



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**DESCRIPCIÓN ALGEBRAICA DE LOS MODOS DE TENSION DE
MOLÉCULAS CON SIMETRÍA OCTAÉDRICA: ESTUDIO DE LA
TRANSICIÓN DE MODOS LOCALES A MODOS NORMALES**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA

Leonardo Coello Escalante



CDMX

2020



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE Dra. María Eugenia Herminia Costas Basín

VOCAL Dr. Fernando Colmenares Landín

SECRETARIO Dr. Renato Lemus Casillas

1° SUPLENTE Dr. J. Jesús Hernández Trujillo

2° SUPLENTE Dr. Luis Emilio Orgaz Baqué

INSTITUTO DE CENCIAS NUCLEARES

DEPARTAMENTO DE ESTRUCTURA DE LA MATERIA

ASESOR DEL TEMA

Dr. Renato Lemus Casillas

SUSTENTANTE

Leonardo Coello Escalante

AGRADECIMIENTOS

Estoy profundamente agradecido con el Dr. Renato Lemus, por ser tan generoso con su tiempo y su conocimiento

Este trabajo fue apoyado a través del proyecto DGAPA-IN212020 de la UNAM

A mis padres, mi abuela y mi hermano

A mis amigos, y a Camila

RESUMEN

Este trabajo teórico está situado en el área general de la espectroscopía molecular. Específicamente, se presenta la descripción de excitaciones vibracionales de tensión de moléculas con simetría octaédrica. El método empleado está basado en la propuesta de un Hamiltoniano efectivo (que contiene las interacciones de mayor relevancia), cuyos parámetros espectroscópicos son ajustados a las energías experimentales.

En sus orígenes, el estudio de excitaciones vibracionales en moléculas se trabajó de forma exclusiva en el contexto de modos normales, el cual asimismo posee una conexión directa con la aproximación armónica al potencial vibracional. Conforme las técnicas espectroscópicas adquirieron mejor resolución, y se pudieron explorar regiones más excitadas de los espectros vibracionales, se encontró que muchos sistemas no se adecuaban a una descripción en términos de un comportamiento puramente normal en las vibraciones. En respuesta a esta problemática, en la década de 1980 se desarrolló la teoría de vibraciones moleculares en términos de modos locales, la cual proporciona una explicación clara de la fenomenología observada.

Tanto para un tratamiento con modos normales como para uno en términos de modos locales, la descripción se puede realizar en el espacio de configuración de los grados de libertad vibracionales, o bien mediante su conexión con espacios algebraicos. Este trabajo es una continuación de desarrollos recientes que presentan una conexión directa en el espacio algebraico entre el esquema normal y el local, relacionando los osciladores simetrizados de los modos normales con osciladores locales, mediante una transformación canónica que preserva la poliada local. Con esta conexión, es posible evaluar de forma directa la relativa validez de considerar inicialmente un comportamiento local en las vibraciones en oposición a uno normal, en términos de la calidad de las constantes de fuerza que se obtienen de un ajuste por mínimos cuadrados a energías experimentales. Se encontró que las constantes de fuerza que se derivan de un esquema normal son en general adecuadas, mientras que las que se obtienen de considerar un comportamiento local únicamente adquieren validez conforme el sistema se aproxima al límite local puro. En el marco de este modelo algebraico, también se ha estudiado de forma explícita la transición local-normal en sistemas de dos osciladores interactuantes, mediante el análisis del fenómeno de rompimiento de poliada que se asocia con la transición.

Los grados de libertad de tensión en moléculas con simetría octaédrica constituyen un sistema de seis osciladores acoplados, el cual no ha sido analizado con los métodos descritos previamente. Debido a la estructura de una molécula octaédrica, existen incluso a orden cuadrático dos tipos de interacciones locales entre los grados de libertad de tensión que se deben considerar (esto es, interacciones ecuatoriales y axiales). En este sentido, su estudio presenta la oportunidad para explorar la manera en que se extienden los métodos desarrollados y los hallazgos que se han hecho en sistemas con menos grados de libertad en el contexto de este modelo. El tratamiento analítico es general para cualquier molécula con simetría octaédrica, pero también se presentan de forma explícita los ajustes para la serie de fluoruros SF_6 , WF_6 y UF_6 . El progresivo incremento en la diferencia de masa entre el átomo central y el flúor proporciona las condiciones ideales para estudiar las contribuciones estructurales y dinámicas en la transición local-normal, y evaluar la adecuación de ambos esquemas mediante la calidad de las constantes de fuerza obtenidas.

3.2.1. Fundamentos: Conjuntos completo de operadores que conmutan, operadores de clase y números cuánticos	43
3.2.2. Metodología	47
3.3. Aplicación al grupo puntual O_h	48
3.3.1. Construcción del CCOC-II	48
3.3.2. Proyección de los grados de libertad de tensión de moléculas con simetría octaédrica	52
3.4. La proyección de un espacio de producto directo	54
3.4.1. Representaciones de un espacio de producto directo y coeficientes de acoplamiento	54
3.4.2. Aplicación a la obtención de los coeficientes de acoplamiento de las coordenadas simetrizadas de tensión de moléculas con simetría octaédrica	57

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4. Esquema normal para la descripción de excitaciones vibracionales de tensión en moléculas con simetría octaédrica, de tipo AX_6	61
4.1. Espacio de configuración	61
4.1.1. Hamiltoniano de tensiones en coordenadas internas	61
4.1.2. Aproximación armónica al Hamiltoniano de tensiones	65
4.1.3. Modos normales y coordenadas adaptadas por simetría	67
4.2. Espacio algebraico	71
5. Moléculas octaédricas.- Esquema local y conexión normal-local	73
5.1. Espacio de configuración	73
5.2. Espacio algebraico	74
5.3. Conexión normal-local	76
5.4. Modelo HCAO para la descripción de los grados de libertad de tensión de moléculas con simetría octaédrica	79
6. Ajustes de los espectros de tensión de las moléculas SF_6 , WF_6 y UF_6	81
6.1. Funciones base	81
6.2. Estimación de los parámetros iniciales	82
6.2.1. Aproximación armónica	82
6.2.2. Estimación de la profundidad de los pozos de potencial	83

6.3. Resultados de los ajustes: energías y parámetros espectroscópicos	85
6.3.1. Aproximación armónica	86
6.3.2. Modelo HCAO	87
6.3.3. Osciladores de Morse acoplados	88
6.4. Constantes de fuerza (locales y normales)	95
6.4.1. Aproximación armónica	96
6.4.2. Modelo HCAO	96
6.4.3. Osciladores de Morse acoplados	97
6.5. Análisis de la transición local-normal	99
7. CONCLUSIONES	109
8. BIBLIOGRAFÍA	111

1. Introducción

1.1. Contexto general y motivación

Este trabajo teórico está situado en el área general de la espectroscopía molecular, que consiste en el estudio de la interacción entre radiación electromagnética y sistemas moleculares [1]. La posición que ocupa esta disciplina en la química es central, ya que constituye la principal vía de la que disponemos para elucidar y comprender la estructura y la dinámica de sistemas moleculares [1-3]. Esta información es crucial tanto para propósitos analíticos de caracterización e identificación [2,3], como para el estudio de reactividad química y otros procesos dinámicos [4,5].

En su planteamiento más general, la teoría detrás de la espectroscopía molecular tiene como propósito la descripción de la evolución temporal de sistemas moleculares en contacto con el campo electromagnético oscilatorio de la radiación, sujetos a las posibles interacciones que pueden tener lugar [6]. Dichas interacciones son la absorción, emisión o dispersión de radiación, cuyo efecto sobre la molécula son transiciones entre ciertos estados estacionarios del sistema [1, 2, 6]. El hecho de que el efecto observable de la interacción molécula-radiación sean transiciones energéticas en la estructura interna de la molécula, refleja la necesidad de tener una buena descripción del sistema molecular aislado, que es confirmada ante el hecho de que las reglas de selección para las transiciones inducidas por la radiación son determinadas mediante el cálculo sistemático de los elementos de matriz de los operadores de momento de transición (dipolar o cuadrupolar) en la base de estados estacionarios del sistema [1, 7, 8]. Entonces, la adecuada descripción espectroscópica de una molécula exige de una buena descripción de sus estados estacionarios en el vacío. Para lograr esto, es necesario resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para la molécula en cuestión, lo cual representa por sí mismo un reto de proporciones considerables.

La ecuación de Schrödinger de los estados estacionarios de una molécula es difícil de resolver fundamentalmente debido a que se trata de un sistema de muchos cuerpos interactuantes. En la medida en que fuera posible desacoplar los grados de libertad involucrados y separar el Hamiltoniano molecular en componentes que dependen de subconjuntos ajenos de coordenadas, el problema asimismo se reduciría a problemas más sencillos cuya solución es plausible [1, 2, 8]. Esto equivale a proponer la descomposición del espacio de Hilbert de los estados de la molécula, en subespacios de funciones que dependen de conjuntos ajenos de coordenadas, permitiendo que los estados de la molécula sean expresables como el producto directo de funciones de onda pertenecientes a cada subespacio. Debido a que existen interacciones entre todos los grados de libertad moleculares, su separación inevitablemente requiere de la introducción de aproximaciones. La calidad de una aproximación depende de la magnitud del acoplamiento entre los grados de libertad que se pretenden desacoplar, que a su vez está determinada, entre otros factores, por la diferencia energética entre los grados de libertad considerados [1, 8, 9].

La clasificación de coordenadas moleculares en grados de libertad de traslación, electrónicos, vibracionales y rotacionales (excluyendo espín nuclear), provee del esquema natural para llevar a cabo la separación, ya que las escalas energéticas asociadas con excitaciones de estos diferentes grados de libertad suelen diferir substancialmente [10]. Las traslaciones moleculares se pueden separar de forma exacta y sin complicaciones, mediante una transformación de coordenadas al centro de masa de la molécula [7]. La aproximación de Born-Oppenheimer permite desacoplar los

grados de libertad electrónicos de los grados de libertad rotacionales y vibracionales, y es sumamente exitosa y de amplia validez (en el sentido de que la gran mayoría de sistemas se adhieren al comportamiento supuesto por la aproximación). El fundamento físico que cimienta la aproximación de Born-Oppenheimer tiene su origen en el hecho de que la masa del electrón es tres órdenes de magnitud menor que la masa de un nucleón. Como consecuencia, los electrones y los núcleos se desenvuelven en escalas temporales y energéticas radicalmente diferentes (particularmente, las excitaciones electrónicas son mucho más energéticas que excitaciones rotacionales-vibracionales, y la estructura electrónica se ajusta de manera prácticamente instantánea a cambios en la configuración de los núcleos). Esto permite realizar una separación efectiva del Hamiltoniano en uno electrónico y uno nuclear (de rotación-vibración), lo cual a su vez da origen al concepto de la superficie de energía potencial de una molécula, que consiste en la energía de los estados electrónicos en función de las coordenadas nucleares, y en gran medida define la dinámica de los núcleos [1, 7-10]. Una transformación al centro de masa nuclear, seguida de una transformación a un marco de referencia que rota con la molécula, permite distinguir coordenadas rotacionales (ángulos de Euler) de las vibracionales. La aproximación a la que se recurre para separar estos grados de libertad, es conocida como la aproximación del rotor rígido. La validez de esta aproximación es considerablemente más limitada que Born-Oppenheimer, debido a que su éxito depende, como el nombre lo indica, de que la molécula sea rígida. Concretamente, esto se traduce a que se desprecian tanto efectos de distorsión en la longitud de los enlaces debido a las rotaciones, como fuerzas de coriolis, lo cual en muchas ocasiones introduce errores importantes. No obstante, es un buen punto de partida y permite separar el Hamiltoniano de los grados de libertad nucleares completamente en un Hamiltoniano rotacional y uno vibracional. Los términos de distorsión centrífuga y de coriolis siempre pueden ser introducidos como correcciones tras haber realizado la primera aproximación [8].

El esquema presentado es entonces el punto de partida para realizar la descripción completa de los estados estacionarios de una molécula, y permite estudiar las diversas excitaciones moleculares de manera separada. El presente trabajo está dedicado a la descripción de excitaciones vibracionales de moléculas poliatómicas; particularmente, de las excitaciones vibracionales de tensión de moléculas con simetría octaédrica. En principio, puesto que la superficie de energía potencial de una molécula define la estructura de sus niveles vibracionales, es posible describir su espectro mediante un cálculo de primeros principios basado en los resultados de métodos de estructura electrónica [8, 10, 11]. No obstante, el costo computacional requerido para obtener resultados precisos por esta vía suele ser sumamente elevado. En este sentido, el desarrollo de métodos teóricos basados en ajustar parámetros espectroscópicos de Hamiltonianos vibracionales efectivos a energías experimentales, provee de una alternativa computacionalmente eficiente para realizar descripciones detalladas de espectros vibracionales, y validar las superficies de energía potencial calculadas por métodos de primeros principios [11, 12].

Desde sus orígenes, el estudio de los grados de libertad de vibración en moléculas poliatómicas está intrínsecamente ligado con el concepto de modo normal [13, 14]. Una descripción en términos de modos normales consiste en modelar las vibraciones como un conjunto de osciladores armónicos acoplados, en donde cada oscilador corresponde a una coordenada normal, que describe un movimiento colectivo y concertado de los núcleos [1]. Durante décadas, las excitaciones vibracionales en moléculas se trabajaron de forma exclusiva en el contexto de modos normales, el

cual asimismo posee una conexión directa con la aproximación armónica al potencial vibracional, ya que son la base de coordenadas que diagonalizan el Lagrangiano armónico de las vibraciones [7]. Esta descripción resultó ser satisfactoria durante las primeras décadas del desarrollo de la espectroscopía vibracional, principalmente debido a que la baja resolución de las técnicas experimentales limitaba el análisis a la región de los fundamentales.

No obstante, conforme las técnicas espectroscópicas adquirieron mejor resolución, y se pudieron explorar regiones más excitadas de los espectros vibracionales, se encontró que muchos sistemas no se adecuaban a una descripción en términos de un comportamiento puramente normal en las vibraciones. Particularmente, se encontraron efectos como desdoblamientos de niveles energéticos y tunelaje entre mínimos de potencial, que no podían ser explicados de forma satisfactoria en términos de modos normales [15]. Además, puesto que a energías elevadas los efectos anarmónicos en las vibraciones se manifiestan de forma más evidente, era necesario generar descripciones que incluyeran la anarmonicidad de forma natural. Una posibilidad para llegar a una mejor descripción, consiste en llevar el desarrollo del potencial a un orden superior, permaneciendo en la base de modos normales, introduciendo elementos fuera de la diagonal en el Hamiltoniano vibracional [7, 8, 10]. Este esquema dio origen al concepto de poliada, que es un pseudo número cuántico que se conserva en las interacciones resonantes que dan origen a los términos no diagonales en la base de modos normales [9]. Sin embargo, la introducción de correcciones de orden superior por sí misma, realmente no provee del contexto natural para interpretar el espectro de estados altamente excitados, que claramente no se apegan a un modelo de modos normales. En respuesta a esta problemática, en la década de 1980 se desarrolló la teoría de vibraciones moleculares en términos de modos locales, la cual proporciona una explicación clara de la fenomenología observada [15, 16]. La descripción local de vibraciones moleculares consiste en considerar los enlaces y sus ángulos como un conjunto de osciladores locales acoplados. Desde esta perspectiva, se estudia el comportamiento individual de los enlaces, cuyas vibraciones se pueden modelar directamente con potenciales anarmónicos. La construcción de un Hamiltoniano vibracional efectivo en una base de modos locales nuevamente permite definir una poliada, en donde se incluyen las interacciones relevantes entre grados de libertad locales [15 - 18].

Tanto para un tratamiento con modos normales como para uno en términos de modos locales, la descripción se puede realizar en el espacio de configuración de los grados de libertad vibracionales, o bien mediante su conexión con espacios algebraicos, en términos de operadores de ascenso y descenso actuando sobre estados en su representación energética [9, 12]. Un tratamiento algebraico presenta la importante ventaja de que todos los cálculos se pueden realizar con manipulaciones relativamente sencillas y métodos de álgebra lineal, sin la necesidad de integrar. Además, la realización algebraica permite identificar y representar las resonancias dominantes en el espectro de forma sencilla, y como consecuencia, la poliada (normal o local) del sistema se puede construir sin complicaciones [19-21].

Desde que la teoría de modos locales adquirió popularidad, se han realizado numerosos esfuerzos dirigidos a encontrar la conexión local-normal [22]. Puesto que ambos modelos son válidos en diferentes condiciones, se han buscado las características que dictan si un sistema va a presentar un comportamiento predominantemente normal, o local [23]. En este sentido, se ha encontrado que el grado de localidad es determinado por contribuciones estructurales y dinámicas: un comportamiento

local está caracterizado principalmente por acoplamientos débiles entre enlaces que presentan efectos anarmónicos considerables, lo cual generalmente ocurre conforme la diferencia de masa entre los átomos que forman el enlace incrementa. De forma complementaria, la descripción normal es adecuada para sistemas donde el acoplamiento vibracional entre enlaces es fuerte y la diferencia de masa entre átomos enlazantes es pequeña [17, 18, 23]. De estos hallazgos se ha concluido que la transición local-normal está regulada de forma general por la relativa fuerza de las interacciones fuera de la diagonal en una base local, con respecto a las interacciones diagonales [15].

Esta tesis es una continuación de desarrollos recientes [24-26] que presentan una conexión directa en el espacio algebraico entre el esquema normal y el local, relacionando los osciladores simetrizados de los modos normales con osciladores locales, mediante una transformación canónica que preserva la poliada local. La conexión entre modos normales y locales se realiza empleando operadores bosónicos, pero posteriormente se incluyen efectos anarmónicos mediante la sustitución de los operadores bosónicos locales por operadores de ascenso y descenso asociados al potencial de Morse, que satisfacen las relaciones de conmutación del álgebra $su(2)$ [27]. Con esta conexión, es posible evaluar de forma directa la relativa validez de considerar inicialmente un comportamiento local en las vibraciones en oposición a uno normal, en términos de la calidad de las constantes de fuerza que se obtienen de un ajuste por mínimos cuadrados a energías experimentales. Para sistemas de dos y tres osciladores interactuantes, se ha demostrado que la dependencia con respecto a las constantes de fuerza y de estructura de los parámetros espectroscópicos obtenidos por un esquema local, se puede recuperar de los que se obtienen en un esquema de modos normales conectando con una base local, mediante una aproximación lineal en su desarrollo en serie de Taylor. Asimismo, se encontró que las constantes de fuerza que se derivan de un esquema normal son en general adecuadas, mientras que las que se obtienen de considerar un comportamiento local únicamente adquieren validez conforme el sistema se aproxima al límite local puro y la aproximación lineal mencionada previamente es válida. En el marco de este modelo algebraico, también se ha estudiado de forma explícita la transición local-normal en sistemas de dos osciladores interactuantes (moléculas triatómicas), mediante el análisis del fenómeno de rompimiento de poliada que se asocia con la transición [24, 25].

Los grados de libertad de tensión en moléculas con simetría octaédrica constituyen un sistema de seis osciladores acoplados, el cual no ha sido analizado con los métodos descritos previamente. Debido a la estructura de una molécula octaédrica, existen incluso a orden armónico dos tipos de interacciones locales entre los grados de libertad de tensión que se deben considerar (esto es, interacciones ecuatoriales y axiales) [28, 29]. En este sentido, su estudio presenta la oportunidad para explorar la manera en que se extienden los métodos desarrollados y los hallazgos que se han hecho en sistemas con menos grados de libertad en el contexto de este modelo. El tratamiento analítico es general para cualquier molécula con simetría octaédrica, pero también se presentan de forma explícita los ajustes para la serie de fluoruros SF_6 , WF_6 y UF_6 . El progresivo incremento en la diferencia de masa entre el átomo central y el flúor proporciona las condiciones ideales para estudiar las contribuciones estructurales y dinámicas en la transición local-normal, y evaluar la adecuación de ambos esquemas mediante la calidad de las constantes de fuerza obtenidas. Cabe mencionar que un antecedente importante del presente trabajo, es un artículo publicado en 1983 por Halonen y Child [28], en el que estudian los espectros de tensión de los fluoruros octaédricos mencionados previamente, pero en el contexto de un modelo puramente local, en el que consideran

cada enlace como un oscilador de Morse, y aproximan los acoplamientos mediante interacciones armónicas. Se busca comparar los resultados obtenidos con el modelo algebraico que se presenta aquí, con los reportados por Halonen y Child, y con los obtenidos bajo el modelo de osciladores anarmónicos armónicamente acoplados (HCAO por sus siglas en inglés), que consiste en un modelo algebraico basado en la diagonalización del Hamiltoniano en una base de oscilador armónico, con correcciones anarmónicas en la diagonal [23, 29, 30]. Para los propósitos del presente trabajo basta con desarrollar el Hamiltoniano vibracional hasta orden cuadrático, que para este sistema resulta contener tres parámetros espectroscópicos (cuatro si se considera la anarmonicidad).

Esta tesis está estructurada de la siguiente manera. La primera parte (antecedentes y metodología) está dedicada a presentar los fundamentos teóricos y las herramientas empleadas para realizar la descripción algebraica de espectros vibracionales. Particularmente, en el capítulo dos se presentan los aspectos generales de la teoría de vibraciones moleculares, en el espacio de configuración y en el espacio algebraico. El capítulo tres está dedicado a una discusión acerca de la relevancia de la simetría en el estudio de sistemas moleculares en general, y se presenta el método de funciones propias, empleado para obtener una base adaptada por simetría. La segunda parte del trabajo (resultados y discusión) presenta la aplicación de las herramientas introducidas en los capítulos anteriores para describir a los grados de libertad de tensión de moléculas con simetría octaédrica. En el capítulo cuatro se obtienen los modos normales de tensión en el espacio de configuración, y se llega a la representación algebraica normal del Hamiltoniano de tensiones. En el capítulo cinco se presenta la descripción del sistema partiendo de un esquema de modos locales, se conecta la representación de modos normales con locales mediante una transformación canónica, y se relacionan los parámetros espectroscópicos de ambos esquemas. El capítulo seis consiste en la presentación de los resultados de los ajustes por mínimos cuadrados realizados para las moléculas SF_6 , WF_6 y UF_6 . Se calculan las constantes de fuerza a partir de los parámetros espectroscópicos derivados del ajuste, y se comparan los resultados del esquema de modos normales y de modos locales, con el fin de analizar una transición normal-local en el sistema de estudio.

1.2. Objetivos

Este trabajo consta de dos objetivos generales, que por su parte se pueden descomponer en una variedad de objetivos particulares.

- Realizar la descripción algebraica de los grados de libertad de tensión de moléculas con simetría octaédrica a orden cuadrático en un esquema de modos normales, y conectar con un esquema de modos locales.
 - ♦ Estudiar los grados de libertad de tensión en el espacio de configuración referido a coordenadas curvilíneas de desplazamiento interno, para encontrar los modos normales mediante la diagonalización del Lagrangiano armónico del sistema.
 - ♦ Hacer el tratamiento algebraico tanto desde una perspectiva de modos normales como de modos locales, mediante la relación de los operadores bosónicos asociados a los osciladores con las variables del espacio de configuración.
 - ♦ Conectar la descripción normal con la descripción local mediante una transformación canónica sobre los operadores bosónicos normales.
 - ♦ Encontrar las expresiones de los parámetros espectroscópicos (normales y locales), en términos de las constantes de estructura y de fuerza del sistema.

- ♦ Encontrar una relación entre las expresiones de las constantes de fuerza normales y las locales, mediante un desarrollo en serie de Taylor de los parámetros espectroscópicos normales, con respecto a las constantes de fuerza y de estructura.
 - ♦ Sustituir los operadores bosónicos de los osciladores locales con operadores de ascenso/descenso del oscilador de Morse, con el propósito de incluir efectos anarmónicos.
- Realizar un ajuste por mínimos cuadrados de los parámetros espectroscópicos del Hamiltoniano en su representación algebraica, a las energías experimentales de los espectros de tensión de las moléculas SF₆, WF₆ y UF₆. Estudiar la transición local-normal en los sistemas de estudio.
 - ♦ A partir de los valores de los parámetros espectroscópicos obtenidos del ajuste, calcular las tres constantes de fuerza involucradas en el Hamiltoniano de tensiones de cada molécula, empleando las expresiones derivadas de un tratamiento puramente local, y aquellas que se obtienen de un esquema de modos normales referido a osciladores locales.
 - ♦ Comparar los resultados del ajuste con los que reportan Halonen y Child.
 - ♦ Comparar las constantes de fuerza obtenidas por ambos esquemas entre sí y con respecto a valores reportados en la literatura. Observar si se presenta alguna tendencia en los valores de las constantes normales y locales a lo largo de la serie de fluoruros estudiados.
 - ♦ Encontrar una cantidad que se pueda emplear como una medida cuantitativa del grado de localidad de los sistemas estudiados, y usarla para determinar qué tan locales o normales son las oscilaciones en los sistemas estudiados. Relacionar este resultado con la tendencia observada en los valores de las constantes de fuerza.

1.3. Hipótesis

- La aplicación de una transformación canónica sobre los operadores bosónicos normales del Hamiltoniano armónico de tensiones de moléculas octaédricas va a producir como resultado un Hamiltoniano local que preserva la poliada (considerada como la suma de los operadores de número de cada oscilador local).
- Las expresiones para los parámetros espectroscópicos obtenidos mediante un esquema de modos locales se pueden recuperar de los parámetros normales, mediante un desarrollo en serie de Taylor con respecto a las constantes de estructura y de fuerza de la molécula, cortando la serie en los términos lineales.
- Esto se podrá ver reflejado en los ajustes de la serie de fluoruros octaédricos. Concretamente, se espera que conforme incrementa la masa del átomo central en la serie, incrementa el carácter local de las oscilaciones, y por consiguiente se espera observar una disminución en la diferencia numérica entre las constantes de fuerza locales y normales a lo largo de la serie.
- Con respecto a la exactitud de los modelos, se espera que las constantes de fuerza normales siempre sean una mejor estimación. Conforme el sistema adquiere un comportamiento predominantemente local, las constantes de fuerza locales se van a aproximar a los valores de referencia, pero las constantes normales nunca van a perder validez.

2. Generalidades acerca de la descripción de excitaciones vibracionales en sistemas moleculares

Uno de los principales objetivos de este trabajo, es estudiar algebraicamente la transición normal-local en las vibraciones (de tensión) de una serie de moléculas con simetría octaédrica. Para llevar a cabo este análisis es necesario realizar la descripción algebraica de los sistemas tanto desde una perspectiva de modos normales, como desde una perspectiva de modos locales. La descripción normal consiste en emplear una base de modos normales (referidos a coordenadas internas) para plantear el Hamiltoniano, y asociarle a cada modo un conjunto de operadores normales de ascenso y descenso para llegar a su realización algebraica. Por otra parte, el esquema de modos locales consiste en emplear simplemente las coordenadas internas como base, ya que éstas proporcionan directamente la descripción independiente (local) de los grados de libertad moleculares, y de forma análoga, asignarle a cada coordenada interna un álgebra de operadores de ascenso y descenso. Ambos esquemas pueden llegar a producir resultados radicalmente diferentes; esto se ve reflejado, por ejemplo, en las expresiones analíticas de los parámetros espectroscópicos que se obtienen por ambos métodos, en términos de constantes de estructura y de fuerza de la molécula [24].

Antes de discutir los métodos algebraicos, es importante presentar cómo se describen las vibraciones moleculares en el espacio de configuración, ya que la manera en la que se llega a una formulación algebraica es mediante la conexión de los operadores de ascenso y descenso con las coordenadas y momentos del sistema. Por este motivo es imperativo conocer, antes que nada, el planteamiento de un Hamiltoniano vibracional referido a estas variables, y se explora en la primera sección. La segunda sección de este capítulo está dedicada a presentar los detalles de la descripción algebraica de excitaciones vibracionales, tanto desde una perspectiva normal, como desde una local. También se aborda la conexión normal-local, la forma en que se puede cuantificar el grado de localidad de un sistema, y bajo qué circunstancias se rompe con el comportamiento concertado de los modos normales.

2.1. Espacio de configuración

2.1.1. Elección de sistema de coordenadas

En el estudio de las excitaciones vibracionales en el espacio de configuración, existen dos principales alternativas para la elección del sistema de coordenadas [7, 13]. La descripción se puede llevar a cabo en coordenadas cartesianas, donde a cada átomo de la molécula se le asocia un vector de tres componentes que define su posición en el espacio, o bien en coordenadas curvilíneas de desplazamiento interno, en donde los enlaces y sus ángulos son considerados directamente como los grados de libertad moleculares y el desplazamiento se expresa con respecto a la configuración de equilibrio de la molécula. La principal ventaja de trabajar en coordenadas cartesianas es que el operador de energía cinética adquiere una representación diagonal [7]. No obstante, la elección de coordenadas cartesianas conlleva la desventaja de que la forma del potencial vibracional puede llegar a ser arbitrariamente complicada, con constantes de fuerza sin una interpretación física evidente, además de que necesariamente se incluyen los grados de libertad de traslación y rotación, que deben ser identificados y eliminados del tratamiento. Por otra parte, el estudio en coordenadas internas presenta la virtud de que la representación del potencial es considerablemente simple, sus constantes de fuerza adquieren una interpretación física clara y elegante en términos de uniones

químicas, y las traslaciones y rotaciones moleculares son excluidas del tratamiento desde un principio [7]. La problemática que implica trabajar con coordenadas internas, es que la representación del operador de energía cinética pierde simplicidad, ya que la transformación introduce elementos fuera de la diagonal que deben ser incluidos mediante la matriz G de Wilson [13]. Asimismo, en el estudio de moléculas con alta simetría en coordenadas internas, comúnmente se da la situación de que emergen grados de libertad redundantes (conocidos como grados de libertad espurios), que deben ser identificados y eliminados, tanto del Hamiltoniano como de la base considerada [7, 9, 26].

El presente trabajo se llevó a cabo en coordenadas internas, por una parte debido a las ventajas mencionadas previamente, pero también porque es el sistema de coordenadas natural para describir un comportamiento local [24]. Esto permitirá analizar el grado de localidad en los sistemas de estudio. A pesar de esto, es conveniente presentar un breve preámbulo sobre el tratamiento en coordenadas cartesianas, ya que provee del punto de partida para justificar el formalismo en coordenadas internas. El desarrollo que se presenta a continuación inicialmente es clásico en su totalidad, posteriormente se discuten métodos para cuantizar los sistemas.

2.1.2. Coordenadas cartesianas

La dinámica de un sistema de N cuerpos se puede describir en términos de 3N grados de libertad. Por ende, para la descripción de la dinámica nuclear de una molécula con N átomos, se requieren de 3N grados de libertad, que en este caso corresponden a las coordenadas cartesianas que definen las posiciones de todos los núcleos en el espacio. No obstante, el conjunto de 3N coordenadas cartesianas incluye grados de libertad de traslación de la molécula en su totalidad, de rotación, y de vibración. La traslación de una molécula en tres dimensiones se describe con tres grados de libertad (las coordenadas cartesianas del centro de masa), mientras que las rotaciones se describen con dos o tres grados de libertad (que corresponden a los ángulos de Euler), para moléculas lineales y no lineales respectivamente; los grados de libertad que describen vibraciones moleculares son entonces 3N-6 (o 3N-5 en moléculas lineales) [7, 13]. Para la descripción de vibraciones moleculares, es necesario poder identificar los grados de libertad externos (traslación y rotación), para poder eventualmente separarlos del tratamiento. Una manera de realizar esto es mediante la imposición de un conjunto de restricciones sobre el sistema de referencia, de tal forma que los grados de libertad dejen de ser completamente independientes. Si se emplean las condiciones adecuadas, las coordenadas que resultan ser redundantes corresponden precisamente a los grados de libertad externos, permitiendo su identificación y eliminación del tratamiento [13]. Dichas restricciones reciben el nombre de condiciones de Eckart, y consisten en exigir que el sistema de ejes cartesianos que definen las coordenadas nucleares se esté moviendo junto con la molécula (con el origen en el centro de masa), y estén rotando con la molécula [8]. Definiendo $\mathbf{r}_\alpha = (x_\alpha, y_\alpha, z_\alpha)$ como las coordenadas cartesianas del núcleo α , $\mathbf{r}_\alpha^{eq.} = (x_\alpha^{eq.}, y_\alpha^{eq.}, z_\alpha^{eq.})$ como su posición de equilibrio, y $\Delta\mathbf{r}_\alpha = \mathbf{r}_\alpha - \mathbf{r}_\alpha^{eq.} = (\Delta x_\alpha, \Delta y_\alpha, \Delta z_\alpha)$ como los desplazamientos relativos al equilibrio, las condiciones de Eckart traslacionales se pueden expresar como:

$$\sum_{\alpha=1}^N m_\alpha \Delta\mathbf{r}_\alpha = \mathbf{0} ; \quad (2.1)$$

Mientras que las condiciones de Eckart rotacionales son [13, 14]:

$$\sum_{\alpha=1}^N m_{\alpha} (\mathbf{r}_{\alpha}^{eq.} \times \Delta \mathbf{r}_{\alpha}) = \mathbf{0} ; \quad (2.2)$$

Las condiciones (2.2) se pueden interpretar físicamente como la restricción de que, para oscilaciones pequeñas, el momento angular total en el sistema de referencia sea cero. Como se verá más adelante, hay ocasiones en las que la identidad de los grados de libertad externos se hace evidente sin la necesidad de aplicar (2.1) y (2.2) directamente. Por lo tanto, generalmente se plantea el problema con todos los $3N$ grados de libertad moleculares, y posteriormente se identifican las traslaciones y rotaciones.

Para el tratamiento formal del problema, es conveniente realizar un cambio de variables a coordenadas pesadas por masa, de la siguiente manera [7]:

$$q_1 = \sqrt{m_1} \Delta x_1, \quad q_2 = \sqrt{m_1} \Delta y_1, \quad q_3 = \sqrt{m_1} \Delta z_1, \quad q_4 = \sqrt{m_2} \Delta x_2, \dots ; \quad (2.3)$$

Estas coordenadas son base (ortogonal) del espacio de configuración $3N$ -dimensional. El Lagrangiano del sistema es:

$$L = T - V ; \quad (2.4)$$

Donde la energía cinética en términos de las coordenadas pesadas por masa adquiere la forma [7]:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \dot{q}_i^2 ; \quad (2.5)$$

De la ecuación anterior se puede observar que la representación matricial de la energía cinética en la base de desplazamientos cartesianos es diagonal desde un principio. La forma exacta del potencial (la superficie de energía potencial) se obtiene en principio de la solución de la ecuación de Schrödinger para los grados de libertad electrónicos. Sin embargo, esto representa una tarea sumamente complicada y laboriosa, y para la gran mayoría de los sistemas moleculares únicamente se pueden obtener soluciones numéricas aproximadas. Alternativamente, valiéndonos del hecho de que el potencial es una función analítica de las coordenadas nucleares, se puede proponer un desarrollo en serie de Taylor alrededor de las posiciones de equilibrio [7, 9]:

$$V = V_0 + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 q_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j + \frac{1}{3!} \sum_{i,j,k=1}^{3N} \left(\frac{\partial^3 V}{\partial q_i \partial q_j \partial q_k} \right)_0 q_i q_j q_k + \dots ; \quad (2.6)$$

En el equilibrio, el potencial nuclear alcanza un mínimo y se puede igualar a cero, eliminando el primer término en el desarrollo. Por este mismo motivo, las primeras derivadas con respecto a todas las coordenadas evaluadas en el equilibrio se desvanecen, eliminando la corrección a primer orden. El potencial que resulta de estas consideraciones es:

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} k_{ij} q_i q_j + \frac{1}{3!} \sum_{i,j,k=1}^{3N} \left(\frac{\partial^3 V}{\partial q_i \partial q_j \partial q_k} \right)_0 q_i q_j q_k + \dots ; \quad (2.7)$$

Donde se definieron las constantes de fuerza k_{ij} como:

$$k_{ij} = k_{ji} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 ; \quad (2.8)$$

Recordando que las coordenadas q_i tienen un factor de raíz cuadrada de masa, es conveniente definir también constantes de fuerza en términos de desplazamientos puros [7]:

$$k_{ij} = \frac{k'_{ij}}{\sqrt{m_i m_j}} ; \quad (2.9)$$

Habiendo definido la forma general del Lagrangiano vibracional, para conocer la dinámica del sistema se debe desarrollar el potencial a un orden definido, y resolver las ecuaciones de Euler-Lagrange, con la siguiente forma general [7]:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0, \quad i = 1, \dots, 3N ; \quad (2.10)$$

Su solución proporcionaría la evolución temporal del conjunto de coordenadas nucleares $\{q_i(t)\}$ a partir de un conjunto de condiciones iniciales, lo cual asimismo permitiría definir frecuencias de oscilación de los átomos alrededor de su posición de equilibrio que, tras cuantizar el sistema, permitirían conocer las energías de los estados vibracionales, y ajustar a energías experimentales obtenidas de espectros vibracionales. Por lo general, el potencial se desarrolla hasta un orden que permita una convergencia satisfactoria en el ajuste; un desarrollo a orden superior implica una mayor cantidad de parámetros a ajustar, lo cual a veces es necesario para alcanzar mejor convergencia (una menor desviación rms) [9]. Una primera aproximación consiste en desarrollar el potencial al mínimo orden posible, que en este caso corresponde a conservar únicamente términos de orden cuadrático. Ésta es conocida como la aproximación armónica al potencial vibracional, y se presenta detalladamente a continuación ya que es un punto de partida de enorme importancia que da origen a los modos normales de vibración.

2.1.3. Modos Normales

El Lagrangiano vibracional en coordenadas cartesianas, bajo la aproximación armónica, tiene la siguiente forma:

$$L(\{q_i, \dot{q}_i\}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \dot{q}_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} k_{ij} q_i q_j ; \quad (2.11)$$

Como se verá más adelante, la descripción de la dinámica es posible a través de la diagonalización del Lagrangiano vibracional. Se puede anticipar que siempre será posible diagonalizar un Lagrangiano con la forma general de (2.11), ya que es una forma cuadrática, y toda forma

cuadrática se puede diagonalizar con un cambio de base apropiado [31]. A continuación se replantea (2.11) en forma vectorial:

$$L(\{q_i, \dot{q}_i\}) = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{q}}^\dagger \dot{\mathbf{q}} - \frac{1}{2} \mathbf{q}^\dagger \mathbf{K} \mathbf{q} ; \quad (2.12)$$

Donde:

$$\mathbf{q}^\dagger = (q_1, q_2, \dots, q_{3N}), \quad \dot{\mathbf{q}}^\dagger = (\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_{3N}) ; \quad (2.13)$$

Puesto que el potencial únicamente es función de las coordenadas, y la energía cinética solamente depende de sus derivadas temporales, al introducir el Lagrangiano en (2.10) se obtiene:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial T(\{\dot{q}_i\})}{\partial \dot{q}_i} - \frac{\partial V(\{q_i\})}{\partial q_i} = 0, \quad i = 1, \dots, 3N ; \quad (2.14)$$

$$\therefore \ddot{q}_i + \sum_{j=1}^{3N} k_{ij} q_j = 0, \quad i = 1, \dots, 3N ; \quad (2.15)$$

(2.15) son las ecuaciones diferenciales que describen el movimiento de 3N osciladores armónicos acoplados. Una posible solución general del sistema es [7]:

$$q_i = A_i \cos(\sqrt{\lambda} t + \epsilon) ; \quad (2.16)$$

Al introducir la función prueba en (2.15), se obtiene:

$$-\lambda \left(A_i \cos(\sqrt{\lambda} t + \epsilon) \right) + \sum_{j=1}^{3N} k_{ij} \left(A_j \cos(\sqrt{\lambda} t + \epsilon) \right) = 0 ; \quad (2.17)$$

$$\sum_{j=1}^{3N} (k_{ij} - \lambda \delta_{ij}) A_j = 0 ; \quad (2.18)$$

La ecuación (2.18) se puede identificar como la ecuación de valores propios de la matriz de constantes de fuerza \mathbf{K} , que por (2.8) sabemos que es simétrica y real (ya que esencialmente es la matriz Hessiana del potencial), y por ende tendrá un espectro completo de valores propios reales $\{\lambda_k\}$, con vectores propios ortogonales correspondientes a las amplitudes de oscilación de los átomos $\{\mathbf{A}_k\}$ [32]. La ecuación secular en forma matricial es:

$$\det(\mathbf{K} - \lambda \mathbf{1}) = 0 ; \quad (2.19)$$

Los vectores propios de amplitudes que se derivan de la ecuación anterior, se pueden organizar en una matriz unitaria \mathbf{A} (suponiendo que se normalizan las amplitudes), que induce un cambio de base tal que la matriz \mathbf{K} (y por ende el Lagrangiano (2.12)) es diagonal:

$$\mathbf{A}^\dagger \mathbf{K} \mathbf{A} = \mathbf{\Lambda}, \quad \Lambda_{ij} = \lambda_i \delta_{ij} ; \quad (2.20)$$

El cambio de base a vectores propios del Lagrangiano está dado entonces por:

$$\mathbf{Q} = \mathbf{A}^\dagger \mathbf{q}, \quad Q_k = \sum_{i=1}^{3N} A_{ik} q_i ; \quad (2.21)$$

La forma diagonal del Lagrangiano es:

$$L(\{Q_i, \dot{Q}_i\}) = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{Q}}^\dagger \dot{\mathbf{Q}} - \frac{1}{2} \mathbf{Q}^\dagger \mathbf{\Lambda} \mathbf{Q} ; \quad (2.22)$$

El efecto de diagonalizar, es que el sistema de ecuaciones diferenciales resultantes está desacoplado, dando lugar a $3N$ osciladores armónicos independientes:

$$\ddot{Q}_k + \lambda_k Q_k = 0, \quad k = 1, \dots, 3N ; \quad (2.23)$$

Con soluciones de la forma:

$$Q_k = B_k \cos(\sqrt{\lambda_k} t + \epsilon_k) ; \quad (2.24)$$

Donde las constantes B_k y ϵ_k se pueden obtener a partir de condiciones iniciales. Considerando la conexión (2.21) entre la base \mathbf{Q} y la base de desplazamientos cartesianos de los núcleos \mathbf{q} , se puede notar que en cada modo de oscilación Q_k , todos los núcleos en el sistema oscilan en fase y con la misma frecuencia. Las frecuencias de oscilación $\sqrt{\lambda_k}/2\pi$ son conocidas como frecuencias normales [13]. Puesto que la matriz de cambio de base es unitaria, la base \mathbf{Q} conserva ortogonalidad en el espacio de configuración, y sus elementos Q_k son conocidos como coordenadas normales. Si se parte de una base desplazamientos cartesianos, las frecuencias normales que se obtengan de la diagonalización van a quedar expresadas en términos de las constantes de fuerza del potencial vibracional, y su valor puede ser estimado mediante un ajuste por mínimos cuadrados a energías experimentales.

Hasta ahora se ha trabajado con todos los $3N$ grados de libertad moleculares, incluyendo traslaciones y rotaciones. Los grados de libertad externos se pueden identificar en este tratamiento de forma inmediata, ya que van a producir las únicas coordenadas normales con valor propio (frecuencia normal) nulo. Esto se puede demostrar de manera rigurosa, pero un argumento físicamente intuitivo para justificarlo, es que ni las traslaciones ni las rotaciones tienen asociado un potencial vibracional, y por ende deben tener una frecuencia de vibración de cero. Adicionalmente, a través de la aplicación de las condiciones de Eckart (2.1) y (2.2), se puede demostrar que las propias coordenadas normales asociadas con el valor propio de cero, van a ser igual a cero [7].

Durante años, el estudio de vibraciones moleculares fue prácticamente sinónimo del estudio de los modos normales de vibración. No obstante, efectos anarmónicos y otros fenómenos espectroscópicos demandaron ir más allá de la aproximación armónica al potencial vibracional, lo cual implica incluir más términos en el desarrollo del potencial o emplear modelos de potenciales anarmónicos, como el potencial de Morse. Posteriormente se descubrió que conforme incrementaban los efectos anarmónicos en una molécula, asimismo se reducía la magnitud del acoplamiento entre enlaces, rompiendo con el esquema de modos normales, y aproximándose a modos locales, en donde las vibraciones de los enlaces no obedecen un comportamiento concertado [15,16]. Sin embargo, trabajar en una base de modos normales puede resultar de gran utilidad

independientemente del grado de localidad en las vibraciones, ya que los modos normales portan representaciones irreducibles del grupo de simetría [7, 8, 10] y, en conexión con el teorema de Wigner [7], esto implica que el Lagrangiano (o el Hamiltoniano) del sistema, si bien deja de ser diagonal, invariablemente tendrá una forma sencilla (diagonal en bloques); esto se discute con mayor detalle en la sección 2.1.6, así como en el capítulo 3.

2.1.4. Coordenadas curvilíneas de desplazamiento interno (coordenadas internas)

Uno de los problemas fundamentales asociados al trabajo en un sistema de referencia cartesiano, es que el potencial que se obtiene de un desarrollo en estas coordenadas (2.7) no tiene una interpretación física clara, y las constantes de fuerza que se obtienen (2.8, 2.9) no proporcionan información directa acerca de las propiedades de las uniones químicas presentes en la molécula. Trabajar en un sistema de coordenadas internas nos provee de la forma natural e intuitiva de plantear un potencial vibracional, que es en términos de los desplazamientos de las propias uniones químicas y los ángulos entre éstas, con respecto a su posición de equilibrio [13]. Las constantes de fuerza que se derivan de este tratamiento se pueden interpretar directamente como propiedades de los enlaces y de la magnitud del acoplamiento entre ellos. Adicionalmente, si se busca trabajar en un esquema de modos locales, resulta más conveniente considerar a los enlaces y sus ángulos como los grados de libertad moleculares que describen las vibraciones [24, 26], aunque también se pueden definir modos normales en coordenadas internas, como se verá en la sección 2.1.5 [7, 13]. Por otro lado, la transformación de coordenadas cartesianas a coordenadas internas provoca que la energía cinética deje de ser diagonal y pueden emerger grados de libertad espurios [7], pero éstas son complicaciones de naturaleza técnica en contraste con los problemas de interpretación física y química inherentes al trabajo en coordenadas cartesianas, y se pueden resolver si se hacen las consideraciones adecuadas.

A continuación se presenta el efecto que tiene la transformación de coordenadas cartesianas a coordenadas internas sobre la forma de la energía cinética [7]. Recordando la notación presentada anteriormente para los desplazamientos cartesianos del núcleo α relativos al equilibrio, $(\Delta x_\alpha, \Delta y_\alpha, \Delta z_\alpha)$, el espacio de configuración se puede representar como:

$$\mathcal{L}_{3N} = \{\xi_\alpha | \xi = \Delta x, \Delta y, \Delta z; \alpha = 1, 2, \dots, N\} ; \quad (2.25)$$

Los momentos conjugados a los desplazamientos cartesianos son:

$$p_{\alpha\xi} = \left(\frac{\partial L(\{\xi_\alpha, \dot{\xi}_\alpha\})}{\partial \dot{\xi}_\alpha} \right) = \left(\frac{\partial T(\{\dot{\xi}_\alpha\})}{\partial \dot{\xi}_\alpha} \right) = m_\alpha \dot{\xi}_\alpha ; \quad (2.26)$$

La energía cinética en coordenadas cartesianas es diagonal, que en términos de los momentos conjugados es:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\xi=x,y,z} \frac{1}{m_\alpha} p_{\alpha\xi}^2 ; \quad (2.27)$$

Por otra parte, las coordenadas internas únicamente describen los grados de libertad de vibración, entonces generan un subespacio dentro del espacio de configuración de la molécula. Designando a la base de desplazamientos internos como $\{t_i\}$:

$$\mathcal{L}_{3N-6} = \{t_i | i = 1, 2, \dots, 3N - 6\} ; \quad (2.28)$$

En analogía con (2.26), los momentos conjugados a las coordenadas internas son:

$$p_i = \left(\frac{\partial L(\{t_i, \dot{t}_i\})}{\partial \dot{t}_i} \right) = \left(\frac{\partial T(\{\dot{t}_i\})}{\partial \dot{t}_i} \right) ; \quad (2.29)$$

Se puede suponer una relación funcional entre los desplazamientos cartesianos y las coordenadas internas, tal que:

$$t_i = t_i(\{\xi_\alpha\}) ; \quad (2.30)$$

Esta relación es en general no lineal (de ahí el nombre de coordenadas curvilíneas). También existe una conexión entre los momentos conjugados de ambos sistemas de coordenadas, que se obtiene haciendo uso de la regla de la cadena, de la siguiente manera:

$$p_{\alpha\xi} = \sum_{i=1}^{3N-6} \left(\frac{\partial \dot{t}_i}{\partial \dot{\xi}_\alpha} \right) \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{t}_i} \right) = \sum_{i=1}^{3N-6} \left(\frac{\partial \dot{t}_i}{\partial \dot{\xi}_\alpha} \right) p_i ; \quad (2.31)$$

Y haciendo uso de (2.30) se puede realizar la siguiente simplificación:

$$\left(\frac{\partial \dot{t}_i}{\partial \dot{\xi}_\alpha} \right) = \frac{\partial}{\partial \dot{\xi}_\alpha} \frac{dt_i(\{\xi_\alpha\})}{dt} = \frac{\partial}{\partial \dot{\xi}_\alpha} \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\xi=x,y,z} \left(\frac{\partial t_i}{\partial \xi_\alpha} \right) \left(\frac{d\xi_\alpha}{dt} \right) = \left(\frac{\partial t_i}{\partial \xi_\alpha} \right) \frac{\partial \xi_\alpha}{\partial \dot{\xi}_\alpha} ; \quad (2.32a)$$

$$\therefore \left(\frac{\partial \dot{t}_i}{\partial \dot{\xi}_\alpha} \right) = \left(\frac{\partial t_i}{\partial \xi_\alpha} \right) ; \quad (2.32b)$$

Sustituyendo (2.32b) en (2.31):

$$p_{\alpha\xi} = \sum_{i=1}^{3N-6} \left(\frac{\partial t_i}{\partial \xi_\alpha} \right) p_i ; \quad (2.33)$$

Finalmente, sustituyendo (2.33) en la expresión de la energía cinética (2.27), se llega a:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\xi=x,y,z} \frac{1}{m_\alpha} \left(\sum_{i=1}^{3N-6} \left(\frac{\partial t_i}{\partial \xi_\alpha} \right) p_i \right) \left(\sum_{j=1}^{3N-6} \left(\frac{\partial t_j}{\partial \xi_\alpha} \right) p_j \right) ; \quad (2.34a)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} \sum_{j=1}^{3N-6} \left(\sum_{\alpha=1}^N \sum_{\xi=x,y,z} \frac{1}{m_\alpha} \left(\frac{\partial t_i}{\partial \xi_\alpha} \right) \left(\frac{\partial t_j}{\partial \xi_\alpha} \right) \right) p_i p_j ; \quad (2.34b)$$

El factor entre paréntesis de (2.34b) tiene dos índices libres, y se puede identificar como el ij -ésimo elemento de una matriz de dimensiones $(3N-6) \times (3N-6)$:

$$g_{ij} \equiv \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\xi=x,y,z} \frac{1}{m_{\alpha}} \left(\frac{\partial t_i}{\partial \xi_{\alpha}} \right) \left(\frac{\partial t_j}{\partial \xi_{\alpha}} \right) ; \quad (2.35)$$

De tal forma que la energía cinética es:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} \sum_{j=1}^{3N-6} p_i g_{ij} p_j ; \quad (2.36)$$

Y en forma matricial, la expresión clásica de la energía cinética en coordenadas internas es:

$$T = \frac{1}{2} \mathbf{p}^{\dagger} \mathbf{G}(\mathbf{t}) \mathbf{p} ; \quad (2.37)$$

La matriz $\mathbf{G}(\mathbf{t})$ es conocida como la matriz-G de Wilson [7, 13]; contiene la información de la transformación que conecta coordenadas cartesianas con coordenadas internas, y puesto que en general no es diagonal, ocasiona que la energía cinética no sea diagonal en una base de desplazamientos internos. De (2.35) es evidente que \mathbf{G} es simétrica, y también se va a suponer real y por ende hermitiana. Para regresar al formalismo Lagrangiano (en términos de derivadas temporales de coordenadas en vez de momentos conjugados), se hace uso de la ecuación de Hamilton [7]:

$$\dot{t}_i = \left(\frac{\partial T}{\partial p_i} \right) = \sum_{j=1}^{3N-6} g_{ij}(t) p_j \Rightarrow \dot{\mathbf{t}} = \mathbf{G}(\mathbf{t}) \mathbf{p} ; \quad (2.38)$$

$$\therefore \mathbf{p} = \mathbf{G}^{-1}(\mathbf{t}) \dot{\mathbf{t}}, \quad \mathbf{p}^{\dagger} = \dot{\mathbf{t}}^{\dagger} \mathbf{G}^{-1}(\mathbf{t}) ; \quad (2.39)$$

Donde se empleó la hermiticidad de $\mathbf{G}(\mathbf{t})$ y su inversa. Introduciendo (2.39) en (2.37), se tiene:

$$T = \frac{1}{2} \left(\dot{\mathbf{t}}^{\dagger} \mathbf{G}^{-1}(\mathbf{t}) \right) \mathbf{G}(\mathbf{t}) \left(\mathbf{G}^{-1}(\mathbf{t}) \dot{\mathbf{t}} \right) = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{t}}^{\dagger} \mathbf{G}^{-1}(\mathbf{t}) \dot{\mathbf{t}} ; \quad (2.40)$$

El Lagrangiano es entonces:

$$L = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{t}}^{\dagger} \mathbf{G}^{-1}(\mathbf{t}) \dot{\mathbf{t}} - V(\{t_i\}) ; \quad (2.41)$$

Donde el potencial ahora está expresado en términos de coordenadas internas, que son las variables naturales para desarrollar el potencial vibracional de una molécula:

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N-6} f_{ij} t_i t_j + \frac{1}{3!} \sum_{i,j,k=1}^{3N-6} \left(\frac{\partial^3 V}{\partial t_i \partial t_j \partial t_k} \right)_0 t_i t_j t_k + \dots ; \quad (2.42)$$

Donde las nuevas constantes de fuerza f_{ij} contienen significado físico claro y relevante, en conexión con las propiedades de los enlaces químicos en la molécula, y las interacciones entre enlaces. Se definen de forma exactamente análoga a (2.8) [7]:

$$f_{ij} = f_{ji} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial t_i \partial t_j} \right)_0 ; \quad (2.43)$$

Como se mencionó previamente, la relación (2.30) entre las coordenadas internas y los desplazamientos cartesianos es en general no lineal. Esto es potencialmente problemático, ya que los elementos de la matriz \mathbf{G} únicamente incluyen primeras derivadas de las coordenadas internas con respecto a los desplazamientos cartesianos, entonces podrían aún ser funciones de ellos, cuando lo que se busca es que la energía cinética se pueda expresar exclusivamente en términos de coordenadas internas. Una forma de resolver esto, es suponer que la relación (2.30), a pesar de ser no lineal, sea invertible tal que las coordenadas cartesianas también se puedan expresar como funciones de las coordenadas internas. Habiendo obtenido una expresión analítica para los elementos de \mathbf{G} en términos de coordenadas internas, es posible incluirlos directamente en el Hamiltoniano, y tratar la energía cinética de forma exacta en el cálculo. Alternativamente, puesto que el potencial vibracional se está trabajando como un desarrollo en serie de Taylor con respecto a las coordenadas internas alrededor de la configuración de equilibrio, se puede proponer un desarrollo similar para los elementos de \mathbf{G} , conservando términos de ambos desarrollos hasta un orden determinado en coordenadas y momentos [19-21, 26]. Cabe aclarar que esto es viable bajo la condición de que exista un único mínimo en la superficie de energía potencial, que define una única configuración de equilibrio, alrededor de la cual se realizan los desarrollos tanto de $V(\mathbf{t})$ como de \mathbf{G} . El desarrollo de los elementos $g_{ij}(\mathbf{t})$ alrededor del equilibrio tiene la forma:

$$g_{ij}(\mathbf{t}) = g_{ij}^0 + \sum_{k=1}^{3N-6} \left(\frac{\partial g_{ij}}{\partial t_k} \right)_0 t_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l=1}^{3N-6} \left(\frac{\partial^2 g_{ij}}{\partial t_k \partial t_l} \right)_0 t_k t_l + \frac{1}{3!} \sum_{k,l,m=1}^{3N-6} \left(\frac{\partial^3 g_{ij}}{\partial t_k \partial t_l \partial t_m} \right)_0 t_k t_l t_m + \dots ; \quad (2.44)$$

Donde g_{ij}^0 es el elemento de matriz evaluado directamente en el equilibrio. Trabajar únicamente con este término en el desarrollo implica que se está suponiendo que las coordenadas cartesianas y las coordenadas internas se conectan mediante una transformación lineal [8]. El orden apropiado al que se debe llevar el desarrollo de \mathbf{G} se determina nuevamente con la relativa calidad de un ajuste por mínimos cuadrados a energías experimentales (desviaciones grandes sugieren que es necesario incluir más términos en el desarrollo). Dependiendo del sistema, pueden manifestarse interacciones dominantes en el espectro (como resonancias de Fermi o de Darling-Dennison) que solamente pueden ser tomadas en cuenta en el Hamiltoniano con la inclusión de términos de orden superior en el desarrollo, tanto de \mathbf{G} como del potencial. Por lo general, incluir términos hasta de orden cuártico en coordenadas y momentos suele ser suficiente para tener contempladas las resonancias más importantes y obtener una buena descripción espectroscópica, pero existen múltiples excepciones [20].

Las coordenadas internas son las variables naturales para estudiar el carácter local de las vibraciones moleculares, pero también se pueden obtener y estudiar los modos normales del sistema, referidos a estas coordenadas, como se explora a continuación [7, 13].

2.1.5. Modos normales en coordenadas internas

La aproximación de orden cero para describir vibraciones en coordenadas internas consiste en incluir solamente el primer término en los desarrollos de la energía cinética y el potencial. El Lagrangiano (o Hamiltoniano) que resulta de esto es nuevamente una forma cuadrática como (2.12):

$$L = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{t}}^\dagger \mathbf{G}_0^{-1} \dot{\mathbf{t}} - \frac{1}{2} \mathbf{t}^\dagger \mathbf{F} \mathbf{t} ; \quad (2.45)$$

Donde \mathbf{F} es la matriz de constantes de fuerza en la base de coordenadas internas, y la matriz \mathbf{G}_0^{-1} , como se mencionó anteriormente, se obtiene de suponer que la relación (2.30) es una transformación lineal, tal que [8,13]:

$$t_i = \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\xi=x,y,z} B_{i;\alpha\xi} \xi_\alpha \Rightarrow \mathbf{t} = \mathbf{B} \boldsymbol{\xi} ; \quad (2.46)$$

Donde se puede notar que la matriz \mathbf{B} no es cuadrada (es de dimensión $(3N-6) \times 3N$). Entonces de (2.35):

$$g^0_{ij} \equiv \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\xi=x,y,z} \frac{1}{m_\alpha} \left(\frac{\partial t_i}{\partial \xi_\alpha} \right) \left(\frac{\partial t_j}{\partial \xi_\alpha} \right) = \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\xi=x,y,z} \frac{1}{m_\alpha} B_{i;\alpha\xi} B_{j;\alpha\xi} ; \quad (2.47)$$

Las ecuaciones de Euler-Lagrange relacionadas con el Lagrangiano (2.45), producen nuevamente un conjunto de osciladores armónicos acoplados, pero en esta ocasión existen acoplamientos en energía cinética y en potencial. La base que desacopla las ecuaciones de movimiento son nuevamente los modos normales que diagonalizan (2.45) [7]. Para encontrarlos, se propone el cambio de base:

$$\mathbf{t} = \mathbf{N} \mathbf{Q} ; \quad (2.48)$$

Tal que:

$$L = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{Q}}^\dagger \dot{\mathbf{Q}} - \frac{1}{2} \mathbf{Q}^\dagger \boldsymbol{\Lambda} \mathbf{Q} ; \quad (2.49)$$

De donde se sigue que la matriz \mathbf{N} debe cumplir con el siguiente conjunto de propiedades [7]:

$$\mathbf{N}^\dagger \mathbf{G}_0^{-1} \mathbf{N} = \mathbf{1} ; \quad (2.50a)$$

$$\mathbf{N}^\dagger \mathbf{F} \mathbf{N} = \boldsymbol{\Lambda} ; \quad (2.50b)$$

De la primera ecuación, se puede deducir la propiedad adicional:

$$\mathbf{N}^\dagger = \mathbf{N}^{-1} \mathbf{G}_0 ; \quad (2.51)$$

Sustituyendo (2.51) en (2.50b):

$$\mathbf{N}^{-1}\mathbf{G}_0\mathbf{F}\mathbf{N} = \mathbf{\Lambda} ; \quad (2.52)$$

Esta es una ecuación de valores propios, que expresada como una ecuación secular es:

$$\det(\mathbf{G}_0\mathbf{F} - \lambda\mathbf{1}) = 0 ; \quad (2.53)$$

Los vectores propios que se obtienen de diagonalizar $\mathbf{G}_0\mathbf{F}$ no son directamente los modos normales, ya que la matriz de cambio de base \mathbf{N} aún está sujeta a cumplir las condiciones (2.50), lo cual va a implicar factores de normalización y recombinación de vectores propios degenerados. Una forma sistemática de obtener el cambio de base directamente de una diagonalización, es empleando una base de coordenadas internas adaptadas por simetría [7, 10].

2.1.6. Conexión entre modos normales y base adaptada por simetría

En una base de coordenadas internas adaptadas por simetría, todas las coordenadas portan una representación irreducible (Γ) del grupo de simetría del sistema, así como la de un subgrupo (γ) que forme una cadena canónica con el grupo original [7, 33, 34]. Todos los detalles referentes a la relevancia de la simetría en la mecánica cuántica y a la proyección por simetría (particularmente el método de funciones propias), se discuten en el capítulo 3 de este trabajo. Por el momento, simplemente se introducen las coordenadas simetrizadas a través del siguiente cambio de base:

$$\mathbf{s} = \mathbf{M}\mathbf{t}, \quad q^{S(\Gamma\gamma)} = \sum_{i=1}^N M_{i,\Gamma\gamma} t_i ; \quad (2.54)$$

Donde la matriz de cambio de base \mathbf{M} es unitaria, y q es un índice de multiplicidad de la representación irreducible Γ en el espacio de representación de las vibraciones. Las coordenadas adaptadas por simetría forman subespacios invariantes bajo la acción de las operaciones de simetría (R) del grupo G , caracterizados por representaciones irreducibles:

$$\hat{O}_R q^{S(\Gamma\gamma)} = \sum_{\gamma'=1}^{n_\Gamma} D_{\gamma\gamma'}^{(\Gamma)}(R) q^{S(\Gamma\gamma')} ; \quad \forall R \in G ; \quad (2.55)$$

Y la base presenta ortogonalidad tanto con respecto a la representación, como al componente de la representación [7, 33]:

$$\langle q^{S(\Gamma\gamma)} | q^{S(\Gamma\gamma')} \rangle = \delta_{\Gamma\Gamma'} \delta_{\gamma\gamma'} \frac{1}{n_\Gamma} \sum_{\gamma=1}^{n_\Gamma} \langle q^{S(\Gamma\gamma)} | q^{S(\Gamma\gamma)} \rangle ; \quad (2.56)$$

Nótese que no hay ortogonalidad con respecto al índice de multiplicidad [7]. En esta base, el Lagrangiano adquiere la forma:

$$L = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{s}}^\dagger \mathbf{G}_0^{-1} \dot{\mathbf{s}} - \frac{1}{2} \mathbf{s}^\dagger \mathbf{F} \mathbf{s} ; \quad (2.57)$$

Donde:

$$\mathcal{G}_0^{-1} = \mathbf{M}^\dagger \mathbf{G}_0^{-1} \mathbf{M} \text{ y } \mathcal{F} = \mathbf{M}^\dagger \mathbf{F} \mathbf{M} ; \quad (2.58)$$

Del teorema de Wigner (ver sección 3.1), se sabe que la representación matricial del Hamiltoniano (o del Lagrangiano) de un sistema referida a una base adaptada por simetría, va a ser diagonal en bloques. Sea \mathcal{N} la matriz de cambio de base que conecta coordenadas adaptadas por simetría con modos normales.

$$\mathbf{s} = \mathcal{N} \mathbf{Q} ; \quad (2.59)$$

Para obtener los modos normales, nuevamente se debe llevar a cabo la diagonalización de la matriz $\mathcal{G}_0 \mathcal{F}$, cumpliendo con las condiciones [7]:

$$\mathcal{N}^\dagger \mathcal{G}_0^{-1} \mathcal{N} = \mathbf{1} ; \quad (2.60)$$

$$\mathcal{N}^\dagger \mathcal{F} \mathcal{N} = \mathbf{\Lambda} ; \quad (2.61)$$

No obstante, cumplir con (2.60) y (2.61) es considerablemente más sencillo, ya que las matrices \mathcal{F} y \mathcal{G} son diagonales en bloques desde un inicio, donde cada bloque está relacionado con elementos de la base que portan la misma representación irreducible y la misma componente, que está caracterizada asimismo por una representación irreducible de un subgrupo. De hecho, cuando no existe repetición de representaciones en el espacio de vibraciones, la matriz $\mathcal{G}_0 \mathcal{F}$ ya es diagonal, y las coordenadas adaptadas por simetría (con excepción de algún factor de normalización) corresponden directamente a los modos normales. Esto se puede anticipar con un teorema que establece que las coordenadas normales son base de representaciones irreducibles del grupo de simetría molecular [7, 8, 10]. Este teorema no se va a demostrar, pero se puede razonar de la siguiente manera: Los modos normales son la base que diagonaliza al Lagrangiano vibracional de un sistema cuando éste se aproxima como una forma cuadrática. Puesto que el Lagrangiano (o Hamiltoniano) de un sistema siempre porta la representación totalmente simétrica del grupo [10], la única manera en que puede ser expresado como una combinación de términos cuadráticos de modos normales, es si éstos portan representaciones irreducibles del grupo, y únicamente se acoplan los modos que pertenecen a la misma representación irreducible [7]. Esto se debe a que la única manera de que el producto de representaciones contenga a la representación totalmente simétrica, es si se está tomando el producto de vectores que pertenecen a la misma representación (para una demostración de esto, ver sección 3.4.2) [10]. Bajo esta consideración, el Hamiltoniano en una base adaptada por simetría (cuando no hay repeticiones), tiene la siguiente forma:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\Gamma} \mathcal{G}_{\Gamma\Gamma}^0 [\mathbf{P}_{\Gamma} \otimes \mathbf{P}_{\Gamma}]^{A_1} + \frac{1}{2} \sum_{\Gamma} \mathcal{F}_{\Gamma\Gamma} [\mathbf{s}_{\Gamma} \otimes \mathbf{s}_{\Gamma}]^{A_1} ; \quad (2.62)$$

Donde P_{Γ} es el momento conjugado a la coordenada s_{Γ} , $\mathcal{G}_{\Gamma\Gamma}^0$ es el elemento de la matriz \mathcal{G}_0 evaluada en el equilibrio relacionado con la irrep Γ , $\mathcal{F}_{\Gamma\Gamma}$ es el elemento de la matriz de constantes fuerza relacionado con la irrep Γ en la base de coordenadas adaptadas por simetría, y la notación $[s_{\Gamma\gamma} \times s_{\Gamma\gamma}]^{A_1}$ se refiere a las componentes en el producto de coordenadas adaptadas por simetría, que se acoplan a la representación totalmente simétrica del grupo (denominada de forma genérica

como A_1). De esta forma, cuando no existe repetición de representaciones en el espacio, obtener una base adaptada por simetría es esencialmente equivalente a obtener los modos normales, porque el Lagrangiano (o Hamiltoniano) ya va a ser diagonal en esta base. En el caso de que sí haya repetición de representaciones en el espacio de vibraciones, pueden ocurrir acoplamientos a orden cuadrático entre los subespacios de la misma representación irreducible, y por lo tanto una base adaptada por simetría no basta para diagonalizar el sistema por completo; se deben llevar a cabo diagonalizaciones posteriores, para cumplir con (2.60) y (2.61), y obtener los verdaderos modos normales [7].

2.1.7. Cuantización de las vibraciones

En este trabajo, el tratamiento cuántico del sistema se va a realizar directamente mediante el formalismo algebraico de la segunda cuantización, en donde los estados se trabajan únicamente en su representación energética [9]; esto se discute con detalle en la siguiente sección de este capítulo. No obstante, aún es de relevancia discutir la manera en que se lleva a cabo la primera cuantización de las variables del espacio de configuración, ya que justifica en gran medida la validez del tratamiento algebraico. Cuando las variables se tratan de coordenadas cartesianas, la cuantización se lleva a cabo mediante la conocida identificación de los momentos conjugados a las coordenadas cartesianas con los operadores de primera derivada con respecto a la coordenada:

$$p_{\alpha\xi} = \frac{\partial L}{\partial \dot{\xi}_\alpha} \rightarrow \hat{p}_{\alpha\xi} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \xi_\alpha} ; \quad (2.63)$$

$$\xi_\alpha \rightarrow \hat{\xi}_\alpha ; \quad (2.64)$$

Tal que se satisfacen las llamadas relaciones de conmutación canónicas de la mecánica cuántica [35, 36]:

$$[\hat{\xi}_\alpha, \hat{p}_{\alpha'\xi'}] = i\hbar \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{\xi\xi'} ; \quad (2.65)$$

No obstante, cuando se plantea un problema en otro sistema de coordenadas, como coordenadas curvilíneas de desplazamiento interno adaptadas por simetría, es incierto si las identificaciones (2.63) y (2.64) son válidas, y van a conducir a la relación de conmutación correcta (2.65) [7]. Resulta ser que es válido cuantizar de la forma propuesta, siempre y cuando el sistema de coordenadas empleado sea canónico [35]. Coordenadas canónicas son aquellas que se pueden expresar como una transformación canónica de coordenadas cartesianas; esto es, una transformación que conserva todos los paréntesis de Poisson de las variables del espacio de configuración invariantes [37, 38]. Un paréntesis de Poisson se define como [37]:

$$\{f, g\} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial q_i} \frac{\partial g}{\partial p_i} - \frac{\partial f}{\partial p_i} \frac{\partial g}{\partial q_i} \right) ; \quad (2.66)$$

Donde f y g son funciones de las coordenadas q_i, p_i . Para coordenadas cartesianas, se satisfacen los siguientes paréntesis de Poisson:

$$\{q_i, q_j\} = 0, \quad \{p_i, p_j\} = 0, \quad \{q_i, p_j\} = \delta_{ij} ; \quad (2.67)$$

Para conocer si una transformación de coordenadas es canónica, basta con saber si se conservan las relaciones anteriores. Entonces, dada una relación funcional entre un nuevo conjunto de coordenadas, y coordenadas cartesianas (u otro tipo de coordenada canónica):

$$q'_i = q'_i(q_1, q_2, \dots, q_{3N}, p_1, p_2, \dots, p_{3N}) ; \quad (2.68a)$$

$$p'_i = p'_i(q_1, q_2, \dots, q_{3N}, p_1, p_2, \dots, p_{3N}) ; \quad (2.68b)$$

Se puede saber si se trata de una transformación canónica si al calcular los paréntesis de Poisson del nuevo conjunto de coordenadas, se obtienen las relaciones (2.67) [37]. Resulta ser que la transformación a coordenadas adaptadas por simetría siempre será una transformación canónica, tal que la cuantización (2.63), (2.64) es válida y se cumplen las relaciones de conmutación fundamentales (2.65) [7].

Por otra parte, la transformación de coordenadas cartesianas a coordenadas internas (2.30) no es canónica, pero se ha demostrado que en la gran mayoría de los casos es una excelente aproximación llevar a cabo la cuantización como si se tratase de una transformación canónica. En términos prácticos, esta consideración equivale a ignorar un término de energía cinética en el Hamiltoniano de las coordenadas internas que no depende de los momentos, sino únicamente del jacobiano de la transformación y las masas del sistema, cuya contribución se puede despreciar (sobre todo para moléculas pequeñas) [13].

Como se mencionó anteriormente, no se va a trabajar con funciones de onda en su representación de coordenadas. No obstante, es pertinente señalar la forma general de las soluciones para este tipo de sistemas. Bajo la aproximación armónica, la obtención de los modos normales reduce el Hamiltoniano a un conjunto de osciladores armónicos desacoplados:

$$\hat{H}_{vib} = \sum_{\Gamma} \hat{H}_{\Gamma} ; \quad (2.69)$$

Donde el Hamiltoniano de cada modo (asociado con una representación irreducible en particular) está dado por:

$$\hat{H}_{\Gamma} = \frac{1}{2} \mathcal{G}_{\Gamma\Gamma}^0 [\mathbf{P}_{\Gamma} \otimes \mathbf{P}_{\Gamma}]^{A_1} + \frac{1}{2} \mathcal{F}_{\Gamma\Gamma} [\mathbf{Q}_{\Gamma} \otimes \mathbf{Q}_{\Gamma}]^{A_1} ; \quad (2.70a)$$

$$= \frac{1}{2} \mathcal{G}_{\Gamma\Gamma}^0 \sum_{\gamma=1}^{n_{\Gamma}} P_{\Gamma\gamma}^2 + \frac{\mathcal{F}_{\Gamma\Gamma}}{2} \sum_{\gamma=1}^{n_{\Gamma}} Q_{\Gamma\gamma}^2 ; \quad (2.70b)$$

La solución general de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para el oscilador armónico es bien conocida. Para un modo no degenerado [7]:

$$\langle Q_{\Gamma\gamma} | v_{\Gamma} \rangle \equiv \psi_{v_{\Gamma}}(Q_{\Gamma\gamma}) = N_{v_{\Gamma}} H_{v_{\Gamma}}(\sqrt{\alpha_{\Gamma}} Q_{\Gamma\gamma}) e^{-\alpha_{\Gamma} \frac{Q_{\Gamma\gamma}^2}{2}} ; \quad (2.71)$$

$$E_{v_{\Gamma}} = \hbar \omega_{\Gamma} \left(v_{\Gamma} + \frac{1}{2} \right) ; \quad (2.72)$$

$$\alpha_{\Gamma} \equiv \frac{\sqrt{\lambda_{\Gamma}}}{\hbar} = \frac{\omega_{\Gamma}}{\hbar} = \frac{\sqrt{G_{\Gamma\Gamma}^0 \mathcal{F}_{\Gamma\Gamma}}}{\hbar} ; \quad (2.73)$$

Donde ν_{Γ} es el número de cuantos ocupando el Γ -ésimo oscilador con coordenada normal $Q_{\Gamma\gamma}$, $N_{\nu_{\Gamma}}$ es un factor de normalización, $H_{\nu_{\Gamma}}(\sqrt{\alpha_{\Gamma}}Q_{\Gamma\gamma})$ son los polinomios de Hermite, ω_{Γ} es la frecuencia normal de oscilación, y λ_{Γ} es el valor propio del modo normal, que se obtiene de diagonalizar el Lagrangiano vibracional. Cuando el sistema consiste en un conjunto de m osciladores armónicos independientes, la solución corresponde al producto directo:

$$\Psi_{vib}(\mathbf{Q}) = \prod_{\Gamma=1}^m \psi_{\nu_{\Gamma}}(\mathbf{Q}_{\Gamma}) ; \quad (2.74)$$

Cuando un modo normal presenta degeneración, la solución es manejada como un oscilador armónico de dimensión igual al grado de degeneración del modo en cuestión. Esto se hace para que la simetría de los estados siempre pueda estar bien definida, y da origen a lo que se conoce como momento angular vibracional [7, 8]. Si se busca trabajar en una base de modos normales, pero incluir términos de orden superior, se puede incluir un potencial adicional de interacción en el Hamiltoniano (2.69), así como más términos en el desarrollo de la matriz G con respecto a coordenadas normales. En ese caso, las soluciones (2.74) ya no diagonalizarían el Hamiltoniano, pero pueden funcionar como una buena base para realizar un ajuste y determinar parámetros espectroscópicos [7].

2.1.8. Vibraciones anarmónicas y su cuantización

Hasta ahora, se ha presentado un desarrollo detallado para describir vibraciones moleculares bajo la aproximación armónica, y se ha discutido una manera sistemática de extender el tratamiento mediante la inclusión de términos de orden superior en los desarrollos de la energía cinética y el potencial, y así obtener una descripción más realista de los sistemas. Se puede decir de forma general que la inclusión de términos adicionales en la serie tiene el efecto de introducir correcciones anarmónicas, ya que por definición los términos de orden superior al cuadrático en coordenadas y momentos van más allá de la aproximación armónica [8]. No obstante, existen métodos alternativos para considerar anarmonicidad en las vibraciones, que consisten en modelar el potencial de vibración con una función específica, que incluya las características deseadas [1]. Cualitativamente, se puede establecer que un potencial armónico presenta tres debilidades fundamentales para la descripción realista de vibraciones de tensión, y todas ellas se derivan de la forma parabólica inherente a un potencial cuadrático. Primeramente, los estados ligados de un potencial armónico son base de un espacio de dimensión infinita, lo cual implica que no se contempla la posibilidad de disociación, cuando en la realidad los enlaces siempre se van a disociar a energías suficientemente altas [2]. En segundo lugar, el espectro del oscilador armónico consiste en estados espaciados de forma uniforme, separados en energía por la cantidad $\hbar\omega$. Fenomenológicamente se ha observado que, mientras esta es una aproximación aceptable para estados vibracionales de baja energía y amplitud pequeña, a energías superiores el espaciamiento energético entre estados disminuye gradualmente, hasta que en el límite de disociación se alcanza un continuo. La última deficiencia crucial de un potencial armónico, consiste en que la repulsión cuando la longitud del enlace se

aproxima a cero no es lo suficientemente fuerte. Un potencial repulsivo modelado por una función cuadrática no describiría de forma adecuada el potencial electrostático que se podría suponer para esa región, que incrementa como $1/r$ conforme la coordenada se aproxima a cero. No obstante, el potencial repulsivo que se manifiesta en sistemas reales es incluso más fuerte que la repulsión electrostática esperada, debido a efectos derivados del principio de exclusión de Pauli, y las desventajas de un potencial cuadrático se hacen incluso más aparentes.

Entonces, un potencial modelo cuyo propósito sea rescatar las características esenciales de una superficie de energía potencial típica, y describir vibraciones de tensión de manera realista, debe incluir disociación, espaciamento no uniforme en el espectro, y una repulsión significativa en la región de longitud de enlace pequeña [1]. Uno de los potenciales que ha resultado ser considerablemente exitoso para estos propósitos, es el potencial de Morse, que en una dimensión y referido a una coordenada interna (etiquetada por el subíndice i) es:

$$V^M(q_i) = D_i(1 - e^{-\beta_i t_i})^2 = D_i y_i^2 ; \quad (2.75)$$

Donde D_i representa la profundidad del pozo de potencial (asociado en este caso con la energía de disociación del i -ésimo enlace), β_i está relacionada con el alcance del potencial, y se definió la coordenada de Morse y_i como:

$$y_i \equiv 1 - e^{-\beta_i t_i} ; \quad (2.76)$$

Nótese que para oscilaciones de baja amplitud, la coordenada de Morse se aproxima a la coordenada de desplazamiento físico. Esto queda claro si se considera el desarrollo en serie de Maclaurin de la variable de Morse con respecto a la coordenada interna:

$$y_i = \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{d^n y_i}{dt_i^n} \right)_0 \frac{t_i^n}{n!} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\beta_i t_i)^n}{n!} = \beta_i t_i - \frac{1}{2} \beta_i^2 t_i^2 + \dots ; \quad (2.77)$$

$$\therefore \lim_{t_i \rightarrow 0} \frac{y_i}{\beta_i} = t_i ; \quad (2.78)$$

El Hamiltoniano completo de un oscilador de Morse es:

$$H_i^M = \frac{1}{2} g_{ii}^0 p_i^2 + D_i y_i^2 ; \quad (2.79)$$

Donde p_i es el momento conjugado a la coordenada interna t_i , y los elementos de la matriz \mathbf{G}_0 tienen la misma definición (2.35). Si se propone la cuantización canónica del Hamiltoniano de Morse, se obtiene:

$$\hat{H}_i^M = -\frac{\hbar^2}{2} g_{ii}^0 \frac{\partial^2}{\partial t_i^2} + D_i (1 - e^{-\beta t_i})^2 ; \quad (2.80)$$

La ecuación de Schrödinger para el potencial de Morse unidimensional (2.80) tiene soluciones analíticas [19-21, 26]:

$$\langle z_i | j_i v_i \rangle \equiv \psi_{v_i}^{j_i}(z_i) = N_{v_i}^{j_i} e^{-\frac{z_i}{2}} z_i^s L_{v_i}^{(2s)}(z_i) ; \quad (2.81)$$

$$z_i = (2j_i + 1)e^{-\beta q_i} ; \quad (2.82)$$

$$s_i = \sqrt{\frac{2E_{v_i, j_i}}{g_{ii}^0 \beta^2 \hbar^2}} = j_i - v_i ; \quad (2.83)$$

Donde v_i es el número de cuantos ocupando el i -ésimo oscilador, $N_{v_i}^{j_i}$ es una normalización, y $L_{v_i}^{(2s)}(z_i)$ es un polinomio asociado de Laguerre sobre la variable z_i definida en (2.82); j_i es un parámetro que está relacionado con la cantidad total de estados ligados en el potencial (que son $j_i - 1$). Los valores propios de energía asociados a los estados ligados del Morse son [26]:

$$E_{v_i, j_i} = \hbar \omega_i \left[\left(v_i + \frac{1}{2} \right) - \frac{1}{\kappa_i} \left(v_i + \frac{1}{2} \right)^2 \right] ; \quad (2.84)$$

$$\omega_i = \sqrt{2D_i \beta_i^2 g_{ii}^0} ; \quad (2.85)$$

$$\kappa_i = 2j_i + 1 = \sqrt{\frac{8D_i}{g_{ii}^0 \beta_i^2 \hbar^2}} ; \quad (2.86)$$

La frecuencia fundamental del oscilador de Morse es ω_i (dada en (2.85) en términos de los parámetros del potencial y elementos de G_0). Una forma alternativa, pero completamente equivalente de expresar el espectro de los estados ligados del potencial de Morse, es mediante la sustitución de κ_i con el parámetro anarmónico ωx_i . Estos dos parámetros se relacionan de la siguiente manera:

$$\omega x_i = \frac{\omega_i}{\kappa_i} ; \quad (2.87)$$

De tal forma que los valores propios (2.84) se pueden reescribir como:

$$E_{v_i, j_i} = \hbar \omega_i \left(v_i + \frac{1}{2} \right) - \hbar \omega x_i \left(v_i + \frac{1}{2} \right)^2 ; \quad (2.88)$$

Si a cada oscilador local en un sistema molecular se le asocia un potencial de Morse, y se considera como un sistema de osciladores de Morse interactuantes, el Hamiltoniano adquiere la siguiente forma:

$$\hat{H}^M = \sum_{i=1}^{3N-6} \hat{H}_i^M + \hat{V}_{int} ; \quad (2.89)$$

Donde \hat{V}_{int} corresponde al potencial de interacciones entre los osciladores, que incluye los términos de acoplamiento en energía cinética y potencial a un orden determinado; su forma funcional no se detalló explícitamente porque puede ser tratado de diversas maneras, y se discutirá a continuación.

La solución general de un conjunto de osciladores Morse desacoplados está dada por el producto directo[26]:

$$\Psi_{vib}(\mathbf{z}) = \prod_i \otimes \psi_{v_i}^{j_i}(z_i) ; \quad (2.90)$$

Puesto que existen interacciones entre enlaces, (2.88) no diagonaliza (2.87), pero es una buena base para realizar un ajuste en un esquema local. Esto se debe a que, además de ser un potencial más realista para oscilaciones locales anarmónicas, el potencial de Morse presenta la virtud de introducir un parámetro adicional en el ajuste (κ o bien, ωx) incluso a orden cero, lo cual en muchas ocasiones permite alcanzar mejor convergencia con mayor facilidad.

2.1.9. Osciladores anarmónicos acoplados en el espacio de configuración

Como se mencionó anteriormente, los acoplamientos vibracionales entre osciladores anarmónicos pueden ser modelados de diferentes maneras. Una posibilidad, es mantener la descripción referida a las variables de Morse de los osciladores; en ese caso, el potencial será una función de dichas variables. A orden cuadrático en coordenadas y momentos, esta descripción tiene la siguiente forma general [20]:

$$\hat{H}^M = \sum_{i=1}^{3N-6} \hat{H}_i^M + \sum_{i \neq j} g_{ij}^0 \hat{p}_i \hat{p}_j + \sum_{i \neq j} F_{ij} y_i y_j ; \quad (2.91)$$

Donde F_{ij} son constantes de fuerza referidas a variables de Morse. La representación algebraica de un Hamiltoniano con la forma de (2.91) es la que será empleada en este trabajo para llevar a cabo los ajustes a los espectros de tensión de fluoruros octaédricos. Alternativamente, las interacciones entre los osciladores de Morse se pueden aproximar por términos armónicos. Esta aproximación, expresada en el formalismo de la segunda cuantización, es conocida como el modelo de osciladores anarmónicos armónicamente acoplados (HCAO por sus siglas en inglés), y consiste en diagonalizar el Hamiltoniano en una base de osciladores armónicos, con correcciones anarmónicas en los elementos de la diagonal, preservando la poliada local. La expresión correspondiente para el Hamiltoniano en el espacio de configuración realmente no es empleada para los propósitos de un cálculo HCAO (ya que se expresa en forma algebraica), pero tendría la siguiente forma general [30]:

$$\hat{H}^{HCAO} = \sum_{i=1}^{3N-6} \hat{H}_i^M + \sum_{i \neq j} g_{ij}^0 \hat{p}_i \hat{p}_j + \sum_{i \neq j} f_{ij} t_i t_j ; \quad (2.92)$$

Donde f_{ij} son las constantes de fuerza referidas a coordenadas de desplazamiento interno, con la definición dada previamente (2.43). Es importante señalar que, debido a la relación (2.78), en el límite de oscilaciones de amplitud cero, los Hamiltonianos (2.91) y (2.92) son equivalentes, y corresponden a un conjunto de osciladores armónicos locales acoplados, cuya solución son los modos normales de vibración del sistema:

$$\lim_{t \rightarrow 0} \beta^2 F_{ij} = f_{ij} ; \quad (2.93)$$

$$\lim_{t \rightarrow 0} \hat{H}^M = \lim_{t \rightarrow 0} \hat{H}^{AOHC} = \hat{H}^{HO} = \sum_i \left(\frac{1}{2} g_{ii}^0 \hat{p}_i^2 + \frac{1}{2} f_{ii} t_i^2 \right) + \sum_{i \neq j} g_{ij}^0 \hat{p}_i \hat{p}_j + \sum_{i \neq j} f_{ij} t_i t_j ; \quad (2.94)$$

Además del modelo propuesto, derivado de un Hamiltoniano como (2.91), también se van a obtener representaciones algebraicas de \hat{H}^{HCAO} y \hat{H}^{HO} , con las que se efectuarán ajustes adicionales, con el propósito de comparar los resultados.

2.2. Espacio algebraico

2.2.1. Álgebra de bosones: Operadores de ascenso/ descenso del oscilador armónico

El punto de partida de los métodos algebraicos para la descripción de excitaciones vibracionales, es el álgebra bosónica de los operadores de ascenso y descenso del oscilador armónico. La representación algebraica del Hamiltoniano vibracional se obtiene en una primera aproximación mediante la conexión de las variables del espacio de configuración, con operadores bosónicos de ascenso (\hat{a}^\dagger) y descenso (\hat{a}) [36]. El tratamiento algebraico del oscilador armónico se puede derivar de una factorización del Hamiltoniano, como se muestra a continuación. La forma general del Hamiltoniano asociado a un oscilador armónico en una dimensión es:

$$\hat{H}^{OA} = \frac{1}{2\mu} \hat{p}^2 + \frac{\mu\omega^2}{2} \hat{q}^2 ; \quad (2.95)$$

Y la ecuación de Schrödinger asociada con (2.95) es:

$$\hat{H}^{OA}|n\rangle = E_n|n\rangle = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) |n\rangle ; \quad (2.96)$$

Primeramente, es conveniente llegar a una forma adimensional del Hamiltoniano. Puesto que en su totalidad tiene unidades de energía, se va a factorizar $\hbar\omega$:

$$\hat{H}^{OA} = \hbar\omega \left[\frac{1}{2\hbar\mu\omega} \hat{p}^2 + \frac{\mu\omega}{2\hbar} \hat{q}^2 \right] \equiv \hbar\omega \left[\frac{1}{2} \tilde{p}^2 + \frac{1}{2} \tilde{q}^2 \right] ; \quad (2.97)$$

Donde se definieron momentos y coordenadas adimensionales. La forma del término entre paréntesis sugiere una factorización similar a la norma de un número complejo. No obstante, puesto que se está trabajando con operadores que no conmutan, se debe efectuar una factorización simetrizada, de la siguiente manera:

$$\hat{H}^{OA} = \frac{\hbar\omega}{2} \left\{ \left[\frac{1}{\sqrt{2}} (\tilde{q} + i\tilde{p}) \right] \left[\frac{1}{\sqrt{2}} (\tilde{q} - i\tilde{p}) \right] + \left[\frac{1}{\sqrt{2}} (\tilde{q} - i\tilde{p}) \right] \left[\frac{1}{\sqrt{2}} (\tilde{q} + i\tilde{p}) \right] \right\} ; \quad (2.98)$$

Definiendo:

$$\hat{a} \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} (\tilde{q} + i\tilde{p}) = \sqrt{\frac{\mu\omega}{2\hbar}} \left(\hat{q} + \frac{i}{\mu\omega} \hat{p} \right) ; \quad (2.99)$$

$$\hat{a}^\dagger \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(\tilde{q} - i\tilde{p}) = \sqrt{\frac{\mu\omega}{2\hbar}}\left(\hat{q} - \frac{i}{\mu\omega}\hat{p}\right) ; \quad (2.100)$$

Se llega a:

$$\hat{H}^{OA} = \frac{\hbar\omega}{2}(\hat{a}\hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger\hat{a}) ; \quad (2.101)$$

A partir de las definiciones de los operadores, se pueden derivar las siguientes relaciones de conmutación [36]:

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1 ; \quad (2.102a)$$

$$[\hat{H}^{OA}, \hat{a}^\dagger] = \hbar\omega\hat{a}^\dagger ; \quad (2.102b)$$

$$[\hat{H}^{OA}, \hat{a}] = -\hbar\omega\hat{a} ; \quad (2.102c)$$

El conmutador (2.102a) es el que les confiere la denominación de operadores bosónicos. Los conmutadores (2.102b) y (2.102c), junto con (2.71) y las relaciones de recurrencia de los polinomios de Hermite, son los que permiten deducir su acción sobre estados del oscilador armónico, como operadores de ascenso y descenso [36]:

$$\hat{a}^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle ; \quad (2.103)$$

$$\hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle ; \quad (2.104)$$

Usando (2.102a), el Hamiltoniano (2.101) se puede reescribir como:

$$\hat{H}^{OA} = \hbar\omega\left(\hat{a}^\dagger\hat{a} + \frac{1}{2}\right) ; \quad (2.105)$$

De donde se define el operador de número como:

$$\hat{N} \equiv \hat{a}^\dagger\hat{a}, \quad \hat{N}|n\rangle = n|n\rangle ; \quad (2.106)$$

Adicionalmente, de (2.103) se puede expresar cualquier estado del oscilador armónico como aplicaciones sucesivas del operador de ascenso sobre el estado fundamental:

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}}(\hat{a}^\dagger)^n|0\rangle ; \quad (2.107)$$

Por último, de las definiciones (2.99), (2.100) se tiene la conexión entre los operadores bosónicos y las variables del espacio de configuración, que se puede invertir para obtener:

$$\tilde{q} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{a} + \hat{a}^\dagger), \quad \hat{q} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}}(\hat{a} + \hat{a}^\dagger) ; \quad (2.108)$$

$$\tilde{p} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{a}^\dagger - \hat{a}), \quad \hat{p} = i\sqrt{\frac{\hbar\mu\omega}{2}}(\hat{a}^\dagger - \hat{a}) ; \quad (2.109)$$

Esta conexión es crucial para poder expresar algebraicamente el Hamiltoniano vibracional de un sistema molecular, introduciendo (2.108) y (2.109) en el Hamiltoniano del espacio de configuración [9]:

$$\hat{H}_{vib}(\{q_i, p_i\}) \rightarrow \hat{H}_{vib}(\{\hat{a}_i^\dagger, \hat{a}_i\}) ; \quad (2.110)$$

Esto asimismo facilita enormemente el tratamiento, ya que se pueden calcular elementos de matriz de forma inmediata, sin la necesidad de integrar en lo absoluto. Para ilustrar este punto, a continuación se muestra la forma general de un elemento de matriz del operador de posición en la base de oscilador armónico, calculado algebraicamente:

$$\langle n|\hat{q}|m\rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}} \langle n|(\hat{a} + \hat{a}^\dagger)|m\rangle ; \quad (2.111a)$$

$$= \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}} (\sqrt{m}\langle n|m-1\rangle + \sqrt{m+1}\langle n|m+1\rangle) ; \quad (2.111b)$$

$$= \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}} (\sqrt{m}\delta_{n,m-1} + \sqrt{m+1}\delta_{n,m+1}) ; \quad (2.111c)$$

Como se ha mencionado anteriormente, la descripción algebraica se puede realizar empleando un esquema de modos normales, o bien un esquema de modos locales. A continuación se presentan ambos métodos de forma general, así como la conexión entre ellos.

2.2.2. Definición de operadores bosónicos normales

Recordando la forma general de un Hamiltoniano bajo la aproximación armónica, en una base de modos normales (2.69), (2.70):

$$\hat{H}_{Nor.} = \sum_{\Gamma} \left(\frac{1}{2} \mathcal{G}_{\Gamma\Gamma}^0 \sum_{\gamma=1}^{n_{\Gamma}} \hat{p}_{\Gamma\gamma}^2 + \frac{\mathcal{F}_{\Gamma\Gamma}}{2} \sum_{\gamma=1}^{n_{\Gamma}} \hat{Q}_{\Gamma\gamma}^2 \right) = \sum_{\Gamma} \left(\frac{1}{2} \mathcal{G}_{\Gamma\Gamma}^0 \sum_{\gamma=1}^{n_{\Gamma}} \hat{p}_{\Gamma\gamma}^2 + \frac{\omega_{\Gamma}^2}{2\mathcal{G}_{\Gamma\Gamma}^0} \sum_{\gamma=1}^{n_{\Gamma}} \hat{Q}_{\Gamma\gamma}^2 \right) ; \quad (2.112)$$

Se puede ver que se trata de un conjunto de osciladores armónicos desacoplados, así que de forma inmediata se puede extraer un factor de $\hbar\omega_{\Gamma}$,

$$\hat{H}_{Nor.} = \sum_{\Gamma} \hbar\omega_{\Gamma} \left(\sum_{\gamma=1}^{n_{\Gamma}} \frac{\mathcal{G}_{\Gamma\Gamma}^0}{2\hbar\omega_{\Gamma}} \hat{p}_{\Gamma\gamma}^2 + \sum_{\gamma=1}^{n_{\Gamma}} \frac{\omega_{\Gamma}}{2\hbar\mathcal{G}_{\Gamma\Gamma}^0} \hat{Q}_{\Gamma\gamma}^2 \right) ; \quad (2.113)$$

Y definiendo una longitud inversa característica:

$$\alpha_{\Gamma} \equiv \sqrt{\frac{\omega_{\Gamma}}{\hbar \mathcal{G}_{\Gamma\Gamma}^0}} = \sqrt{\frac{1}{\hbar} \frac{\mathcal{F}_{\Gamma\Gamma}}{\mathcal{G}_{\Gamma\Gamma}^0}} ; \quad (2.114)$$

Se puede llevar a cabo la factorización simetrizada:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{Nor.} = \sum_{\Gamma} \frac{\hbar \omega_{\Gamma}}{2} \left\{ \sum_{\gamma=1}^{n_{\Gamma}} \left[\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\alpha_{\Gamma} \hat{Q}_{\Gamma\gamma} + \frac{i}{\hbar \alpha_{\Gamma}} \hat{P}_{\Gamma\gamma} \right) \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\alpha_{\Gamma} \hat{Q}_{\Gamma\gamma} - \frac{i}{\hbar \alpha_{\Gamma}} \hat{P}_{\Gamma\gamma} \right) \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\alpha_{\Gamma} Q_{\Gamma\gamma} + \frac{i}{\hbar \alpha_{\Gamma}} P_{\Gamma\gamma} \right) \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\alpha_{\Gamma} Q_{\Gamma\gamma} - \frac{i}{\hbar \alpha_{\Gamma}} P_{\Gamma\gamma} \right) \right] \right\} ; \quad (2.115) \end{aligned}$$

Identificando a los operadores bosónicos normales como [9]:

$$\hat{a}_{\Gamma\gamma} \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\alpha_{\Gamma} \hat{Q}_{\Gamma\gamma} + \frac{i}{\hbar \alpha_{\Gamma}} \hat{P}_{\Gamma\gamma} \right) ; \quad (2.116)$$

$$\hat{a}_{\Gamma\gamma}^{\dagger} \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\alpha_{\Gamma} \hat{Q}_{\Gamma\gamma} - \frac{i}{\hbar \alpha_{\Gamma}} \hat{P}_{\Gamma\gamma} \right) ; \quad (2.117)$$

$$\therefore \hat{Q}_{\Gamma\gamma} = \frac{1}{\sqrt{2} \alpha_{\Gamma}} (\hat{a}_{\Gamma\gamma}^{\dagger} + \hat{a}_{\Gamma\gamma}), \quad \hat{P}_{\Gamma\gamma} = \frac{i \hbar \alpha_{\Gamma}}{\sqrt{2}} (\hat{a}_{\Gamma\gamma}^{\dagger} - \hat{a}_{\Gamma\gamma}) ; \quad (2.118)$$

El operador de número de un modo normal se define de la siguiente manera:

$$\hat{\nu}_{\Gamma} \equiv \sum_{\gamma=1}^{n_{\Gamma}} \hat{a}_{\Gamma\gamma}^{\dagger} \hat{a}_{\Gamma\gamma}, \quad \hat{\nu}_{\Gamma} |\nu_{\Gamma}\rangle = \nu_{\Gamma} |\nu_{\Gamma}\rangle ; \quad (2.119)$$

Aunque en realidad, para modos degenerados, se recurre al momento angular vibracional como se ha mencionado con anterioridad [7, 8]. El Hamiltoniano armónico (2.112) se puede expresar entonces como:

$$\hat{H}_{Nor.} = \sum_{\Gamma} \frac{\hbar \omega_{\Gamma}}{2} \left[\sum_{\gamma=1}^{n_{\Gamma}} (\hat{a}_{\Gamma\gamma} \hat{a}_{\Gamma\gamma}^{\dagger} + \hat{a}_{\Gamma\gamma}^{\dagger} \hat{a}_{\Gamma\gamma}) \right] = \sum_{\Gamma} \frac{\hbar \omega_{\Gamma}}{2} ([\hat{a}_{\Gamma}^{\dagger} \otimes \hat{a}_{\Gamma}]^{A_1} + [\hat{a}_{\Gamma} \otimes \hat{a}_{\Gamma}^{\dagger}]^{A_1}) ; \quad (2.120)$$

Para introducir correcciones de orden superior (interacciones entre modos como resonancias), se pueden incluir más términos en el desarrollo de $\mathcal{G}(\mathbf{Q})$ y $V(\mathbf{Q})$ con respecto a las coordenadas normales, y posteriormente sustituirlas por (2.118), llegando a una representación algebraica más realista del Hamiltoniano en una base de modos normales. De un análisis detallado del espectro de una molécula se pueden identificar las resonancias dominantes, con lo que se puede proponer un pseudo número cuántico conocido como poliada [9,12], que es el que generalmente se conserva en sistemas donde existen resonancias no triviales entre diferentes grados de libertad vibracionales. El concepto de poliada se puede definir en el contexto de modos normales o de modos locales, y en general corresponde a una combinación lineal de los operadores de número asociados con los

diferentes grados de libertad que están conectados con las interacciones más relevantes; en el contexto de modos normales, una poliada tiene la siguiente forma general:

$$\hat{P}_N = \sum_{\Gamma} \beta_{\Gamma} \hat{v}_{\Gamma} ; \quad (2.121)$$

Por lo general, la realización algebraica a la que se llega mediante el procedimiento descrito (2.110) va a contener términos diagonales que describen la energía de cada modo independiente, términos de interacción entre osciladores que conservan la poliada, y términos de interacción que no conservan la poliada. Como primera aproximación, se puede suponer que los términos que no conservan la poliada propuesta para el sistema de estudio son despreciables con respecto a términos que sí la conservan, y pueden ser eliminados del análisis [24]. El resultado de esta aproximación es un Hamiltoniano algebraico normal que conserva poliada, y está expresado en términos de parámetros espectroscópicos asociados con cada término de interacción, que presentan una determinada dependencia con las constantes de estructura y de fuerza de la molécula. En principio, una poliada se propone a partir de un análisis del espectro experimental del sistema; observando la existencia de transiciones (fundamentales, sobretonos y bandas combinadas) que se encuentran próximas en energía, con simetría compatible. Si no se detectan resonancias evidentes en el espectro, una primera aproximación razonable consiste en proponer que la poliada corresponde al número total de cuantos en el sistema [24] (esto es, fijar todas las β_{Γ} igual a uno en (2.121)). Esta aproximación se hace para los modos normales, y es aplicable a un esquema de modos locales bajo la condición de que la poliada local sea similar a la poliada normal. La expresión general del Hamiltoniano normal que resulta de esta consideración es:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{Nor.} = & \sum_{\Gamma} \frac{\hbar\omega_{\Gamma}}{2} \left([\hat{a}_{\Gamma}^{\dagger} \otimes \hat{a}_{\Gamma}]^{A_1} + H.c. \right) \\ & + \sum_{\Gamma, \mu, \nu, \sigma} \lambda_{\Gamma\mu\nu\sigma} \left([[\hat{a}_{\Gamma}^{\dagger} \otimes \hat{a}_{\mu}^{\dagger}] \otimes [\hat{a}_{\nu} \otimes \hat{a}_{\sigma}]]^{A_1} + H.c. \right) + \dots ; \quad (2.122) \end{aligned}$$

Donde H.c. indica hermitiano conjugado, y Γ, μ, ν, σ son etiquetas de representaciones irreducibles. Únicamente se incluyen acoplamientos de orden par porque son los que preservan la poliada propuesta. Los parámetros espectroscópicos son los que se determinan mediante ajustes, y éstos asimismo presentan dependencia con respecto a constantes de estructura y de fuerza de la molécula, cuyo valor numérico se puede estimar de esta manera.

2.2.3. Definición de operadores bosónicos locales

El tratamiento algebraico en un esquema local se obtiene a partir de un Hamiltoniano referido a coordenadas internas. A partir del Hamiltoniano de un solo oscilador local independiente bajo la aproximación armónica (el i -ésimo):

$$\hat{H}_i = \frac{1}{2} g_{ii}^0 \hat{p}_i^2 + \frac{1}{2} f_{ii} \hat{q}_i^2 ; \quad (2.123)$$

Se puede realizar un procedimiento completamente análogo al que se ha realizado en las dos secciones anteriores, para obtener los operadores bosónicos locales en términos de las variables del espacio de configuración asociadas con el modo local:

$$\hat{a}_i \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\alpha_i \hat{q}_i + \frac{i}{\hbar \alpha_i} \hat{p}_i \right) ; \quad (2.124)$$

$$\hat{a}_i^\dagger \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\alpha_i \hat{q}_i - \frac{i}{\hbar \alpha_i} \hat{p}_i \right) ; \quad (2.125)$$

Donde:

$$\alpha_i \equiv \frac{\omega_i}{\sqrt{\hbar g_{ii}^0}} = \sqrt{\frac{1}{\hbar} \frac{f_{ii}}{g_{ii}^0}} ; \quad (2.126)$$

Las coordenadas internas se pueden expresar como:

$$\therefore \hat{q}_i = \frac{1}{\sqrt{2} \alpha_i} (\hat{a}_i^\dagger + \hat{a}_i), \quad \hat{p}_i = \frac{i \hbar \alpha_i}{\sqrt{2}} (\hat{a}_i^\dagger - \hat{a}_i) ; \quad (2.127)$$

Y se definen operadores de número de cada oscilador local:

$$\hat{n}_i \equiv \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i, \quad \hat{n}_i |n_i\rangle = n_i |n_i\rangle ; \quad (2.128)$$

Sustituyendo (2.127) en un Hamiltoniano armónico local (únicamente con términos cuadráticos) en términos de coordenadas internas, se obtiene la siguiente expresión general [24]:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{Loc.} = & \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{\hbar \omega_i^{loc}}{2} (\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i + \hat{a}_i \hat{a}_i^\dagger) \\ & + \sum_{i,j} [\lambda_{ij}^{loc} (\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j + \hat{a}_i \hat{a}_j^\dagger) + \lambda'_{ij}{}^{loc} (\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j^\dagger + \hat{a}_i \hat{a}_j)] ; \quad (2.129) \end{aligned}$$

Para extender la descripción más allá de la aproximación armónica, se deben incluir términos de orden superior en los desarrollos de la energía cinética y el potencial. Al realizar esto, una vez más se podrá identificar una poliada que se conserva en el sistema de estudio, que en el contexto de modos locales se define como:

$$\hat{P}_L = \sum_i \beta_i \hat{n}_i ; \quad (2.130)$$

Llevando los desarrollos en serie a un determinado orden, los términos de interacción que no conserven la poliada son despreciados. Nuevamente, una primera aproximación a la poliada corresponde al número total de cuantos en todos los osciladores ($\beta_i = 1 \forall i$), donde se obtiene un Hamiltoniano con la siguiente forma general:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{Loc.} = & \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{\hbar \omega_i^{loc}}{2} (\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i + \hat{a}_i \hat{a}_i^\dagger) + \sum_{i,j} \lambda_{ij}^{loc} (\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j + \hat{a}_i \hat{a}_j^\dagger) + \\ & + \sum_{i,j,k,l} \lambda_{ijkl}^{loc} (\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_k \hat{a}_l + \hat{a}_i \hat{a}_j \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_l^\dagger) + \dots ; \quad (2.131) \end{aligned}$$

Los valores de los parámetros espectroscópicos nuevamente pueden proporcionar información con respecto a las constantes de estructura y de fuerza de la molécula.

2.2.4. Conexión local-normal

Puesto que el esquema normal y el esquema local producen resultados que en general son diferentes [24], es de interés estudiar la conexión entre modos normales y modos locales, para evaluar la factibilidad de partir de ambos esquemas. En otras palabras, se busca encontrar una conexión entre los Hamiltonianos (2.122) y (2.131), mediante una relación entre los operadores bosónicos normales y los locales. Existe una conexión exacta entre estos operadores, que está dada por una transformación de Bogoliubov, que tiene la siguiente forma general [24, 26]:

$$\hat{a}^\dagger_{r\gamma} = \frac{1}{2\alpha\alpha_r} \left\{ (\alpha_r^2 + \alpha^2) \sum_{i=1}^N M_{i,r\gamma} \hat{a}^\dagger_i + (\alpha_r^2 - \alpha^2) \sum_{i=1}^N M_{i,r\gamma} \hat{a}_i \right\} ; \quad (2.132)$$

Como se puede observar, esta transformación contiene términos con operadores de ascenso y descenso en la base local. Como consecuencia, al efectuar la sustitución de (2.132) en un Hamiltoniano algebraico representado en la base normal como (2.122), se llega a una descripción algebraica local que posiblemente contiene términos que no conservan la poliada (2.130). Asimismo, de (2.132) también se puede expresar la poliada normal (2.121) en términos de operadores de número locales, pero no se recupera la misma poliada que se habría propuesto partiendo de un esquema local. Puesto que se busca trabajar con un Hamiltoniano que conserve la poliada, se propone una conexión alternativa entre osciladores normales y locales, mediante una transformación canónica que no rompa con la poliada [24]. Al no emplear (2.132), la relación no es exacta y por ende se estarán obteniendo expresiones en términos de operadores (\hat{c}^\dagger_i) que no son los verdaderos operadores locales (\hat{a}^\dagger_i), pero se ha demostrado que pueden tener una acción idéntica sobre una base isomorfa a la de los modos locales, por lo que se establece el isomorfismo $\hat{c}^\dagger_i \leftrightarrow \hat{a}^\dagger_i$, [24, 26] y se expresa la transformación canónica en términos de operadores locales como:

$$\hat{a}^\dagger_{r\gamma} = \sum_{i=1}^N M_{i,r\gamma} \hat{a}^\dagger_i ; \quad (2.133)$$

Donde $M_{i,r\gamma}$ son los elementos de la matriz de cambio de base (2.54). Como se puede observar, la transformación canónica consiste en conectar operadores normales con locales de exactamente la misma manera en que se conectan las coordenadas adaptadas por simetría con coordenadas internas en (2.54). Es importante notar que se está suponiendo que no existe repetición de representaciones en el espacio de vibraciones, ya que se está considerando que la base adaptada por simetría es equivalente a las coordenadas normales [7]. Al sustituir (2.133) en la representación algebraica normal del Hamiltoniano, se obtiene una representación local que preserva la poliada, pero la dependencia de los parámetros espectroscópicos con respecto a las constantes de estructura y de fuerza del sistema son diferentes que la de los que se obtienen partiendo de un esquema local puro [24].

$$\begin{aligned}
\hat{H}_{NL} = & \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{\hbar\omega_i^{nor}}{2} (\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i + \hat{a}_i \hat{a}_i^\dagger) + \sum_{i,j} \lambda_{ij}^{nor} (\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j + \hat{a}_i \hat{a}_j^\dagger) + \\
& + \sum_{i,j,k,l} \lambda_{ijkl}^{nor} (\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_k \hat{a}_l + \hat{a}_i \hat{a}_j \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_l^\dagger) + \dots; \quad (2.134) \\
& \{\omega_i^{nor}\} \neq \{\omega_i^{loc}\}, \quad \{\lambda^{nor}\} \neq \{\lambda^{loc}\}
\end{aligned}$$

Haciendo uso de (2.131) y (2.134), se pueden estimar constantes de fuerza mediante un ajuste por mínimos cuadrados de los parámetros espectroscópicos a energías experimentales. Esto nos provee de un método sistemático para evaluar la relativa de validez de partir de un esquema normal o local para cualquier sistema de estudio. Para moléculas triatómicas, se ha demostrado [24] que los parámetros espectroscópicos locales se pueden recuperar de los normales mediante su desarrollo en serie de Taylor a primer orden. Las circunstancias en las que es válido cortar la serie a un orden tan reducido constituyen un límite local, caracterizado por la condición de que los acoplamientos entre osciladores, tanto en el potencial como en la energía cinética, sean despreciables con respecto a los términos en la diagonal. De forma más precisa, esto se puede expresar en términos de parámetros x , definidos como los cocientes de constantes de fuerza y estructura asociadas a interacciones fuera de la diagonal, entre las constantes asociadas con las interacciones diagonales:

$$x_f^{(n)} \equiv \frac{f_{rr}^{(n)}}{f_{rr}}, \quad x_g^{(n)} \equiv \frac{g_{rr}^{(n)}}{g_{rr}^0}; \quad (2.135)$$

El superíndice (n) etiqueta todas las posibles interacciones entre osciladores que se pueden presentar en una determinada molécula. El límite local se puede expresar en términos de estas cantidades como [24]:

$$\lim_{\{x_f, x_g\} \ll 1} \omega^{nor} = \omega^{loc}, \quad \lim_{\{x_f, x_g\} \ll 1} \lambda_k^{nor} = \lambda_k^{loc}; \quad (2.136)$$

Si se aplica la transformación canónica sobre la poliada normal, y se aplica el límite local, se recupera exactamente la poliada propuesta en un esquema local [24]:

$$\lim_{\{x_f, x_g\} \ll 1} \hat{P}_N = \hat{P}_L; \quad (2.137)$$

Como se puede observar, el comportamiento local puro constituye un límite, y trabajar con él implica una aproximación. Por lo tanto, el tratamiento en un esquema local va a proporcionar valores adecuados para las constantes de fuerza siempre y cuando se trabaje con sistemas que se aproximen al límite local, mientras que las constantes que se obtienen de un tratamiento normal, conectando con osciladores locales mediante una transformación canónica y trabajando con un Hamiltoniano con la forma (2.134) van a ser en general adecuadas [24].

2.2.5. Operadores de ascenso y descenso del potencial de Morse

Hasta ahora, la descripción se ha realizado en términos de operadores bosónicos, que actúan sobre una base de osciladores armónicos, lo cual conlleva una desventaja tanto en un sentido conceptual

como en un sentido técnico. Conceptualmente, una base armónica no presenta las características físicas adecuadas para describir estados vibracionales excitados, en donde predominan efectos anarmónicos por la cercanía a la energía de disociación del enlace, lo cual introduce errores significativos en los cálculos. La desventaja técnica consiste en que las funciones de oscilador armónico forman una base completa que abarca un espacio de dimensión infinita, lo cual conduce a una convergencia lenta en los cálculos [26]. Para corregir estas deficiencias, se propone un procedimiento de anarmonización de base en términos de osciladores de Morse, descrito a continuación.

El potencial de Morse unidimensional, y sus soluciones analíticas en la representación de coordenadas se presentaron en la sección 2.1.8. Este potencial tiene la característica de tener una cantidad finita de estados ligados. Como consecuencia, no forman una base completa en el espacio de Hilbert, pero si no se considera la posibilidad de disociación de enlaces en los sistemas, es razonable aproximar el conjunto de estados ligados como una base completa [26]. Además de tener soluciones analíticas en la representación de coordenadas, el potencial de Morse también cuenta con operadores de ascenso (\hat{b}^\dagger) y descenso (\hat{b}), que conectan a todos los estados ligados del oscilador [27]. Dado un potencial en particular que depende de una coordenada (x), existe una metodología general para elucidar la forma de sus operadores de ascenso y descenso, que consiste en proponer operadores de la forma:

$$\hat{O}_\pm = A_\pm(x) \frac{d}{dx} + B_\pm(x) ; \quad (2.138)$$

Tal que:

$$\hat{O}_\pm \psi_n(x) = o_\pm \psi_{n\pm 1}(x) ; \quad (2.139)$$

Empleando esta metodología sobre el potencial de Morse, y haciendo uso de las relaciones de recurrencia de los polinomios asociados de Laguerre, se pueden encontrar operadores que tienen el siguiente efecto sobre los estados ligados [27]:

$$\hat{b}^\dagger |j, v\rangle = k_+ |j, v+1\rangle, \quad k_+ = \sqrt{(v+1) \left(1 - \frac{v+1}{\kappa}\right)} ; \quad (2.140a)$$

$$\hat{b} |v\rangle = k_- |j, v-1\rangle, \quad k_- = \sqrt{v \left(1 - \frac{v}{\kappa}\right)} ; \quad (2.140b)$$

$$v = 0, 1, \dots, j-1, \quad \kappa = 2j+1 = \sqrt{\frac{8D\mu}{\hbar^2 \beta^2}} ; \quad (2.140c)$$

Con operador de número:

$$\hat{v} |j, v\rangle = v |j, v\rangle ; \quad (2.141)$$

Y satisfacen las siguientes relaciones de conmutación [27]:

$$[\hat{b}, \hat{b}^\dagger] = 1 - \frac{2\hat{v} + 1}{\kappa}, \quad [\hat{v}, \hat{b}^\dagger] = \hat{b}^\dagger, \quad [\hat{v}, \hat{b}] = -\hat{b} ; \quad (2.142)$$

Que se pueden identificar como las relaciones de conmutación del álgebra $su(2)$, convencionalmente relacionada con el momento angular [27]. Es interesante señalar que, en el límite armónico caracterizado por $\kappa \rightarrow \infty$, las relaciones de conmutación son completamente equivalentes a las de los operadores bosónicos, y el sistema en general se reduce a un oscilador armónico. Intuitivamente, esto resulta razonable, ya que conforme la cantidad de estados vibracionales ligados tiende a infinito, el sistema se asemeja a un oscilador armónico, que debe ser descrito por un álgebra de bosones.

2.2.6. Representación algebraica de osciladores anarmónicos acoplados, y procedimiento de anarmonización

Al igual que en el caso de un sistema descrito por osciladores armónicos acoplados, para poder llegar a una descripción algebraica de un conjunto de osciladores Morse interactuantes en términos de los operadores $\{\hat{b}^\dagger, \hat{b}\}$, es necesario primeramente establecer una conexión entre estos operadores y las variables del espacio de configuración. La coordenada de Morse y el momento sí pueden ser expresados en términos de los operadores de ascenso y descenso, pero la relación no es lineal como en el caso de los operadores bosónicos. Las variables del espacio de configuración se pueden expresar como desarrollos en serie de los operadores $su(2)$, que a orden cuadrático son [27]:

$$\frac{y}{\beta} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega\mu}} \left[f_v \hat{b}^\dagger + \frac{1}{\sqrt{\kappa}} (f_v^d + g_v \hat{b}^\dagger \hat{b}^\dagger) + H.c. + O\left(\frac{1}{\kappa}\right) \right] ; \quad (2.143)$$

$$\hat{p} = \frac{i}{2} \sqrt{2\hbar\omega\mu} \left[f_v \hat{b}^\dagger + \frac{1}{\sqrt{\kappa}} g_v \hat{b}^\dagger \hat{b}^\dagger - H.c. + O\left(\frac{1}{\kappa}\right) \right] ; \quad (2.144)$$

Donde H.c. significa hermitiano conjugado, y f_v, g_v y f_v^d son funciones del operador de número:

$$f_v = \sqrt{\frac{(\kappa - 2v - 1)(\kappa - 2v + 1)}{(\kappa - v)^2}} ; \quad (2.145)$$

$$g_v = \sqrt{\frac{\kappa^2(\kappa - 2v - 1)(\kappa - 2v + 3)}{(\kappa - v)^2(\kappa - v + 1)^2}} ; \quad (2.146)$$

$$f_v^d = 1 + 2v ; \quad (2.147)$$

Para estados de baja energía, o bien para sistemas con una cantidad de estados ligados considerablemente grande, es razonable despreciar términos de orden $1/\sqrt{\kappa}$, y proponer la aproximación lineal de los desarrollos (2.143), (2.144), tomando el límite armónico de las funciones presentadas anteriormente (esto es, $\lim_{\kappa \rightarrow \infty} f_v = 1$), de donde surgen las siguientes relaciones [9]:

$$\frac{y}{\beta} \approx q \approx \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega\mu}} (\hat{b}^\dagger + \hat{b}) ; \quad (2.148)$$

$$\hat{p} \approx \frac{i}{2} \sqrt{2\hbar\omega\mu} (\hat{b}^\dagger - \hat{b}) ; \quad (2.149)$$

Que son completamente análogas a las relaciones del oscilador armónico, y de hecho, si se aplica el límite armónico sobre los operadores de Morse, se recuperan precisamente las ecuaciones (2.127). Recordando la forma que adquiere un Hamiltoniano vibracional modelado por osciladores anarmónicos (locales) interactuantes, se puede realizar la sustitución de (2.148) y (2.149) en el Hamiltoniano (2.91) que contiene términos de interacción a orden cuadrático en la coordenada de Morse y el momento. En analogía con el resultado obtenido en la sección 2.2.3 para el caso de osciladores armónicos locales, al efectuar la sustitución se obtiene un Hamiltoniano algebraico local que no conserva la poliada local, que en este caso correspondería a la suma de los operadores de número de los osciladores de Morse:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{Loc.}^M = & \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{\hbar\omega_i^{loc}}{2} (\hat{b}_i^\dagger \hat{b}_i + \hat{b}_i \hat{b}_i^\dagger + \frac{1}{2\kappa}) \\ & + \sum_{i,j} [\lambda_{ij}^{loc} (\hat{b}_i^\dagger \hat{b}_j + \hat{b}_i \hat{b}_j^\dagger) + \lambda'_{ij} (\hat{b}_i^\dagger \hat{b}_j^\dagger + \hat{b}_i \hat{b}_j)] ; \quad (2.150) \end{aligned}$$

Si se supone un comportamiento predominantemente local en las vibraciones es razonable nuevamente eliminar los términos que no preservan la poliada local propuesta, y se obtiene el siguiente Hamiltoniano:

$$\hat{H}_{Loc.}^M = \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{\hbar\omega_i^{loc}}{2} (\hat{b}_i^\dagger \hat{b}_i + \hat{b}_i \hat{b}_i^\dagger) + \sum_{i,j} \lambda_{ij}^{loc} (\hat{b}_i^\dagger \hat{b}_j + \hat{b}_i \hat{b}_j^\dagger) ; \quad (2.151)$$

Comparando este Hamiltoniano con el que se obtuvo bajo la aproximación armónica (2.131), se puede observar que esencialmente se conectan mediante un procedimiento de anarmonización muy sencillo, que consiste en sustituir los operadores bosónicos locales, por los operadores de Morse correspondientes [9, 24]:

$$\hat{a}_i^\dagger(\hat{a}_i) \rightarrow \hat{b}_i^\dagger(\hat{b}_i) ; \quad (2.152)$$

Aplicando este procedimiento de anarmonización sobre un Hamiltoniano con la forma de (2.134), obtenido de aplicar una transformación canónica sobre operadores bosónicos normales, se obtiene el siguiente resultado incluyendo términos de orden cuadrático:

$$\hat{H}_{NL}^M = \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{\hbar\omega_i^{nor}}{2} (\hat{b}_i^\dagger \hat{b}_i + \hat{b}_i \hat{b}_i^\dagger) + \sum_{i,j} \lambda_{ij}^{nor} (\hat{b}_i^\dagger \hat{b}_j + \hat{b}_i \hat{b}_j^\dagger) ; \quad (2.153)$$

Los Hamiltonianos (2.151) y (2.153) son equivalentes para propósitos de realizar un ajuste, pero los parámetros espectroscópicos dependen de las constantes de estructura y de fuerza del sistema

molecular de forma diferente, y por ende producen valores numéricos diferentes de las constantes de fuerza. Las implicaciones de realizar este proceso de anarmonización, es que para efectos prácticos se está cambiando una base local de osciladores armónicos, por una base de estados ligados de osciladores Morse, lo cual introduce efectos anarmónicos en el modelo. Como se mencionó anteriormente, esto va a llevar a una descripción más realista de los estados excitados del sistema, y va a permitir una convergencia más rápida en los cálculos, debido a que se está trabajando con una base finita (de dimensión $j-1$). Al anarmonizar también se incrementa de forma natural la cantidad de parámetros en el ajuste, lo cual por lo general implica menores desviaciones en el modelo con respecto a los datos espectroscópicos.

Retomando el modelo HCAO (osciladores anarmónicos armónicamente acoplados), el método para traducir un Hamiltoniano propuesto bajo este modelo en el espacio de configuración a su representación algebraica es diferente, ya que existen interacciones reguladas tanto por potenciales anarmónicos como por potenciales armónicos. Esencialmente, se procede expresándolo en términos de operadores bosónicos, pero con un término de corrección en los elementos diagonales, que representa la anarmonicidad de los grados de libertad [15]. Primeramente, notar que el espectro de valores propios de un solo oscilador de Morse se puede traducir al Hamiltoniano correspondiente, si se sustituye el número de cuantos del oscilador, por el operador de número:

$$v_i \rightarrow \hat{v}_i ; \quad (2.154)$$

$$\hat{H}^M_i = \hbar\omega_i \left(\hat{v}_i + \frac{1}{2} \right) - \hbar\omega x_i \left(\hat{v}_i + \frac{1}{2} \right)^2 ; \quad (2.155)$$

$$= \hbar(\omega_i - \omega x_i) \left(\hat{v}_i + \frac{3}{4} \right) - \hbar\omega x_i \hat{v}_i^2 ; \quad (2.156)$$

Si ahora se considera que el operador de número del oscilador de Morse está dado en términos de operadores bosónicos, se obtiene la siguiente expresión:

$$\hat{H}^M_i = \hbar(\omega_i - \omega x_i) \left(\hat{a}^\dagger_i \hat{a}_i + \frac{3}{4} \right) - \hbar\omega x_i (\hat{a}^\dagger_i \hat{a}_i)^2 ; \quad (2.157)$$

Si se modelan los grados de libertad vibracionales de un sistema molecular como un conjunto de osciladores de Morse interactuantes, haciendo uso de la ecuación anterior se tiene la siguiente expresión general:

$$\hat{H} = \sum_i \left[\hbar(\omega_i - \omega x_i) \left(\hat{a}^\dagger_i \hat{a}_i + \frac{3}{4} \right) - \hbar\omega x_i (\hat{a}^\dagger_i \hat{a}_i)^2 \right] + \hat{V}_{int} ; \quad (2.158)$$

En el modelo HCAO, el potencial de interacción se aproxima con términos armónicos, que se obtienen simplemente del producto de operadores bosónicos de diferentes osciladores, que conserven la poliada. El Hamiltoniano resultante es:

$$\hat{H}^{HCAO} = \sum_i \left[\hbar(\omega_i - \omega x_i) \left(\hat{a}^\dagger_i \hat{a}_i + \frac{3}{4} \right) - \hbar\omega x_i (\hat{a}^\dagger_i \hat{a}_i)^2 \right] + \sum_{i,j} \lambda_{ij} (\hat{a}^\dagger_i \hat{a}_j + \hat{a}_i \hat{a}^\dagger_j) ; \quad (2.159)$$

Como se puede observar, este Hamiltoniano en principio sigue referido a una base de oscilador armónico, pero los efectos anarmónicos se introducen de forma explícita en los elementos diagonales, por medio del parámetro anarmónico ωx . A partir de los parámetros $\{\omega, \omega x, \lambda\}$ que se obtengan de un ajuste, se pueden obtener constantes de fuerza, normales o locales dependiendo del esquema de partida. Nuevamente es de interés notar que al aplicar el límite armónico sobre los Hamiltonianos (2.151), (2.153) y (2.159), se recuperan expresiones equivalentes (con la posible excepción de la dependencia funcional de los parámetros espectroscópicos con respecto a las constantes de fuerza), que corresponden a un Hamiltoniano armónico local.

En esta contribución, se van a emplear Hamiltonianos de orden cuadrático con las formas generales de (2.131), (2.134), (2.151), (2.153) y (2.159) para describir los espectros de tensión de moléculas octaédricas, mediante un ajuste por mínimos cuadrados. La aplicabilidad de los modelos, y la información que nos proporcionen con respecto a la transición de modos normales a modos locales, se va a estudiar mediante las constantes de fuerza que se deriven de los ajustes.

3. Consideraciones de Simetría

En la sección anterior se hizo uso extenso de aspectos de simetría. Por ejemplo, se introdujeron coordenadas adaptadas por simetría, y se estableció que éstas son proporcionales a los modos normales cuando no existe repetición de representaciones en el subespacio, debido a que los propios modos normales portan representaciones irreducibles del grupo [7]. Además, la proyección por simetría es crucial para la obtención de la forma de la transformación canónica que conecta osciladores normales con osciladores locales [24]. No obstante, estos conceptos no se han introducido de manera formal, y no se ha discutido en un sentido más fundamental la verdadera relevancia que posee la simetría en el estudio de sistemas físicos y químicos, así como la metodología específica que se empleó para tomar ventaja de ella en este trabajo. A continuación se va a profundizar en estos temas.

3.1 El teorema de Wigner y el Hamiltoniano de un sistema como proyector de simetría

Un conjunto linealmente independiente de funciones $\{|\varphi_i^{(\mu)}\rangle ; i = 1, \dots, n_\mu\}$ porta una representación del grupo G si es base de un subespacio invariante bajo la acción de los operadores (\hat{O}_R) del grupo (llamado espacio de representación) [7]. Las matrices asociadas con los elementos de G en el espacio de representación pueden o no ser irreducibles. Si son irreducibles, se dice que la base de funciones porta una representación irreducible del grupo G [7]:

$$\hat{O}_R |\varphi_i^{(\mu)}\rangle = \sum_{j=1}^{n_\mu} D_{ji}^{(\mu)}(R) |\varphi_j^{(\mu)}\rangle ; \quad \forall R \in G \quad (3.1)$$

Donde $D_{ji}^{(\mu)}(R)$ son los elementos de la matriz asociada al elemento R de la μ -ésima representación irreducible del grupo, de dimensión n_μ . Por lo general se escoge que la base sea ortonormal, para que la representación resultante sea unitaria [39, 40].

En el estudio de sistemas físicos, el grupo de interés corresponde al grupo de simetría, formado por el conjunto completo de transformaciones que conmutan con el Hamiltoniano del sistema [10]. En el caso de sistemas que presentan simetrías discretas, el grupo de simetría va a estar formado por transformaciones discretas [8]. Consideremos ahora la ecuación de Schrödinger para los estados estacionarios de un determinado sistema físico:

$$\hat{H}|\psi_i^\alpha\rangle = E_\alpha|\psi_i^\alpha\rangle ; \quad i = 1, 2, \dots, g_\alpha \quad (3.2)$$

De la ecuación anterior se puede observar que los estados pertenecientes a un nivel de energía E_α , son base de subespacios invariantes ante la acción del Hamiltoniano. Al actuar con un operador de simetría por la izquierda de la ecuación anterior, se tiene:

$$\hat{O}_R \hat{H}|\psi_i^\alpha\rangle = E_\alpha \hat{O}_R |\psi_i^\alpha\rangle \quad (3.3)$$

Introduciendo la identidad como $\hat{O}_R^{-1} \hat{O}_R$ entre \hat{H} y $|\psi_i^\alpha\rangle$:

$$\left(\hat{O}_R \hat{H} \hat{O}_R^{-1}\right) \hat{O}_R |\psi_i^\alpha\rangle = E_\alpha \hat{O}_R |\psi_i^\alpha\rangle; \quad (3.4)$$

Y puesto que:

$$[\hat{O}_R, \hat{H}] = 0, \quad \forall R \in G \quad (3.5)$$

El Hamiltoniano es invariante ante la transformación de semejanza:

$$\hat{O}_R \hat{H} \hat{O}_R^{-1} = \hat{H} \quad (3.6)$$

Y finalmente se llega al resultado:

$$\hat{H}(\hat{O}_R |\psi_i^\alpha\rangle) = E_\alpha(\hat{O}_R |\psi_i^\alpha\rangle); \quad (3.7)$$

Esta expresión indica que el estado transformado por \hat{O}_R sigue perteneciendo al subespacio caracterizado por la energía E_α , y por ende puede ser expresado como una combinación lineal de la base de funciones degeneradas de dicho subespacio:

$$\hat{O}_R |\psi_i^\alpha\rangle = \sum_{j=1}^{g_\alpha} D_{ji}(R) |\psi_j^\alpha\rangle; \quad (3.8)$$

Esto es, las soluciones de la ecuación de Schrödinger para estados estacionarios también forman una base de subespacios invariantes ante la acción de los operadores de simetría del sistema [7, 8, 10]. Los coeficientes $D_{ji}(R)$ son elementos de matriz, y el conjunto de matrices $\mathbf{D}(\mathbf{R})$ forma una representación del grupo, como se demuestra a continuación [7]. Sean R_1 y R_2 transformaciones de simetría del sistema. Actuando primero con R_1 y posteriormente con R_2 (o bien, con el elemento $R_2 R_1$) sobre un estado estacionario del Hamiltoniano:

$$\hat{O}_{R_2 R_1} |\psi_i^\alpha\rangle = \hat{O}_{R_2} \hat{O}_{R_1} |\psi_i^\alpha\rangle; \quad (3.9a)$$

$$\sum_{k=1}^{g_\alpha} D_{ki}(R_2 R_1) |\psi_k^\alpha\rangle = \hat{O}_{R_2} \left(\sum_{j=1}^{g_\alpha} D_{ji}(R_1) |\psi_j^\alpha\rangle \right); \quad (3.9b)$$

$$\sum_{k=1}^{g_\alpha} D_{ki}(R_2 R_1) |\psi_k^\alpha\rangle = \sum_{j=1}^{g_\alpha} D_{ji}(R_1) (\hat{O}_{R_2} |\psi_j^\alpha\rangle); \quad (3.9c)$$

$$\sum_{k=1}^{g_\alpha} D_{ki}(R_2 R_1) |\psi_k^\alpha\rangle = \sum_{j=1}^{g_\alpha} D_{ji}(R_1) \left(\sum_{k=1}^{g_\alpha} D_{kj}(R_2) |\psi_k^\alpha\rangle \right); \quad (3.9d)$$

$$\sum_{k=1}^{g_\alpha} D_{ki}(R_2 R_1) |\psi_k^\alpha\rangle = \sum_{k=1}^{g_\alpha} \left(\sum_{j=1}^{g_\alpha} D_{kj}(R_2) D_{ji}(R_1) \right) |\psi_k^\alpha\rangle; \quad (3.9e)$$

Donde se hizo uso de la linealidad de los operadores de simetría. Con esto se demuestra que la correspondencia entre los elementos del grupo R y las matrices $\mathbf{D}(R)$ es un homomorfismo, ya que preservan la estructura del grupo [7]:

$$\mathbf{D}(R_2 R_1) = \mathbf{D}(R_2) \cdot \mathbf{D}(R_1); \quad (3.10)$$

Y por lo tanto el conjunto de matrices $\mathbf{D}(R)$ forma una representación del grupo de simetría del sistema. Adicionalmente se ha encontrado que, si se está trabajando con el verdadero grupo de simetría de un sistema físico (el conjunto maximal de operadores de conmutan con el Hamiltoniano), la representación $\mathbf{D}(R)$ corresponde a una representación irreducible del grupo. Esto es encapsulado por el teorema de Wigner, que precisamente establece que las soluciones de la ecuación de Schrödinger para estados estacionarios son base de representaciones irreducibles del grupo de simetría del sistema [7].

Este resultado es de gran relevancia, y se puede interpretar desde dos puntos de vista complementarios. Por una parte, quiere decir que los niveles de energía están relacionados con representaciones irreducibles del grupo. Esto es, al resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, se está obteniendo no solo una base de funciones propias etiquetadas por su energía E_α , sino también una base adaptada por simetría, en donde cada conjunto de funciones degeneradas es base de una representación irreducible del grupo (μ), de dimensión $g_\alpha = n_\mu$. En otras palabras, el Hamiltoniano actúa esencialmente como un operador de proyección. Una forma equivalente de interpretar este resultado, es notar que implica que las representaciones irreducibles del grupo de simetría de un sistema físico no solo definen subespacios invariantes ante la acción de los elementos del grupo, sino también ante la acción del Hamiltoniano [7]. Esta observación permite reconocer la utilidad de trabajar con una base adaptada por simetría antes de diagonalizar el Hamiltoniano, ya que necesariamente lo va a descomponer en una matriz diagonalizada en bloques, en donde cada bloque define un subespacio invariante que se transforma de acuerdo con alguna representación irreducible del grupo [10]. A continuación se discuten los aspectos generales referentes a la proyección por simetría.

Una base arbitraria de funciones $\{|\phi_i\rangle; i = 1, \dots, n\}$ que genera un subespacio invariante (\mathcal{L}_n) ante las operaciones del grupo de simetría se va a transformar de acuerdo con una representación del grupo, que por lo general será reducible:

$$\hat{O}_R |\phi_i\rangle = \sum_{j=1}^n \Delta_{ji}^{(red)}(R) |\phi_j\rangle; \quad (3.11)$$

El hecho de que la representación generada es reducible implica que el subespacio \mathcal{L}_n se puede descomponer en una suma directa de subespacios invariantes \mathcal{L}_μ de dimensión $n_\mu < n$ que se transformen de acuerdo con representaciones irreducibles del grupo [7]:

$$\mathcal{L}_n = \sum_{\mu}^{|K|} \oplus a_\mu \mathcal{L}_\mu; \quad (3.12)$$

Donde a_μ es el coeficiente de multiplicidad de la μ -ésima representación irreducible, y se obtienen a partir de los caracteres de la representación reducible. Esto asimismo quiere decir que existe un cambio de base (una transformación de semejanza) tal que las matrices de la representación reducible generada por la base original de funciones se puedan expresar como la suma directa de matrices pertenecientes a las representaciones irreducibles que componen el espacio (esto es, que diagonalicen a las matrices $\mathbf{\Delta}^{(red)}(\mathbf{R})$ en bloques correspondientes a irreps) [7, 40]:

$$\mathbf{S}^{-1}\mathbf{\Delta}^{(red)}(\mathbf{R})\mathbf{S} = \sum_{\mu}^{|K|} \oplus a_{\mu} \mathbf{D}^{(\mu)}(\mathbf{R}); \quad (3.13a)$$

$$a_{\mu} = \frac{1}{|G|} \sum_{i=1}^{|K|} |K_i| \chi_i^{\mu*} \chi_i^{(red)}; \quad (3.13b)$$

Donde $|G|$ es el orden del grupo G , $|K|$ es el número total de clases de conjugación, $|K_i|$ es la cantidad de elementos contenidos por la i -ésima clase de conjugación, $\chi_i^{\mu*}$ es el complejo conjugado del caracter asociado a la i -ésima clase de conjugación en la μ -ésima representación irreducible, y $\chi_i^{(red)}$ es el caracter asociado a la i -ésima clase de conjugación en la representación reducible de dimensión n . \mathbf{S} es precisamente la matriz de cambio de base que proyecta sobre representaciones irreducibles, produciendo una base adaptada por simetría [7]:

$$| {}_q\varphi_i^{(\mu)} \rangle = \sum_{j=1}^n S_{j,q\mu i} |\phi_j \rangle; \quad (3.14)$$

Donde $q = 1, \dots, a_{\mu}$ es el índice de multiplicidad de la representación. La nueva base porta representaciones irreducibles del grupo:

$$\hat{O}_R | {}_q\varphi_i^{(\mu)} \rangle = \sum_{j=1}^{n_{\mu}} D_{ji}^{(\mu)}(R) | {}_q\varphi_i^{(\mu)} \rangle; \quad \forall R \in G \quad (3.15)$$

Adicionalmente, del teorema de gran ortogonalidad se puede demostrar que el producto interno entre funciones que portan representaciones irreducibles satisface la siguiente relación [7, 39]:

$$\langle \varphi_i^{(\mu)} | \varphi_j^{(\nu)} \rangle = \frac{1}{n_{\mu}} \delta_{\mu\nu} \delta_{ij} \sum_{k=1}^{n_{\mu}} \langle \varphi_k^{(\mu)} | \varphi_k^{(\mu)} \rangle; \quad (3.16)$$

Lo cual quiere decir que una base de funciones adaptadas por simetría es ortogonal con respecto a la representación y el componente de la representación, y en el caso en que la representación y el componente sea el mismo, el resultado es independiente del componente.

Ahora, analicemos las consecuencias de trabajar con una base adaptada por simetría para la descripción de un sistema físico. La correspondiente representación matricial del Hamiltoniano va a estar dada por los elementos de matriz [7]:

$$H_{q\mu i, q' \nu j} = \left\langle q\varphi_i^{(\mu)} \left| \hat{H}_{q'} \varphi_j^{(\nu)} \right. \right\rangle; \quad (3.17)$$

Pero por definición, el Hamiltoniano siempre va a portar la representación totalmente simétrica de su grupo de simetría. Entonces, la función $\hat{H}_{q'} \varphi_j^{(\nu)}$ aún debe portar la ν -ésima representación irreducible, y por tanto:

$$\left\langle q\varphi_i^{(\mu)} \left| \hat{H}_{q'} \varphi_j^{(\nu)} \right. \right\rangle = \frac{1}{n_\mu} \delta_{\mu\nu} \delta_{ij} \sum_{k=1}^{n_\mu} \left\langle q\varphi_k^{(\mu)} \left| \hat{H}_{q'} \varphi_k^{(\mu)} \right. \right\rangle; \quad (3.18)$$

Este resultado corrobora el hecho mencionado previamente: la representación matricial del Hamiltoniano con respecto a una base adaptada por simetría va a ser diagonal en bloques, donde cada bloque representa interacciones entre estados que portan la misma representación irreducible. Como consecuencia, la diagonalización del Hamiltoniano en una base simetrizada siempre va a ser mucho más eficiente que en una base arbitraria, ya que el problema se reduce a la diagonalización sucesiva de matrices de dimensión mucho más pequeña; esta es una de las ventajas técnicas más valiosas de proyectar por simetría.

Ahora bien, el problema consiste en encontrar la matriz de cambio de base \mathbf{S} . Existen diferentes métodos desarrollados con este fin, de los cuales probablemente el más conocido es el basado en operadores de proyección [10, 40]. Como el nombre lo indica, este método consiste en construir operadores que proyectan una base arbitraria sobre representaciones irreducibles del grupo de simetría (también es posible proyectar sobre representaciones de subgrupos, para distinguir las componentes de representaciones degeneradas). Este método conlleva la desventaja de que suele ser sumamente laborioso, ya que se necesitan aplicar todos los operadores de proyección sobre todos los elementos de la base original para obtener la base simetrizada, además de que los operadores involucran una suma sobre todos los elementos del grupo, lo cual para grupos de orden superior implica una gran cantidad de trabajo [7]. En este proyecto se trabajó con el método de funciones propias para adaptar por simetría [7, 33, 34]. Además de ser considerablemente más eficiente, ya que únicamente involucra la diagonalización de una matriz, este método tiene la característica de hacer explícita la conexión entre la teoría de representaciones de grupos y el concepto de número cuántico [33].

3.2. Método de funciones propias para adaptar por simetría

3.2.1. Fundamentos: Conjunto completo de operadores que conmutan, operadores de clase y números cuánticos

La solución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo nos provee de funciones propias que están etiquetadas por un número cuántico, cuyo valor dicta la energía de los estados estacionarios y, como se ha demostrado previamente, los niveles de energía también están naturalmente etiquetados por representaciones irreducibles del grupo de simetría del sistema. No

obstante, la diagonalización del Hamiltoniano en una base arbitraria no permite distinguir de forma unívoca los estados de sistemas que presentan degeneración. Un esquema adecuado para etiquetar todos los estados de un sistema con buenos números cuánticos no solo representa una conveniencia práctica (por el motivo que se detalló en la sección previa) sino una gran ventaja conceptual, sobre todo al realizar la descripción espectroscópica, en la deducción de reglas de selección [10].

El estudio de la simetría en sistemas físicos es precisamente el contexto natural en el que emerge el concepto de número cuántico. Esto se manifiesta explícitamente en el teorema de Noether que, de forma general, establece que una transformación de simetría sobre las ecuaciones de Euler-Lagrange implica la existencia de una cantidad conservada (constante de movimiento) en el sistema de estudio, lo cual en mecánica cuántica corresponde a un número cuántico [33]. A través del estudio sistemático de la simetría, es posible identificar un conjunto de buenos números cuánticos que distinguen a todos los estados de un sistema. Este proceso es claro para el caso de simetrías continuas, en donde la identificación de los operadores invariantes (también conocidos como operadores de Casimir) del grupo y una cadena de subgrupos de simetría del sistema físico conduce a la formación de un conjunto completo de operadores que conmutan (CCOC) que incluye al Hamiltoniano. La diagonalización simultánea del CCOC es posible, y el espectro de los operadores en el conjunto corresponde a los números cuánticos [41].

Para sistemas que presentan simetrías discretas (como es el caso de sistemas moleculares), la identificación del CCOC y sus correspondientes números cuánticos no es obvia, ya que el concepto de operadores invariantes en grupos continuos no tiene un paralelo evidente para grupos discretos [33]. Puesto que conmutan con el Hamiltoniano, se podría suponer que los propios operadores de simetría son buenos candidatos para formar el CCOC del sistema, pero en general las operaciones de simetría del grupo no conmutan entre sí, a menos de que el grupo sea abeliano:

$$\left[\hat{O}_{R_i}, \hat{O}_{R_j} \right] \neq 0; \quad (3.19)$$

Para encontrar un conjunto de operadores que conmuten entre sí, es necesario considerar la estructura de clases del grupo. Dos elementos de un grupo (R_i, R_j) son conjugados si están conectados a través de (al menos) un elemento del grupo (R_k) de la siguiente manera [7]:

$$R_i = R_k R_j R_k^{-1}; \quad (3.20)$$

Una clase de conjugación (K_p) contiene elementos de G que son conjugados entre sí. Una clase K_p a la que pertenece el elemento $R_j^{(p)}$ se construye al formar todos los posibles productos con la forma general de (3.20) sobre el elemento $R_j^{(p)}$:

$$K_p = \{R_k R_j^{(p)} R_k^{-1} | R_k \in G\}; \quad (3.21)$$

Un operador de clase se define de la siguiente manera [33]:

$$\hat{K}_p = \sum_{R_i \in K_p} \hat{O}_{R_i}; \quad (3.22)$$

De lo anterior resulta claro que los operadores de clase conmutan con cualquier elemento del grupo:

$$\hat{O}_{R_k} \hat{K}_p \hat{O}_{R_k}^{-1} = \hat{K}_p \Rightarrow \hat{O}_{R_k} \hat{K}_p = \hat{K}_p \hat{O}_{R_k} \Rightarrow [\hat{O}_{R_k}, \hat{K}_p] = 0, \quad \forall R_k \in G; \quad (3.23)$$

De esto se sigue que los operadores de clase también conmutan entre sí y, por la definición de una operación de simetría, está dado que también conmutan con el Hamiltoniano [33]:

$$[\hat{K}_p, \hat{K}_q] = 0, \quad \forall p, q; \quad (3.24)$$

$$[\hat{K}_p, \hat{H}] = 0, \quad \forall \hat{K}_p; \quad (3.25)$$

Esta propiedad de los operadores de clase los convierte inmediatamente en los candidatos ideales para formar el CCOC de un sistema discreto. Al considerar su acción sobre un espacio vectorial en particular \mathcal{L}_n , se puede construir la representación matricial del Hamiltoniano y los operadores de clase, con respecto a alguna base ortonormal del espacio $\{|\varphi_i\rangle; i = 1, \dots, n\}$, con elementos de matriz:

$$H_{ij} = \langle \varphi_i | \hat{H} | \varphi_j \rangle; \quad (3.26)$$

$$K_{p,ij} = \langle \varphi_i | \hat{K}_p | \varphi_j \rangle; \quad (3.27)$$

Puesto que todas las matrices resultantes conmutan entre sí, se pueden diagonalizar de forma simultánea, produciendo una nueva base de vectores propios de todo el conjunto de operadores:

$$\hat{H} \left| \psi_l^{\alpha, \lambda_1, \dots, \lambda_{|K|}} \right\rangle = E_\alpha \left| \psi_l^{\alpha, \lambda_1, \dots, \lambda_{|K|}} \right\rangle, \quad \hat{K}_p \left| \psi_l^{\alpha, \lambda_1, \dots, \lambda_{|K|}} \right\rangle = \lambda_p \left| \psi_l^{\alpha, \lambda_1, \dots, \lambda_{|K|}} \right\rangle; \quad (3.28)$$

Donde λ_p es el valor propio del operador de clase \hat{K}_p . Puesto que en un grupo existen tantas representaciones irreducibles como clases de conjugación, cada conjunto $\{\lambda_1, \dots, \lambda_{|K|}\}$ de valores propios va a corresponder a una representación irreducible en particular (μ), y por lo tanto se pueden designar como $\{\lambda_1^\mu, \dots, \lambda_{|K|}^\mu\}$ [33]. El subíndice l en la base de funciones propias de los operadores de clase considera la posibilidad de degeneración, ante la existencia de representaciones irreducibles degeneradas. Para tener un etiquetado completo de los estados, que distinga los componentes de representaciones degeneradas, es necesario recurrir a los operadores de clase de un subgrupo $\mathcal{H} \subset G$. Los operadores de clase de \mathcal{H} , $\{\hat{k}_1, \dots, \hat{k}_{|K|}\}$, naturalmente van a satisfacer las mismas propiedades que los operadores de clase de G , y debido a la propiedad (3.23), también van a satisfacer [33]:

$$[\hat{K}_p, \hat{k}_i] = 0, \quad \forall i, p; \quad (3.29)$$

Lo cual implica que se pueden diagonalizar a la vez que los operadores de clase de G . Construyendo la representación matricial de los operadores \hat{k}_i y diagonalizándolos, se obtiene una base de funciones, que son funciones propias de los operadores de clase de G y de \mathcal{H} , así como del Hamiltoniano:

$$\hat{K}_p \left| \psi_{\lambda_1^\mu, \dots, \lambda_{|K|}^\mu}^{\alpha, \lambda_1^\mu, \dots, \lambda_{|K|}^\mu} \right\rangle = \lambda_p^\mu \left| \psi_{\lambda_1^\mu, \dots, \lambda_{|K|}^\mu}^{\alpha, \lambda_1^\mu, \dots, \lambda_{|K|}^\mu} \right\rangle, \quad \hat{k}_i \left| \psi_{\lambda_1^\nu, \dots, \lambda_{|K|}^\nu}^{\alpha, \lambda_1^\nu, \dots, \lambda_{|K|}^\nu} \right\rangle = \lambda_i^\nu \left| \psi_{\lambda_1^\nu, \dots, \lambda_{|K|}^\nu}^{\alpha, \lambda_1^\nu, \dots, \lambda_{|K|}^\nu} \right\rangle; \quad (3.30)$$

Donde ν etiqueta las representaciones irreducibles del subgrupo. La elección del subgrupo no es arbitraria, ya que se necesita garantizar que los valores propios asociados con los operadores de clase del subgrupo efectivamente distingan entre los componentes de representaciones irreducibles degeneradas. Esto se logra escogiendo un subgrupo que forme una cadena canónica con el grupo de simetría. Una cadena canónica es aquella en la que al realizar la descomposición de las representaciones subducidas de G en el subgrupo \mathcal{H} (simbolizadas como ${}^\mu G \downarrow \mathcal{H}$, donde μ es una irrep de G), los coeficientes de multiplicidad de las representaciones irreducibles de \mathcal{H} únicamente son 0 o 1 [7]. Esto es:

$${}^\mu G \downarrow \mathcal{H} = \sum_{\nu}^{|k|} \oplus b_{\nu}^{\mu} {}^{\nu} \mathcal{H}; \quad b_{\nu}^{\mu} \leq 1; \quad (3.31)$$

Donde ν etiqueta representaciones irreducibles de \mathcal{H} . Los nuevos conjuntos de valores propios corresponden a componentes específicos de representaciones irreducibles del grupo G , y por lo tanto se tiene un esquema completo para etiquetar los estados del sistema. Adicionalmente, existe una relación directa entre los valores propios de los operadores de clase y los caracteres de las representaciones irreducibles del grupo, como se muestra a continuación. La representación matricial de un operador de clase actuando sobre un subespacio invariante caracterizado por una representación irreducible (μ) está dada por:

$$\mathbf{D}^{(\mu)}(\mathbf{K}_p) = \sum_{R_i \in K_p} \mathbf{D}^{(\mu)}(R_i); \quad (3.32)$$

Este resultado es una consecuencia directa de la definición de operador de clase (3.22). Puesto que los operadores de clase conmutan con todos los elementos del grupo (3.23), esto también se satisface para su representación matricial:

$$[\mathbf{D}^{(\mu)}(\mathbf{K}_p), \mathbf{D}^{(\mu)}(\mathbf{R})] = 0; \quad \forall R \in G \quad (3.33)$$

De acuerdo con el Lema II de Schur (que es un resultado fundamental de la teoría de representaciones de grupos) [7, 39], cualquier matriz que satisfaga esta propiedad es necesariamente cero o proporcional a la identidad. Efectivamente, se puede demostrar que [42]:

$$\mathbf{D}^{(\mu)}(\mathbf{K}_p) = \frac{|K_p| \chi_p^{\mu}}{n_{\mu}} \mathbf{1}; \quad (3.34)$$

Y por lo tanto se puede inmediatamente realizar la identificación con los valores propios del operador de clase:

$$\lambda_p^{\mu} = \frac{|K_p| \chi_p^{\mu}}{n_{\mu}}; \quad (3.35)$$

Retomando la analogía con el CCOC de grupos de transformaciones continuas, vale la pena analizar de forma más profunda el significado de los valores propios de los operadores de clase (y de los

caracteres de representaciones irreducibles). Para esto, considerar la evolución temporal del valor esperado de un operador en un determinado estado $|\psi\rangle$:

$$\frac{d}{dt}\langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle = \frac{i}{\hbar}\langle\psi|[\hat{H},\hat{A}]|\psi\rangle + \left\langle\psi\left|\frac{\partial}{\partial t}\hat{A}\right|\psi\right\rangle; \quad (3.36)$$

Sustituyendo $|\psi\rangle$ por la base de funciones propias de los operadores de clase, y \hat{A} por $\hat{H}, \hat{K}_p, \hat{k}_i$, se obtienen los siguientes resultados:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}E_\alpha &= 0, & \frac{d}{dt}\lambda_p^\mu &= \frac{d}{dt}\chi_p^\mu = 0, \\ \frac{d}{dt}\lambda_i^\nu &= \frac{d}{dt}\chi_i^\nu = 0 & ; & \quad p = 1, \dots, |K|; \quad i = 1, \dots, |k|; \end{aligned} \quad (3.37)$$

Al ser independientes del tiempo, los valores propios de los operadores de clase, y por ende los caracteres de las representaciones irreducibles del grupo, son números cuánticos [33]. En este sentido, el Hamiltoniano y los operadores de clase de G y \mathcal{H} forman un conjunto completo de operadores que conmutan, cuyo espectro corresponde a buenos números cuánticos del sistema. Además de tener gran profundidad conceptual, este resultado sugiere un método eficiente para generar una base adaptada por simetría antes de la diagonalización del Hamiltoniano, para explotar las ventajas prácticas que conlleva trabajar con una base simetrizada.

3.2.2. Metodología

En la práctica, no es necesario diagonalizar todos los operadores de clase de G y \mathcal{H} para generar una base de funciones adaptadas por simetría. Basta con encontrar una combinación lineal de operadores de clase cuya diagonalización genere valores propios que distingan las representaciones irreducibles [33]. Por lo general, la cantidad de operadores de clase requeridos para lograr esto es menor que la cantidad total de clases en el grupo, y usualmente las clases requeridas son aquellas que contienen a los generadores. Los valores propios de los operadores de clase se conocen sin tener que llevar a cabo ningún cálculo, simplemente conociendo los caracteres de las representaciones, a través de la relación (3.35). El operador que resulta de dicha combinación lineal de clases es conocido como el CCOC-I (\hat{C}_I) [7].

$$\hat{C}_I = \sum_{p=1}^{|K|} \alpha_p \hat{K}_p; \quad (3.38)$$

Para etiquetar componentes de representaciones degeneradas con las clases de un subgrupo, en primer lugar se debe encontrar el operador \hat{C}_I del subgrupo (el operador cuyos valores propios distingan las representaciones irreducibles del subgrupo), y aplica el mismo principio: únicamente se requiere una combinación lineal de un subconjunto de los operadores de clase. Finalmente, una combinación lineal apropiada de los operadores \hat{C}_I del grupo y del subgrupo va a presentar valores propios que distingan tanto a las representaciones irreducibles como a sus componentes; el operador resultante es conocido como CCOC-II (\hat{C}_{II}) [7].

$$\hat{C}_{II} = \alpha\hat{C}_I(G) + \beta\hat{C}_I(\mathcal{H}); \quad (3.39)$$

La diagonalización de \hat{C}_{II} en el espacio de interés va a generar una base adaptada por simetría. Como se puede notar, este método presenta la ventaja adicional de que es prácticamente independiente del espacio en el que se pretende trabajar (únicamente es de relevancia al final para construir y diagonalizar la representación matricial de \hat{C}_{II}), lo cual le otorga mucha generalidad, porque el operador \hat{C}_{II} de un grupo puntual es capaz de proyectar cualquier espacio. A continuación se presenta de forma esquemática el procedimiento completo [33]:

1. A partir de la tabla de caracteres del grupo G , generar una tabla de los valores propios de los operadores de clase (λ_p^μ).
2. Empleando la tabla generada en el paso anterior, encontrar la combinación lineal de operadores de clase que resulte en valores propios diferentes para todas las representaciones irreducibles. Esta combinación lineal define al operador $\hat{C}_I(G)$.
3. Encontrar un subgrupo de \mathcal{H} , tal que la cadena $\mathcal{H} \subset G$ sea canónica.
4. Llevar a cabo los pasos 1 y 2 sobre el subgrupo, para encontrar el operador $\hat{C}_I(\mathcal{H})$.
5. Construir una tabla con los valores propios de $\hat{C}_I(G)$ y $\hat{C}_I(\mathcal{H})$, para encontrar la combinación lineal cuyos valores propios sean diferentes para cada componente de todas las representaciones irreducibles del grupo. Dicha combinación lineal corresponde al operador \hat{C}_{II} .
6. Por último, generar la representación matricial de \hat{C}_{II} en el espacio de interés y diagonalizarla.

3.3. Aplicación al grupo puntual \mathcal{O}_h

A continuación se ilustra el método de funciones propias, aplicándolo al grupo puntual \mathcal{O}_h , y posteriormente proyectando el espacio de interés para el presente trabajo, que son los grados de libertad de tensión de moléculas con simetría octaédrica.

3.3.1. Construcción del CCOC-II

El grupo puntual \mathcal{O}_h es de orden $|\mathcal{O}_h|=48$, tiene diez clases de conjugación, y por lo tanto diez representaciones irreducibles. A continuación se presenta la tabla de caracteres del grupo.

Tabla 3.1. Tabla de caracteres del grupo puntual \mathcal{O}_h . Las operaciones C_2 coinciden con los ejes de C_4 (que serán considerados los ejes cartesianos x,y,z), mientras que los C_2' se encuentran bisectando todos los ángulos formados por los ejes C_4 .

\mathcal{O}_h	K_1 {E}	K_2 {8C ₃ }	K_3 {3C ₂ }	K_4 {6C ₄ }	K_5 {6C ₂ '}	K_6 {i}	K_7 {8S ₆ }	K_8 {3σ _h }	K_9 {6S ₄ }	K_{10} {6σ _d }
A_{1g}	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1
A_{2g}	+1	+1	+1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	-1
E_g	+2	-1	+2	0	0	+2	-2	+2	0	0
T_{1g}	+3	0	-1	+1	-1	+3	0	-1	+1	-1
T_{2g}	+3	0	-1	-1	+1	+3	0	-1	-1	+1
A_{1u}	+1	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1
A_{2u}	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	+1	+1
E_u	+2	-1	+2	0	0	-2	+1	-2	0	0
T_{1u}	+3	0	-1	+1	-1	-3	0	+1	-1	+1
T_{2u}	+3	0	-1	-1	+1	-3	0	+1	+1	-1

Para encontrar $\hat{C}_I(\mathcal{O}_h)$, es necesario conocer los valores propios de los operadores de clase. A partir de la relación (3.35), los valores propios se pueden conocer de forma inmediata. Asimismo, es necesario encontrar la combinación lineal de valores propios que distingan a todas las representaciones irreducibles del grupo. Esta información está recopilada en la siguiente tabla.

Tabla 3.2. Tabla de valores propios de los operadores de clase del grupo puntual \mathcal{O}_h .

\mathcal{O}_h	K_1	K_2	K_3	K_4	K_5	K_6	K_7	K_8	K_9	K_{10}	$K_4 + 5 K_6$
	{E}	{8C ₃ }	{3C ₂ }	{6C ₄ }	{6C ₂ '}	{i}	{8S ₆ }	{3σ _h }	{6S ₄ }	{6σ _d }	
$ K_i $	1	8	3	6	6	1	8	3	6	6	$\mu = \lambda_4^\mu + 5 \lambda_6^\mu$
Irrep(μ)	λ_1^μ	λ_2^μ	λ_3^μ	λ_4^μ	λ_5^μ	λ_6^μ	λ^μ	λ_8^μ	λ_9^μ	λ_{10}^μ	
A_{1g}	1	8	3	6	6	1	8	3	6	6	11
A_{2g}	1	8	3	-6	-6	1	8	3	-6	-6	-1
E_g	1	-4	3	0	0	1	-4	3	0	0	5
T_{1g}	1	0	-1	2	-2	1	0	-1	2	-2	7
T_{2g}	1	0	-1	-2	2	1	0	-1	-2	2	3
A_{1u}	1	8	3	6	6	-1	-8	-3	-6	-6	1
A_{2u}	1	8	3	-6	-6	-1	-8	-3	6	6	-11
E_u	1	-4	3	0	0	-1	4	-3	0	0	-5
T_{1u}	1	0	-1	2	-2	-1	0	1	-2	2	-3
T_{2u}	1	0	-1	-2	2	-1	0	1	2	-2	-7

La última columna de la Tabla 3.2 muestra una combinación lineal de clases de conjugación cuyo valor propio es diferente para todas las representaciones irreducibles del grupo (las distingue). Por lo general, se busca que los operadores de clase considerados contengan generadores del grupo, y que los coeficientes en la suma sean números primos. Esto nos permite establecer una posible combinación lineal de operadores de clase para formar $\hat{C}_I(\mathcal{O}_h)$ (la elección no es única):

$$\hat{C}_I(\mathcal{O}_h) = \hat{K}_4 + 5\hat{K}_6 = \hat{C}_{4x} + \hat{C}_{4x}^3 + \hat{C}_{4y} + \hat{C}_{4y}^3 + \hat{C}_{4z} + \hat{C}_{4z}^3 + 5i ; \quad (3.40)$$

La diagonalización de este operador en cualquier espacio produciría una base cuyos elementos portan representaciones irreducibles del grupo, pero no habría manera de distinguir las componentes de representaciones degeneradas. Como se mencionó previamente, para lograr esto es necesario considerar un subgrupo de \mathcal{O}_h que forme una cadena canónica. Analicemos la cadena:

$$\mathcal{O}_h \supset \mathcal{D}'_{2h} ; \quad (3.41)$$

Donde el subgrupo \mathcal{D}'_{2h} contiene como eje principal a uno de los ejes C_2 que coinciden con los ejes cartesianos (digamos C_{2z}). Los otros dos ejes C_2 se encuentran en el plano x-y, pero bisectan los ejes cartesianos (en la notación del grupo \mathcal{O}_h fueron designados como C_2').

$$\mathcal{D}'_{2h} = \left\{ E, C_2 (= C_{2z}), C'_2 (= C'_2(x^+y^+)), C''_2 (= C'_2(x^+y^-)), \sigma_h (= \sigma_h(xy)), \right. \\ \left. \sigma'_v (= \sigma_d(x^+y^+)), \sigma''_v (= \sigma_d(x^+y^-)), i \right\} ; \quad (3.42)$$

El resto de los elementos presentes en el subgrupo se siguen de esta elección de eje principal y la orientación de los ejes perpendiculares, considerando la estructura del grupo puntual \mathcal{D}_{2h} (abeliano,

de orden $|\mathcal{D}'_{2h}| = 8$). Para verificar que la cadena propuesta es canónica, es necesario realizar la subducción ${}^{\mu}\mathcal{O}_h \downarrow \mathcal{D}'_{2h}$, y asegurarse de que los coeficientes de multiplicidad de las representaciones irreducibles de \mathcal{D}'_{2h} en la reducción de la subducción sean 0 o 1. Asimismo, es necesario encontrar $\hat{C}_I(\mathcal{D}'_{2h})$, para lo cual se debe seguir exactamente el mismo procedimiento que se siguió para encontrar $\hat{C}_I(\mathcal{O}_h)$. En este caso, se tiene la ventaja adicional de que, puesto que el subgrupo es abeliano, la tabla de caracteres coincide exactamente con la tabla de valores propios de los operadores de clase de \mathcal{D}_{2h} .

Tabla 3.3. Tabla de caracteres (y de valores propios) del subgrupo \mathcal{D}'_{2h} , así como la subducción ${}^{\mu}\mathcal{O}_h \downarrow \mathcal{D}'_{2h}$

\mathcal{D}'_{2h}	$\mathbf{k}_1(\mathbf{E})$	$\mathbf{k}_2(\mathbf{C}_2)$	$\mathbf{k}_3(\mathbf{C}'_2)$	$\mathbf{k}_4(\mathbf{C}''_2)$	$\mathbf{k}_5(i)$	$\mathbf{k}_6(\sigma_h)$	$\mathbf{k}_7(\sigma'_v)$	$\mathbf{k}_8(\sigma''_v)$	$\mathbf{k}_2+2\mathbf{k}_3+5\mathbf{k}_5$
Irrep(v)	$\lambda_1^v = \chi_1^v$	$\lambda_2^v = \chi_2^v$	$\lambda_3^v = \chi_3^v$	$\lambda_4^v = \chi_4^v$	$\lambda_5^v = \chi_5^v$	$\lambda_6^v = \chi_6^v$	$\lambda_7^v = \chi_7^v$	$\lambda_8^v = \chi_8^v$	$\nu = \lambda_2^v + 2\lambda_3^v + 5\lambda_5^v$
\mathbf{A}_g	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	8
\mathbf{B}_{1g}	+1	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	4
\mathbf{B}_{2g}	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	6
\mathbf{B}_{3g}	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	2
\mathbf{A}_u	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-2
\mathbf{B}_{1u}	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	-6
\mathbf{B}_{2u}	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	-4
\mathbf{B}_{3u}	+1	-1	-1	+1	-1	+1	+1	-1	-8
Irrep(μ)	Caracteres de la subducción ${}^{\mu}\mathcal{O}_h \downarrow \mathcal{D}'_{2h}$								Reducción
\mathbf{A}_{1g}	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	= \mathbf{A}_g
\mathbf{A}_{2g}	+1	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	= \mathbf{B}_{1g}
\mathbf{E}_g	+2	+2	0	0	+2	+2	0	0	= $\mathbf{A}_g \oplus \mathbf{B}_{1g}$
\mathbf{T}_{1g}	+3	-1	-1	-1	+3	-1	-1	-1	= $\mathbf{B}_{1g} \oplus \mathbf{B}_{2g} \oplus \mathbf{B}_{3g}$
\mathbf{T}_{2g}	+3	-1	+1	+1	+3	-1	+1	+1	= $\mathbf{A}_g \oplus \mathbf{B}_{2g} \oplus \mathbf{B}_{3g}$
\mathbf{A}_{1u}	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	= \mathbf{A}_u
\mathbf{A}_{2u}	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	= \mathbf{B}_{1u}
\mathbf{E}_u	+2	+2	0	0	-2	-2	0	0	= $\mathbf{A}_u \oplus \mathbf{B}_{1u}$
\mathbf{T}_{1u}	+3	-1	-1	-1	-3	+1	+1	+1	= $\mathbf{B}_{1u} \oplus \mathbf{B}_{2u} \oplus \mathbf{B}_{3u}$
\mathbf{T}_{2u}	+3	-1	+1	+1	-3	+1	-1	-1	= $\mathbf{A}_u \oplus \mathbf{B}_{2u} \oplus \mathbf{B}_{3u}$

En la reducción de la subducción de \mathcal{O}_h en \mathcal{D}'_{2h} (en la parte inferior de la Tabla 3.3), se puede observar que no hay repetición de representaciones, lo cual implica que la cadena es canónica, y \mathcal{D}'_{2h} es un subgrupo adecuado para etiquetar las componentes de representaciones irreducibles degeneradas de \mathcal{O}_h . Como se mencionó anteriormente, puesto que \mathcal{D}_{2h} es un grupo abeliano todos los elementos forman una clase de conjugación por separado, y todas las irreps son unidimensionales, lo cual implica que la tabla de caracteres también es la tabla de valores propios de los operadores de clase. En la última columna de la parte superior de la Tabla 3.3 se incluyó una combinación lineal de operadores de clase de \mathcal{D}'_{2h} que produce valores propios que distinguen las irreps, y por tanto es una combinación adecuada para formar $\hat{C}_I(\mathcal{D}'_{2h})$:

$$\hat{C}_I(\mathcal{D}'_{2h}) = \hat{k}_2 + 2\hat{k}_3 + 5\hat{k}_5 = \hat{C}_{2z} + 2\hat{C}'_2(x^+y^+) + 5\hat{i} ; \quad (3.43)$$

Habiendo identificado los operadores \hat{C}_I asociados al grupo de interés y a un subgrupo adecuado, se necesita construir \hat{C}_{II} a partir de una combinación lineal de ambos. En última instancia, el objetivo es que los valores propios de \hat{C}_{II} sean diferentes para todas las componentes de todas las

representaciones irreducibles de \mathcal{O}_h . A continuación se muestra la tabla de valores propios que va a permitir encontrar la combinación lineal adecuada:

Tabla 3.4. Tabla de valores propios de los operadores de clase de \mathcal{O}_h y \mathcal{D}'_{2h} .

\mathcal{O}_h		\mathcal{D}'_{2h}		
Irrep	μ	Irrep	ν	$\xi = \mu + 3\nu$
A_{1g}	11	A_g	8	35
A_{2g}	-1	B_{1g}	4	11
E_g	5	A_g	8	29
E_g	5	B_{1g}	4	17
T_{1g}	7	B_{1g}	4	19
T_{1g}	7	B_{2g}	6	25
T_{1g}	7	B_{3g}	2	13
T_{2g}	3	A_g	8	27
T_{2g}	3	B_{2g}	6	21
T_{2g}	3	B_{3g}	2	9
A_{1u}	1	A_u	-2	-5
A_{2u}	-11	B_{1u}	-6	-29
E_u	-5	A_u	-2	-11
E_u	-5	B_{1u}	-6	-23
T_{1u}	-3	B_{1u}	-6	-21
T_{1u}	-3	B_{2u}	-4	-15
T_{1u}	-3	B_{3u}	-8	-27
T_{2u}	-7	A_u	-2	-13
T_{2u}	-7	B_{2u}	-4	-19
T_{2u}	-7	B_{3u}	-8	-31

La combinación de valores propios que se muestra en la última columna de la Tabla 3.4 distingue componentes de irreps en \mathcal{O}_h . Por lo tanto, una propuesta válida para \hat{C}_{II} es:

$$\hat{C}_{II} = \hat{C}_I(\mathcal{O}_h) + 3 \hat{C}_I(\mathcal{D}'_{2h}) = \hat{K}_4 + 5 \hat{K}_6 + 3 \hat{k}_2 + 6 \hat{k}_3 + 15 \hat{k}_5 \quad ; \quad (3.44a)$$

$$= \hat{C}_{4x} + \hat{C}_{4x}^3 + \hat{C}_{4y} + \hat{C}_{4y}^3 + \hat{C}_{4z} + \hat{C}_{4z}^3 + 20 \hat{t} + 3 \hat{C}_{2z} + 6 C'_{2}(x^+y^+) \quad ; \quad (3.44b)$$

Habiendo encontrado el CCOC-II, se puede emplear para simetrizar cualquier base que genere un subespacio de representación de \mathcal{O}_h , simplemente mediante la construcción de la representación matricial de \hat{C}_{II} en ese espacio con respecto a la base original, y su posterior diagonalización. Los vectores propios de \hat{C}_{II} van a formar una base adaptada por simetría, y sus valores propios van a designar de forma unívoca la representación irreducible que porta (y la componente). Este procedimiento se ejemplifica a continuación, con la proyección del subespacio de tensiones a partir de una base de coordenadas internas.

3.3.2. Proyección de los grados de libertad de tensión de moléculas con simetría octaédrica

Las coordenadas internas de tensión de una molécula con simetría octaédrica forman una base ortonormal que genera un subespacio de representación de seis dimensiones

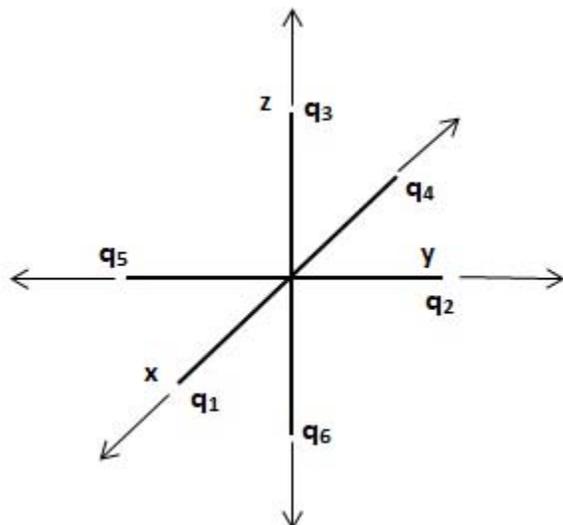


Fig. 3.1. Coordenadas internas de tensión empleadas para la descripción de moléculas octaédricas AX_6

$\mathcal{L}_s = \{q_1, q_2, q_3, q_4, q_5, q_6\}$, donde el subíndice s indica tensión. En la Figura 3.1 se ilustra de forma diagramática la manera en que se enumeraron las coordenadas. Puesto que la base es de coordenadas internas, no es necesario referir a ejes cartesianos, pero resulta de utilidad hacerlo para el análisis de simetría, ya que las operaciones de simetría fueron designadas refiriéndose a ejes cartesianos en el sistema.

Con el método de funciones propias, no es necesario determinar a priori las representaciones irreducibles contenidas en el espacio de representación considerado, ya que los valores propios obtenidos de la diagonalización de \hat{C}_{II} van a proporcionar esa

información de manera inmediata. No obstante, se va a llevar a cabo la reducción de la representación de las tensiones de manera convencional simplemente con propósitos ilustrativos, y como un método auxiliar para confirmar los resultados de la proyección. La reducción de la representación se realiza obteniendo los caracteres de la representación reducible de dimensión 6 del espacio de tensiones, y aplicando la ec. (3.13b) para obtener los coeficientes de multiplicidad de las representaciones irreducibles.

Tabla 3.5. Caracteres y reducción de la representación de los modos de tensión de moléculas con simetría \mathcal{O}_h

\mathcal{O}_h	K_1	K_2	K_3	K_4	K_5	K_6	K_7	K_8	K_9	K_{10}	Reducción
$\Gamma_s^{(red)}$	6	0	2	2	0	0	0	4	0	2	$A_{1g} \oplus E_g \oplus T_{1u}$

En este caso particular, se puede observar que no existe repetición de representaciones en el espacio, lo cual permite aplicar el método de funciones propias descrito anteriormente de forma directa. Proyectar espacios con repetición de representaciones es problemático, e involucra un método más elaborado en el que es necesario emplear el llamado grupo intrínseco. A partir de esta información se conoce la descomposición del espacio de representación en subespacios invariantes, caracterizados por las representaciones irreducibles obtenidas de la reducción:

$$\mathcal{L}_s = \mathcal{L}_{(A_{1g})} \oplus \mathcal{L}_{(E_g)} \oplus \mathcal{L}_{(T_{1u})} ; \quad (3.45a)$$

Puesto que ya se realizó la subducción ${}^{\mu}\mathcal{O}_h \downarrow \mathcal{D}'_{2h}$ sabemos que la descomposición se puede extender a subespacios invariantes caracterizados por irreps de \mathcal{D}'_{2h} , de la siguiente manera:

$$\mathcal{L}_S = \mathcal{L}_{(A_{1g}, A_g)} \oplus \mathcal{L}_{(E_g, A_g)} \oplus \mathcal{L}_{(E_g, B_{1g})} \oplus \mathcal{L}_{(T_{1u}, B_{1u})} \oplus \mathcal{L}_{(T_{1u}, B_{2u})} \oplus \mathcal{L}_{(T_{1u}, B_{3u})}; \quad (3.45b)$$

Para llevar a cabo la proyección por simetría, simplemente es necesario obtener la representación matricial de \hat{C}_{II} , lo cual a su vez se logra mediante la construcción de las matrices asociadas a todas las operaciones presentes en (3.44b), y sumando. Las matrices se pueden obtener esencialmente por inspección, al observar el efecto de cada operación al aplicarla sobre la base. La matriz que resulta del procedimiento descrito es:

$$\mathbf{C}_{II} = \begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B} & \mathbf{A} \end{pmatrix}; \quad (3.46a)$$

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 2 & 7 & 1 \\ 7 & 2 & 1 \\ 1 & 1 & 5 \end{pmatrix}; \quad (3.46b)$$

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} 23 & 1 & 1 \\ 1 & 23 & 1 \\ 1 & 1 & 26 \end{pmatrix}; \quad (3.46c)$$

La diagonalización de \mathbf{C}_{II} produce el siguiente conjunto de valores y vectores propios:

Tabla 3.6. Valores y vectores propios de la matriz \mathbf{C}_{II} en el espacio de tensiones.

Irrep	$\xi = \mu + 3\nu$	μ	ν	Vector propio
(A_{1g}, A_g)	35	11	8	(1, 1, 1, 1, 1, 1)
(E_g, A_g)	29	5	8	(-1, -1, 2, -1, -1, 2)
(E_g, B_{1g})	17	5	4	(-1, 1, 0, -1, 1, 0)
(T_{1u}, B_{1u})	-21	-3	-6	(-1, -1, 0, 1, 1, 0)
(T_{1u}, B_{2u})	-15	-3	-4	(0, 0, -1, 0, 0, 1)
(T_{1u}, B_{3u})	-27	-3	-8	(1, -1, 0, -1, 1, 0)

Comparando los valores propios obtenidos con los de la Tabla 3.4, coinciden exactamente con las representaciones irreducibles que se esperaban del análisis inicial en (3.45), lo cual confirma que la proyección fue exitosa. Puesto que no hay repetición de representaciones en el subespacio de tensiones, se tiene la garantía de que la proyección por simetría preserva la ortogonalidad de la base. Por lo tanto, normalizando los vectores propios de la Tabla 3.6 finalmente se obtiene la base adaptada por simetría de los modos de tensión $\{s_{(\Gamma\gamma)}\}$:

$$s_{(A_{1g}A_g)} = \frac{1}{\sqrt{6}}(q_1 + q_2 + q_3 + q_4 + q_5 + q_6); \quad (3.47a)$$

$$s_{(E_gA_g)} = \frac{1}{\sqrt{12}}(-q_1 - q_2 + 2q_3 - q_4 - q_5 + 2q_6), \quad s_{(E_gB_{1g})} = \frac{1}{2}(-q_1 + q_2 - q_4 + q_5); \quad (3.47b)$$

$$s_{(T_{1u}B_{1u})} = \frac{1}{2}(-q_1 - q_2 + q_4 + q_5), \quad s_{(T_{1u}B_{2u})} = \frac{1}{\sqrt{2}}(-q_3 + q_6),$$

$$s_{(T_{1u}B_{3u})} = \frac{1}{2}(q_1 - q_2 - q_4 + q_5); \quad (3.47c)$$

Los modos que se obtienen de la diagonalización están en principio indeterminados por una fase. La fase de los que se presentan se fijó imponiendo que existiera consistencia en los signos de los elementos de matriz de las representaciones degeneradas.

3.4. La proyección de un espacio de producto directo

3.4.1. Representaciones de un producto directo y coeficientes de acoplamiento

La motivación para estudiar las representaciones de un producto directo en el contexto de la descripción espectroscópica de sistemas moleculares y de la mecánica cuántica en general, se deriva de la necesidad de conocer las propiedades de simetría de los productos entre funciones que pertenecen a espacios de representación de grupos [8, 10].

Antes de profundizar en el concepto de las representaciones de un producto directo, es necesario un preámbulo sobre el producto directo entre grupos. Sean $(G_1, *)$ y (G_2, \circ) dos grupos cuyas leyes de composición, designadas como $*$ y \circ respectivamente, pueden ser en general diferentes. El producto directo $G_1 \otimes G_2$ corresponde al conjunto de todas las parejas ordenadas del tipo (g_1, g_2) [39]:

$$G_1 \otimes G_2 = \{(g_1, g_2) | g_1 \in G_1, g_2 \in G_2\}; \quad (3.48)$$

La composición entre elementos del producto directo se define como:

$$(g_1, g_2)(g'_1, g'_2) = (g_1 * g'_1, g_2 \circ g'_2); \quad (3.49)$$

Partiendo de esta definición, se puede demostrar que los elementos del producto directo satisfacen las propiedades de grupo.

Habiendo definido brevemente el producto directo entre grupos, podemos considerar dos conjuntos de funciones, $\{|\psi_1\rangle, \dots, |\psi_n\rangle\}$ y $\{|\varphi_1\rangle, \dots, |\varphi_m\rangle\}$, que son base de espacios de representación \mathcal{L}_n y \mathcal{L}_m de los grupos G_1 y G_2 respectivamente. Cuando $G_1 \neq G_2$ (lo cual implica que sus espacios de representación son ajenos), los productos $|\psi_i\rangle \otimes |\varphi_j\rangle$ van a ser base de un nuevo espacio de dimensión nm , que será un espacio de representación del grupo $G_1 \otimes G_2$. Si las bases portan representaciones irreducibles de los grupos, los productos de las funciones base van a portar representaciones irreducibles del grupo $G_1 \otimes G_2$. No obstante, existe un caso particular que resulta ser fundamentalmente diferente: cuando \mathcal{L}_n y \mathcal{L}_m son espacios de representación del mismo grupo ($G_1 = G_2 \equiv G$) y sus funciones actúan sobre conjuntos de coordenadas que no son independientes. En este caso, los productos $|\psi_i\rangle \otimes |\varphi_j\rangle$ van a generar un espacio que sigue siendo un espacio de representación de G , pero incluso si las bases originales portan representaciones irreducibles del grupo, los productos resultantes van a portar una representación que en general será reducible [7].

Para la descripción espectroscópica total de sistemas moleculares, el caso $G_1 \neq G_2$ es de gran relevancia ya que, como una primera aproximación, se puede considerar que el grupo de simetría total de una molécula se obtiene del producto directo entre los grupos de simetría de los diferentes grados de libertad moleculares (traslacionales, rotacionales, vibracionales y electrónicos), que generan espacios de representación ajenos porque actúan sobre conjuntos de coordenadas diferentes [9]. No obstante, en lo que concierne al estudio de la espectroscopía vibracional pura, resulta de interés conocer la simetría de productos de funciones que actúan sobre el mismo conjunto de

coordenadas y pertenecen a espacios de representación del mismo grupo [7, 39], y por lo tanto es el caso que se presenta con mayor detalle a continuación.

Sean $\{|\psi_1^{(\mu)}\rangle, \dots, |\psi_{n_\mu}^{(\mu)}\rangle\}$ y $\{|\varphi_1^{(\nu)}\rangle, \dots, |\varphi_{n_\nu}^{(\nu)}\rangle\}$ funciones base que portan la μ -ésima y ν -ésima representación irreducible del grupo G , respectivamente. Al tomar el producto directo de ambos conjuntos de funciones, se obtiene un conjunto de $n_\mu n_\nu$ posibles productos. Considerar la acción de un operador de simetría del grupo sobre alguno de los productos resultantes:

$$\hat{O}_R [|\psi_i^{(\mu)}\rangle \otimes |\varphi_j^{(\nu)}\rangle] = \hat{O}_R |\psi_i^{(\mu)}\rangle \otimes \hat{O}_R |\varphi_j^{(\nu)}\rangle ; \quad (3.50)$$

Donde se puede observar que la acción de un operador sobre el producto de funciones es equivalente al producto de las funciones tras haber sido transformadas por el operador [7]. Puesto que ambas funciones portan representaciones irreducibles, se tiene:

$$\hat{O}_R |\psi_i^{(\mu)}\rangle \otimes \hat{O}_R |\varphi_j^{(\nu)}\rangle = \left(\sum_{\alpha=1}^{n_\mu} D_{\alpha i}^{(\mu)}(R) |\psi_\alpha^{(\mu)}\rangle \right) \otimes \left(\sum_{\beta=1}^{n_\nu} D_{\beta j}^{(\nu)}(R) |\varphi_\beta^{(\nu)}\rangle \right) ; \quad (3.51a)$$

$$= \sum_{\alpha=1}^{n_\mu} \sum_{\beta=1}^{n_\nu} D_{\alpha i}^{(\mu)}(R) D_{\beta j}^{(\nu)}(R) [|\psi_\alpha^{(\mu)}\rangle \otimes |\varphi_\beta^{(\nu)}\rangle] ; \quad (3.51b)$$

Este resultado indica que el conjunto de productos $[|\psi_i^{(\mu)}\rangle \otimes |\varphi_j^{(\nu)}\rangle]$ es base de una representación de G , conocida como la representación del producto directo $\mu \otimes \nu$. Los elementos de la matriz de representación $\mu \otimes \nu$ asociada con el elemento R están dados por:

$$\Delta_{\alpha\beta, ij}^{(\mu \otimes \nu)}(R) \equiv D_{\alpha i}^{(\mu)}(R) D_{\beta j}^{(\nu)}(R) ; \quad (3.52)$$

De donde se puede deducir que la matriz en su totalidad se obtiene del producto de Kronecker entre las matrices $\mathbf{D}^{(\mu)}(\mathbf{R})$ y $\mathbf{D}^{(\nu)}(\mathbf{R})$ [8]:

$$\mathbf{\Delta}^{(\mu \otimes \nu)}(\mathbf{R}) = \mathbf{D}^{(\mu)}(\mathbf{R}) \otimes \mathbf{D}^{(\nu)}(\mathbf{R}) ; \quad (3.53)$$

La traza de la matriz $\mathbf{\Delta}^{(\mu \otimes \nu)}(\mathbf{R})$ se obtiene fijando $i = \alpha, j = \beta$ y sumando sobre α, β :

$$\sum_{\alpha, \beta} \Delta_{\alpha\beta, ij}^{(\mu \otimes \nu)}(R) = \sum_{\alpha, \beta} D_{\alpha\alpha}^{(\mu)}(R) D_{\beta\beta}^{(\nu)}(R) = \sum_{\alpha=1}^{n_\mu} D_{\alpha\alpha}^{(\mu)}(R) \sum_{\beta=1}^{n_\nu} D_{\beta\beta}^{(\nu)}(R) ; \quad (3.54)$$

De donde se puede concluir que los caracteres de la representación $\mu \otimes \nu$ están dados por el producto de los caracteres de μ y ν [8]:

$$\chi^{(\mu \otimes \nu)}(R) = \chi^{(\mu)}(R) \chi^{(\nu)}(R) ; \quad (3.55)$$

La representación $\mu \otimes \nu$ en general va a ser reducible. Esto no se va a demostrar de forma explícita, pero se puede corroborar si se considera lo siguiente: suponiendo que $\mu \otimes \nu$ efectivamente es

irreducible, se sigue del teorema de gran ortogonalidad que la siguiente relación siempre tendría que ser cierta:

$$\sum_{R \in G} \chi^{(\mu \otimes \nu)^*}(R) \chi^{(\mu \otimes \nu)}(R) = \sum_{R \in G} \chi^{(\mu)^*}(R) \chi^{(\mu)}(R) \chi^{(\nu)^*}(R) \chi^{(\nu)}(R) = |G| ; \quad (3.56)$$

No obstante, esta relación no es necesariamente cierta, y se pueden encontrar contraejemplos con facilidad. Adicionalmente, se puede argumentar simplemente en términos de las dimensiones de la representación generada. En un determinado grupo, siempre va a existir una, o un conjunto de representaciones irreducibles, que tienen la dimensión más grande de todas las irreps en G . El producto directo entre dos representaciones de la mayor dimensionalidad en G necesariamente va a generar una representación de dimensionalidad mayor que la máxima en G , y por ende debe ser reducible. Al ser reducible, existe una transformación de semejanza que reduce a $\mu \otimes \nu$ y descompone al espacio de dimensión $n_\mu n_\nu$ en subespacios invariantes caracterizados por representaciones irreducibles:

$$\mathbf{C}^{-1} \mathbf{\Delta}^{(\mu \otimes \nu)}(\mathbf{R}) \mathbf{C} = \sum_{\Gamma=1}^{|\mathbf{K}|} \oplus a_\Gamma \mathbf{D}^{(\Gamma)}(\mathbf{R}) ; \quad (3.57)$$

$$\mathcal{L}_{n_\mu n_\nu} = \sum_{\Gamma=1}^{|\mathbf{K}|} \oplus a_\Gamma \mathcal{L}_\Gamma ; \quad (3.58)$$

De forma completamente equivalente a como se discutió en las secciones anteriores, la matriz \mathbf{C} define el cambio de base que proyecta sobre representaciones irreducibles de G , con la salvedad de que en esta ocasión los elementos del espacio corresponden a productos de las funciones base originalmente consideradas:

$$|{}_q \phi_{\Gamma\gamma}^{(\mu \otimes \nu)}\rangle = \sum_{i=1, j=1}^{n_\mu, n_\nu} C_{ij, q\Gamma\gamma}^{(\mu \otimes \nu)} [|\psi_i^{(\mu)}\rangle \otimes |\varphi_j^{(\nu)}\rangle] ; \quad (3.59)$$

Los coeficientes $C_{ij, q\Gamma\gamma}^{(\mu \otimes \nu)}$ reciben el nombre de coeficientes de acoplamiento [7], y pueden ser obtenidos con cualquier método de proyección por simetría, incluyendo el método de funciones propias. Nuevamente, el procedimiento consiste en diagonalizar la representación matricial del operador \hat{C}_{II} , pero esta vez en el espacio de productos de funciones. A continuación se presenta la forma general de \hat{C}_{II} con respecto a una base de productos. Recordando que \hat{C}_{II} consiste en una combinación lineal de operadores de clase, que a su vez consisten en la suma de los operadores de los elementos de la clase:

$$\hat{C}_{II} = \sum_{p=1}^{|\mathbf{K}|} \alpha_p \hat{K}_p = \sum_{p=1}^{|\mathbf{K}|} \alpha_p \sum_{R \in K_p} \hat{O}_R ; \quad (3.60)$$

Aplicado a uno de los productos:

$$\hat{C}_{II} \left[\left| \psi_i^{(\mu)} \right\rangle \otimes \left| \varphi_j^{(v)} \right\rangle \right] = \sum_{p=1}^{|K|} \alpha_p \sum_{R \in K_p} \hat{O}_R \left[\left| \psi_i^{(\mu)} \right\rangle \otimes \left| \varphi_j^{(v)} \right\rangle \right] ; \quad (3.61a)$$

$$= \sum_{p=1}^{|K|} \alpha_p \sum_{R \in K_p} \hat{O}_R \left| \psi_i^{(\mu)} \right\rangle \otimes \hat{O}_R \left| \varphi_j^{(v)} \right\rangle ; \quad (3.61b)$$

$$= \sum_{p=1}^{|K|} \alpha_p \sum_{R \in K_p} \left(\sum_{\alpha=1}^{n_\mu} \sum_{\beta=1}^{n_\nu} D_{\alpha i}^{(\mu)}(R) D_{\beta j}^{(v)}(R) \left[\left| \psi_\alpha^{(\mu)} \right\rangle \otimes \left| \varphi_\beta^{(v)} \right\rangle \right] \right) ; \quad (3.61c)$$

Tomando el producto interno con $\left[\left\langle \psi_s^{(\mu)} \right| \otimes \left\langle \varphi_t^{(v)} \right| \right]$, considerando que las bases originales son ortonormales, se obtiene una expresión general para los elementos de matriz de \hat{C}_{II} en el espacio de productos:

$$(C_{II})_{st,ij} = \sum_{p=1}^{|K|} \alpha_p \sum_{R \in K_p} \left(\sum_{\alpha=1}^{n_\mu} \sum_{\beta=1}^{n_\nu} D_{\alpha i}^{(\mu)}(R) D_{\beta j}^{(v)}(R) \left\langle \psi_s^{(\mu)} \right| \psi_\alpha^{(\mu)} \right\rangle \left\langle \varphi_t^{(v)} \right| \varphi_\beta^{(v)} \right\rangle \right) ; \quad (3.62a)$$

$$= \sum_{p=1}^{|K|} \alpha_p \sum_{R \in K_p} \left(\sum_{\alpha=1}^{n_\mu} \sum_{\beta=1}^{n_\nu} D_{\alpha i}^{(\mu)}(R) D_{\beta j}^{(v)}(R) \delta_{s\alpha} \delta_{t\beta} \right) ; \quad (3.62b)$$

$$= \sum_{p=1}^{|K|} \alpha_p \sum_{R \in K_p} D_{si}^{(\mu)}(R) D_{tj}^{(v)}(R) ; \quad (3.62c)$$

De esta forma, conociendo las matrices de las representaciones irreducibles en el espacio de las funciones originales, la representación matricial de \hat{C}_{II} se puede obtener sencillamente a través de (3.62c) [7]. A continuación se presenta esta metodología aplicada a la proyección del producto de las coordenadas adaptadas por simetría de los grados de libertad de tensión en moléculas con simetría octaédrica, que se obtuvieron en la sección 3.3.

3.4.2. Aplicación a la obtención de los coeficientes de acoplamiento del producto de las coordenadas simetrizadas de tensión, de moléculas con simetría octaédrica ($\mathfrak{s}_{\Gamma_\gamma} \otimes \mathfrak{s}_{\Gamma_\gamma}$)

Un Hamiltoniano vibracional a orden cero únicamente incluye términos de orden cuadrático en coordenadas y momentos. Por la definición de una operación de simetría (3.5), el Hamiltoniano del sistema siempre debe portar la representación totalmente simétrica del grupo, lo cual implica que cada uno de los sumandos en \hat{H} asimismo debe pertenecer a la representación totalmente simétrica. Habiendo generado coordenadas internas adaptadas por simetría para los modos de tensión en moléculas con simetría octaédrica, nos interesa saber qué productos directos de representaciones dentro del grupo \mathcal{O}_h contienen en su reducción a la representación A_{1g} , para posteriormente proyectar la base de esos productos y obtener la forma de los términos cuadráticos en las

coordenadas que se acoplan a la representación totalmente simétrica. De (3.45) se sabe que las únicas representaciones irreducibles contenidas en el subespacio de tensiones son A_{1g} , E_g y T_{1u} . Comenzaremos por tomar el producto de estas representaciones, y reduciendo de forma convencional, para observar qué productos de irreps contienen a A_{1g} :

Tabla 3.7. Caracteres asociados a las representaciones del producto directo, y su reducción.

Producto	K_1	K_2	K_3	K_4	K_5	K_6	K_7	K_8	K_9	K_{10}	Reducción
$A_{1g} \otimes A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	A_{1g}
$A_{1g} \otimes E_g$	2	-1	2	0	0	2	-2	2	0	0	E_g
$A_{1g} \otimes T_{1u}$	3	0	-1	1	-1	-3	0	1	-1	1	T_{1u}
$E_g \otimes E_g$	4	1	4	0	0	4	4	4	0	0	$A_{1g} \oplus A_{2g} \oplus E_g$
$E_g \otimes T_{1u}$	6	0	-2	0	0	-6	0	2	0	0	$T_{1u} \oplus T_{2u}$
$T_{1u} \otimes T_{1u}$	9	0	1	1	1	9	0	1	1	1	$A_{1g} \oplus E_g \oplus T_{1g} \oplus T_{2g}$

Como se puede observar, los únicos productos de representaciones que contienen a la totalmente simétrica son $A_{1g} \otimes A_{1g}$, $E_g \otimes E_g$ y $T_{1u} \otimes T_{1u}$. Esto se puede anticipar de manera general, si se toma en cuenta el hecho de que los únicos productos de representaciones irreducibles dentro de un grupo que contienen a su representación totalmente simétrica, son los productos de representaciones irreducibles consigo mismas. Esto se puede demostrar para grupos cuyas representaciones irreducibles únicamente tienen caracteres reales, de forma relativamente sencilla. Considerar el coeficiente de multiplicidad de la representación totalmente simétrica A_1 en el producto directo de dos representaciones irreducibles $\mu \otimes \nu$ de un grupo G :

$$a_{A_1} = \frac{1}{|G|} \sum_{R \in G} \chi^{(A_1)^*}(R) \chi^{(\mu \otimes \nu)}(R) ; \quad (3.63)$$

Considerando que el carácter de la representación totalmente simétrica es la unidad para todo elemento del grupo, y haciendo uso de (3.55), se tiene:

$$a_{A_1} = \frac{1}{|G|} \sum_{R \in G} \chi^{(\mu)}(R) \chi^{(\nu)}(R) ; \quad (3.64)$$

Bajo la consideración de que todos los caracteres de G sean reales, se puede hacer uso del teorema de gran ortogonalidad para llegar al resultado final:

$$a_{A_1} = \frac{1}{|G|} (|G| \delta_{\mu\nu}) = \delta_{\mu\nu} ; \quad (3.65)$$

Como el producto $[s_{(A_{1g})} \otimes s_{(A_{1g})}]$ sigue generando un espacio de representación unidimensional, se puede establecer de forma inmediata que el producto porta la representación totalmente simétrica:

$$[s_{(A_{1g})} \otimes s_{(A_{1g})}]_{A_g}^{A_{1g}} = s_{(A_{1g}A_g)}^2 ; \quad (3.66)$$

Donde $[s_{(\mu)} \otimes s_{(\nu)}]_{\Gamma}^{\Gamma}$ es el producto que se acopla a la irrep Γ , con componente γ . Para obtener la proyección de los productos de las representaciones irreducibles degeneradas, es necesario realizar el procedimiento descrito anteriormente, para eventualmente obtener \mathbf{C}_{Π} y diagonalizar. Empezando con $E_g \otimes E_g$, debemos obtener las matrices de la representación $\mathbf{D}^{(E_g)}(\mathbf{R})$ para todas las operaciones (\mathbf{R}) presentes en \hat{C}_{II} (3.44b). Esto se logra con la forma de las coordenadas $s_{(E_g)}$ en términos de las coordenadas internas (3.47b), aplicando las operaciones de simetría sobre las coordenadas, y tomando producto directo para obtener elementos de las matrices de representación. A continuación se muestran los resultados:

Tabla 3.8. Matrices de la representación irreducible E_g

$\mathbf{R} \in \mathcal{O}_h$	$\mathbf{D}^{(E_g)}(\mathbf{R})$	$\mathbf{R} \in \mathcal{O}_h$	$\mathbf{D}^{(E_g)}(\mathbf{R})$	$\mathbf{R} \in \mathcal{O}_h$	$\mathbf{D}^{(E_g)}(\mathbf{R})$
\hat{C}_{4x}	$\begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & 1/2 \end{pmatrix}$	\hat{C}_{4y}^3	$\begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ -\sqrt{3}/2 & 1/2 \end{pmatrix}$	\hat{i}	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$
\hat{C}_{4x}^3	$\begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & 1/2 \end{pmatrix}$	\hat{C}_{4z}	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	\hat{C}_{2z}	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$
\hat{C}_{4y}	$\begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ -\sqrt{3}/2 & 1/2 \end{pmatrix}$	\hat{C}_{4z}^3	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\hat{C}'_2(x^+y^+)$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$

A partir de estas matrices, usando (3.62c), la representación matricial de \mathbf{C}_{Π} en el espacio de productos $[s_{(E_g)} \otimes s_{(E_g)}]$ se puede construir de forma relativamente sencilla y diagonalizar. Al construir la matriz es necesario asociar productos de componentes de E_g con números de 1 a 4, para identificar los subíndices, en este caso la asociación fue: $A_g A_g = 1$, $A_g B_{1g} = 2$, $B_{1g} A_g = 3$, $B_{1g} B_{1g} = 4$. Tras construir y diagonalizar la matriz \mathbf{C}_{Π} , se obtuvo la siguiente base de productos simetrizados como vectores propios:

Tabla 3.9. Base de productos adaptada por simetría para $[s_{(E_g)} \otimes s_{(E_g)}]$

ξ	μ	ν	Simetría	Vector Propio	Coef. de acoplamiento
35	11	8	$[s_{(E_g)} \otimes s_{(E_g)}]_{A_g}^{A_{1g}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(s_{(E_g A_g)}^2 + s_{(E_g B_{1g})}^2)$	$(\frac{1}{\sqrt{2}}, 0, 0, \frac{1}{\sqrt{2}})$
29	5	8	$[s_{(E_g)} \otimes s_{(E_g)}]_{A_g}^{E_g}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(s_{(E_g B_{1g})}^2 - s_{(E_g A_g)}^2)$	$(-\frac{1}{\sqrt{2}}, 0, 0, \frac{1}{\sqrt{2}})$
17	5	4	$[s_{(E_g)} \otimes s_{(E_g)}]_{B_{1g}}^{E_g}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(s_{(E_g A_g)} s_{(E_g B_{1g})} + s_{(E_g B_{1g})} s_{(E_g A_g)})$	$(0, \frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}}, 0)$
11	-1	4	$[s_{(E_g)} \otimes s_{(E_g)}]_{B_{1g}}^{A_{2g}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(s_{(E_g B_{1g})} s_{(E_g A_g)} - s_{(E_g A_g)} s_{(E_g B_{1g})})$	$(0, -\frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}}, 0)$

Un procedimiento completamente análogo se puede realizar para $[s_{(T_{1u})} \otimes s_{(T_{1u})}]$. A continuación se presentan las matrices de la representación irreducible:

Tabla 3.10. Matrices de la representación irreducible T_{1u}

$R \in \mathcal{O}_h$	$D^{(T_{1u})}(R)$	$R \in \mathcal{O}_h$	$D^{(T_{1u})}(R)$	$R \in \mathcal{O}_h$	$D^{(T_{1u})}(R)$
\hat{C}_{4x}	$\begin{pmatrix} 1/2 & -1/\sqrt{2} & -1/2 \\ 1/\sqrt{2} & 0 & 1/\sqrt{2} \\ -1/2 & -1/\sqrt{2} & 1/2 \end{pmatrix}$	\hat{C}_{4y}^3	$\begin{pmatrix} 1/2 & -1/\sqrt{2} & 1/2 \\ 1/\sqrt{2} & 0 & -1/\sqrt{2} \\ 1/2 & 1/\sqrt{2} & 1/2 \end{pmatrix}$	\hat{i}	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$
\hat{C}_{4x}^3	$\begin{pmatrix} 1/2 & 1/\sqrt{2} & -1/2 \\ -1/\sqrt{2} & 0 & -1/\sqrt{2} \\ -1/2 & 1/\sqrt{2} & 1/2 \end{pmatrix}$	\hat{C}_{4z}	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	\hat{C}_{2z}	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$
\hat{C}_{4y}	$\begin{pmatrix} 1/2 & 1/\sqrt{2} & 1/2 \\ -1/\sqrt{2} & 0 & 1/\sqrt{2} \\ 1/2 & -1/\sqrt{2} & 1/2 \end{pmatrix}$	\hat{C}_{4z}^3	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\hat{C}'_2(x^+y^+)$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$

Nuevamente, se puede construir la matriz C_{Π} y diagonalizar. El etiquetado de los productos de componentes fue el siguiente: $B_{1u}B_{1u} = 1$, $B_{1u}B_{2u} = 2$, $B_{1u}B_{3u} = 3$, $B_{2u}B_{1u} = 4$, $B_{2u}B_{2u} = 5$, $B_{2u}B_{3u} = 6$, $B_{3u}B_{1u} = 7$, $B_{3u}B_{2u} = 8$, $B_{3u}B_{3u} = 9$. A continuación se presenta la base de productos adaptada por simetría:

Tabla 3.11. Base de productos adaptada por simetría para $[S_{(T_{1u})} \otimes S_{(T_{1u})}]$

ξ	μ	ν	Simetría	Vector Propio	Coef. de acoplamiento
35	11	8	$[S_{(T_{1u})} \otimes S_{(T_{1u})}]_{A_g}^{A_{1g}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}(S_{(T_{1u}B_{1u})}^2 + S_{(T_{1u}B_{2u})}^2 + S_{(T_{1u}B_{3u})}^2)$	$(\frac{1}{\sqrt{3}}, 0, 0, 0, \frac{1}{\sqrt{3}}, 0, 0, 0, \frac{1}{\sqrt{3}})$
29	5	8	$[S_{(T_{1u})} \otimes S_{(T_{1u})}]_{A_g}^{E_g}$	$\frac{1}{\sqrt{6}}(S_{(T_{1u}B_{1u})}^2 - 2S_{(T_{1u}B_{2u})}^2 + S_{(T_{1u}B_{3u})}^2)$	$(\frac{1}{\sqrt{6}}, 0, 0, 0, -\frac{2}{\sqrt{6}}, 0, 0, 0, \frac{1}{\sqrt{6}})$
17	5	4	$[S_{(T_{1u})} \otimes S_{(T_{1u})}]_{B_{1g}}^{E_g}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(S_{(T_{1u}B_{1u})}S_{(T_{1u}B_{3u})} + S_{(T_{1u}B_{3u})}S_{(T_{1u}B_{1u})})$	$(0, 0, \frac{1}{\sqrt{2}}, 0, 0, 0, \frac{1}{\sqrt{2}}, 0, 0)$
19	7	4	$[S_{(T_{1u})} \otimes S_{(T_{1u})}]_{B_{1g}}^{T_{1g}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(S_{(T_{1u}B_{1u})}S_{(T_{1u}B_{3u})} - S_{(T_{1u}B_{3u})}S_{(T_{1u}B_{1u})})$	$(0, 0, \frac{1}{\sqrt{2}}, 0, 0, 0, -\frac{1}{\sqrt{2}}, 0, 0)$
25	7	6	$[S_{(T_{1u})} \otimes S_{(T_{1u})}]_{B_{2g}}^{T_{1g}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(S_{(T_{1u}B_{2u})}S_{(T_{1u}B_{3u})} - S_{(T_{1u}B_{3u})}S_{(T_{1u}B_{2u})})$	$(0, 0, 0, 0, 0, \frac{1}{\sqrt{2}}, 0, -\frac{1}{\sqrt{2}}, 0)$
13	7	2	$[S_{(T_{1u})} \otimes S_{(T_{1u})}]_{B_{3g}}^{T_{1g}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(S_{(T_{1u}B_{1u})}S_{(T_{1u}B_{2u})} - S_{(T_{1u}B_{2u})}S_{(T_{1u}B_{1u})})$	$(0, \frac{1}{\sqrt{2}}, 0, -\frac{1}{\sqrt{2}}, 0, 0, 0, 0, 0)$
27	3	8	$[S_{(T_{1u})} \otimes S_{(T_{1u})}]_{A_g}^{T_{2g}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(S_{(T_{1u}B_{3u})}^2 - S_{(T_{1u}B_{1u})}^2)$	$(-\frac{1}{\sqrt{2}}, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, \frac{1}{\sqrt{2}})$
21	3	6	$[S_{(T_{1u})} \otimes S_{(T_{1u})}]_{B_{2g}}^{T_{2g}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(S_{(T_{1u}B_{2u})}S_{(T_{1u}B_{3u})} + S_{(T_{1u}B_{3u})}S_{(T_{1u}B_{2u})})$	$(0, 0, 0, 0, 0, \frac{1}{\sqrt{2}}, 0, \frac{1}{\sqrt{2}}, 0)$
9	3	2	$[S_{(T_{1u})} \otimes S_{(T_{1u})}]_{B_{3g}}^{T_{2g}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(S_{(T_{1u}B_{1u})}S_{(T_{1u}B_{2u})} + S_{(T_{1u}B_{2u})}S_{(T_{1u}B_{1u})})$	$(0, \frac{1}{\sqrt{2}}, 0, \frac{1}{\sqrt{2}}, 0, 0, 0, 0, 0)$

4. Esquema normal para la descripción de excitaciones vibracionales de tensión en moléculas con simetría octaédrica, de tipo AX₆

En este trabajo se tiene el objetivo de realizar una descripción aproximada de excitaciones vibracionales, que permita identificar la transición de modos normales a modos locales en la serie de moléculas considerada, así como determinar la adecuación de ambos esquemas (local y normal) para la estimación de constantes de fuerza. En consecuencia, se va a trabajar con la forma más sencilla posible del Hamiltoniano de tensiones, que como se ha mencionado previamente consiste en la aproximación armónica que conserva únicamente términos de orden cuadrático tanto en energía cinética como en potencial.

A pesar de que lo que se busca en esta sección es llegar a una descripción normal de las vibraciones, se realizará el desarrollo referido a coordenadas curvilíneas de desplazamiento interno, por las grandes ventajas que brinda en el desarrollo del potencial y el significado físico de las constantes de fuerza. Por lo tanto, un primer paso para realizar la descripción, es definir las coordenadas internas de tensión, y encontrar la forma de la matriz-G de Wilson, para posteriormente encontrar los modos normales de tensión mediante la diagonalización del Hamiltoniano bajo la aproximación armónica. Para llevar a cabo esta tarea de forma más efectiva, se trabajará en una base adaptada por simetría. Finalmente, haciendo uso de la teoría presentada en la sección 2.2.2, se traducirá el problema de tensiones a orden cero a un formalismo algebraico, en términos de operadores bosónicos normales. Nuevamente, puesto que no se busca realizar una descripción con un elevado nivel de exactitud, se va a considerar una poliada correspondiente al número total de cuantos ocupando los modos normales.

4.1. Espacio de configuración

4.1.1. Hamiltoniano de tensiones en coordenadas internas

Para poder obtener un Hamiltoniano en coordenadas internas, es necesario calcular los elementos de la matriz-G de Wilson de los grados de libertad de tensión. En la figura 4.1 se presenta la convención empleada para numerar las coordenadas de los átomos y los enlaces de la molécula octaédrica. Situando el origen en el átomo central (denominado de forma general como A y numerado como átomo 7), se definen coordenadas cartesianas relativas a éste como:

$$\mathbf{r}_i = \mathbf{q}_i - \mathbf{q}_7, \quad i = 1, 2, 3, 4, 5, 6; \quad (4.1)$$

Donde \mathbf{q}_i son coordenadas cartesianas referidas a algún origen arbitrario. De esta forma, la longitud instantánea del i -ésimo enlace en la molécula corresponde a la norma del vector cartesiano:

$$\|\mathbf{r}_i\| = \|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_7\| = \sqrt{\sum_{\xi=x,y,z} (\xi_i - \xi_7)^2}; \quad (4.2)$$

Por otra parte, la longitud de equilibrio de cada enlace se define en términos de la expresión anterior, pero con todas las coordenadas cartesianas evaluadas en el equilibrio:

$$\|\mathbf{r}_i\|^{eq.} = \|\mathbf{q}_i^{eq.} - \mathbf{q}_7^{eq.}\| = \sqrt{\sum_{\xi=x,y,z} (\xi_i^{eq.} - \xi_7^{eq.})^2} ; \quad (4.3)$$

Finalmente las coordenadas internas de tensión se pueden relacionar con cada uno de los seis enlaces en la molécula, y se definen como las variaciones relativas al equilibrio en la longitud del enlace:

$$t_i = \Delta r_i = \|\mathbf{r}_i\| - \|\mathbf{r}_i\|^{eq.} ; \quad (4.4)$$

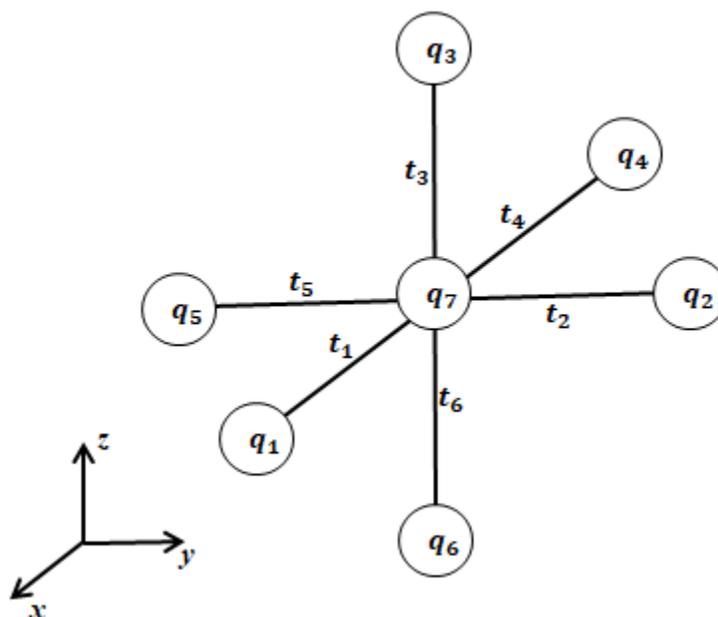


Fig. 4.1. Convención empleada para numerar las coordenadas de moléculas octaédricas AX_6

Habiendo definido las coordenadas internas con respecto a los desplazamientos cartesianos, se puede proceder a calcular la forma explícita de la matriz \mathbf{G} en el subespacio de tensiones. Recordando el formalismo presentado en la sección 2.1.4 del capítulo anterior, y particularmente la ecuación (2.35), los elementos de la matriz \mathbf{G} están dados por:

$$g_{\alpha\beta} = \sum_{i=1}^7 \sum_{\xi=x,y,z} \frac{1}{m_i} \left(\frac{\partial t_\alpha}{\partial \xi_i} \right) \left(\frac{\partial t_\beta}{\partial \xi_i} \right) ; \quad (4.5)$$

A partir de (4.4), se puede llegar a una expresión general para las derivadas presentes en (4.5). Puesto que todas las coordenadas internas están definidas de la misma manera con respecto a las coordenadas cartesianas, las derivadas tendrán la misma forma funcional, excepto cuando se esté derivando con respecto a las coordenadas cartesianas del átomo central. Por lo tanto, para $i \neq 7$:

$$\left(\frac{\partial t_\alpha}{\partial \xi_i}\right)_{i \neq 7} = \left(\frac{\partial \|\mathbf{r}_\alpha\|}{\partial \xi_i}\right)_{i \neq 7} = \left[\frac{1}{2}(\|\mathbf{r}_\alpha\|^2)^{-\frac{1}{2}} \cdot 2(\xi_i - \xi_7)\right] \delta_{\alpha i} = \left[\frac{1}{\|\mathbf{r}_\alpha\|}(\xi_i - \xi_7)\right] \delta_{\alpha i} ; \quad (4.6)$$

Mientras que para $i = 7$ se tiene:

$$\left(\frac{\partial t_\alpha}{\partial \xi_7}\right) = -\frac{1}{\|\mathbf{r}_\alpha\|}(\xi_\alpha - \xi_7) ; \quad (4.7)$$

Sustituyendo (4.6) y (4.7) en (4.5), se tiene:

$$g_{\alpha\beta} = \frac{1}{m_X} \sum_{i=1}^6 \sum_{\xi=x,y,z} \left(\frac{\partial t_\alpha}{\partial \xi_i}\right) \left(\frac{\partial t_\beta}{\partial \xi_i}\right) + \frac{1}{m_A} \sum_{\xi=x,y,z} \left(\frac{\partial t_\alpha}{\partial \xi_7}\right) \left(\frac{\partial t_\beta}{\partial \xi_7}\right) ; \quad (4.8a)$$

$$g_{\alpha\beta} = \frac{1}{m_X} \sum_{i=1}^6 \sum_{\xi=x,y,z} \left(\left[\frac{1}{\|\mathbf{r}_\alpha\|}(\xi_i - \xi_7)\right] \delta_{\alpha i} \left[\frac{1}{\|\mathbf{r}_\beta\|}(\xi_i - \xi_7)\right] \delta_{\beta i}\right) + \frac{1}{m_A} \sum_{\xi=x,y,z} \left(\frac{1}{\|\mathbf{r}_\alpha\| \|\mathbf{r}_\beta\|} (\xi_\alpha - \xi_7)(\xi_\beta - \xi_7)\right) ; \quad (4.8b)$$

$$g_{\alpha\beta} = \frac{1}{\|\mathbf{r}_\alpha\| \|\mathbf{r}_\beta\|} \left[\frac{1}{m_X} \sum_{\xi=x,y,z} (\xi_\alpha - \xi_7)(\xi_\beta - \xi_7) \delta_{\alpha\beta} + \frac{1}{m_A} \sum_{\xi=x,y,z} (\xi_\alpha - \xi_7)(\xi_\beta - \xi_7) \right] ; \quad (4.8c)$$

Donde se realizaron las identificaciones: $m_i = m_X$, $i = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ y $m_7 = m_A$. Si adicionalmente trabajamos con el producto directo entre coordenadas:

$$\langle \mathbf{r}_\alpha | \mathbf{r}_\beta \rangle = \sum_{\xi=x,y,z} (\xi_\alpha - \xi_7)(\xi_\beta - \xi_7) = \|\mathbf{r}_\alpha\| \|\mathbf{r}_\beta\| \cos \theta_{\alpha\beta} ; \quad (4.9)$$

Donde la última igualdad es válida, considerando que el espacio de configuración es euclidiano ($\theta_{\alpha\beta}$ es el ángulo entre los enlaces α y β). Sustituyendo (4.9) en (4.8c) finalmente se llega a la expresión general más sencilla para los elementos de la matriz \mathbf{G} en el subespacio de tensiones:

$$g_{\alpha\beta} = \frac{1}{\|\mathbf{r}_\alpha\| \|\mathbf{r}_\beta\|} \langle \mathbf{r}_\alpha | \mathbf{r}_\beta \rangle \left[\frac{1}{m_X} \delta_{\alpha\beta} + \frac{1}{m_A} \right] ; \quad (4.10)$$

Los elementos en la diagonal de \mathbf{G} ($\alpha = \beta$) van a ser todos exactamente iguales, y son:

$$g_{\alpha\alpha} = \frac{1}{\|\mathbf{r}_\alpha\|^2} \langle \mathbf{r}_\alpha | \mathbf{r}_\alpha \rangle \left[\frac{1}{m_X} + \frac{1}{m_A} \right] = \frac{1}{m_X} + \frac{1}{m_A} = \frac{m_A + m_X}{m_A m_X} ; \quad (4.11a)$$

$$\therefore g_{\alpha\alpha} = \frac{1}{\mu} ; \quad (4.11b)$$

Donde se definió la masa reducida de los enlaces como:

$$\mu \equiv \frac{m_A m_X}{m_A + m_X}; \quad (4.12)$$

Por otra parte, los elementos fuera de la diagonal ($\alpha \neq \beta$) tienen la siguiente forma general:

$$g_{\alpha\beta} = \frac{1}{\|\mathbf{r}_\alpha\| \|\mathbf{r}_\beta\|} \langle \mathbf{r}_\alpha | \mathbf{r}_\beta \rangle \left(\frac{1}{m_A} \right) = \frac{1}{m_A} \frac{1}{\|\mathbf{r}_\alpha\| \|\mathbf{r}_\beta\|} \|\mathbf{r}_\alpha\| \|\mathbf{r}_\beta\| \cos\theta_{\alpha\beta} = \frac{\cos\theta_{\alpha\beta}}{m_A}; \quad (4.13)$$

Esto permite establecer la forma exacta de la matriz-G de Wilson, como:

$$\mathbf{G}(\mathbf{t}) = \frac{1}{m_A} \begin{pmatrix} m_A/\mu & \cos\theta_{12} & \cos\theta_{13} & \cos\theta_{14} & \cos\theta_{15} & \cos\theta_{16} \\ \cos\theta_{12} & m_A/\mu & \cos\theta_{23} & \cos\theta_{24} & \cos\theta_{25} & \cos\theta_{26} \\ \cos\theta_{13} & \cos\theta_{23} & m_A/\mu & \cos\theta_{34} & \cos\theta_{35} & \cos\theta_{36} \\ \cos\theta_{14} & \cos\theta_{24} & \cos\theta_{34} & m_A/\mu & \cos\theta_{45} & \cos\theta_{46} \\ \cos\theta_{15} & \cos\theta_{25} & \cos\theta_{35} & \cos\theta_{45} & m_A/\mu & \cos\theta_{56} \\ \cos\theta_{16} & \cos\theta_{26} & \cos\theta_{36} & \cos\theta_{46} & \cos\theta_{65} & m_A/\mu \end{pmatrix}; \quad (4.14)$$

Donde se hizo consideración de la simetría: $\theta_{\alpha\beta} = \theta_{\beta\alpha}$. El Hamiltoniano de tensiones en coordenadas internas es entonces:

$$H = \frac{1}{2} \mathbf{p}^\dagger \mathbf{G}(\mathbf{t}) \mathbf{p} + V(\mathbf{t}); \quad (4.15)$$

Donde los momentos conjugados se definen de la manera usual:

$$p_\alpha = \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{t}_\alpha} \right); \quad (4.16)$$

Como se puede observar, las coordenadas internas de tensión no figuran de forma explícita en la matriz (4.14), y aun así se está afirmando que la matriz es una función de las coordenadas internas ($\mathbf{G} = \mathbf{G}(\mathbf{t})$). Esto se debe a que los ángulos entre enlaces se pueden expresar como funciones de las coordenadas internas de tensión, de la siguiente manera:

$$\cos\theta_{\alpha\beta} = \frac{1}{t_\alpha t_\beta} \langle \mathbf{t}_\alpha | \mathbf{t}_\beta \rangle; \quad (4.17)$$

O bien, haciendo uso del teorema del coseno:

$$\cos\theta_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \left[\frac{t_\alpha}{t_\beta} + \frac{t_\beta}{t_\alpha} - \frac{\|\mathbf{t}_\alpha - \mathbf{t}_\beta\|^2}{t_\alpha t_\beta} \right]; \quad (4.18)$$

Como se puede observar, las relaciones son no lineales. Los únicos elementos de \mathbf{G} que no presentan esta dependencia con respecto a las coordenadas internas, son los elementos en la diagonal, que son constantes. Suponiendo que se está trabajando con moléculas rígidas (con un solo mínimo estructural), se puede llevar a cabo el desarrollo en serie de Taylor alrededor de dicho mínimo, y truncar la serie al orden deseado:

$$g_{\alpha\beta}(\mathbf{t}) = g_{\alpha\beta}^0 + \sum_{i=1}^6 \left(\frac{\partial g_{\alpha\beta}}{\partial t_i} \right)_0 t_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^6 \left(\frac{\partial^2 g_{\alpha\beta}}{\partial t_i \partial t_j} \right)_0 t_i t_j + \frac{1}{3!} \sum_{i,j,k=1}^6 \left(\frac{\partial^3 g_{\alpha\beta}}{\partial t_i \partial t_j \partial t_k} \right)_0 t_i t_j t_k + \dots ; \quad (4.19)$$

Y realizando el mismo procedimiento para el potencial, se llega a una forma concreta del Hamiltoniano de tensiones con la que se puede trabajar. Cabe aclarar que es importante mantener uniformidad en el orden al que se lleven los desarrollos de la energía cinética y del potencial:

$$V(\mathbf{t}) = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^6 f_{ij} t_i t_j + \frac{1}{3!} \sum_{i,j,k=1}^6 \left(\frac{\partial^3 V}{\partial t_i \partial t_j \partial t_k} \right)_0 t_i t_j t_k + \dots ; \quad (4.20)$$

A continuación se presenta la aproximación de orden cero al Hamiltoniano de tensiones.

4.1.2. Aproximación armónica al Hamiltoniano de tensiones

Como se ha mencionado anteriormente, la aproximación armónica consiste en conservar exclusivamente el primer término en los desarrollos (4.19) y (4.20). El Hamiltoniano bajo esta aproximación corresponde a la forma cuadrática:

$$H = \frac{1}{2} \mathbf{p}^\dagger \mathbf{G}_0 \mathbf{p} + \frac{1}{2} \mathbf{t}^\dagger \mathbf{F} \mathbf{t} ; \quad (4.21)$$

O bien, en términos del Lagrangiano:

$$L = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{t}}^\dagger \mathbf{G}_0^{-1} \dot{\mathbf{t}} - \frac{1}{2} \mathbf{t}^\dagger \mathbf{F} \mathbf{t} ; \quad (4.22)$$

Para evaluar la matriz \mathbf{G} en el equilibrio, es necesario considerar los ángulos de una molécula octaédrica en el equilibrio, que únicamente toman valores de π o de $\pi/2$. Explícitamente:

$$\theta_{12}^{eq.} = \theta_{13}^{eq.} = \theta_{15}^{eq.} = \theta_{16}^{eq.} = \theta_{23}^{eq.} = \theta_{24}^{eq.} = \theta_{26}^{eq.} = \theta_{34}^{eq.} = \theta_{35}^{eq.} = \frac{\pi}{2} ; \quad (4.23)$$

$$\theta_{14}^{eq.} = \theta_{25}^{eq.} = \theta_{36}^{eq.} = \pi ; \quad (4.24)$$

Y por lo tanto la matriz de Wilson en el equilibrio es:

$$\mathbf{G}_0 = \begin{pmatrix} \frac{1}{\mu} & 0 & 0 & \frac{-1}{m_A} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\mu} & 0 & 0 & \frac{-1}{m_A} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\mu} & 0 & 0 & \frac{-1}{m_A} \\ \frac{-1}{m_A} & 0 & 0 & \frac{1}{\mu} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{-1}{m_A} & 0 & 0 & \frac{1}{\mu} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{-1}{m_A} & 0 & 0 & \frac{1}{\mu} \end{pmatrix}; \quad (4.25)$$

Calculando la matriz inversa de (4.23), se tiene:

$$\mathbf{G}_0^{-1} = \frac{m_A m_X^2}{m_A + 2m_X} \begin{pmatrix} \frac{1}{\mu} & 0 & 0 & \frac{1}{m_A} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\mu} & 0 & 0 & \frac{1}{m_A} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\mu} & 0 & 0 & \frac{1}{m_A} \\ \frac{1}{m_A} & 0 & 0 & \frac{1}{\mu} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{m_A} & 0 & 0 & \frac{1}{\mu} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{m_A} & 0 & 0 & \frac{1}{\mu} \end{pmatrix}; \quad (4.26)$$

Por otra parte, de analizar la figura 4.1 y considerar la simetría del sistema, resulta claro que a orden cuadrático únicamente se van a presentar tres interacciones vibracionales diferentes, caracterizadas por sus respectivas constantes de fuerza: interacciones diagonales (que describen las vibraciones de cada enlace individual), interacciones ecuatoriales (que acoplan a cada enlace con su conjunto de cuatro primeros vecinos), e interacciones axiales (entre cada enlace y su único segundo vecino). Por lo tanto, la matriz \mathbf{F} de constantes de fuerza tiene la forma:

$$\mathbf{F} = \begin{pmatrix} f_{rr} & f_{rr'} & f_{rr'} & f_{rr''} & f_{rr'} & f_{rr'} \\ f_{rr'} & f_{rr} & f_{rr'} & f_{rr'} & f_{rr''} & f_{rr'} \\ f_{rr'} & f_{rr'} & f_{rr} & f_{rr'} & f_{rr'} & f_{rr''} \\ f_{rr''} & f_{rr'} & f_{rr'} & f_{rr} & f_{rr'} & f_{rr'} \\ f_{rr'} & f_{rr''} & f_{rr'} & f_{rr'} & f_{rr} & f_{rr'} \\ f_{rr'} & f_{rr'} & f_{rr''} & f_{rr'} & f_{rr'} & f_{rr} \end{pmatrix}; \quad (4.27)$$

Donde f_{rr} es la constante de fuerza de interacciones diagonales, $f_{rr'}$ está asociada con interacciones entre primeros vecinos, y $f_{rr''}$ con interacciones entre segundos vecinos. Asimismo, se puede notar

que la matriz \mathbf{G}_0 únicamente tiene dos elementos diferentes, que ocupan posiciones diagonales y posiciones de segundos vecinos, por lo que serán definidos como:

$$g_{rr}^0 = \frac{1}{\mu} ; \quad (4.28a)$$

$$g_{rr''}^0 = -\frac{1}{m_A} ; \quad (4.28b)$$

Con todo esto, el Hamiltoniano y el Lagrangiano de tensiones adquieren la siguiente forma bajo la aproximación armónica:

$$H = \frac{g_{rr}^0}{2} \sum_{i=1}^6 p_i^2 + g_{rr''}^0 \sum_{i<j}'' p_i p_j + \frac{f_{rr}}{2} \sum_{i=1}^6 t_i^2 + f_{rr'} \sum_{i<j}' t_i t_j + f_{rr''} \sum_{i<j}'' t_i t_j ; \quad (4.29)$$

$$L = \frac{m_A m_X^2}{m_A + 2m_X} \left(\frac{g_{rr}^0}{2} \sum_{i=1}^6 t_i^2 + g_{rr''}^0 \sum_{i<j}'' t_i t_j \right) - \frac{f_{rr}}{2} \sum_{i=1}^6 t_i^2 - f_{rr'} \sum_{i<j}' t_i t_j - f_{rr''} \sum_{i<j}'' t_i t_j ; \quad (4.30)$$

Las sumas primadas involucran primeros vecinos, mientras que las sumas bprimas indican una suma sobre segundos vecinos ((1,4), (2,5), (3,6)). Entonces, los modos normales están dados por el cambio de base que diagonaliza (4.29) y (4.30). Como ya se ha visto, este problema esencialmente se reduce al de diagonalizar la matriz $\mathbf{G}_0 \mathbf{F}$, considerando un conjunto de condiciones adicionales (ver ecuaciones (2.50a), (2.50b) y (2.52)). Esta labor se ve substancialmente simplificada si se opta por emplear una base adaptada por simetría.

4.1.3. Modos normales y coordenadas adaptadas por simetría

Los detalles acerca de la proyección por simetría de las coordenadas internas de tensión, así como de la proyección de sus productos (coeficientes de acoplamiento), se presentaron y discutieron cuidadosamente en el capítulo anterior (específicamente, secciones 3.3 y 3.4). En esta sección únicamente se va a trabajar con los resultados obtenidos. El grupo de simetría puntual de moléculas con simetría octaédrica es, naturalmente, \mathcal{O}_h . El espacio de representación de tensiones se puede separar en tres subespacios invariantes, caracterizados por diferentes representaciones irreducibles. Específicamente:

$$\Gamma_s = A_{1g} \oplus E_g \oplus T_{1u} ; \quad (4.31a)$$

$$\mathcal{L}_s = \mathcal{L}_{(A_{1g})} \oplus \mathcal{L}_{(E_g)} \oplus \mathcal{L}_{(T_{1u})} ; \quad (4.31b)$$

Donde el subíndice “s” indica tensión. Al no existir repetición de representaciones en el espacio, se puede anticipar que la base adaptada por simetría va a ser proporcional a los modos normales, pero en cualquier caso se corrobora a continuación. El método de proyección empleado para obtener la base adaptada por simetría fue el de funciones propias, que para este sistema consistió simplemente en diagonalizar la representación matricial del conjunto completo de operadores que conmutan tipo II (CCOC-II) en la base de coordenadas internas, cuyos valores propios distinguen entre todas las

representaciones irreducibles del grupo, así como entre las componentes de representaciones degeneradas, mediante el establecimiento de una cadena canónica con algún subgrupo. En este caso, la cadena que se trabajó fue:

$$\mathcal{O}_h \supset \mathcal{D}'_{2h} ; \quad (4.32)$$

Los vectores propios que resultan de diagonalizar la matriz del CCOC-II, son coordenadas internas de tensión adaptadas por simetría ($s_{(\Gamma\gamma)}$), que están etiquetadas por representaciones irreducibles de los grupos \mathcal{O}_h y \mathcal{D}'_{2h} , y son:

$$s_{(A_{1g}A_g)} = \frac{1}{\sqrt{6}}(t_1 + t_2 + t_3 + t_4 + t_5 + t_6) ; \quad (4.33a)$$

$$s_{(E_gA_g)} = \frac{1}{\sqrt{12}}(-t_1 - t_2 + 2t_3 - t_4 - t_5 + 2t_6), \quad s_{(E_gB_{1g})} = \frac{1}{2}(-t_1 + t_2 - t_4 + t_5) ; \quad (4.33b)$$

$$s_{(T_{1u}B_{1u})} = \frac{1}{2}(-t_1 - t_2 + t_4 + t_5), \quad s_{(T_{1u}B_{2u})} = \frac{1}{\sqrt{2}}(-t_3 + t_6),$$

$$s_{(T_{1u}B_{3u})} = \frac{1}{2}(t_1 - t_2 - t_4 + t_5) ; \quad (4.33c)$$

La transformación de coordenadas internas a coordenadas adaptadas por simetría se puede expresar a través de la matriz de cambio de base:

$$\mathbf{s} = \mathbf{M}\mathbf{t} ; \quad (4.34)$$

Donde \mathbf{M} es:

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{6} \\ -1/\sqrt{12} & -1/\sqrt{12} & 2/\sqrt{12} & -1/\sqrt{12} & -1/\sqrt{12} & 2/\sqrt{12} \\ -1/2 & 1/2 & 0 & -1/2 & 1/2 & 0 \\ -1/2 & -1/2 & 0 & 1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & -1/\sqrt{2} & 0 & 0 & 1/\sqrt{2} \\ 1/2 & -1/2 & 0 & -1/2 & 1/2 & 0 \end{pmatrix} ; \quad (4.35)$$

En esta base, (4.21) y (4.22) son:

$$H = \frac{1}{2}\mathbf{P}^\dagger \mathbf{G}_0 \mathbf{P} + \frac{1}{2}\mathbf{s}^\dagger \mathbf{F} \mathbf{s} ; \quad (4.36)$$

$$L = \frac{1}{2}\dot{\mathbf{s}}^\dagger \mathbf{G}_0^{-1} \dot{\mathbf{s}} - \frac{1}{2}\mathbf{s}^\dagger \mathbf{F} \mathbf{s} ; \quad (4.37)$$

Donde \mathbf{P} son los momentos conjugados a las coordenadas adaptadas por simetría, y las matrices se obtienen de las originales a través de las siguientes transformaciones de semejanza:

$$\mathbf{G}_0 = \mathbf{M}^\dagger \mathbf{G}_0 \mathbf{M}, \quad \mathbf{F} = \mathbf{M}^\dagger \mathbf{F} \mathbf{M} ; \quad (4.38)$$

A partir de (4.25), (4.27) y (4.35), se pueden calcular las matrices (4.38) de manera explícita:

$$\mathbf{G}_0 = \begin{pmatrix} \mathcal{G}_{A_1gA_1g}^0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mathcal{G}_{E_gE_g}^0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \mathcal{G}_{E_gE_g}^0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mathcal{G}_{T_{1u}T_{1u}}^0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mathcal{G}_{T_{1u}T_{1u}}^0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mathcal{G}_{T_{1u}T_{1u}}^0 \end{pmatrix}; \quad (4.39)$$

$$\mathbf{F} = \begin{pmatrix} F_{A_1gA_1g} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & F_{E_gE_g} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & F_{E_gE_g} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & F_{T_{1u}T_{1u}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & F_{T_{1u}T_{1u}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & F_{T_{1u}T_{1u}} \end{pmatrix}; \quad (4.40)$$

En donde se introdujeron las definiciones:

$$\mathcal{G}_{A_1gA_1g}^0 = \mathcal{G}_{E_gE_g}^0 \equiv g_{rr}^0 + g_{rr'}^0 = \frac{1}{m_X}, \quad \mathcal{G}_{T_{1u}T_{1u}}^0 \equiv g_{rr}^0 - g_{rr'}^0 = \frac{m_A + 2m_X}{m_A m_X} \equiv \frac{1}{\mu'}; \quad (4.41)$$

$$F_{A_1gA_1g} \equiv f_{rr} + 4f_{rr'} + f_{rr''}, \quad F_{E_gE_g} \equiv f_{rr} - 2f_{rr'} + f_{rr''}, \quad F_{T_{1u}T_{1u}} \equiv f_{rr} - f_{rr''}; \quad (4.42)$$

Los subíndices corresponden a las representaciones irreducibles del subespacio de tensiones porque al trabajar en una base adaptada por simetría, ya se tiene la garantía de que (4.39) y (4.40) son, cuando menos, diagonales en bloques, en donde cada bloque pertenece a una representación irreducible en particular. Adicionalmente, se van a introducir los parámetros x :

$$x_g = \frac{g_{rr''}^0}{g_{rr}^0}, \quad x'_f = \frac{f_{rr'}}{f_{rr}}, \quad x''_f = \frac{f_{rr''}}{f_{rr}}; \quad (4.43)$$

Tal que las relaciones (4.41), (4.42) se pueden expresar como:

$$\mathcal{G}_{A_1gA_1g}^0 = \mathcal{G}_{E_gE_g}^0 = g_{rr}^0(1 + x_g), \quad \mathcal{G}_{T_{1u}T_{1u}}^0 = g_{rr}^0(1 - x_g); \quad (4.44)$$

$$F_{A_1gA_1g} = f_{rr}(1 + 4x'_f + x''_f), \quad F_{E_gE_g} = f_{rr}(1 - 2x'_f + x''_f), \\ F_{T_{1u}T_{1u}} = f_{rr}(1 - x''_f); \quad (4.45)$$

Puesto que tanto \mathbf{G}_0 como \mathbf{F} son diagonales, la matriz $\mathbf{G}_0\mathbf{F}$ también lo es. En principio, de la condición (2.60) todavía habría que introducir un factor de normalización con dimensiones de raíz cuadrada de masa para obtener las verdaderas coordenadas normales, pero por simplicidad se va a optar por identificar a las coordenadas adaptadas por simetría (4.33) directamente como la base de coordenadas normales, ya que cumplen con la condición fundamental de diagonalizar (4.21) y (4.22).

$$\mathbf{s}_{(\Gamma\gamma)} \equiv \mathbf{Q}_{\Gamma\gamma} \quad ; \quad (4.46)$$

Las constantes de fuerza normales son directamente los valores propios de la matriz \mathcal{F} , mientras que las frecuencias fundamentales de cada modo normal se pueden identificar como la raíz cuadrada de los valores propios de la matriz $\mathcal{G}_0\mathcal{F}$:

$$\begin{aligned} \omega_{A_{1g}} &= \sqrt{\mathcal{G}_{A_{1g}A_{1g}}^0 F_{A_{1g}A_{1g}}} = \sqrt{f_{rr}g_{rr}^0} \sqrt{(1+x_g)(1+4x'_f+x''_f)} \\ &= \sqrt{\frac{f_{rr} + 4f_{rr'} + f_{rr''}}{m_X}} \quad ; \quad (4.47a) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \omega_{E_g} &= \sqrt{\mathcal{G}_{E_gE_g}^0 F_{E_gE_g}} = \sqrt{f_{rr}g_{rr}^0} \sqrt{(1+x_g)(1-2x'_f+x''_f)} \\ &= \sqrt{\frac{f_{rr} - 2f_{rr'} + f_{rr''}}{m_X}} \quad ; \quad (4.47b) \end{aligned}$$

$$\omega_{T_{1u}} = \sqrt{\mathcal{G}_{T_{1u}T_{1u}}^0 F_{T_{1u}T_{1u}}} = \sqrt{f_{rr}g_{rr}^0} \sqrt{(1-x_g)(1-x''_f)} = \sqrt{\frac{f_{rr} - f_{rr''}}{\mu'}} \quad ; \quad (4.47c)$$

Con esto se comprueba que, al no haber repetición de representaciones en el subespacio de tensiones, obtener una base adaptada por simetría fue exactamente equivalente a calcular los modos normales. Recordando las ecuaciones (2.69) y (2.70), que expresan la forma general de un Hamiltoniano armónico en la base de modos normales como la suma de osciladores desacoplados correspondientes a cada modo, se puede reescribir (4.29) como:

$$H = \sum_{\Gamma} H_{\Gamma} = \sum_{\Gamma} \left(\frac{1}{2} \mathcal{G}_{\Gamma\Gamma}^0 [\mathbf{P}_{\Gamma} \otimes \mathbf{P}_{\Gamma}]^{A_{1g}} + \frac{1}{2} \mathcal{F}_{\Gamma\Gamma} [\mathbf{Q}_{\Gamma} \otimes \mathbf{Q}_{\Gamma}]^{A_{1g}} \right) \quad ; \quad (4.48)$$

Haciendo uso de los coeficientes de acoplamiento de los productos de modos normales calculados en la sección 3.4:

$$H = \sum_{\Gamma} \left(\frac{1}{2} \mathcal{G}_{\Gamma\Gamma}^0 \sum_{\gamma=1}^{n_{\Gamma}} P_{\Gamma\gamma}^2 + \frac{1}{2} \mathcal{F}_{\Gamma\Gamma} \sum_{\gamma=1}^{n_{\Gamma}} Q_{\Gamma\gamma}^2 \right) \quad ; \quad (4.49)$$

Donde todas las etiquetas son explícitamente:

$$(\Gamma\gamma) = (A_{1g}A_g), (E_gA_g), (E_gB_{1g}), (T_{1u}B_{1u}), (T_{1u}B_{2u}), (T_{1u}B_{3u}) \quad ; \quad (4.50)$$

(4.46) es la forma del Hamiltoniano que se va a emplear para llevar a cabo la descripción algebraica a orden cero del espectro de tensiones de moléculas octaédricas, partiendo de un esquema de modos normales.

4.2. Espacio algebraico

La descripción algebraica normal de las tensiones se realiza mediante la segunda cuantización del Hamiltoniano (4.46), siguiendo el esquema presentado en la sección 2.2.2. Se definen operadores bosónicos de ascenso y descenso asociados con cada oscilador normal:

$$\hat{a}_{\Gamma\gamma}^{\dagger} \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\alpha_{\Gamma} \hat{Q}_{\Gamma\gamma} - \frac{i}{\hbar \alpha_{\Gamma}} \hat{P}_{\Gamma\gamma} \right), \quad \hat{a}_{\Gamma\gamma} \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\alpha_{\Gamma} \hat{Q}_{\Gamma\gamma} + \frac{i}{\hbar \alpha_{\Gamma}} \hat{P}_{\Gamma\gamma} \right) ; \quad (4.51)$$

Donde:

$$\alpha_{\Gamma} \equiv \frac{\sqrt{\omega_{\Gamma}}}{\sqrt{\hbar \mathcal{G}_{\Gamma\Gamma}^0}} = \sqrt{\frac{1}{\hbar} \frac{\mathcal{F}_{\Gamma\Gamma}}{\mathcal{G}_{\Gamma\Gamma}^0}} ; \quad (4.52)$$

Con operadores de número definidos como en (2.109):

$$\hat{v}_{\Gamma} \equiv \sum_{\gamma=1}^{n_{\Gamma}} \hat{a}_{\Gamma\gamma}^{\dagger} \hat{a}_{\Gamma\gamma} ; \quad (4.53)$$

Y se pueden despejar los operadores de posición y momento en términos de los operadores bosónicos como:

$$\hat{Q}_{\Gamma\gamma} = \frac{1}{\sqrt{2} \alpha_{\Gamma}} (\hat{a}_{\Gamma\gamma}^{\dagger} + \hat{a}_{\Gamma\gamma}), \quad \hat{P}_{\Gamma\gamma} = \frac{i \hbar \alpha_{\Gamma}}{\sqrt{2}} (\hat{a}_{\Gamma\gamma}^{\dagger} - \hat{a}_{\Gamma\gamma}) ; \quad (4.54)$$

Sustituyendo (4.54) en (4.46), se llega al Hamiltoniano algebraico normal de tensiones:

$$\hat{H}_{Nor.} = \sum_{\Gamma} \frac{\hbar \omega_{\Gamma}}{2} \left[\sum_{\gamma=1}^{n_{\Gamma}} (\hat{a}_{\Gamma\gamma} \hat{a}_{\Gamma\gamma}^{\dagger} + \hat{a}_{\Gamma\gamma}^{\dagger} \hat{a}_{\Gamma\gamma}) \right] ; \quad (4.55)$$

Que desarrollando las sumas de forma explícita es:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{Nor.} = & \frac{\hbar \omega_{A_{1g}}}{2} (\hat{a}_{A_{1g}A_g}^{\dagger} \hat{a}_{A_{1g}A_g} + \hat{a}_{A_{1g}A_g} \hat{a}_{A_{1g}A_g}^{\dagger}) \\ & + \frac{\hbar \omega_{E_g}}{2} \left[(\hat{a}_{E_gA_g}^{\dagger} \hat{a}_{E_gA_g} + \hat{a}_{E_gA_g} \hat{a}_{E_gA_g}^{\dagger}) + (\hat{a}_{E_gB_{1g}}^{\dagger} \hat{a}_{E_gB_{1g}} + \hat{a}_{E_gB_{1g}} \hat{a}_{E_gB_{1g}}^{\dagger}) \right] \\ & + \frac{\hbar \omega_{T_{1u}}}{2} \left[(\hat{a}_{T_{1u}B_{1u}}^{\dagger} \hat{a}_{T_{1u}B_{1u}} + \hat{a}_{T_{1u}B_{1u}} \hat{a}_{T_{1u}B_{1u}}^{\dagger}) \right. \\ & + (\hat{a}_{T_{1u}B_{2u}}^{\dagger} \hat{a}_{T_{1u}B_{2u}} + \hat{a}_{T_{1u}B_{2u}} \hat{a}_{T_{1u}B_{2u}}^{\dagger}) \\ & \left. + (\hat{a}_{T_{1u}B_{3u}}^{\dagger} \hat{a}_{T_{1u}B_{3u}} + \hat{a}_{T_{1u}B_{3u}} \hat{a}_{T_{1u}B_{3u}}^{\dagger}) \right] ; \quad (4.56) \end{aligned}$$

Puesto que solamente se va a realizar una primera aproximación a la descripción espectroscópica, se va a considerar que la poliada normal corresponde simplemente al número total de cuantos ocupando cada oscilador normal:

$$\hat{P}_N = \sum_{\Gamma} \hat{v}_{\Gamma} \quad ; \quad (4.57)$$

En otras palabras, no se están considerando interacciones de orden superior al cuadrático, y puesto que los modos normales están desacoplados en (4.49), el Hamiltoniano algebraico (4.55) naturalmente conserva la poliada normal que se propone.

El Hamiltoniano (4.55) cuenta con tres parámetros (las frecuencias normales) que, empleando una base de productos directos de osciladores armónicos asociados a cada modo, pueden ser ajustados a energías experimentales, para obtener estimados de las constantes de fuerza. A continuación se presentan las expresiones para las constantes de fuerza despejadas de las relaciones (4.47), en términos de las frecuencias normales como parámetros espectroscópicos:

$$f_{rr} = \frac{1}{6} \left[\frac{1}{g_{rr}^0 + g_{rr''}^0} (\omega_{A_{1g}}^2 + 2\omega_{E_g}^2) + \frac{3}{g_{rr}^0 - g_{rr''}^0} \omega_{T_{1u}}^2 \right] \quad ; \quad (4.58a)$$

$$f_{rr'} = \frac{1}{6} \left[\frac{1}{g_{rr}^0 + g_{rr''}^0} (\omega_{A_{1g}}^2 - \omega_{E_g}^2) \right] \quad ; \quad (4.58b)$$

$$f_{rr''} = \frac{1}{6} \left[\frac{1}{g_{rr}^0 + g_{rr''}^0} (\omega_{A_{1g}}^2 + 2\omega_{E_g}^2) - \frac{3}{g_{rr}^0 - g_{rr''}^0} \omega_{T_{1u}}^2 \right] \quad ; \quad (4.58c)$$

No obstante, un esquema puramente normal no permite llevar a cabo el proceso de anarmonización descrito en la sección 2.2.5, ya que la anarmonicidad se debe introducir estrictamente en una base de osciladores locales, lo cual exige traducir los operadores bosónicos normales (4.51) en términos de osciladores locales. Adicionalmente, estudiar la conexión normal-local es uno de los intereses fundamentales de este trabajo. Esto se discute con detalle en el siguiente capítulo.

5. Esquema local y conexión normal-local

La diferencia fundamental entre el acercamiento que se presenta a continuación y el que se desarrolló en el capítulo anterior, es que no se van a emplear coordenadas adaptadas por simetría sino simplemente una base de coordenadas internas de tensión. La razón para proceder de esta manera es que experimentalmente se ha encontrado que, conforme incrementan los efectos anarmónicos en las vibraciones moleculares, también disminuye el comportamiento colectivo (de modos normales) de las vibraciones, a causa de una disminución en la magnitud del acoplamiento entre los enlaces (que se ve reflejado en una disminución en los parámetros $x_f^{(n)}$ definidos en 2.135). Como consecuencia, los sistemas que presentan un grado significativo de anarmonicidad pueden ser descritos en términos de una base de osciladores locales débilmente acoplados.

Un aspecto crucial para entender la transición de un comportamiento normal a uno local, es estudiar la conexión que se puede establecer entre los formalismos que los describen. Esto se presentó de forma general en la sección 2.2.4, pero la última sección de este capítulo está dedicada a estudiarlo de forma particular y detallada para las tensiones en moléculas con simetría octaédrica. Una ventaja adicional de expresar osciladores normales en términos de osciladores locales, es que permite introducir efectos anarmónicos, lo cual no sería posible desde una perspectiva estrictamente normal.

5.1. Hamiltoniano local en el espacio de configuración

El Hamiltoniano expresado en las variables del espacio de configuración que se va a emplear para realizar la descripción algebraica local de las tensiones de moléculas octaédricas, es exactamente el Hamiltoniano (4.29) que se dedujo en la sección 4.1. A continuación se vuelve a presentar:

$$H^{HO} = \frac{g_{rr}^0}{2} \sum_{i=1}^6 p_i^2 + g_{rr''}^0 \sum_{i<j}'' p_i p_j + \frac{f_{rr}}{2} \sum_{i=1}^6 t_i^2 + f_{rr'} \sum_{i<j}' t_i t_j + f_{rr''} \sum_{i<j}'' t_i t_j ; \quad (5.1)$$

Donde el superíndice HO indica que se está trabajando bajo la aproximación armónica. Puesto que está expresado en términos de coordenadas internas, es ideal para ser traducido a un esquema algebraico local, ya que éste consiste precisamente en considerar a los enlaces individuales como osciladores interactuantes, y asignarle a cada uno un conjunto de operadores de ascenso y descenso para describir el espectro, como se muestra a continuación.

Por otra parte, si los grados de libertad de tensión se modelan como osciladores anarmónicos acoplados, el Hamiltoniano (5.1) se puede replantear en términos de osciladores de Morse interactuantes, obteniendo la siguiente expresión en el espacio de configuración:

$$H^M = \sum_{i=1}^6 H_i^M + g_{rr''}^0 \sum_{i<j}'' p_i p_j + F_{yy'} \sum_{i<j}' y_i y_j + F_{yy''} \sum_{i<j}'' y_i y_j ; \quad (5.2)$$

$$H_i^M = \frac{1}{2} g_{rr}^0 p_i^2 + D y_i^2 ; \quad (5.3)$$

Donde $y_i = 1 - e^{-\beta t_i}$ es la coordenada de Morse, las F^* s son constantes de fuerza referidas a estas coordenadas, y D es la energía de disociación de los enlaces A-X. El superíndice M se empleó para indicar que se están empleando osciladores de Morse acoplados mediante interacciones de Morse.

5.2. Hamiltoniano local en el espacio algebraico

Aplicando el esquema general que se presentó en la sección 2.2.3, se definen operadores bosónicos locales asociados con cada enlace (que igualmente tiene asociada una coordenada interna y un momento conjugado):

$$\hat{a}_i \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\alpha \hat{t}_i + \frac{i}{\hbar \alpha} \hat{p}_i \right), \quad \hat{a}_i^\dagger \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\alpha \hat{t}_i - \frac{i}{\hbar \alpha} \hat{p}_i \right), \quad i = 1, 2, 3, 4, 5, 6 ; \quad (5.4)$$

Donde el factor α es el mismo para todos los osciladores, ya que todos son equivalentes:

$$\alpha \equiv \sqrt{\frac{\omega^{loc}}{\hbar g_{rr}^0}} = \sqrt{\frac{1}{\hbar} \sqrt{\frac{f_{rr}}{g_{rr}^0}}} ; \quad (5.5)$$

Las coordenadas internas se pueden expresar como:

$$\therefore \hat{t}_i = \frac{1}{\sqrt{2}\alpha} (\hat{a}_i^\dagger + \hat{a}_i), \quad \hat{p}_i = \frac{i\hbar\alpha}{\sqrt{2}} (\hat{a}_i^\dagger - \hat{a}_i) ; \quad (5.6)$$

Y se definen operadores de número de cada oscilador local:

$$\hat{n}_i \equiv \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i ; \quad (5.7)$$

Nuevamente, como primera aproximación, se propone que la poliada corresponde al número total de cuantos ocupando los osciladores:

$$\hat{P}_L = \sum_i \hat{n}_i ; \quad (5.8)$$

Sustituyendo (5.4) en (5.1) se obtiene:

$$\begin{aligned} \hat{H}^{HO} = & \left[\frac{\hbar\omega^{loc}}{2} \sum_{i=1}^6 (\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i + \hat{a}_i \hat{a}_i^\dagger) + \frac{\hbar\lambda_1^{loc}}{2} \sum_{i \neq j}' (\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j + \hat{a}_i \hat{a}_j^\dagger) \right. \\ & \left. + \frac{\hbar\lambda_2^{loc}}{2} \sum_{i \neq j}'' (\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j + \hat{a}_i \hat{a}_j^\dagger) \right] \\ & + \left[\frac{\hbar\lambda_1^{loc}}{2} \sum_{i \neq j}' (\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j^\dagger + \hat{a}_i \hat{a}_j) + \frac{\hbar\lambda_3^{loc}}{2} \sum_{i \neq j}'' (\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j^\dagger + \hat{a}_i \hat{a}_j) \right] ; \quad (5.9) \end{aligned}$$

Donde los parámetros espectroscópicos tienen las siguientes expresiones en términos de constantes de estructura y de fuerza:

$$\omega^{loc} = \sqrt{f_{rr} g_{rr}^0} ; \quad (5.10a)$$

$$\lambda_1^{loc} = \sqrt{f_{rr}g_{rr}^0} \frac{x'_f}{2} ; \quad (5.10b)$$

$$\lambda_2^{loc} = \sqrt{f_{rr}g_{rr}^0} \left[\frac{1}{2}(x''_f + x_g) \right] ; \quad (5.10c)$$

$$\lambda_3^{loc} = \sqrt{f_{rr}g_{rr}^0} \left[\frac{1}{2}(x''_f - x_g) \right] ; \quad (5.10d)$$

Como el Hamiltoniano (5.1) no es diagonal en la base de coordenadas internas, los términos cruzados van a dar origen a una ruptura de la poliada (5.8) en el Hamiltoniano (5.9). En efecto, se puede observar que el segundo término entre corchetes en (5.9) no conserva el número total de cuantos. Para permanecer en un esquema que preserve poliada, se van despreciar los términos que no conservan el número total de cuantos, llegando a la siguiente versión simplificada del Hamiltoniano local:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{Loc}^{HO} = & \frac{\hbar\omega^{loc}}{2} \sum_{i=1}^6 (\hat{a}^\dagger_i \hat{a}_i + \hat{a}_i \hat{a}^\dagger_i) + \frac{\hbar\lambda_1^{loc}}{2} \sum'_{i \neq j} (\hat{a}^\dagger_i \hat{a}_j + \hat{a}_i \hat{a}^\dagger_j) \\ & + \frac{\hbar\lambda_2^{loc}}{2} \sum''_{i \neq j} (\hat{a}^\dagger_i \hat{a}_j + \hat{a}_i \hat{a}^\dagger_j) ; \quad (5.11) \end{aligned}$$

Para introducir efectos anarmónicos, se puede traducir el Hamiltoniano (5.2) a su representación algebraica haciendo uso de los operadores de ascenso y descenso del oscilador de Morse, despreciando términos que no conservan la poliada local. Como se ilustró en la sección 2.2.6, esto es equivalente a realizar un procedimiento de anarmonización sobre el Hamiltoniano (5.11), que consiste en reemplazar los operadores bosónicos por operadores de Morse $\hat{a}^\dagger_i(\hat{a}_i) \rightarrow \hat{b}^\dagger_i(\hat{b}_i)$. El Hamiltoniano anarmónico local resultante es:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{Loc}^M = & \frac{\hbar\omega^{loc}}{2} \sum_{i=1}^6 (\hat{b}^\dagger_i \hat{b}_i + \hat{b}_i \hat{b}^\dagger_i) + \frac{\hbar\lambda_1^{loc}}{2} \sum'_{i \neq j} (\hat{b}^\dagger_i \hat{b}_j + \hat{b}_i \hat{b}^\dagger_j) \\ & + \frac{\hbar\lambda_2^{loc}}{2} \sum''_{i \neq j} (\hat{b}^\dagger_i \hat{b}_j + \hat{b}_i \hat{b}^\dagger_j) ; \quad (5.12) \end{aligned}$$

Esta es la forma del Hamiltoniano algebraico local que se va a emplear para estimar constantes de fuerza, a partir de un ajuste de los tres parámetros espectroscópicos que presenta. Como se puede notar, la anarmonicidad κ no está presente de forma explícita en el Hamiltoniano (5.12). Esto quiere decir que los ajustes se deben de realizar para un valor fijo de κ , que se escoge manualmente tal que minimice la desviación rms en el ajuste.

Mediante las relaciones (5.10 a, b, c), se pueden despejar las constantes de fuerza de la siguiente manera:

$$f_{rr} = \frac{(\omega^{loc})^2}{g_{rr}^0} ; \quad (5.13a)$$

$$f_{rr'} = \frac{2\omega^{loc}}{g_{rr}^0} \lambda_1^{loc} ; \quad (5.13b)$$

$$f_{rr''} = \frac{2\omega^{loc} \lambda_2^{loc} g_{rr}^0 - (\omega^{loc})^2 g_{rr''}^0}{(g_{rr}^0)^2} ; \quad (5.13c)$$

5.3. Conexión normal-local

Como se mencionó en la sección 2.2.4, la conexión exacta entre operadores normales y operadores locales está dada por la transformación de Bogoliubov:

$$\hat{a}^\dagger_{r\gamma} = \frac{1}{2\alpha\alpha_r} \left\{ (\alpha_r^2 + \alpha^2) \sum_{i=1}^6 M_{i,r\gamma} \hat{a}^\dagger_i + (\alpha_r^2 - \alpha^2) \sum_{i=1}^6 M_{i,r\gamma} \hat{a}_i \right\} ; \quad (5.14)$$

Donde $M_{i,r\gamma}$ son los elementos de la matriz de cambio de base de coordenadas internas a coordenadas normales (ver ecuación (4.35)). Si se sustituye (5.14) en el Hamiltoniano normal (4.56), se va a recuperar el Hamiltoniano (5.9), que aún contiene términos que rompen con la poliada local. En aras de permanecer en un esquema que preserve la poliada local, se propone la siguiente transformación canónica como conexión alternativa:

$$\hat{a}^\dagger_{r\gamma} = \sum_{i=1}^6 M_{i,r\gamma} \hat{a}^\dagger_i ; \quad (5.15)$$

Es importante recordar que, puesto esta no es la transformación exacta, los operadores locales a los que se está mapeando no son estrictamente los verdaderos operadores bosónicos locales, pero actúan de forma equivalente sobre una base isomorfa, y se pueden considerar indistintos. Explícitamente, (5.15) aplicada sobre cada oscilador normal produce:

$$\hat{a}^\dagger_{A_1gA_g} = \frac{1}{\sqrt{6}} (\hat{a}^\dagger_1 + \hat{a}^\dagger_2 + \hat{a}^\dagger_3 + \hat{a}^\dagger_4 + \hat{a}^\dagger_5 + \hat{a}^\dagger_6) ; \quad (5.16a)$$

$$\hat{a}^\dagger_{E_gA_g} = \frac{1}{\sqrt{12}} (-\hat{a}^\dagger_1 - \hat{a}^\dagger_2 + 2\hat{a}^\dagger_3 - \hat{a}^\dagger_4 - \hat{a}^\dagger_5 + 2\hat{a}^\dagger_6),$$

$$\hat{a}^\dagger_{E_gB_1g} = \frac{1}{2} (-\hat{a}^\dagger_1 + \hat{a}^\dagger_2 - \hat{a}^\dagger_4 + \hat{a}^\dagger_5) ; \quad (5.16b)$$

$$\hat{a}^\dagger_{T_{1u}B_{1u}} = \frac{1}{2} (-\hat{a}^\dagger_1 - \hat{a}^\dagger_2 + \hat{a}^\dagger_4 + \hat{a}^\dagger_5),$$

$$\hat{a}^\dagger_{T_{1u}B_{2u}} = \frac{1}{\sqrt{2}} (-\hat{a}^\dagger_3 + \hat{a}^\dagger_6),$$

$$\hat{a}^\dagger_{T_{1u}B_{3u}} = \frac{1}{2} (\hat{a}^\dagger_1 - \hat{a}^\dagger_2 - \hat{a}^\dagger_4 + \hat{a}^\dagger_5) ; \quad (5.16c)$$

Al aplicar la transformación canónica sobre el Hamiltoniano (4.56), finalmente se obtiene la representación algebraica del Hamiltoniano de tensiones, expresado en la base local, pero obtenido mediante un esquema de modos normales:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{N \rightarrow L}^{HO} = & \frac{\hbar\omega^{nor}}{2} \sum_{i=1}^6 (\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i + \hat{a}_i \hat{a}_i^\dagger) + \frac{\hbar\lambda_1^{nor}}{2} \sum_{i \neq j}' (\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j + \hat{a}_i \hat{a}_j^\dagger) \\ & + \frac{\hbar\lambda_2^{nor}}{2} \sum_{i \neq j}'' (\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j + \hat{a}_i \hat{a}_j^\dagger) ; \quad (5.17) \end{aligned}$$

Realizando el procedimiento de anarmonización sobre (5.17), se obtiene el Hamiltoniano anarmónico correspondiente:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{N \rightarrow L}^M = & \frac{\hbar\omega^{nor}}{2} \sum_{i=1}^6 (\hat{b}_i^\dagger \hat{b}_i + \hat{b}_i \hat{b}_i^\dagger) + \frac{\hbar\lambda_1^{nor}}{2} \sum_{i \neq j}' (\hat{b}_i^\dagger \hat{b}_j + \hat{b}_i \hat{b}_j^\dagger) \\ & + \frac{\hbar\lambda_2^{nor}}{2} \sum_{i \neq j}'' (\hat{b}_i^\dagger \hat{b}_j + \hat{b}_i \hat{b}_j^\dagger) ; \quad (5.18) \end{aligned}$$

Como se puede observar, (5.17) tiene exactamente la misma forma que (5.11), pero la dependencia de los parámetros espectroscópicos obtenidos con respecto a las constantes de fuerza y de estructura es completamente diferente:

$$\begin{aligned} \omega^{nor} = & \frac{1}{6} \omega_{A_{1g}} + \frac{1}{3} \omega_{E_g} + \frac{1}{2} \omega_{T_{1u}} \\ = & \sqrt{f_{rr} g_{rr}} \left[\sqrt{1+x_g} \left(\frac{1}{6} \sqrt{1+4x'_f+x''_f} + \frac{1}{3} \sqrt{1-2x'_f+x''_f} \right) + \frac{1}{2} \sqrt{1-x_g} \sqrt{1-x''_f} \right] ; \quad (5.19a) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \lambda_1^{nor} = & \frac{1}{6} (\omega_{A_{1g}} - \omega_{E_g}) \\ = & \sqrt{f_{rr} g_{rr}} \left[\frac{1}{6} \sqrt{1+x_g} \left(\sqrt{1+4x'_f+x''_f} - \sqrt{1-2x'_f+x''_f} \right) \right] ; \quad (5.19b) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \lambda_2^{nor} = & \frac{1}{6} \omega_{A_{1g}} + \frac{1}{3} \omega_{E_g} - \frac{1}{2} \omega_{T_{1u}} \\ = & \sqrt{f_{rr} g_{rr}} \left[\sqrt{1+x_g} \left(\frac{1}{6} \sqrt{1+4x'_f+x''_f} + \frac{1}{3} \sqrt{1-2x'_f+x''_f} \right) - \frac{1}{2} \sqrt{1-x_g} \sqrt{1-x''_f} \right] ; \quad (5.19c) \end{aligned}$$

A partir de estas relaciones, se pueden despejar las constantes de fuerza de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} f_{rr} = & \frac{1}{6} \left\{ \frac{1}{(g_{rr}^0 + g_{rr''}^0)} [(\omega^{nor} + 4\lambda_1^{nor} + \lambda_2^{nor})^2 + 2(\omega^{nor} - 2\lambda_1^{nor} + \lambda_2^{nor})^2] \right. \\ & \left. + \frac{3}{g_{rr}^0 - g_{rr''}^0} (\omega^{nor} - \lambda_2^{nor})^2 \right\} ; \quad (5.20a) \end{aligned}$$

$$f_{rr'} = \frac{1}{6} \left[\frac{1}{(g_{rr}^0 + g_{rr''}^0)} ((\omega^{nor} + 4\lambda_1^{nor} + \lambda_2^{nor})^2 - (\omega^{nor} - 2\lambda_1^{nor} + \lambda_2^{nor})^2) \right] ; \quad (5.20b)$$

$$f_{rr''} = \frac{1}{6} \left\{ \frac{1}{g_{rr}^0 + g_{rr''}^0} [(\omega^{nor} + 4\lambda_1^{nor} + \lambda_2^{nor})^2 + 2(\omega^{nor} - 2\lambda_1^{nor} + \lambda_2^{nor})^2] - \frac{3}{g_{rr}^0 - g_{rr''}^0} (\omega^{nor} - \lambda_2^{nor})^2 \right\} ; \quad (5.20c)$$

Donde también se hizo uso de las relaciones (4.58). Con base en los resultados que se han obtenido del análisis de otros sistemas moleculares, se espera que los parámetros locales (5.10) se puedan recuperar de las expresiones (5.19) conforme el sistema se aproxime a un límite local, en donde los acoplamientos entre enlaces se vuelvan despreciables. Para esclarecer esta cuestión, a continuación se presenta el desarrollo en serie de Taylor hasta segundo orden de los parámetros espectroscópicos normales, con respecto a x'_f , x''_f y x_g alrededor de cero.

$$\omega^{nor} = \sqrt{f_{rr}g_{rr}^0} \left\{ 1 - \frac{1}{2!} [(x'_f)^2 + \frac{1}{4}(x''_f - x_g)^2] + O(x^3) \right\} ; \quad (5.21a)$$

$$\lambda_1^{nor} = \sqrt{f_{rr}g_{rr}^0} \left\{ \frac{1}{2}(x'_f) + \frac{1}{2!} \left[-\frac{1}{2}(x'_f)^2 - \frac{1}{2}(x'_f)(x''_f) + \frac{1}{2}(x'_f)(x_g) \right] + O(x^3) \right\} ; \quad (5.21b)$$

$$\lambda_2^{nor} = \sqrt{f_{rr}g_{rr}^0} \left\{ \frac{1}{2}(x''_f + x_g) + \frac{1}{2!} [-(x'_f)^2] + O(x^3) \right\} ; \quad (5.21c)$$

Al comparar con los parámetros locales en (5.10), se puede notar que éstos se recuperan de (5.19), si únicamente se conservan los términos lineales, lo cual es válido bajo el siguiente conjunto de condiciones:

$$(x'_f)^2 \ll 1 ; \quad (5.22a)$$

$$\frac{1}{4}(x''_f - x_g)^2 \ll 1 ; \quad (5.22b)$$

$$\frac{1}{2}|(x'_f)(x''_f)| \ll 1 ; \quad (5.22c)$$

$$\frac{1}{2}|(x'_f)(x_g)| \ll 1 ; \quad (5.22d)$$

Estas condiciones exigen que las constantes de acoplamiento entre enlaces sean mucho menores que las constantes asociadas con los enlaces individuales, que es lo que caracteriza un límite local. Por lo tanto, en el estudio de moléculas octaédricas, se espera que conforme incrementen los efectos anarmónicos y de localidad en los sistemas de estudio, asimismo disminuya la magnitud de los acoplamientos entre enlaces (dada por los parámetros x), y se vuelva progresivamente más adecuado estimar constantes de fuerza en un límite local puro.

Como se mencionó anteriormente, una de las ventajas de emplear una transformación canónica para conectar osciladores normales con locales, es que se puede llevar a cabo la diagonalización del Hamiltoniano efectivo en un esquema que preserve la poliada local. Esto equivale a considerar que la representación matricial del Hamiltoniano referido a una base de osciladores locales es diagonal

en bloques desde un principio, en donde cada bloque corresponde a estados pertenecientes a un valor particular de la poliada local, y se están ignorando todas las interacciones entre osciladores que no conserven la poliada; esto reduce la complejidad y el tiempo de cálculo substancialmente. En general, es válido trabajar en un esquema que preserve la poliada local, siempre y cuando se cumpla que la poliada normal \hat{P}_N se aproxime a la poliada local propuesta. Esto es, si se cumple que

$$\hat{P}_N \approx \hat{P}_L ; \quad (5.23)$$

se justifica trabajar con \hat{P}_L en vez de \hat{P}_N . Al introducir la transformación de Bogoliubov (5.15) en la poliada normal, dada por (4.57), es claro que en general la relación exacta no cumple con la condición (5.23). No obstante, en el límite de modos locales, caracterizado en este caso por las condiciones (5.22), la transformación de Bogoliubov se reduce a una transformación canónica (porque $\alpha_r \approx \alpha$ en (5.14)), y se cumple con la condición (5.23). Por lo tanto, realizar la conexión normal-local mediante una transformación canónica y diagonalizar el Hamiltoniano resultante conservando la poliada local, adquiere validez conforme los sistemas presenten un carácter predominantemente local. El tratamiento se vuelve exacto en el límite de modos locales:

$$\lim_{\{x_f, x_g\} \rightarrow 0} \hat{P}_N = \hat{P}_L ; \quad (5.24)$$

En este sentido, se puede observar un paralelismo entre la validez de las constantes locales (5.13) y el uso de la poliada local. Puesto que las constantes dadas por (5.20) se derivan en principio de un tratamiento que preserva \hat{P}_N , van a ser en general válidas, mientras que (5.13) se van a aproximar a (5.20) bajo la condición de que las poliadas normal y local sean aproximadamente equivalentes. De esta forma, la transición local \rightarrow normal se puede entender en términos de un fenómeno de ruptura de la poliada local, conforme el sistema se desvía de la condición (5.23).

Como ya se mencionó, los Hamiltonianos (5.12) y (5.18) son completamente equivalentes para los propósitos de un ajuste, ya que en lo único en lo que difieren es en la dependencia de los parámetros espectroscópicos con respecto a las constantes moleculares. Por lo tanto, el esquema de trabajo va a consistir en realizar un solo ajuste para cada molécula preservando \hat{P}_L , y posteriormente estimar las constantes de fuerza mediante (5.13) y (5.20), para observar la adecuación de ambos esquemas para el cálculo.

5.4. Modelo HCAO para la descripción de los grados de libertad de tensión de moléculas con simetría octaédrica

Al modelar las tensiones como osciladores de Morse acoplados mediante interacciones armónicas, se obtiene el siguiente Hamiltoniano en el espacio de configuración:

$$H^{AOHC} = \sum_{i=1}^6 H_i^M + g_{rr''}^0 \sum_{i<j}'' p_i p_j + f_{rr'} \sum_{i<j}' t_i t_j + f_{rr''} \sum_{i<j}'' t_i t_j ; \quad (5.24)$$

Donde H_i^M tiene la definición (5.3). La representación algebraica de este Hamiltoniano se obtiene siguiendo el esquema general presentado al final de la sección 2.2.6, en términos de operadores bosónicos pero con correcciones anarmónicas en los elementos diagonales. Esto se logra aproximando el operador de número de los osciladores de Morse como el operador de número de

osciladores armónicos, y sustituyendo las expresiones (5.6) en los términos de interacción, despreciando términos que rompen con la poliada local. El Hamiltoniano algebraico resultante es:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{Loc}^{AOHC} = & \hbar(\omega^{loc} - \omega x) \sum_{i=1}^6 \left(\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i + \frac{3}{4} \right) - \hbar\omega x \sum_{i=1}^6 (\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i)^2 + \frac{\hbar\lambda_1^{loc}}{2} \sum_{i \neq j}' (\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j + \hat{a}_i \hat{a}_j^\dagger) \\ & + \frac{\hbar\lambda_2^{loc}}{2} \sum_{i \neq j}'' (\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j + \hat{a}_i \hat{a}_j^\dagger) \quad ; \quad (5.25) \end{aligned}$$

Como se puede observar, el parámetro anarmónico ωx está presente de forma explícita en (5.25). Esto quiere decir que al realizar un ajuste bajo el modelo HCAO, el parámetro adicional introducido por anarmonicidad se puede ajustar junto con los demás parámetros, y no se tiene que determinar a priori. El Hamiltoniano (5.25) está referido a un esquema local porque es el contexto natural del que se deriva. No obstante, también es posible cambiar los superíndices de los parámetros, y realizar el cálculo de las constantes de fuerza con las relaciones normales (5.20) en vez de las locales (5.13):

$$\begin{aligned} \hat{H}_{N \rightarrow L}^{AOHC} = & \hbar(\omega^{nor} - \omega x) \sum_{i=1}^6 \left(\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i + \frac{3}{4} \right) - \hbar\omega x \sum_{i=1}^6 (\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i)^2 \\ & + \frac{\hbar\lambda_1^{nor}}{2} \sum_{i \neq j}' (\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j + \hat{a}_i \hat{a}_j^\dagger) + \frac{\hbar\lambda_2^{nor}}{2} \sum_{i \neq j}'' (\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j + \hat{a}_i \hat{a}_j^\dagger) \quad ; \quad (5.26) \end{aligned}$$

6. Ajustes de los espectros de tensión de los fluoruros octaédricos $^{32}\text{SF}_6$, $^{184}\text{WF}_6$, $^{238}\text{UF}_6$

6.1. Funciones base

La elección natural de base para diagonalizar los Hamiltonianos presentados en el capítulo 5, es el producto directo de osciladores locales. Bajo la aproximación armónica, dichas funciones base tienen la siguiente forma en el espacio de Fock:

$$|\{n_i\}\rangle = \prod_{i=1}^6 \otimes |n_i\rangle ; \quad (6.1)$$

Tras realizar el procedimiento de anarmonización, los osciladores locales corresponden a osciladores de Morse, y las funciones base son entonces:

$$|\kappa\{v_i\}\rangle = \prod_{i=1}^6 \otimes |\kappa v_i\rangle ; \quad (6.2)$$

Donde κ está relacionada con la cantidad de estados ligados de los osciladores, que son equivalentes. Las funciones (6.1) y (6.2) son opciones válidas, pero en la práctica es conveniente tomar ventaja de la simetría del sistema, y diagonalizar el Hamiltoniano con respecto a una base adaptada por simetría. Como se ha demostrado anteriormente, trabajar con una base adaptada por simetría en este sistema es equivalente a trabajar con los modos normales. El método de proyección empleado sobre las bases (6.1) o (6.2) es similar al que se presentó en las secciones 3.3 y 3.4 para simetrizar las variables del espacio de configuración, ya que también está basado en la diagonalización del conjunto completo de operadores que conmutan, en el espacio de producto directo de osciladores locales. No obstante, habiendo obtenido una base simetrizada de los estados locales, se define un operador de número de la base normal, que también es diagonalizado en esta representación. Al realizar la proyección por simetría y diagonalizar el operador de número de los modos normales, se obtiene la representación en el espacio de Fock de la base de modos normales [34]:

$$|\{v_i\}\rangle_{\Gamma\gamma} = \sum_{\{n_i\}} A_{\{n_i\}}^{\{v_i\}\Gamma\gamma} |\{n_i\}\rangle ; \quad (6.3)$$

Donde los elementos de la base ahora están etiquetados por los números cuánticos de los osciladores normales $\{v_i\}$ y por las representaciones irreducibles de \mathcal{O}_h y el subgrupo \mathcal{D}'_{2h} . Los coeficientes $A_{\{n_i\}}^{\{v_i\}\Gamma\gamma}$ son elementos de la matriz de cambio de base de productos directos de osciladores armónicos locales, al producto directo de modos normales acoplados a una representación irreducible. La base de osciladores de Morse (6.2) se puede simetrizar de forma equivalente, con la salvedad de que los estados adaptados por simetría que se obtienen propiamente no corresponden a los modos normales ya que no se está trabajando bajo la aproximación armónica. No obstante, se pueden definir operadores de número isomorfos a los operadores de número de los modos normales, que pueden ser diagonalizados en la base simetrizada de osciladores de Morse. Entonces, los estados se pueden etiquetar por números cuánticos $\{\bar{v}_i\}$ que son isomorfos a los números cuánticos de la base normal, que se recupera en el límite armónico [20, 26]:

$$|\{\bar{v}_i\}\rangle_{\Gamma\gamma} = \sum_{\{v_i\}} A_{\{v_i\}}^{\{\bar{v}_i\}\Gamma\gamma} |\kappa\{v_i\}\rangle ; \quad (6.4)$$

$$\lim_{\kappa \rightarrow \infty} |\{\bar{v}_i\}\rangle_{\Gamma\gamma} = |\{v_i\}\rangle_{\Gamma\gamma} ; \quad (6.5)$$

Entonces, los estados propios del Hamiltoniano efectivo se pueden expresar como combinaciones lineales de las bases (6.3) o (6.4):

$$|\psi_\alpha\rangle = \sum_{\{\bar{v}_i\}} C_{\{\bar{v}_i\}}^\alpha |\{\bar{v}_i\}\rangle_{\Gamma\gamma} ; \quad (6.6)$$

Con el propósito de facilitar el estudio de las funciones propias, éstas se van a etiquetar por el estado $|\{\bar{v}_i\}\rangle_{\Gamma\gamma}$ que tenga asociado el coeficiente más grande en la combinación lineal. Por ejemplo, sea $|\{\bar{v}_\alpha\}\rangle$ el elemento de la base de modos normales con máxima componente en la función propia $|\psi_\alpha\rangle$, entonces se establece la correspondencia:

$$|\psi_\alpha\rangle \leftrightarrow |\{\bar{v}_\alpha\}\rangle ; \quad (6.7)$$

A través de la ecuación (6.4), también se pueden estudiar las contribuciones de la base de modos locales a las funciones propias del Hamiltoniano, lo cual es de utilidad al evaluar el carácter normal/local de las vibraciones. Debido a que se está considerando que las funciones propias y los elementos de la base preservan la poliada local, que corresponde al número total de cuantos en los osciladores locales, todos los estados también pueden ser etiquetados con el valor de poliada al que pertenecen [20].

6.2. Estimación de los parámetros iniciales

Para realizar los ajustes, es necesario proveer de estimados iniciales para los parámetros. Es conveniente que dichos estimados sean lo más cercanos que sea posible al valor óptimo, ya que de lo contrario es posible que el programa no encuentre el mínimo de forma efectiva. La manera en que se llevaron a cabo los estimados, fue mediante el planteamiento y solución de sistemas de ecuaciones que se obtuvieron de calcular los valores esperados del Hamiltoniano efectivo en la base adaptada por simetría, para las primeras transiciones de los espectros.

6.2.1. Aproximación armónica

En el caso del ajuste bajo la aproximación armónica, el Hamiltoniano consta de tres parámetros espectroscópicos, y para su determinación se requiere de un sistema de tres ecuaciones algebraicas. Puesto que el espacio de tensiones es generado por tres representaciones irreducibles $A_{1g} \oplus E_g \oplus T_{1u}$, se puede hacer uso de los primeros fundamentales para llevar a cabo el cálculo. Empleando el Hamiltoniano armónico (5.11), los valores esperados de los primeros fundamentales son:

$$v_1 = \langle 1v_1 | \hat{H}^{HO} | 1v_1 \rangle - \langle 0 | \hat{H}^{HO} | 0 \rangle = \omega + 4\lambda_1 + \lambda_2 ; \quad (6.8a)$$

$$v_2 = \langle 1v_2 | \hat{H}^{HO} | 1v_2 \rangle - \langle 0 | \hat{H}^{HO} | 0 \rangle = \omega - 2\lambda_1 + \lambda_2 ; \quad (6.8b)$$

$$v_3 = \langle 1v_3 | \hat{H}^{HO} | 1v_3 \rangle - \langle 0 | \hat{H}^{HO} | 0 \rangle = \omega - \lambda_2 ; \quad (6.8c)$$

Donde se está empleando la base de modos normales $|v_i\rangle$, y se estableció la siguiente correspondencia para etiquetar las representaciones irreducibles:

$$A_{1g} \rightarrow 1; \quad E_g \rightarrow 2; \quad T_{1u} \rightarrow 3; \quad (6.9)$$

La solución del sistema de ecuaciones (6.8) es:

$$\omega = \frac{1}{6}(v_1 + 2v_2 + 3v_3); \quad (6.10a)$$

$$\lambda_1 = \frac{1}{6}(v_1 - v_2); \quad (6.10b)$$

$$\lambda_2 = \frac{1}{6}(v_1 + 2v_2 - 3v_3); \quad (6.10c)$$

Haciendo uso de las ecuaciones (6.10), y de las energías experimentales asociadas con los primeros fundamentales de las tres moléculas, se obtuvieron estimados iniciales para los parámetros espectroscópicos; los resultados se muestran en la Tabla 6.1.

Tabla 6.1. Primeros fundamentales y estimados de los parámetros espectroscópicos para los tres fluoruros octaédricos, bajo la aproximación armónica.

	v_1	v_2	v_3	ω	λ_1	λ_2
	[cm ⁻¹]			[cm ⁻¹]		
³² SF ₆	774.54	643.35	948.10	817.59	21.865	-130.51
¹⁸⁴ WF ₆	772.1	678.2	712.4	710.95	15.65	-1.45
²³⁸ UF ₆	667.1	534.1	625.5	601.97	22.17	-23.53

6.2.2. Estimación de la profundidad de los pozos de potencial

Al introducir efectos anarmónicos en la descripción, se agrega la anarmonicidad, κ , como un parámetro adicional en el ajuste. Puesto que el Hamiltoniano efectivo ahora cuenta con cuatro parámetros, se requiere de cuatro ecuaciones algebraicas para estimar sus valores iniciales. Esto implica que es necesario recurrir a transiciones de orden superior (particularmente, a transiciones de dos cuantos) para obtener una cuarta ecuación. Los valores esperados del Hamiltoniano (5.12) para los primeros fundamentales adquieren la siguiente forma:

$$v_1 = \langle 1\bar{v}_1 | \hat{H}^M | 1\bar{v}_1 \rangle - \langle 0 | \hat{H}^M | 0 \rangle = \omega \left(1 - \frac{2}{\kappa}\right) + 4\lambda_1 \left(1 - \frac{1}{\kappa}\right) + \lambda_2 \left(1 - \frac{1}{\kappa}\right); \quad (6.11a)$$

$$v_2 = \langle 1\bar{v}_2 | \hat{H}^M | 1\bar{v}_2 \rangle - \langle 0 | \hat{H}^M | 0 \rangle = \omega \left(1 - \frac{2}{\kappa}\right) - 2\lambda_1 \left(1 - \frac{1}{\kappa}\right) + \lambda_2 \left(1 - \frac{1}{\kappa}\right); \quad (6.11b)$$

$$v_3 = \langle 1\bar{v}_3 | \hat{H}^M | 1\bar{v}_3 \rangle - \langle 0 | \hat{H}^M | 0 \rangle = \omega \left(1 - \frac{2}{\kappa}\right) - \lambda_2 \left(1 - \frac{1}{\kappa}\right); \quad (6.11c)$$

De donde se sigue que los parámetros espectroscópicos $\omega, \lambda_1, \lambda_2$ tienen las siguientes expresiones en términos de κ :

$$\omega = \frac{1}{6\left(1 - \frac{2}{\kappa}\right)}(v_1 + 2v_2 + 3v_3) ; \quad (6.12a)$$

$$\lambda_1 = \frac{1}{6\left(1 - \frac{1}{\kappa}\right)}(v_1 - v_2) ; \quad (6.12b)$$

$$\lambda_2 = \frac{1}{6\left(1 - \frac{1}{\kappa}\right)}(v_1 + 2v_2 - 3v_3) ; \quad (6.12c)$$

Como ya se mencionó, para poder determinar el valor de κ (y de los demás parámetros a través de (6.12)), se requiere del valor esperado de una transición de dos cuantos. Para las moléculas SF₆ y WF₆, se empleó la transición al estado $|[2\nu_3]^{A_{1g}}\rangle$ (esto es, el estado de dos cuantos en el modo T_{1u} con simetría A_{1g}). El elemento de matriz es:

$$\begin{aligned} [2\nu_3]^{A_{1g}} &= \langle [2\bar{\nu}_3]^{A_{1g}} | \hat{H}^M | [2\bar{\nu}_3]^{A_{1g}} \rangle - \langle 0 | \hat{H}^M | 0 \rangle \\ &= \omega \left(2 - \frac{5}{\kappa}\right) - 2\lambda_2 \sqrt{\left(1 - \frac{1}{\kappa}\right)\left(1 - \frac{2}{\kappa}\right)} ; \quad (6.13) \end{aligned}$$

Para el caso de UF₆, no se cuenta con información espectroscópica de la transición $[2\nu_3]^{A_{1g}}$, y por lo tanto se hizo uso del estado $|[2\bar{\nu}_1]^{A_{1g}}\rangle$ para obtener la cuarta ecuación:

$$\begin{aligned} [2\nu_1]^{A_{1g}} &= \langle [2\bar{\nu}_1]^{A_{1g}} | \hat{H}^M | [2\bar{\nu}_1]^{A_{1g}} \rangle - \langle 0 | \hat{H}^M | 0 \rangle \\ &= \omega \left(2 - \frac{13}{3\kappa}\right) + \frac{8}{3}\lambda_1 \left[2\left(1 - \frac{1}{\kappa}\right) + \sqrt{\left(1 - \frac{1}{\kappa}\right)\left(1 - \frac{2}{\kappa}\right)}\right] \\ &\quad + \frac{2}{3}\lambda_2 \left[2\left(1 - \frac{1}{\kappa}\right) + \sqrt{\left(1 - \frac{1}{\kappa}\right)\left(1 - \frac{2}{\kappa}\right)}\right] ; \quad (6.14) \end{aligned}$$

Es importante señalar que, en el caso de estados de dos cuantos, los subespacios generados por las representaciones irreducibles son multidimensionales; particularmente, hay tres estados de dos cuantos con simetría A_{1g} . Al plantear las ecuaciones (6.13) y (6.14) y asociarles una energía experimental, se está suponiendo que los estados de la misma simetría no se están mezclando, cuando en realidad no se tiene una garantía de que ese sea el caso a priori. Únicamente se tiene conocimiento de esto tras diagonalizar las representaciones matriciales del Hamiltoniano para una representación irreducible y una poliada en particular. No obstante, es una suposición razonable y resulta válida para realizar estos cálculos preliminares.

Sustituyendo (6.12) en (6.13) y (6.14), se obtiene una ecuación algebraica en κ , en términos de las energías de los primeros fundamentales y uno de los primeros sobretonos, cuya raíz positiva proporciona el estimado inicial de la anarmonicidad. En la Tabla 6.2 se presentan las energías de los sobretonos empleados para cada molécula, así como los valores de los parámetros espectroscópicos

obtenidos por el método descrito. El valor de κ se redondeó a un entero, ya que representa la cantidad de estados ligados en los osciladores.

Tabla 6.2. Sobretonos y estimados de los parámetros espectroscópicos para los tres fluoruros octaédricos, con efectos anarmónicos.

	$[2\nu_1]^{A_{1g}}$	$[2\nu_3]^{A_{1g}}$	κ	ω	λ_1	λ_2
	[cm ⁻¹]			[cm ⁻¹]		
³² SF ₆	—	1889.05	135	829.93	22.028	-131.49
¹⁸⁴ WF ₆	—	1422.4	299	715.83	15.70	-1.45
²³⁸ UF ₆	1331.9	—	98	614.51	22.40	-23.77

Cabe aclarar que los valores en la Tabla 6.2 únicamente son tentativos. Tras introducir valores iniciales, los parámetros $\omega, \lambda_1, \lambda_2$ se modifican iterativamente hasta optimizar el ajuste para un determinado valor de κ . El valor de κ se modificó manualmente hasta obtener su valor óptimo (aquel que minimiza la desviación rms). Los resultados de los ajustes optimizados se presentan en la siguiente sección.

6.3. Resultados de los ajustes: energías y parámetros espectroscópicos

Se realizó la descripción espectroscópica de los grados de libertad de tensión de los fluoruros octaédricos SF₆, WF₆ y UF₆. Se llevaron a cabo ajustes por mínimos cuadrados, empleando los Hamiltonianos presentados en el capítulo 5, que incluyen una descripción bajo aproximación armónica, una bajo el modelo HCAO, y una descripción basada en osciladores de Morse acoplados por interacciones anarmónicas. Los Hamiltonianos correspondientes son designados \hat{H}^{HO} , \hat{H}^{AOHC} y \hat{H}^M respectivamente. En los tres casos, las variantes que se obtienen dependiendo del esquema de partida (modos normales o modos locales) resultan ser equivalentes en términos de la forma que adquiere el Hamiltoniano; por ende, se puede realizar un solo ajuste para ambos esquemas. Como se ha ilustrado previamente, el punto crucial en el que difiere el esquema local del normal es con respecto a la expresión de los parámetros espectroscópicos en términos de constantes de fuerza, lo cual implica que la evaluación de la relativa localidad/normalidad del sistema es crucial para la adecuada estimación de las constantes. El cálculo de constantes de fuerza y la transición normal-local se presenta de forma detallada en secciones subsecuentes.

A continuación se presentan los resultados de los ajustes optimizados bajo los tres modelos. La descripción basada en interacciones anarmónicas (\hat{H}^M) es la contribución realmente novedosa que se propone en este trabajo; los ajustes con los otros dos modelos se realizaron con el propósito de tener una referencia para evaluar la calidad de la descripción (los resultados del límite armónico también son de utilidad en la evaluación del grado de normalidad/localidad en las vibraciones). Por este motivo, únicamente se presentan los datos completos de la descripción espectroscópica para el modelo \hat{H}^M , en la forma de la predicción de las energías y los estados asociados. Para los otros dos ajustes, únicamente se presentan los parámetros ajustados, y las desviaciones rms así como los residuales del ajuste (σ), respectivamente definidos como:

$$rms = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N_{exp}} (E_i^{exp} - E_i^{calc})^2}{N_{exp} - N_{par}}} ; \quad (6.15)$$

$$\sigma = \sum_{i=1}^{N_{exp}} (E_i^{exp} - E_i^{calc})^2 ; \quad (6.16)$$

Donde N_{exp} corresponde a la cantidad total de energías experimentales que se emplearon para realizar los ajustes, N_{par} es el número de parámetros involucrados en el ajuste, E_i^{exp} son los datos espectroscópicos experimentales de las transiciones (en cm^{-1}), y E_i^{calc} son las energías predichas por el modelo tras haber ajustado los parámetros. Estas medidas de desviación resultan de utilidad para ponderar la calidad de un ajuste y la adecuación del modelo considerado.

6.3.1. Aproximación armónica

El Hamiltoniano armónico que se empleó para realizar el ajuste es:

$$\hat{H}^{HO} = \omega \sum_{i=1}^6 (\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i + \hat{a}_i \hat{a}_i^\dagger) + \lambda_1 \sum_{i < j}' (\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j + \hat{a}_i \hat{a}_j^\dagger) + \lambda_2 \sum_{i < j}'' (\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j + \hat{a}_i \hat{a}_j^\dagger) ; \quad (6.17)$$

Donde se introdujeron parámetros espectroscópicos con dimensiones de energía, y tienen las siguientes definiciones en términos de los parámetros originales presentados en el capítulo 5:

$$\omega = \hbar \omega^E ; \quad E = \{loc, nor\} ; \quad (6.18a)$$

$$\lambda_1 = \hbar \lambda_1^E ; \quad E = \{loc, nor\} ; \quad (6.18b)$$

$$\lambda_2 = \hbar \lambda_2^E ; \quad E = \{loc, nor\} ; \quad (6.18c)$$

Donde se empleó el superíndice E para indicar que el parámetro espectroscópico puede corresponder al de un esquema local o normal. Introduciendo los parámetros presentados en la Tabla 6.1 como valores iniciales, se realizaron ajustes de forma iterativa hasta observar convergencia (esto es, hasta observar que los parámetros no varían de una iteración a la siguiente). Los resultados se presentan en la Tabla 6.3.

Tabla 6.3. Parámetros espectroscópicos y desviaciones del ajuste bajo la aproximación armónica. La cantidad de energías experimentales empleada para cada molécula se presentan en la parte superior de la tabla.

Parámetro	³² SF ₆	¹⁸⁴ WF ₆	²³⁸ UF ₆
N_{exp}	14	10	13
ω [cm^{-1}]	815.586	709.907	600.703
λ_1 [cm^{-1}]	21.845	15.8074	22.1761
λ_2 [cm^{-1}]	-130.493	-1.28148	-23.8602
rms [cm^{-1}]	4.4392	0.7757	1.4048
σ [cm^{-1}]	216.773	4.2122	19.7346

Como se puede observar, los valores de los parámetros no cambiaron de manera substancial con respecto a sus valores iniciales. Esto implica que la estimación basada en la frecuencia de los

primeros fundamentales resultó ser una buena primera aproximación. SF₆ presenta las desviaciones más grandes, mientras que WF₆ tiene el rms más pequeño, de 0.7757 cm⁻¹. En principio, esto se puede interpretar como una medida de la armonicidad en las vibraciones: WF₆ se aproxima a un límite armónico, mientras que SF₆ es substancialmente anarmónico. No obstante, es crucial considerar las energías experimentales que se emplearon para cada molécula: para SF₆ se trabajó con una mayor cantidad de energías, que incluyen transiciones a estados de hasta tres cuantos, mientras que para WF₆ se tiene una menor cantidad de energías experimentales, que únicamente alcanzan estados de poliada dos. Puesto que los efectos anarmónicos se manifiestan de manera mucho más evidente para estados más excitados, es posible que la diferencia en las desviaciones se derive de esto.

6.3.2. Modelo HCAO

La representación algebraica del Hamiltoniano bajo el modelo de osciladores anarmónicos armónicamente acoplados es:

$$\begin{aligned} \hat{H}^{AOHC} = & \omega' \sum_{i=1}^6 \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i - \omega x \sum_{i=1}^6 (\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i)^2 + \lambda_1 \sum_{i<j}' (\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j + \hat{a}_i \hat{a}_j^\dagger) \\ & + \lambda_2 \sum_{i<j}'' (\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j + \hat{a}_i \hat{a}_j^\dagger) ; \quad (6.19) \end{aligned}$$

Donde se eliminó la energía del estado fundamental para evaluar las transiciones, y se definieron parámetros de la siguiente manera:

$$\omega' = \hbar(\omega^E - \omega x) ; \quad E = \{loc, nor\}; \quad (6.20a)$$

$$\omega x = \hbar\omega x ; \quad (6.20b)$$

$$\lambda_1 = \hbar\lambda_1^E ; \quad E = \{loc, nor\}; \quad (6.20c)$$

$$\lambda_2 = \hbar\lambda_2^E ; \quad E = \{loc, nor\}; \quad (6.20d)$$

Puesto que se están introduciendo correcciones por anarmonicidad en los elementos de la diagonal, se tiene un cuarto parámetro para realizar el ajuste, ωx , cuyo valor inicial se estima a partir de los valores preliminares de κ proporcionados en la Tabla 6.2, mediante la relación:

$$\omega x = \frac{\omega}{\kappa} ; \quad (6.21)$$

Puesto que ωx aparece de forma explícita en (6.19), se puede optimizar directamente en el ajuste. Ese no es el caso para el modelo con interacciones de Morse, como se verá a continuación. En la tabla 6.3 se presentan los resultados del ajuste.

Tabla 6.4. Parámetros espectroscópicos y desviaciones de los ajustes bajo el modelo HCAO.

Parámetro	³² SF ₆	¹⁸⁴ WF ₆	²³⁸ UF ₆
<i>N_{exp}</i>	14	10	13
<i>ωx</i> [cm ⁻¹]	4.947	1.1222	1.59676
<i>ω</i> [cm ⁻¹]	828.674	712.4702	604.7978

λ_1 [cm^{-1}]	21.2853	15.7492	22.1051
λ_2 [cm^{-1}]	-129.261	-1.39127	-23.8951
<i>rms</i> [cm^{-1}]	1.6602	0.6483	0.6777
σ [cm^{-1}]	27.56	2.52	4.13

El rms disminuyó para las tres moléculas con respecto al cálculo en el límite armónico. Esto es de esperarse, por una parte debido a que al introducir más parámetros en un ajuste por lo general disminuyen las desviaciones, y por otra debido a que se espera comportamiento anarmónico en las vibraciones, y una descripción que tome en cuenta anarmonicidad es más adecuada.

6.3.3. Osciladores de Morse acoplados

El Hamiltoniano empleado es:

$$\hat{H}^M = \omega \sum_{i=1}^6 (\hat{b}_i^\dagger \hat{b}_i + \hat{b}_i \hat{b}_i^\dagger) + \lambda_1 \sum_{i<j}' (\hat{b}_i^\dagger \hat{b}_j + \hat{b}_i \hat{b}_j^\dagger) + \lambda_2 \sum_{i<j}'' (\hat{b}_i^\dagger \hat{b}_j + \hat{b}_i \hat{b}_j^\dagger) ; \quad (6.22)$$

Donde los parámetros espectroscópicos tienen las definiciones (6.18). La anarmonicidad κ se manifiesta en los elementos de matriz del Hamiltoniano por la acción de los operadores de Morse sobre los osciladores locales. No obstante, puesto que no está presente como el parámetro de acoplamiento de un término independiente, los ajustes se tienen que realizar para un valor de κ que se fija manualmente. Entonces, es necesario variar κ y realizar ajustes, hasta encontrar el valor óptimo que minimice el rms del ajuste. Las Figuras 6.1 a 6.3 ilustran la dependencia que presenta el rms y los demás parámetros espectroscópicos, con respecto al valor de κ seleccionado, y permiten observar gráficamente la existencia y unicidad de un valor óptimo para las tres moléculas, que resultó ser 180, 655 y 370 para SF₆, WF₆ y UF₆ respectivamente. En las gráficas también se puede observar que, en prácticamente todos los casos, ω disminuye con κ , mientras que los parámetros de acoplamiento λ incrementan. Un comportamiento de modos normales está caracterizado por un fuerte acoplamiento entre enlaces, mientras que los modos locales se asocian con interacciones débiles entre enlaces y contribuciones substanciales en la diagonal. Por lo tanto, el patrón que presentan las gráficas sugiere la interpretación de una transición de modos locales a modos normales, conforme los sistemas se aproximan al límite armónico ($\kappa \rightarrow \infty$). Los resultados de los ajustes para los valores óptimos de κ se presentan en la Tabla 6.5.

Tabla 6.5. Parámetros espectroscópicos y desviaciones de los ajustes empleando \hat{H}^M .

Parámetro	³² SF ₆	¹⁸⁴ WF ₆	²³⁸ UF ₆
N_{exp}	14	10	13
κ	180	655	370
ω [cm^{-1}]	827.742	712.419	604.877
λ_1 [cm^{-1}]	21.5118	15.8076	22.1843
λ_2 [cm^{-1}]	-130.3570	-1.3532	-23.9621
<i>rms</i> [cm^{-1}]	1.2053	0.5955	0.6318
σ [cm^{-1}]	15.98	2.48	3.99

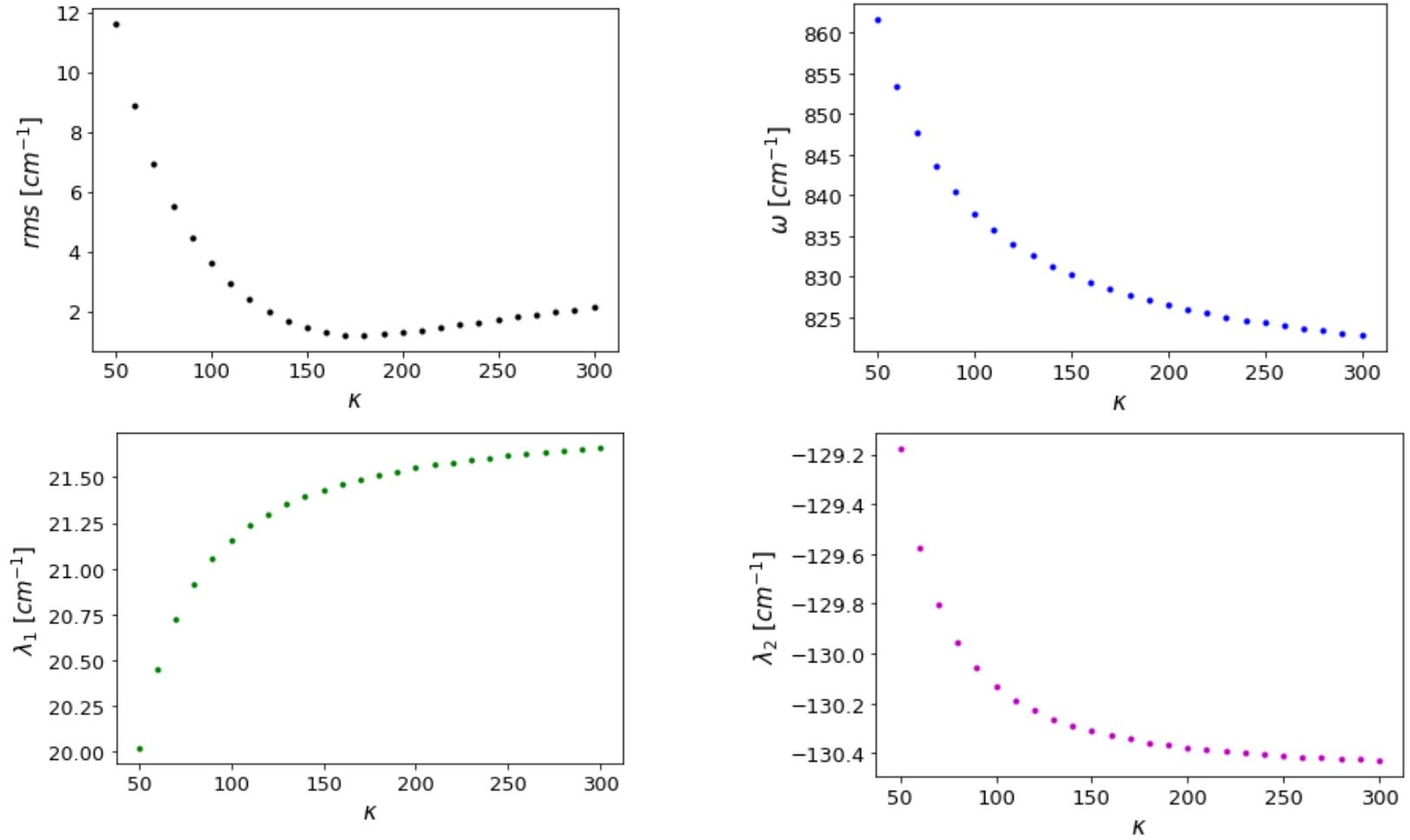


Fig. 6.1. rms , ω , λ_1 , λ_2 de SF_6 en función de κ

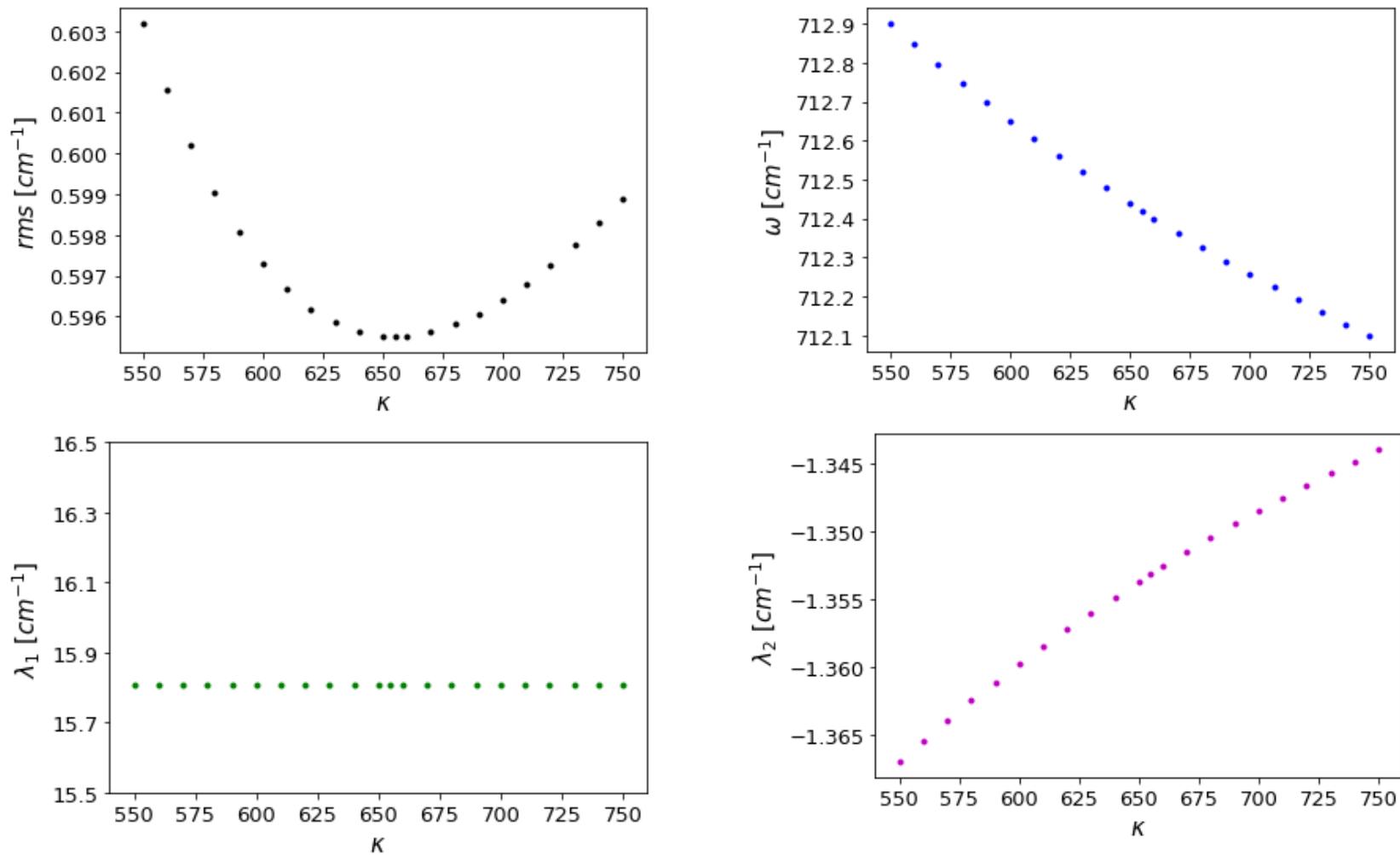


Fig. 6.2. rms, ω , λ_1 , λ_2 de WF_6 en función de κ

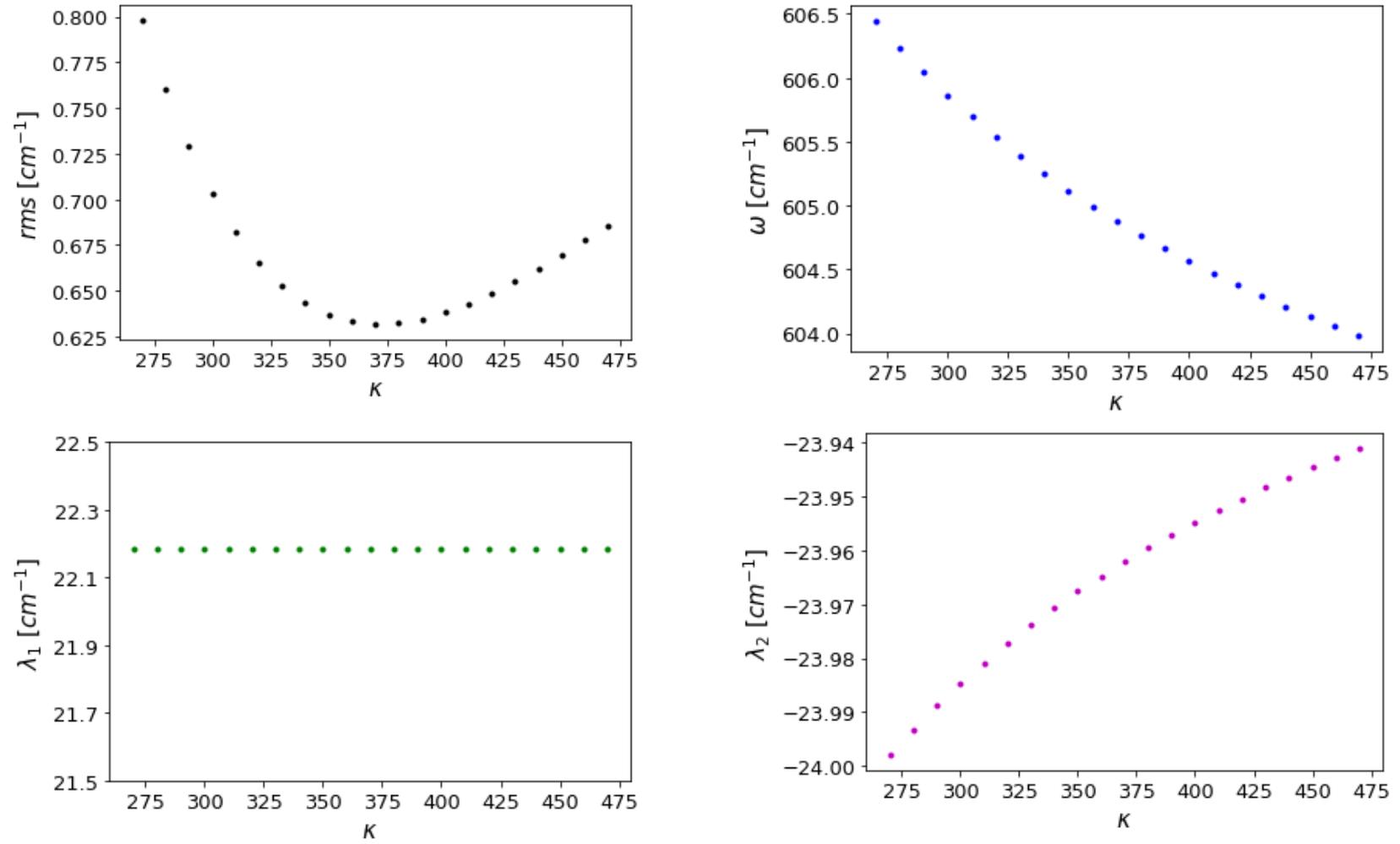


Fig. 6.3. rms, ω , λ_1 , λ_2 de UF_6 en función de κ

En la Tabla 6.5 se puede observar que este ajuste produce las menores desviaciones. Esto es evidencia de que la inclusión de efectos anarmónicos en los potenciales de interacción entre osciladores permite una mejor descripción espectroscópica. De las tablas 6.4 y 6.5 se puede observar que SF₆ es la molécula que presenta mayores efectos anarmónicos y menos estados ligados, mientras que WF₆ aparentemente exhibe menor anarmonicidad. Este resultado no coincide con las expectativas, ya que en principio se espera que los efectos anarmónicos incrementen conforme incrementa la diferencia de masa entre los átomos enlazantes. Sin embargo, como se mencionó anteriormente, es posible que este sea un efecto causado por la cantidad reducida de energías experimentales que se tienen disponibles para WF₆.

El valor de λ_2 para todas las moléculas y en todos los ajustes resultó ser negativo. Para entender por qué, es importante tener en cuenta que los parámetros espectroscópicos contienen información y contribuciones de dos tipos: dinámicas (aportadas por las constantes de fuerza) y estructurales (asociadas con los elementos de la matriz G de Wilson). Tomando en cuenta la forma que adquieren los elementos de G evaluados en el equilibrio para moléculas octaédricas (ecuaciones (4.28)), es claro que los parámetros x_g siempre son negativos, y por ende la contribución estructural a los parámetros espectroscópicos es negativa. La contribución dinámica se supone positiva, porque las constantes de fuerza asociadas con un mínimo de potencial son positivas. Entonces, el valor negativo de λ_2 indica que las contribuciones estructurales, causadas por acoplamiento de energía cinética en coordenadas internas, predominan sobre las contribuciones dinámicas en las interacciones axiales.

Por otra parte, es de interés analizar la magnitud de los parámetros de acoplamiento λ . Por lo general, un comportamiento local en las vibraciones se caracteriza, entre otros factores, por un acoplamiento entre enlaces reducido. Al observar la tendencia general que presentan las λ 's en los tres ajustes, se puede observar que WF₆ presenta los parámetros de menor magnitud, SF₆ y UF₆ tienen valores de λ_1 equiparables, y SF₆ presenta un valor de λ_2 substancialmente mayor que las demás moléculas. Como una primera aproximación, esto se puede interpretar como un indicador de que WF₆ es más local, mientras que SF₆ exhibe un carácter más normal. Esto coincide aproximadamente con el comportamiento esperado, pero está en contradicción con la aparente armonicidad de WF₆. En cualquier caso, el análisis de las λ 's por sí solas no permite más que una evaluación preliminar acerca del comportamiento local/normal. La verdadera claridad se obtendrá con el cálculo de las constantes de fuerza, y el análisis de la transición local \rightarrow normal, que se estudia en secciones posteriores. Adicionalmente, estos sistemas presentan la peculiaridad de tener dos tipos de interacciones diferentes, incluso en una descripción a orden cero. Como se verá más adelante, esto va a representar un reto ante la necesidad de trabajar con un parámetro universal que se pueda emplear como una medida de localidad.

En las Tablas 6.6, 6.7 y 6.8, se presentan los espectros generados por los ajustes bajo el modelo \hat{H}^M , y se comparan con las energías experimentales disponibles. Las tablas están organizadas por representación irreducible y poliada de los estados propios de \hat{H}^M , hasta poliada 4. Adicionalmente, para cada estado propio del Hamiltoniano, se incluye el valor del cuadrado del coeficiente del estado con componente mayoritaria, en la base normal y local. Esta información puede llegar a ser de utilidad para determinar el carácter normal/local de los diferentes estados vibracionales del espectro. La diferencia Δ está definida como $E_i^{exp} - E_i^{teo}$.

Tabla 6.6. Energías de los sobretonos de tensión de SF₆ generadas por el ajuste empleando \hat{H}^M , y comparación con información espectroscópica experimental.

Irrep	Poliada \hat{P}_L	Estado Normal	Coef. Normal	Estado Local	Coef. Local	Energía [cm^{-1}]		Δ [cm^{-1}]
						Teórica	Exptl.	
A_{1g}	1	100⟩	1.000	100000⟩	1.000	774.481	774.54	0.06
	2	020⟩	1.000	100100⟩	0.332	1289.8	—	—
		200⟩	1.000	110000⟩	0.674	1547.5	—	—
		002⟩	1.000	100100⟩	0.510	1891.08	1889.05	-2.03
E_g	1	010⟩	1.000	001000⟩	1.000	646.127	643.55	-2.58
	2	020⟩	1.000	001001⟩	0.171	1291.01	—	—
		110⟩	1.000	001001⟩	0.320	1417.94	—	—
		002⟩	1.000	001001⟩	0.509	1891.07	1891.60	0.53
T_{2g}	2	002⟩	1.000	110000⟩	1.000	1896.36	1896.53	0.17
A_{2u}	3	003⟩	1.000	111000⟩	1.000	2844.53	2845.28	0.75
T_{1u}	1	001⟩	1.000	001000⟩	1.000	948.178	948.10	-0.08
	2	011⟩	0.999	002000⟩	0.698	1588.19	1588.10	-0.09
		101⟩	0.999	002000⟩	0.302	1719.58	1719.59	0.01
	3	021⟩	0.996	003000⟩	0.379	2226.16	2227.50	1.34
		021⟩	0.999	111000⟩	0.501	2238.6	—	—
		111⟩	0.994	003000⟩	0.315	2357.02	—	—
		201⟩	0.998	012000⟩	0.549	2489.51	2489.47	-0.04
		003⟩	0.898	002001⟩	0.763	2828.69	2827.55	-1.14
003⟩		0.898	100101⟩	0.509	2839.25	2839.04	-0.21	
T_{2u}	3	021⟩	1.000	012000⟩	0.845	2233.19	—	—
		111⟩	1.000	100101⟩	0.336	2362.92	—	—
		003⟩	1.000	100101⟩	0.509	2839.25	2840.35	1.10

Los valores de Δ de la gran mayoría de las energías predichas se encuentran dentro del rms del ajuste, que en este caso es de 1.2053 cm^{-1} . Únicamente hay dos estados, asociados con |002⟩ y |010⟩ en la base de modos normales, cuyas energías se desvían con respecto al valor experimental por más de 2 cm^{-1} . Es importante señalar que no se observa degeneración accidental en el espectro teórico. Si se observase alguna degeneración accidental, esto indicaría la necesidad de incluir términos de interacción de orden superior (particularmente, de acoplamiento de momento angular vibracional) para romper con ella. Claramente, la inclusión de interacciones de orden superior podría mejorar la descripción substancialmente, pero el espectro generado cuando menos no presenta defectos cualitativos importantes, como degeneración accidental. Adicionalmente, la inclusión de interacciones de orden superior en un Hamiltoniano efectivo se debe realizar en proporción a la cantidad de energías experimentales disponibles. Puesto que en este ajuste únicamente se emplearon 14 energías asociadas con sobretonos de hasta tres cuantos, es posible que las mejorías en la descripción producidas por la introducción de términos de orden superior no fuesen substanciales para los estados de baja energía que se están trabajando.

Analizando la tendencia general que exhiben los coeficientes asociados con los elementos de máxima componente en las bases normales y locales, se puede observar que en la mayoría de los casos, el coeficiente asociado a la base normal es 1.0 o muy cercano a este valor, mientras que en la base de estados locales, se tienen valores variados. Esto indica que todos (o casi todos) los estados vibracionales del sistema se pueden asociar sin ambigüedad a un elemento de la base normal,

mientras que la misma asociación no es posible con respecto a los elementos de la base local. Esto sugiere un carácter predominantemente normal.

Tabla 6.7. Energías de los sobretonos de tensión de WF_6 generadas por el ajuste empleando \hat{H}^M , y comparación con información espectroscópica experimental.

Irrep	Poliada \hat{P}_L	Estado Normal	Coef. Normal	Estado Local	Coef. Local	Energía [cm^{-1}]		Δ [cm^{-1}]
						Teórica	Exptl.	
A_{1g}	1	100⟩	1.000	100000⟩	1.000	772.026	772.1	0.07
	2	020⟩	1.000	100100⟩	0.324	1353.95	1354	0.05
		002⟩	1.000	100100⟩	0.507	1422.11	1422.4	0.29
		200⟩	1.000	100100⟩	0.168	1543.66	—	—
E_g	1	010⟩	1.000	001000⟩	1.000	677.325	678.2	0.88
	2	020⟩	1.000	110000⟩	0.661	1354.3	1354	-0.30
		002⟩	0.999	001001⟩	0.478	1422.074	1422.4	0.33
		110⟩	0.999	001001⟩	0.358	1448.64	—	—
T_{2g}	2	002⟩	1.000	110000⟩	1.000	1423.19	1422.4	-0.79
T_{1u}	1	001⟩	1.000	001000⟩	1.000	711.594	712.4	0.81
	2	011⟩	1.000	002000⟩	0.677	1387.49	1387.1	-0.39
		101⟩	1.000	002000⟩	0.323	1482.87	1482.8	-0.07

Para el caso de WF_6 , dos de las energías experimentales empleadas no tenían una transición asignada de forma única. Específicamente, la energía 1354 cm^{-1} está relacionada con las componentes A_{1g} y E_g del estado |020⟩, y la energía 1422.4 cm^{-1} está asociada con las componentes A_{1g} , E_g , y T_{2g} del estado |002⟩. Lo que se optó por hacer en estos casos, fue considerar a los estados involucrados como degenerados, e incluir las energías repetidas en los ajustes. Como se puede observar, esta degeneración introducida en el espectro experimental no es reproducida por el espectro teórico, probablemente debido a que los estados no son realmente degenerados y solamente existe ambigüedad en la asignación. El valor de Δ únicamente excede el rms del ajuste para tres estados, específicamente: |010⟩, |002⟩ y |001⟩. Como se ha mencionado anteriormente, en este ajuste únicamente se pudieron usar 10 energías experimentales de hasta poliada dos. Probablemente este es el motivo por el cual el rms es el menor de toda la serie de moléculas.

Tabla 6.8. Energías de los sobretonos de tensión de UF_6 generadas por el ajuste empleando \hat{H}^M , y comparación con información espectroscópica experimental.

Irrep	Poliada \hat{P}_L	Estado Normal	Coef. Normal	Estado Local	Coef. Local	Energía [cm^{-1}]		Δ [cm^{-1}]
						Teórica	Exptl.	
A_{1g}	1	100⟩	1.000	100000⟩	1.000	666.208	667.1	0.89
	2	020⟩	1.000	100100⟩	0.329	1065.95	1066.3	0.35
		002⟩	1.000	100100⟩	0.499	1249.31	—	—
		200⟩	1.000	100100⟩	0.172	1331.83	1331.9	0.07
E_g	1	010⟩	1.000	001000⟩	1.000	533.462	534.1	0.64
	2	020⟩	1.000	001001⟩	0.166	1066.43	1066.3	-0.13
		110⟩	0.999	001001⟩	0.309	1198.55	1197	-1.55
		002⟩	0.999	001001⟩	0.525	1249.35	—	—
T_{1u}	1	001⟩	1.000	001000⟩	1.000	625.505	625.5	-0.005
	2	011⟩	1.000	002000⟩	0.678	1156.85	1156.9	0.05
		101⟩	1.000	002000⟩	0.322	1290.56	1290.9	0.34

3	021)	0.998	003000)	0.353	1687.41	1687.5	0.09
	021)	0.998	111000)	0.512	1691.71	—	—
	111)	0.998	003000)	0.346	1820.76	1821	0.24
	003)	0.890	002001)	0.773	1871.49	—	—
	003)	0.892	100101)	0.506	1874.83	1874.6	-0.23
	201)	0.999	012000)	0.547	1955.04	1955	-0.04

En el caso de UF_6 existe ambigüedad en la asignación de una de las energías experimentales: la energía 1066.3 cm^{-1} puede pertenecer a la componente A_{1g} o E_g del estado |020). Nuevamente, estos estados se aproximaron como degenerados para realizar el ajuste, pero dicha degeneración no se reproduce en el espectro teórico.

Con respecto a los valores de coeficientes normales y locales en WF_6 y UF_6 , se observan patrones muy similares al que se tiene en SF_6 : los coeficientes normales son cercanos a la unidad, mientras que los locales varían considerablemente. Entonces, el análisis de los coeficientes sugiere un comportamiento normal en todas las moléculas, y no proporciona información que permita identificar diferencias en cuanto a carácter normal/local en la serie.

6.4. Constantes de fuerza (locales y normales)

A continuación se presentan las constantes de fuerza, calculadas tanto en un esquema de modos locales, como de modos normales. Las constantes locales se calcularon mediante las ecuaciones (5.13), mientras que las normales fueron calculadas mediante (5.20). Por claridad, las ecuaciones se van a repetir a continuación:

$$f_{rr}^{loc} = \frac{(\omega^{loc})^2}{g_{rr}^0} ; \quad (6.23a)$$

$$f_{rr'}^{loc} = \frac{2\omega^{loc}}{g_{rr}^0} \lambda_1^{loc} ; \quad (6.23b)$$

$$f_{rr''}^{loc} = \frac{2\omega^{loc} \lambda_2^{loc} g_{rr}^0 - (\omega^{loc})^2 g_{rr''}^0}{(g_{rr}^0)^2} ; \quad (6.23c)$$

$$f_{rr}^{nor} = \frac{1}{6} \left\{ \frac{1}{g_{rr}^0 + g_{rr''}^0} [(\omega^{nor} + 4\lambda_1^{nor} + \lambda_2^{nor})^2 + 2(\omega^{nor} - 2\lambda_1^{nor} + \lambda_2^{nor})^2] + \frac{3}{g_{rr}^0 - g_{rr''}^0} (\omega^{nor} - \lambda_2^{nor})^2 \right\} ; \quad (6.24a)$$

$$f_{rr'}^{nor} = \frac{1}{6} \left[\frac{1}{g_{rr}^0 + g_{rr''}^0} ((\omega^{nor} + 4\lambda_1^{nor} + \lambda_2^{nor})^2 - (\omega^{nor} - 2\lambda_1^{nor} + \lambda_2^{nor})^2) \right] ; \quad (6.24b)$$

$$f_{rr''}^{nor} = \frac{1}{6} \left\{ \frac{1}{g_{rr}^0 + g_{rr''}^0} [(\omega^{nor} + 4\lambda_1^{nor} + \lambda_2^{nor})^2 + 2(\omega^{nor} - 2\lambda_1^{nor} + \lambda_2^{nor})^2] - \frac{3}{g_{rr}^0 - g_{rr''}^0} (\omega^{nor} - \lambda_2^{nor})^2 \right\} ; \quad (6.24c)$$

Las constantes de fuerza son convencionalmente reportadas en unidades de $\text{aJ } \text{\AA}^{-2}$, para lo cual es necesario aplicar una serie de factores de conversión sobre las ecuaciones anteriores. Para ilustrar el método de conversión, se va a presentar el ejemplo del cálculo de f_{rr}^{loc} . En las próximas ecuaciones, se va a emplear una notación en la que los corchetes que se encuentran junto a cada cantidad indican las unidades en las que está expresada la cantidad en cuestión. Introduciendo la relación (6.18a) en (6.23a), se tiene:

$$f_{rr}^{loc} = \left(\frac{1}{\hbar [J \cdot s]} \right)^2 \frac{\omega^2 [cm^{-2}]}{g_{rr}^0 [kg^{-1}]} = \left(\frac{2\pi}{h [J \cdot s]} \right)^2 \frac{\omega^2 [cm^{-2}]}{g_{rr}^0 [kg^{-1}]}; \quad (6.25)$$

Multiplicando por un factor de $(h [J \cdot s] \cdot c [cm \cdot s^{-1}])^2$:

$$f_{rr}^{loc} = 4\pi^2 \frac{(\omega \cdot c)^2 [s^{-2}]}{g_{rr}^0 [kg^{-1}]} = \left(4\pi^2 \frac{(\omega \cdot c)^2}{g_{rr}^0} \right) [J \cdot m^{-2}]; \quad (6.26)$$

Convirtiendo $J \rightarrow \text{aJ}$ y $m \rightarrow \text{\AA}$:

$$f_{rr}^{loc} = \left(4\pi^2 \frac{(\omega \cdot c)^2}{g_{rr}^0} \left(\frac{1 [aJ]}{10^{-18} [J]} \right) \left(\frac{10^{-10} [m]}{1 [\text{\AA}]} \right)^2 \right) [aJ \cdot \text{\AA}^{-2}]; \quad (6.27)$$

El mismo procedimiento de conversión de unidades aplica para las demás constantes de fuerza.

6.4.1. Aproximación armónica

En la Tabla 6.9 se presentan las constantes de fuerza, locales y normales, calculadas con los parámetros espectroscópicos calculados bajo la aproximación armónica, incluidos en la Tabla 6.3. También se presentan los parámetros x_f y x_g . Puesto que se está trabajando con osciladores armónicos, no existe una cantidad limitada de estados ligados, ni una energía de disociación de enlace en este modelo.

Tabla 6.9. Constantes de fuerza calculadas con los parámetros ajustados bajo la aproximación armónica.

	x_g	f_{rr}^{loc}	$f_{rr'}^{loc}$	$f_{rr''}^{loc}$	x_f^{loc}	$x_f''^{loc}$	f_{rr}^{nor}	$f_{rr'}^{nor}$	$f_{rr''}^{nor}$	x_f^{nor}	$x_f''^{nor}$
		[aJ \text{\AA}^{-2}]					[aJ \text{\AA}^{-2}]				
³² SF ₆	-0.3725	4.6722	0.2503	0.2455	0.0536	0.0526	4.9387	0.3458	0.3582	0.0701	0.0725
¹⁸⁴ WF ₆	-0.0936	5.1136	0.2277	0.4602	0.0445	0.0900	5.1683	0.2564	0.4754	0.0496	0.0920
²³⁸ UF ₆	-0.0739	3.7408	0.2762	-0.0206	0.0738	-0.0045	3.7672	0.2974	0.0017	0.0789	0.0005

6.4.2. Modelo HCAO

La Tabla 6.10 contiene las constantes de fuerza calculadas con los parámetros ajustados bajo el modelo de osciladores anarmónicos armónicamente acoplados (Tabla 6.4). El parámetro de anarmonicidad que se obtiene directamente en esta serie de ajustes es ωx ; a continuación también se presentan los correspondientes valores de κ , calculados con la ecuación (6.21). Puesto que los enlaces corresponden a osciladores de Morse, es posible calcular los parámetros asociados con el potencial de Morse; específicamente, el alcance del potencial, β , y la energía de disociación del enlace, D , mediante el siguiente conjunto de ecuaciones:

$$D = \frac{\hbar\omega\kappa}{4} ; \quad (6.28)$$

$$\beta = \sqrt{\frac{2\mu\omega}{\hbar\kappa}} ; \quad (6.29)$$

Los valores de estas cantidades, calculados con los parámetros del ajuste, se reportan en la Tabla 6.11.

Tabla 6.10. Constantes de fuerza calculadas con los parámetros ajustados bajo el modelo HCAO.

	κ	f_{rr}^{loc}	$f_{rr'}^{loc}$	$f_{rr''}^{loc}$	x_f^{loc}	$x_f''^{loc}$	f_{rr}^{nor}	$f_{rr'}^{nor}$	$f_{rr''}^{nor}$	x_f^{nor}	$x_f''^{nor}$
		[aJÅ ⁻²]					[aJÅ ⁻²]				
³² SF ₆	168	4.8234	0.2478	0.2922	0.0514	0.0606	5.1063	0.3435	0.4103	0.0673	0.0804
¹⁸⁴ WF ₆	635	5.1506	0.2277	0.4620	0.0442	0.0897	5.2054	0.2563	0.4772	0.0492	0.0917
²³⁸ UF ₆	379	3.7920	0.2772	-0.0193	0.0731	-0.0051	3.8184	0.2984	0.0029	0.0782	0.0008

Tabla 6.11. Energía de disociación de enlaces, y alcance de los potenciales de Morse, calculados a partir del ajuste HCAO.

	D [cm ⁻¹]	β [Å ⁻¹]
³² SF ₆	34702.88	1.8737
¹⁸⁴ WF ₆	113083.51	1.0726
²³⁸ UF ₆	57269.15	1.2933

6.4.3. Osciladores de Morse acoplados

Las constantes de fuerza calculadas con los parámetros ajustados con \hat{H}^M se presentan en la Tabla 6.12. Las energías de disociación y alcances de los potenciales se pueden consultar en la Tabla 6.13.

Tabla 6.12. Constantes de fuerza calculadas con los parámetros ajustados con el modelo de osciladores de Morse acoplados anarmónicamente.

	κ	f_{rr}^{loc}	$f_{rr'}^{loc}$	$f_{rr''}^{loc}$	x_f^{loc}	$x_f''^{loc}$	f_{rr}^{nor}	$f_{rr'}^{nor}$	$f_{rr''}^{nor}$	x_f^{nor}	$x_f''^{nor}$
		[aJÅ ⁻²]					[aJÅ ⁻²]				
³² SF ₆	180	4.8125	0.2501	0.2771	0.0520	0.0576	5.0917	0.3462	0.3941	0.0680	0.0774
¹⁸⁴ WF ₆	655	5.1499	0.2285	0.4624	0.0444	0.0898	5.2048	0.2573	0.4777	0.0494	0.0918
²³⁸ UF ₆	370	3.7930	0.2782	-0.0201	0.0734	-0.0053	3.8195	0.2995	0.0023	0.0784	0.0006

Tabla 6.13. Energía de disociación de enlaces, y alcance de los potenciales de Morse, calculados a partir del ajuste con \hat{H}^M .

	D [cm ⁻¹]	β [Å ⁻¹]
³² SF ₆	37248.39	1.8066
¹⁸⁴ WF ₆	116658.61	1.0560
²³⁸ UF ₆	55951.12	1.3086

Al analizar las Tablas 6.9, 6.10 y 6.12 en conjunto, se puede observar que, en términos generales, existe coincidencia en los valores de las constantes derivados de todos los ajustes realizados; las constantes de los ajustes HCAO y \hat{H}^M son particularmente similares. Esto tiene sentido si se consideran los rms de todos los ajustes. El cálculo bajo la aproximación armónica produjo las mayores desviaciones, y éstas se vieron significativamente reducidas al emplear el modelo HCAO. Las desviaciones nuevamente disminuyeron al emplear \hat{H}^M , pero la mejora con respecto a HCAO no fue tan dramática, lo cual explica que la diferencia en los valores numéricos de las constantes no sea substancial. Con base en el hecho de que el ajuste con \hat{H}^M fue el mejor de los tres, se puede suponer que las constantes que se derivan de este ajuste son las más confiables.

Claramente, lo ideal sería poder comparar con valores de referencia, como cálculos de primeros principios, para poder establecer con precisión la calidad de las constantes que se obtuvieron. Lamentablemente, no se encontró literatura sobre el cálculo de las constantes de fuerza de estas moléculas con métodos de estructura electrónica. Únicamente se encontraron referencias en las que se estimaban las constantes con fórmulas empíricas, basadas en los primeros fundamentales [43-47]. Estos valores permiten confirmar una coincidencia general en el orden de magnitud de las constantes que se reportan en este trabajo, pero no pueden ser empleadas como referencia, ya que su confiabilidad es posiblemente menor que las que se presentan aquí. Los únicos valores que se pueden emplear con propósitos comparativos, son los reportados por Halonen y Child en [29], que se presentan en la Tabla 6.14.

Tabla 6.14. Constantes de fuerza reportadas en [29], y el rms de los ajustes correspondientes. Los rms se modificaron con respecto a los originales, para considerar la cantidad de parámetros empleados en el ajuste.

	f_{rr}	$f_{rr'}$	$f_{rr''}$	x'_f	x''_f	rms
	[a]Å ⁻²					[cm ⁻¹]
³² SF ₆	5.0020	0.3367	0.3555	0.0673	0.0711	1.9
¹⁸⁴ WF ₆	5.2246	0.2560	0.4708	0.0490	0.0901	0.7
²³⁸ UF ₆	3.8111	0.2973	0	0.0780	0	0.8

Las ligeras diferencias que se pueden observar entre las constantes de fuerza y los rms de la Tabla 6.14 y los que se obtuvieron en este trabajo, se deben a que Halonen y Child emplearon una menor cantidad de energías, y realizaron un método de ajuste ligeramente diferente al que se empleó en este trabajo. Específicamente, realizaron el ajuste con una base de productos directos de osciladores de Morse expresados en su representación de coordenadas, y ajustaron directamente los parámetros $\{\beta, D, f_{rr'}, f_{rr''}\}$ en un esquema que no preserva poliada. Como se ha mencionado con anterioridad, realizar la diagonalización del Hamiltoniano considerando la conservación de una poliada representa una ventaja práctica considerable, ya que el cálculo adquiere mayor simplicidad y es mucho más eficiente. Halonen y Child obtienen estimados de constantes de fuerza que se pueden suponer acertados, debido a su similitud con los valores de f^{nor} que se presentan en la Tabla 6.12, pero los obtuvieron con el precio de romper con la poliada local. Nuestro cálculo entonces presenta la evidente ventaja de proporcionar valores adecuados para las constantes de fuerza en un esquema que conserva poliada, que es mucho más sencillo de trabajar. En todo caso, a pesar de las diferencias, se puede apreciar que las constantes en la Tabla 6.14 presentan exactamente la misma tendencia que las que se presentan aquí, lo cual permite validar el análisis local-normal que se

realizará a continuación. Adicionalmente, las desviaciones rms que reportan son muy similares, pero mayores que las obtenidas en este trabajo, lo cual sugiere que la calidad de sus constantes no es necesariamente mejor que las que se reportan aquí.

6.5. Análisis de la transición local-normal

La transición de modos locales a modos normales en un sistema molecular se puede asociar con un fenómeno de ruptura de la poliada local. Puesto que las constantes f^{nor} se derivan de un tratamiento en el que se preserva \hat{P}_N , éstas permanecen válidas independientemente del grado de localidad. Por otra parte, como las constantes f^{loc} están asociadas con la preservación de la poliada local, la ruptura de \hat{P}_L implica que f^{loc} dejan de describir las interacciones de forma realista. Como consecuencia, la transición local \rightarrow normal va a estar indicada por diferencias progresivamente mayores entre las constantes de fuerza derivadas de un tratamiento en modos locales, y aquellas obtenidas de un esquema de modos normales.

Las gráficas contenidas en la Figura 6.4 muestran los valores de las tres constantes de fuerza calculadas en ambos esquemas para las tres moléculas trabajadas en orden ascendente de masa del átomo central. Esta representación gráfica permite apreciar con claridad que, efectivamente, los valores numéricos de las constantes normales y locales se aproximan entre sí a lo largo de la serie. Esto confirma la expectativa de que el grado de localidad está dictado en gran medida por la diferencia de masa entre los átomos enlazantes: UF_6 se aproxima a un límite local, mientras que SF_6 presenta un comportamiento normal, y por ende no se presta a un cálculo derivado de modos locales puros. El único caso en el que no se observa esta tendencia, es en f_{rrr} , en donde la diferencia para UF_6 es ligeramente mayor que la de WF_6 ; este caso se va a analizar por separado más adelante.

Uno de los hallazgos fundamentales de la teoría de modos locales, es que el grado de localidad en un sistema está ligado con dos factores: la anarmonicidad, y la magnitud de las interacciones entre enlaces. A pesar de que la Figura 6.4 permite observar la transición de forma cualitativa, y en términos generales confirma la hipótesis, es importante encontrar una descripción que permita parametrizar la transición en términos de cantidades físicas de relevancia. En el estudio de sistemas moleculares donde únicamente existe una clase de interacción entre osciladores a orden cuadrático (esto es, solamente una λ en el Hamiltoniano), se ha encontrado que el carácter normal/local de las vibraciones puede ser identificado en términos de la anarmonicidad ωx y la interacción λ , mediante el siguiente parámetro fenomenológico, denominado parámetro de Child [15]:

$$\zeta = \frac{2}{\pi} \arctan\left(\frac{\lambda}{\omega x}\right) = \frac{2}{\pi} \arctan\left(\frac{\lambda \kappa}{\omega}\right) ; \quad (6.30)$$

Donde $\zeta = \pm 1$ corresponde a un límite de modos locales, mientras que $\zeta = 0$ es identificado con un comportamiento normal. De esta forma, el grado de localidad de una molécula puede ser identificado por la ubicación de su correspondiente parámetro ζ en el intervalo $[-1,1]$.

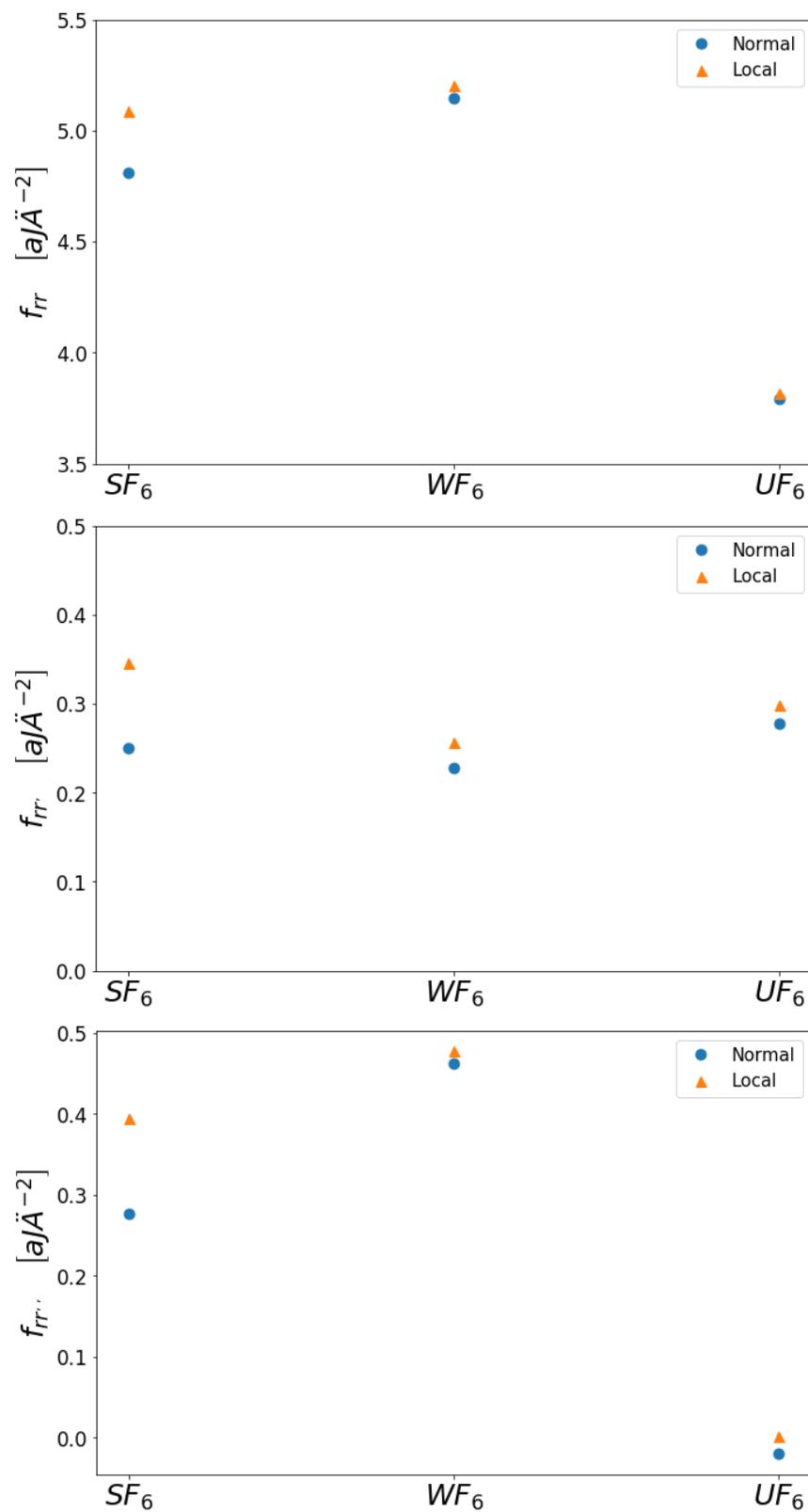


Fig. 6.4. Constantes de fuerza normales y locales, calculadas con los resultados del ajuste en el que se empleó \hat{H}^M para describir a los sistemas. Los resultados se presentan en orden creciente de masa del átomo central.

Analizando la forma de (6.30), se puede notar que el límite local está dado por la condición $\omega \gg \kappa|\lambda|$, y el comportamiento normal satisface la relación inversa $\omega \ll \kappa|\lambda|$. Entonces, para este tipo de sistemas es claro que si existen efectos anarmónicos considerables y acoplamiento débil entre enlaces, se espera un comportamiento predominantemente local, mientras que para modos normales ocurre lo opuesto. Un parámetro alternativo que puede ser empleado para el mismo propósito es ξ , definido como:

$$\xi = \log_{10} \left| \frac{\omega x}{\lambda} \right| = \log_{10} \left| \frac{\omega}{\kappa \lambda} \right| ; \quad (6.31)$$

En este caso, $\xi \gg 0$ y $\xi \ll 0$ definen límites locales y normales, respectivamente. Puesto que el parámetro de acoplamiento λ contiene contribuciones estructurales y dinámicas (dadas por acoplamientos de energía cinética y potencial respectivamente), también es posible analizar la influencia sobre el grado de localidad/normalidad de estas contribuciones por separado. Este trabajo emplea el método de análisis desarrollado en un estudio reciente sobre la transición local-normal de dos osciladores equivalentes interactuantes [24], en el que se hace uso de los parámetros x para elucidar la transición en el contexto de la ruptura de la poliada local. Para un sistema de dos osciladores, únicamente se tienen los parámetros x_g y x_f , con las definiciones que se han proporcionado en secciones anteriores, y se encontró que un límite local estricto (caracterizado por la equivalencia de constantes normales y locales y la conservación de la poliada local), satisface la condición de que el valor absoluto de los parámetros x es sumamente pequeño $|x_g| \ll 1$, y $|x_f| \ll 1$. Este resultado provee de un método alternativo para determinar la relativa localidad/normalidad en una serie de moléculas triatómicas, que permite ponderar los efectos estructurales y dinámicos de forma separada: conforme disminuya la magnitud de los parámetros x , se espera un comportamiento más local.

En los grados de libertad de tensión de moléculas con simetría octaédrica, existen dos clases de interacciones a orden cuadrático, exigiendo que se trabaje con dos parámetros de acoplamiento diferentes $\{\lambda_1, \lambda_2\}$, con sus correspondientes contribuciones estructurales y dinámicas. Esto resulta transformar el problema en un sentido fundamental, ocasionando que el análisis convencional que se presentó anteriormente sea incompleto. Si bien se pueden definir parámetros ζ_i para cada interacción, no hay garantía de que los parámetros individuales vayan a reflejar el carácter local/normal por separado. Tampoco existe motivación física para suponer que éste vaya a ser el caso, ya que son las dos interacciones en conjunto las que producen el comportamiento observado. En la Tabla 6.15 se recopilan los parámetros mencionados para los resultados obtenidos con el ajuste \hat{H}^M , y se confirma que, efectivamente, ninguno parece exhibir la tendencia normal \rightarrow local que se busca parametrizar.

Tabla 6.15. Parámetros usados para evaluar la transición normal-local.

	³² SF ₆	¹⁸⁴ WF ₆	²³⁸ UF ₆
κ	180	655	370
ωx [cm ⁻¹]	4.5986	1.0877	1.6348
ζ_1	0.8659	0.9563	0.9532
ζ_2	-0.9776	-0.5690	-0.9566

ξ_1	-0.6701	-1.1624	-1.1326
ξ_1	-1.4525	-0.0949	-1.1661
x_f^{loc}	0.0520	0.0444	0.0734
$x_f^{\prime loc}$	0.0576	0.0898	-0.0053
x_f^{nor}	0.0680	0.0494	0.0784
$x_f^{\prime nor}$	0.0774	0.0918	0.0006
x_g	-0.3725	-0.0936	-0.0739

Analizando el valor de ζ_i , en todos los casos exceptuando ζ_2 de WF₆ se puede identificar lo que convencionalmente se caracterizaría como un comportamiento normal, debido a la proximidad de $|\zeta_i|$ a 1. Asimismo, todas las moléculas presentan efectos anarmónicos ωx pequeños, lo cual es consistente con un comportamiento normal. No obstante, no se observa una tendencia clara, y los valores pequeños de ωx probablemente se originan en el hecho de que se emplearon transiciones de baja energía para realizar los ajustes. De esto se puede concluir que es necesario proponer parámetros alternativos para identificar la transición.

El único parámetro de la Tabla 6.15 que presenta la tendencia esperada es x_g , cuya magnitud disminuye substancialmente lo largo de la serie de moléculas. Esto tiene sentido considerando que $|x_g|$ es inversamente proporcional a la masa del átomo central y pone en evidencia que, en lo que respecta a las contribuciones estructurales, se puede identificar la transición normal-local de forma completamente análoga al caso de dos osciladores interactuantes. Esto probablemente se debe a que solamente se tiene un parámetro x_g , ya que el elemento de matriz g_{rr}^0 es nulo. Al únicamente haber un parámetro estructural x_g , su valor permite identificar sin ambigüedad el grado de localidad en lo que concierne a acoplamientos en energía cinética. Para elaborar este punto con mayor detalle, considerar una versión de los parámetros espectroscópicos, en la que las constantes de fuerza f_{rr} y f_{rrr} son igual a cero. En esta situación los parámetros únicamente dependen de x_g , y tienen la siguiente forma:

$$\omega^{loc} = \sqrt{f_{rr}g_{rr}^0} ; \quad (6.32a)$$

$$\lambda_1^{loc} = 0 ; \quad (6.32b)$$

$$\lambda_2^{loc} = \sqrt{f_{rr}g_{rr}^0} \frac{x_g}{2} ; \quad (6.32c)$$

$$\omega^{nor} = \sqrt{f_{rr}g_{rr}^0} \sqrt{\frac{1}{2} \left(1 + \sqrt{1 - x_g^2} \right)} ; \quad (6.33a)$$

$$\lambda_1^{nor} = 0 ; \quad (6.33b)$$

$$\lambda_2^{nor} = \sqrt{f_{rr}g_{rr}^0} \sqrt{\frac{1}{2} \left(1 - \sqrt{1 - x_g^2} \right)} ; \quad (6.33c)$$

Si se toma el límite $|x_g| \rightarrow 0$ en estas ecuaciones, se tiene que $\omega^{loc} = \omega^{nor} \neq 0$ y $\lambda_i^{loc} = \lambda_i^{nor} = 0$, que coincide con un límite local estricto. El hecho de que el parámetro estructural x_g presente la tendencia que se observa en las moléculas, pero los parámetros dinámicos no, indica una preponderancia de los acoplamientos en energía cinética en estos sistemas.

Puesto que la ausencia de un patrón en los parámetros convencionales probablemente se origina en el hecho de que existen dos interacciones diferentes, una posibilidad para intentar elucidar la transición consiste en combinar λ_1 y λ_2 de alguna manera, para poder definir parámetros de localidad únicos. La forma más sencilla de combinar los parámetros de acoplamiento, es tomando su promedio aritmético:

$$\bar{\lambda} = \frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2} ; \quad (6.34)$$

Y entonces se pueden definir parámetros de localidad referidos a $\bar{\lambda}$:

$$\bar{\zeta} = \frac{2}{\pi} \arctan\left(\frac{\bar{\lambda}\kappa}{\omega}\right) ; \quad (6.35)$$

$$\bar{\xi} = \log_{10} \left| \frac{\omega}{\kappa\bar{\lambda}} \right| ; \quad (6.36)$$

Alternativamente, el promedio aritmético de x'_f y x''_f produce un parámetro dinámico único:

$$\bar{x}_f = \frac{x'_f + x''_f}{2} ; \quad (6.37)$$

En la Tabla 6.16 se presentan los valores numéricos de estos promedios. Como se puede observar, los parámetros $\bar{\zeta}$, $\bar{\xi}$ sí producen una tendencia de modos normales a modos locales en la serie. El promedio de los parámetros dinámicos calculados en un esquema de modos normales también disminuye a lo largo de la serie, indicando una transición normal-local. En el esquema local no se reproduce este comportamiento, pero en todo caso, las constantes normales son en principio más confiables, y exhiben la tendencia esperada.

Tabla 6.16. Parámetros de localidad promedio, y parámetros dinámicos promedio.

	$\bar{\zeta}$	$\bar{\xi}$	\bar{x}_f^{nor}	\bar{x}_f^{loc}
³² SF ₆	-0.9463	-1.0732	0.0727	0.0548
¹⁸⁴ WF ₆	0.9049	-0.8225	0.0706	0.0671
²³⁸ UF ₆	-0.3171	0.2646	0.0395	0.0340

A pesar de que es interesante que los promedios muestren la transición que se busca describir, este análisis realmente carece de una justificación física clara, y únicamente responde a la necesidad de encontrar una medida de localidad única. Tomar el promedio de los parámetros de acoplamiento no es físicamente intuitivo o razonable, por lo que no hay forma de predecir si es válido en general, o simplemente resultó dar los resultados deseados en este caso. Por lo tanto, esta vía de análisis no resulta satisfactoria.

El resultado que manifiesta la transición normal-local con claridad, y proporciona seguridad de que efectivamente existe dicha tendencia en la serie, son las diferencias decrecientes entre las constantes de fuerza normales y locales. En la Figura 6.5 se muestra el valor absoluto de estas diferencias, y es evidente que en todos los casos, excepto en $f_{rr''}$ de UF₆, se observa la tendencia normal→local esperada. El hecho de que f^{loc} se debe aproximar a f^{nor} en un límite local está físicamente cimentado en el fenómeno de ruptura de poliada, y es una predicción directa del formalismo que se ha empelado en este trabajo. En tanto que un sistema presente un comportamiento predominantemente local, se va a satisfacer la condición:

$$\hat{P}_N \approx \hat{P}_L ; \quad (6.38)$$

Por su parte, esta condición justifica emplear una transformación canónica (en vez de la transformación de Bogoliubov) para conectar osciladores normales con locales, y trabajar en un esquema que preserve la poliada local, que a su vez da origen a las constantes de fuerza f^{loc} . Si el sistema exhibe un grado de normalidad considerable, la condición (6.38) no es satisfecha, y esto se verá reflejado directamente en diferencias entre f^{loc} y f^{nor} . Los desarrollos en serie de Taylor de los parámetros espectroscópicos normales que se presentaron en el capítulo 5 permiten observar de forma explícita que estas diferencias se anulan en un límite local. Los desarrollos de Taylor se presentan nuevamente a continuación:

$$\omega^{nor} = \sqrt{f_{rr}g_{rr}^0} \left\{ 1 - \frac{1}{2!} \left[(x'_f)^2 + \frac{1}{4} (x''_f - x_g)^2 \right] + O(x^3) \right\} ; \quad (6.39a)$$

$$\lambda_1^{nor} = \sqrt{f_{rr}g_{rr}^0} \left\{ \frac{1}{2} (x'_f) + \frac{1}{2!} \left[-\frac{1}{2} (x'_f)^2 - \frac{1}{2} (x'_f)(x''_f) + \frac{1}{2} (x'_f)(x_g) \right] + O(x^3) \right\} ; \quad (6.39b)$$

$$\lambda_2^{nor} = \sqrt{f_{rr}g_{rr}^0} \left\{ \frac{1}{2} (x''_f + x_g) + \frac{1}{2!} \left[-(x'_f)^2 \right] + O(x^3) \right\} ; \quad (6.39c)$$

Puesto que los parámetros locales se recuperan de los normales si se cortan las series en los términos lineales, se propuso el siguiente conjunto de condiciones para definir un comportamiento local:

$$(x'_f)^2 \ll 1 ; \quad (6.40a)$$

$$\frac{1}{4} (x''_f - x_g)^2 \ll 1 ; \quad (6.40b)$$

$$\frac{1}{2} |(x'_f)(x''_f)| \ll 1 ; \quad (6.40c)$$

$$\frac{1}{2} |(x'_f)(x_g)| \ll 1 ; \quad (6.40d)$$

En la Tabla 6.17 se presentan estas cantidades para las tres moléculas que se trabajaron. Únicamente se presentan los valores para x_f^{nor} , porque las ecuaciones (6.39) están propiamente definidas para los parámetros normales.

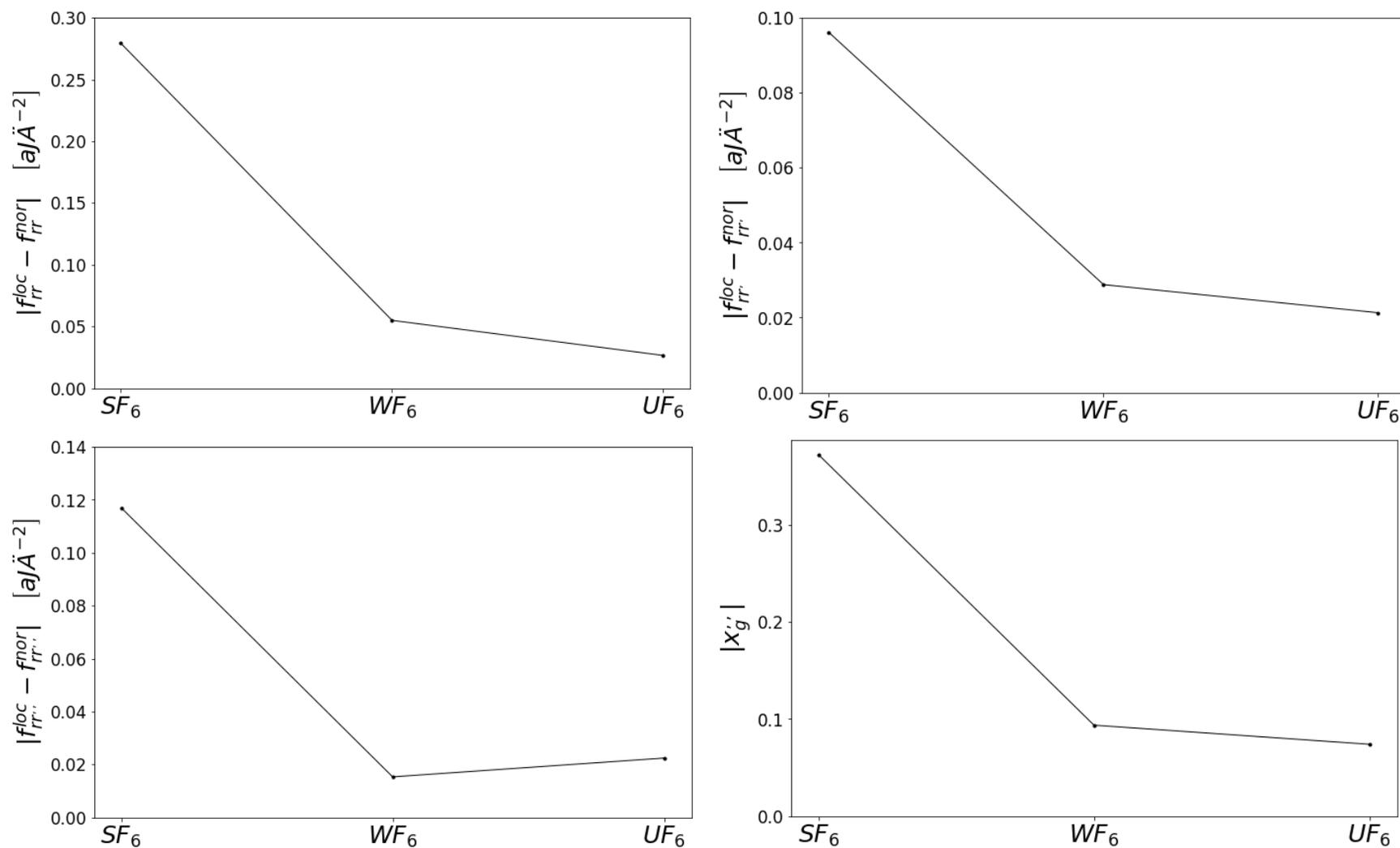


Fig. 6.5. Gráficas del valor absoluto de las diferencias entre f^{loc} y f^{nor} así como el valor absoluto de x_g de las tres moléculas, en orden ascendente de masa del átomo central.

Tabla 6.17. Valores de los términos cuadráticos en los desarrollos de Taylor de los parámetros espectroscópicos, cuya magnitud se emplea en la ecuación (6.40) para definir las condiciones de un comportamiento local.

	$(x'_f)^2$	$\frac{1}{4}(x''_f - x_g)^2$	$\frac{1}{2} (x'_f)(x''_f) $	$\frac{1}{2} (x'_f)(x_g) $	Promedio
$^{32}\text{SF}_6$	0.0046	0.0506	0.0026	0.0127	0.0235
$^{184}\text{WF}_6$	0.0024	0.0086	0.0023	0.0023	0.0052
$^{238}\text{UF}_6$	0.0062	0.0014	2.33×10^{-5}	0.0029	0.0035

Se puede notar que las cantidades en la segunda y tercera columna de la Tabla 6.17 efectivamente disminuyen de SF_6 a UF_6 , pero los términos correspondientes a la primera y cuarta columna no producen una tendencia. Sin embargo, se puede apreciar que, por lo general, los parámetros asociados a SF_6 son significativamente mayores que aquellos de WF_6 , que a su vez son más grandes que los de UF_6 ; esto se puede corroborar con el promedio aritmético de estos parámetros, proporcionado en la última columna.

Puesto que los términos de la Tabla 6.17 aparecen en los desarrollos (6.39) en conjunto, se propone trabajar con las siguientes definiciones:

$$\varepsilon(\omega) = -\frac{1}{2}\sqrt{f_{rr}^{nor} g_{rr}^0} \left[(x'_f)^2 + \frac{1}{4}(x''_f - x_g)^2 \right] ; \quad (6.41a)$$

$$\varepsilon(\lambda_1) = \frac{1}{4}\sqrt{f_{rr}^{nor} g_{rr}^0} \left[-(x'_f)^2 - (x'_f)(x''_f) + (x'_f)(x_g) \right] ; \quad (6.41b)$$

$$\varepsilon(\lambda_2) = -\frac{1}{2}\sqrt{f_{rr}^{nor} g_{rr}^0} (x'_f)^2 ; \quad (6.41c)$$

Estas cantidades se pueden entender aproximadamente como un “error” asociado a despreciar los términos de orden cuadrático en los desarrollos de Taylor de los parámetros espectroscópicos normales. Sus valores se presentan en la Tabla 6.18.

Tabla 6.18. Valores numéricos de los errores a orden cuadrático de los parámetros espectroscópicos normales, asociados a aproximar los sistemas a un comportamiento puramente local.

	$\varepsilon(\omega)$	$\varepsilon(\lambda_1)$	$\varepsilon(\lambda_2)$
	[cm^{-1}]		
$^{32}\text{SF}_6$	-23.5153	-7.4969	-1.9685
$^{184}\text{WF}_6$	-3.9515	-2.0780	-0.8748
$^{238}\text{UF}_6$	-2.2881	-1.8202	-1.8667

Como se puede observar, la magnitud tanto de $\varepsilon(\omega)$ como de $\varepsilon(\lambda_1)$ disminuye a lo largo de la serie. Esto indica que cortar la serie en los términos lineales es una mejor aproximación en el caso de UF_6 que en SF_6 , tal como se esperaría para una serie de moléculas que exhibe un grado creciente de localidad. La cantidad $\varepsilon(\lambda_2)$ no presenta una tendencia uniforme, pero se sigue satisfaciendo que la magnitud de $\varepsilon(\lambda_2)$ para SF_6 es mayor que para UF_6 . A pesar de que no se obtiene una tendencia completamente uniforme, este análisis permite observar que las diferencias entre f^{nor} y f^{loc} en las

moléculas se pueden relacionar con la proximidad a un límite local, que se manifiesta en los desarrollos en serie de Taylor de los parámetros espectroscópicos.

Una parametrización alternativa para medir el grado de localidad, que se introdujo en [24] para el caso de dos osciladores interactuantes, consiste en trabajar directamente con las constantes de fuerza y sus diferencias, de la siguiente manera:

$$\eta = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \epsilon_i; \quad \epsilon_1 = \left| 1 - \frac{f_{rr}^{loc}}{f_{rr}^{nor}} \right|, \quad \epsilon_2 = \left| 1 - \frac{f_{rr'}^{loc}}{f_{rr'}^{nor}} \right|, \quad \epsilon_3 = \left| 1 - \frac{f_{rr''}^{loc}}{f_{rr''}^{nor}} \right|; \quad (6.42)$$

Las cantidades ϵ_i crecen conforme incrementa la diferencia entre la constante local y la normal, y el promedio η es más cercano a cero conforme el sistema exhiba un comportamiento más local. La Tabla 6.19 contiene el valor de η para las tres moléculas. Para el caso de UF_6 , se excluyó ϵ_3 en el promedio, debido a que su valor es inconsistente, y se va a tratar por separado. En estas condiciones, el parámetro η refleja claramente una transición normal-local.

Tabla 6.19. Valores del parámetro η para las tres moléculas, calculado a partir de los valores reportados en la Tabla 6.12. Para UF_6 , se excluyó ϵ_3 del promedio.

	SF_6	WF_6	UF_6
η	0.2097	0.0515	0.039

Con respecto al caso de $f_{rr''}$ en UF_6 , se cree que la causa de la inconsistencia emana del hecho de que su valor es sumamente pequeño, lo cual ocasiona que las desviaciones en el ajuste puedan tener como efecto un error en las constantes que rompe con la tendencia. En la Tabla 6.12 se puede observar que $f_{rr''}^{nor}(UF_6) = 0.0023 \text{ aJ}\text{\AA}^{-2}$, mientras que $f_{rr''}^{loc}(UF_6) = -0.0201 \text{ aJ}\text{\AA}^{-2}$; estos valores son, por órdenes de magnitud, los más pequeños que se encontraron de todas las constantes que se calcularon. Al ser tan pequeñas, se considera que la diferencia entre $f_{rr''}^{nor}$ y $f_{rr''}^{loc}$ de UF_6 no es una medida válida y representativa del grado de localidad en el sistema. El hecho de que difieran incluso en el signo indica la presencia de imprecisiones debido a las desviaciones inherentes al ajuste, que tienen un efecto importante sobre una constante cuyo valor es tan pequeño.

En el ajuste realizado por Halonen y Child [29], la constante $f_{rr''}$ de UF_6 de hecho se fijó a cero. Siguiendo este método de aproximación, se intentó realizar un cálculo en el que el valor de $f_{rr''}(UF_6)$ se mantuvo fijo en $0.0023 \text{ aJ}\text{\AA}^{-2}$ (que es el valor más confiable del que disponemos), y se optimizó el ajuste con esta restricción. El cálculo se realizó mediante el planteamiento del siguiente Hamiltoniano:

$$\begin{aligned} \hat{H}^M = p_d \sum_{i=1}^6 (\hat{b}^\dagger_i \hat{b}_i + \hat{b}_i \hat{b}^\dagger_i) + p_1 \sum'_{i<j} (\hat{b}^\dagger_i \hat{b}_j + \hat{b}_i \hat{b}^\dagger_j) \\ + p_2 \sum''_{i<j} (\hat{b}^\dagger_i \hat{b}_j + \hat{b}_i \hat{b}^\dagger_j); \quad (6.43) \end{aligned}$$

Que es idéntico al Hamiltoniano (6.22), pero se renombraron los parámetros y se definen en un esquema de modos locales:

$$p_d = \frac{\hbar}{2} \sqrt{f_{rr} g_{rr}^0} ; \quad (6.44a)$$

$$p_1 = \hbar \sqrt{f_{rr} g_{rr}^0 \left(\frac{f_{rr'}}{f_{rr}} \right)} ; \quad (6.44b)$$

$$p_2 = \hbar \sqrt{f_{rr} g_{rr}^0 \left[\frac{\left(\frac{f_{rr''}}{f_{rr}} \right) + x_g}{2} \right]} ; \quad (6.44c)$$

El esquema de cálculo consistió en proporcionar los valores iniciales de los parámetros p_i haciendo uso de las ecuaciones (6.44) con los valores de f^{nor} de UF₆, reportados en la Tabla 6.12, y realizar un ajuste (optimizando κ), pero congelando el parámetro p_2 . A partir de los resultados de este primer ajuste, se recalculan las constantes de fuerza f_{rr}^{loc} y $f_{rr'}^{loc}$ con las ecuaciones (6.44a) y (6.44b), pero el valor de $f_{rr''}$ se mantiene fijo en 0.0023, y simplemente se recalcula p_2 con el valor de f_{rr} que resultó del primer ajuste. Se vuelve a realizar un ajuste con el nuevo valor de p_2 congelado, y se repite el procedimiento hasta observar autoconsistencia. Este cálculo en principio proporciona la ventaja de que se fija el valor de $f_{rr''}$ para evitar inconsistencias, pero en la práctica tuvo el efecto de incrementar el rms del ajuste, de 0.6318 cm⁻¹ a 2.8897 cm⁻¹. Esto quiere decir que congelar el valor de la constante de acoplamiento axiales en UF₆ no mejora la descripción.

La conclusión global de este análisis es que las diferencias en las constantes de fuerza exhiben una evidente transición de modos normales en SF₆ a modos locales en UF₆, que se puede entender y fundamentar en términos de la ruptura de la poliada local, conforme incrementa un comportamiento de modos normales en los sistemas. Esto asimismo se puede ver reflejado en los errores asociados a cortar los desarrollos en serie de Taylor de los parámetros espectroscópicos normales en los términos lineales, que es equivalente a considerar un límite de modos locales. El hecho de que el parámetro x_g presente la misma tendencia que se observa en las constantes refleja el hecho de que los acoplamientos en energía cinética predominan sobre los efectos dinámicos en estos sistemas. La tendencia normal-local se rompe en el caso de la constante de acoplamiento axiales de UF₆, y se cree que esto se debe a que su valor tan pequeño produce inconsistencias en los cálculos, derivadas de la desviación inherente al ajuste. En este sentido, se considera que el parámetro η calculado como se presenta en la Tabla 6.19 es una medida satisfactoria de localidad en estas moléculas.

7. Conclusiones

En este trabajo se presentó la descripción espectroscópica de los grados de libertad de tensión de moléculas con simetría octaédrica (de tipo AX_6), mediante una realización algebraica que establece una conexión entre descripciones referidas a modos normales y modos locales. Dicha conexión provee de elementos para evaluar el carácter normal/local de las vibraciones, en el contexto de la ruptura de la poliada de los modos locales. En relación con los objetivos generales que se plantearon en la introducción, el trabajo realizado se puede dividir en dos variedades: resultados analíticos derivados de haber aplicado este formalismo al subespacio de tensiones de moléculas octaédricas (capítulos 4 y 5), y resultados numéricos obtenidos de los ajustes que se realizaron sobre la serie de fluoruros octaédricos SF_6 , WF_6 y UF_6 (capítulo 6).

Mediante la obtención de las coordenadas internas adaptadas por simetría (a través de la diagonalización del operador \hat{C}_{II} en el subespacio de tensiones), se llegó a una descripción de modos normales, cuya realización algebraica se logró con la introducción de operadores bosónicos normales. La descripción algebraica local se llevó a cabo relacionando las coordenadas internas de tensión con operadores bosónicos locales, despreciando términos que no preservan el número total de cuantos. De lo anterior, se encontraron expresiones para los parámetros espectroscópicos del Hamiltoniano local, en términos de las constantes de estructura y de fuerza de la molécula. La conexión normal-local se estableció mediante una transformación canónica sobre los osciladores normales. Se demostró que la transformación tiene como resultado un Hamiltoniano que preserva la poliada local, y que la dependencia con respecto a las constantes de estructura y de fuerza de los parámetros espectroscópicos obtenidos por este método difiere del esquema local puro. Haciendo uso de los desarrollos en serie de Taylor de los parámetros espectroscópicos normales, se encontró que se recuperan los parámetros locales si se cortan las series en los términos lineales. De esta forma, se pudieron establecer condiciones que caracterizan un comportamiento local; en este límite, las poliadas, los parámetros espectroscópicos y las constantes de fuerza de ambos esquemas coinciden. Se introdujeron efectos anarmónicos en la descripción a través de un proceso de anarmonización, que consiste en la sustitución de los operadores bosónicos por operadores de ascenso y descenso del potencial de Morse. Los resultados analíticos son consistentes con hallazgos previos referentes a la conexión normal-local en sistemas de dos osciladores interactuantes [24]. En este sentido, el trabajo realizado en esta tesis representa una extensión exitosa del formalismo a un sistema con seis grados de libertad y dos interacciones vibracionales a orden cuadrático.

Con respecto a los resultados de los ajustes se puede establecer lo siguiente. La aportación original de este trabajo consiste en una descripción a orden cuadrático basada en osciladores de Morse locales acoplados mediante potenciales anarmónicos, que al ser empleada para un ajuste de los espectros de tensión de las moléculas SF_6 , WF_6 y UF_6 , produjo desviaciones rms de 1.2 cm^{-1} , 0.59 cm^{-1} y 0.63 cm^{-1} respectivamente. Con propósitos comparativos, se realizaron ajustes adicionales bajo la aproximación armónica y con el modelo HCAO (todos los cálculos se realizaron preservando la poliada local). El modelo que se propone en esta contribución produce las menores desviaciones, lo cual permite concluir que es una mejor alternativa para analizar la estructura vibracional de los grados de libertad de tensión de los fluoruros octaédricos que se estudiaron. Por su parte, esto pone en evidencia la importancia de incluir efectos anarmónicos en las interacciones. Algunos resultados de los ajustes (como los valores elevados de κ y la máxima componente en la

base de modos normales) indican un comportamiento predominantemente normal en las moléculas. Se cree que esto es causado por la reducida cantidad de energías experimentales disponibles, que corresponden a los estados menos excitados del espectro, donde los efectos anarmónicos no se manifiestan de forma tan evidente. Es importante señalar que, siendo esencialmente la descripción más sencilla posible, claramente existen múltiples aspectos en los que podría ser mejorada. Entre ellos destacan la introducción de términos de acoplamiento de momento angular vibracional de los modos degenerados, y la inclusión de los grados de libertad de flexión, para tener la posibilidad de considerar interacciones tensión-flexión. No obstante, los bajos rms indican que la descripción es adecuada, sobre todo considerando que el objetivo más relevante que motivó la realización de los ajustes no es el obtener la descripción más exacta y realista de los espectros, sino identificar y analizar una transición de modos normales a modos locales en las moléculas estudiadas. En todo caso, considerando la reducida cantidad de información espectroscópica de la que se dispone, es posible que la inclusión de términos de interacción de orden superior no produzca una mejora considerable.

En relación con el análisis normal-local, se encontró que la presencia de dos tipos de interacción a orden cuadrático ocasiona que las medidas fenomenológicas convencionalmente empleadas para describir el grado de localidad [15] sean incompletas para estos sistemas. Por lo tanto, fue necesario elaborar propuestas alternativas que permitan evaluar la transición en un contexto más general. La característica fundamental de los resultados que permitió identificar la transición normal-local, es la creciente cercanía entre f^{nor} y f^{loc} , conforme incrementa la diferencia de masa en los enlaces. Este comportamiento está predicho por los resultados analíticos que se obtuvieron, y está relacionado con el fenómeno de ruptura de la poliada local. En este sentido, se encontró que la parametrización que permite analizar la transición de forma más clara y efectiva es una en términos de las constantes de fuerza y sus diferencias. El parámetro estructural x_g presenta la misma tendencia que la diferencia en las constantes, mientras que los parámetros dinámicos x_f no reflejan este comportamiento de forma individual; esto indica que los efectos relacionados con acoplamientos en energía cinética son predominantes. Adicionalmente, los resultados de los ajustes permitieron confirmar que, de forma general, la transición a modos locales efectivamente está relacionada con la validez de una aproximación lineal en los desarrollos de los parámetros espectroscópicos normales. Esto se logró mediante el cálculo del error asociado a desprestigiar los términos de orden cuadrático.

A pesar de su considerable sencillez, el modelo presentado genera una descripción espectroscópica aceptable y permite estimar constantes de fuerza confiables, con la gran ventaja de permanecer en un esquema local que preserva poliada. Un análisis basado en la diferencia entre las constantes de fuerza provee de un criterio general para evaluar el grado de localidad en sistemas moleculares.

8. Bibliografía

- [1] Levine, I.N., *Molecular Spectroscopy*, 1^a edición, John Wiley & Sons, Estados Unidos, 1975.
- [2] Hollas, J.M., *Modern Spectroscopy*, 4^a edición, John Wiley & Sons, Estados Unidos, 1987.
- [3] Harris, D.C., Bertolucci, M.D., *Symmetry and Spectroscopy*, 1^a edición; Dover Publications, Estados Unidos, 1978.
- [4] Brouard, M., Vallance, C., *Tutorials in Molecular Reaction Dynamics*, 1^a edición; RSC Publishing, Reino Unido, 2012.
- [5] Levine, R.D., *Molecular Reaction Dynamics*, 1^a edición, Cambridge University Press, Reino Unido, 2005.
- [6] Craig, D.P., Thirunamachandran T., *Molecular Quantum Electrodynamics*, 1^a edición, Dover Publications, Estados Unidos, 1984.
- [7] Lemus, R., *Introducción a la Teoría de Representaciones de Grupos, con Aplicaciones a Sistemas Moleculares y Cristalinos*, 2^a edición, 2014.
- [8] Bunker, P.R., Jensen, P., *Molecular Symmetry and Spectroscopy*, 2^a edición, NRC Research Press, Ontario, Canada, 2006.
- [9] R. Lemus, “Algebraic methods in vibrational spectroscopy”, *AIP Conference Proceedings*, Vol. 1334, pp. 166-216, 2011.
- [10] Bunker, P.R., Jensen, P., *Fundamentals of Molecular Symmetry*, 1^a edición, Institute of Physics Publishing, Reino Unido, 2005.
- [11] Lefebvre-Brion H., Field, R.W., *The Spectra and Dynamics of Diatomic Molecules*, 1^a edición, Elsevier, Holanda, 2004.
- [12] R. Lemus, “Potential energy surfaces using algebraic methods based on unitary groups”, *Advances in Physical Chemistry*, Vol. 2011.
- [13] Wilson, E.B., Decius, J.C., Cross, P.C., *Molecular Vibrations*, 1^a edición; Dover Publications, Estados Unidos, 1955.
- [14] Herzbergh, G., *Molecular Spectra and Molecular Structure Vol. II: Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, 7^a edición, D. Van Nostrand Co., Estados Unidos, 1956.
- [15] L. Halonen, “Local mode vibrations in polyatomic molecules”, *Advances in Chemical Physics*, Vol. 104, pp. 41-179, 1998.

- [16] L. Halonen, M.S. Child, "Overtone frequencies and intensities in the local mode picture", *Advances in Chemical Physics*, Vol. 57, pp. 1-58, 1984.
- [17] L. Halonen, M.S. Child, "Local mode theory for C_{3v} molecules: CH_3D , CHD_3 , SiH_3D , and $SiHD_3$ ", Vol. 79, 9, pp. 4355-4362, 1983.
- [18] L. Halonen, M.S. Child, "A local mode model for tetrahedral molecules", *Molecular Physics*, Vol. 46, 2, pp. 239-255, 1982.
- [19] M. Bermudez-Montaña, R. Lemus, F. Pérez-Bernal, "Comprehensive vibrational analysis of CO_2 based on a polyad-preserving model", *The European Physical Journal D*, Vol. 71, 147, 2017.
- [20] M. Bermudez-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*, Vol. 331, pp. 89-105, 2017.
- [21] R. Lemus, M. Carvajal, J.C. López-V, A. Frank, "Spectroscopic Description of H_2O in the $su(2)$ Vibron Model Approximation", *Journal of Molecular Spectroscopy*, Vol. 214, 1, pp. 52-68, 2002.
- [22] M.M. Law, J.L. Duncan, "Anharmonically-coupled local mode to normal mode Hamiltonian transformations: beyond the x, K -relations", *Molecular Physics*, Vol. 93, 5, pp. 821-830, 1998.
- [23] P. Jensen, "An introduction to the theory of local mode vibrations", *Molecular Physics*, Vol. 98, 17, pp. 1253-1285, 2000.
- [24] M. Bermúdez-Montaña, R. Lemus & O. Castaños, "Polyad breaking phenomenon associated with a local-to-normal mode transition and suitability to estimate force constants", *Molecular Physics*, Vol. 115, 24, pp. 3076-3103, 2017.
- [25] H. Cruz, M. Bermúdez-Montaña, R. Lemus, "Time-dependent local-to-normal mode transition in triatomic molecules", *Molecular Physics*, Vol. 116, 1, pp. 77-92, 2018.
- [26] C. Amezcua-Eccius, R. Lemus, "An approach for the description of vibrational excitations: Application to $^{11}BF_3$ ", *Journal of Molecular Spectroscopy*, Vol. 260, 1, pp. 36-49, 2010.
- [27] S.H. Dong, R. Lemus, A. Frank, "Ladder operators for the Morse potential", *International Journal of Quantum Chemistry*, Vol. 86, pp. 433-439, 2002.
- [28] F. Iachello, S. Oss, "Model of n coupled anharmonic oscillators and applications to octahedral molecules", *Physical Review Letters*, Vol. 66, 23, pp. 2976-2979, 1991.

- [29] L. Halonen, M.S. Child, "Model stretching overtone eigenvalues for SF₆, WF₆, and UF₆", *Journal of Chemical Physics*, Vol. 79, 2, pp. 559-570, 1983.
- [30] M.S. Child, R.T. Lawton, "Local and normal vibrational states: a harmonically coupled anharmonic-oscillator model", *Faraday Discussion of the Chemical Society*, Vol. 71, pp. 273-285, 1981.
- [31] Byron, F.W., Fuller, R.W., *Mathematics of Classical and Quantum Physics Volume 1*, 1^a edición, Dover Publications, Estados Unidos, 1992.
- [32] Axler, S., *Linear Algebra Done Right*, 3^a edición, Springer, Estados Unidos, 2015.
- [33] R. Lemus, "Quantum numbers and the eigenfunction approach to obtain symmetry adapted functions for discrete symmetries", *Symmetry*, Vol. 4, pp. 667-685, 2012.
- [34] R. Lemus, "A general method to obtain vibrational symmetry adapted bases in a local mode scheme", *Molecular Physics*, Vol. 101, 16, pp. 2511-2528, 2003.
- [35] Dirac, P.A.M., *The Principles of Quantum Mechanics*, 4^a edición, Oxford Science Publications, Oxford, Reino Unido, 1967.
- [36] Sakurai, J.J., *Modern Quantum Mechanics*, 2^a edición, Addison Wesley, Estados Unidos, 1994.
- [37] Lanczos, C., *The Variational Principles of Mechanics*, 4^a edición; Dover Publications, Estados Unidos, 1949.
- [38] Taylor, J.R., *Classical Mechanics*, 1^a edición, University Science Books, Estados Unidos, 2005.
- [39] Tinkham, M., *Group Theory and Quantum Mechanics*, 1^a edición, Dover Publications, Estados Unidos, 1964.
- [40] Bishop, D.M., *Group Theory and Chemistry*, 1^a edición, Dover Publications, Estados Unidos, 1973.
- [41] Thyssen, P, Ceulemans, A., *Shattered Symmetry: Group Theory from the eightfold way to the periodic table*, 1^a edición, Oxford University Press, Estados Unidos, 2017.
- [42] Hamermesh, M., *Group Theory and its Application to Physical Problems*, Dover Publications, Estados Unidos, 1989.

- [43] G.W. Chantry, V.C. Ewing, "The molecular vibrations of sulphur hexafluoride and sulphur tetrafluoride", *Molecular Physics*, Vol. 5, 3, 209-215, 1962.
- [44] C. W. F. T. Pistorius, "Potential Field and Force Constants of Octahedral Molecules", *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 29, p. 1328, 1958.
- [45] R.S. McDowell, et al, "Vibrational spectrum and force field of uranium hexafluoride", *Journal of Chemical Physics*, Vol. 61, p. 3571, 1974.
- [46] N.P.Galkin, Yu.N.Tumanov, "Reactivity and Thermal Stability of Hexafluorides", *Russian Chemical Reviews*, Vol. 40, 2, 1971.
- [47] J. Gaunt, "The force constants and bond lengths of some inorganic hexafluorides", *Transactions of the Faraday Society*, Vol. 50, p.546, 1954.