champagne bottle,” *Journal of Physics A: Mathematical and General*, vol. 31, no. 2, p. 657, 1998.
- [135] M. Child, T. Weston, and J. Tennyson, “Quantum monodromy in the spectrum of h₂o and other systems: new insight into the level structure of quasi-linear molecules,” *Molecular Physics*, vol. 96, no. 3, pp. 371–379, 1999.
- [136] O. Álvarez-Bajo, R. Lemus, M. Carvajal, and F. Pérez-Bernal, “Equivalent rotations associated with the permutation inversion group revisited: Symmetry projection of the rovibrational functions of methane,” *Mol. Phys.*, vol. 109, pp. 797–812, 2011.
- [137] J.-Q. Chen, J. Ping, and F. Wang, “Group representation theory for physicists,” 2002.
- [138] R. Lemus, “A general method to obtain vibrational symmetry adapted bases in a local scheme,” *Molecular Physics*, vol. 101, no. 16, pp. 2511–2528, 2003.
- [139] L. Walters, “The p-shell nuclei in a $(0 + 2)\hbar\omega$ model space,” *Ph.D. Thesis. University of Rijks, Groningen*.
- [140] P. J. Brussaard and P. W. M. Glaudemans, “Shell-model applications in nuclear spectroscopy,” 1977.
- [141] J. Zúñiga, J. A. G. Picón, A. Bastida, and A. Requena, “On the use of optimal internal vibrational coordinates for symmetrical bent triatomic molecules,” *The Journal of chemical physics*, vol. 122, no. 22, p. 224319, 2005.
- [142] I. Kozin, D. Sadovskii, and B. Zhilinskií, “Assigning vibrational polyads using relative equilibria: application to ozone,” *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 61, no. 13, pp. 2867–2885, 2005.
- [143] Z.-M. Lu and M. E. Kellman, “Phase space structure of triatomic molecules,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 107, no. 1, pp. 1–15, 1997.

- [144] A. Barbe, J. Plateaux, V. G. Tyuterev, and S. Mikhailenko, “Analysis of high resolution measurements of the $2\nu_1 + 3\nu_3$ band of ozone: coriolis interaction with the $\nu_1 + 3\nu_2 + 2\nu_3$ band,” *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 59, no. 3-5, pp. 185–194, 1998.
- [145] B. Perevalov, S. Kassi, V. Perevalov, S. Tashkun, and A. Campargue, “High sensitivity cw-crds spectroscopy of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ and $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ between 5851 and 7045 cm^{-1} : Line positions analysis and critical review of the current databases,” *J. Mol. Spectr.*, vol. 252, pp. 143–159, 2008.
- [146] A. Haskopoulos and G. Maroulis, “Carbon dioxide interacting with rare gases: Insights from high-level ab initio calculations of polarizability and hyperpolarizability effects,” *Chem. Phys.*, vol. 475, pp. 90–103, 2016.
- [147] L. Rothman, R. Hawkins, R. Wattson, and R. Gamache, “Energy levels, intensities, and linewidths of atmospheric carbon dioxide bands,” *J. Quant. Spectr. Rad. Trans.*, vol. 48, p. 537–566, 1992.
- [148] C. Miller and L. Brown, “Near infrared spectroscopy of carbon dioxide i. $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ line positions,” *J. Mol. Spectrosc.*, vol. 228, pp. 329–354, 2004.
- [149] R. Lemus, M. Sánchez-Castellanos, F. Pérez-Bernal, J. Fernández, and M. Carvajal, “Simulation of the raman spectra of CO_2 : Bridging the gap between algebraic models and experimental spectra,” *J. Chem. Phys.*, vol. 141, p. 054306, 2014.
- [150] A. Campargue, D. Bailly, J. Teffo, S. Tashkun, and V. Perevalov, “The $\nu_1 + 5\nu_3$ dyad of $^{12}\text{CO}_2$ and $^{13}\text{CO}_2$,” *J. Mol. Spectr.*, vol. 193, pp. 204–212, 1999.
- [151] G. Weireauch, G. Wumaier, A. Campargue, S. Tashkun, V. Perevalov, and J. Teffo, “The $2\nu_1 + 5\nu_3$ triad of $^{12}\text{CO}_2$,” *J. Mol. Spectr.*, vol. 198, pp. 187–188, 1999.
- [152] G. Weireauch and A. Campargue, “Spectroscopy and intensity measurements of the $3\nu_1 + 3\nu_3$ tetrad of $^{12}\text{CO}_2$ and $^{13}\text{CO}_2$,” *J. Mol. Spectr.*, vol. 207, pp. 263–268, 2001.
- [153] S. Kassi, K. Song, and A. Campargue, “High sensitivity cw-cavity ring down spectroscopy of $^{12}\text{CO}_2$ near 1.35 μm (i): line positions,” *J. Quant. Spectr. Rad. Trans.*, vol. 110, pp. 1801–1814, 2009.
- [154] K. Song, S. Kassi, S. Tashkun, V. Perevalov, and A. Campargue, “High sensitivity cw-cavity ring down spectroscopy of $^{12}\text{CO}_2$ near 1.35 μm (ii): New observations and line intensities modeling,” *J. Quant. Spectr. Rad. Trans.*, vol. 111, pp. 332–344, 2010.

- [155] E. Karlovets, S. Kassi, S. Tashkun, V. Perevalov, and A. Campargue, “High sensitivity cavity ring down spectroscopy of carbon dioxide in the 1.19–1.26 μm region,” *J. Quant. Spectr. Rad. Trans.*, vol. 144, pp. 137–153, 2014.
- [156] D. Jaquemart, Y. Borkov, O. Lyulin, S. Tashkun, and V. Perevalov, “Fourier transform spectroscopy of CO_2 isotopologues at 1.6 μm : Line positions and intensities,” *J. Quant. Spectr. Rad. Trans.*, vol. 160, pp. 1–9, 2015.
- [157] T. Petrova, A. Solodov, A. Solodov, O. Lyulin, Y. Borkov, S. Tashkun, and V. Perevalov, “Measurements of CO_2 line parameters in the 9250–9500 cm^{-1} and 10,700–10,860 cm^{-1} regions,” *J. Quant. Spectr. Rad. Trans.*, vol. 164, pp. 109–116, 2015.
- [158] Y. Tan, X.-Q. Zhao, A.-W. Liu, S.-M. Hu, O. Lyulin, S. Tashkun, and V. Perevalov, “Cavity ring-down spectroscopy of CO_2 overtone bands near 830 nm,” *J. Quant. Spectr. Rad. Trans.*, vol. 165, pp. 22–27, 2015.
- [159] A. McCoy and E. S. III, “Perturbative calculations of vibrational ($j=0$) energy levels of linear molecules in normal coordinate representations,” *J. Chem. Phys.*, vol. 95, pp. 3476–3487, 1991.
- [160] J. Cerezo, A. Bastida, A. Requena, and J. Zuñiga, “Rovibrational energies, partition functions and equilibrium fractionation of the CO_2 isotopologues,” *J. Quant. Spectr. Rad. Trans.*, vol. 147, pp. 233–251, 2014.
- [161] A. Chedin and J. Teffo, “The carbon dioxide molecule: a new derivation of the potential, spectroscopic, and molecular constants,” *J. Mol. Spectrosc.*, vol. 107, pp. 333–342, 1984.
- [162] J. Zuñiga, M. Alacid, A. Bastida, F. Carvajal, and A. Requena, “Determination of a potential energy surface for CO_2 using generalized internal vibrational coordinates,” *J. Mol. Spectr.*, vol. 195, pp. 137–146, 1999.
- [163] J. Zuñiga, A. Bastida, M. Alacid, and A. Requena, “Variational calculations of rovibrational energies for CO_2 ,” *J. Mol. Spectr.*, vol. 205, pp. 62–72, 2001.
- [164] M. Sánchez-Castellanos, R. Lemus, M. Carvajal, and F. Pérez-Bernal, “The potential energy surface of CO_2 from an algebraic approach,” *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 112, no. 21, pp. 3498–3507, 2012.
- [165] A. Hoy, I. Mills, and G. Strey, “Anharmonic force constant calculations,” *Molecular Physics*, vol. 24, no. 6, pp. 1265–1290, 1972.

- [166] F. Iachello and S. Oss *J. Chem. Phys.*, vol. 104, p. 6996, 1996.
- [167] F. Iachello, F. Pérez-Bernal, and P. H. Vaccaro *Chem. Phys. Lett.*, vol. 375, p. 309, 2003.
- [168] F. Pérez-Bernal, L. Santos, P. Vaccaro, and F. Iachello *Chem. Phys. Lett.*, vol. 414, p. 398, 2005.
- [169] F. Pérez-Bernal and F. Iachello *Phys. Rev. A*, vol. 77, p. 032115, 2008.
- [170] O. Álvarez-Bajo, R. Lemus, M. Carvajal, and F. Pérez-Bernal, “Symmetry projection of the rovibrational functions of methane,” *AIP conference proceedings*, vol. 1323, pp. 191–202, 2010.
- [171] R. Lemus, “Quantum numbers and the eigenfunction approach to obtain symmetry adapted functions for discrete symmetries,” *Symmetry*, vol. 4, no. 4, pp. 667–685, 2012.
- [172] R. Lemus, M. Sánchez-Castellanos, F. Pérez-Bernal, J. Fernández, and M. Carvajal, “Simulation of the raman spectra of co2: Bridging the gap between algebraic models and experimental spectra,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 141, no. 5, p. 054306, 2014.
- [173] E. Kauppi and L. Halonen, “A simple curvilinear internal coordinate model for vibrational energy levels,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 96, no. 4, pp. 2933–2941, 1992.