

D. 10.245

73 207

Sevilla, 20 de Mayo 1998

El presidente del Tribunal de Tesis,

Alonso Laffitte

MÉTODOS ALGEBRAICOS EN FÍSICA MOLECULAR: EL MODELO DE OSCILADORES ANARMÓNICOS SIMETRIZADOS (AOSM) PARA EL ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA VIBRACIONAL Y UNA APROXIMACIÓN ANALÍTICA A LA DISPERSIÓN DE ELECTRONES POR MOLÉCULAS POLARES.

Francisco Pérez Bernal

Tesis Doctoral

LBS
110 1734

Sevilla, Mayo de 1998

UNIVERSIDAD DE SEVILLA
DEPARTAMENTO F.A.M.N.
FACULTAD DE FÍSICA
12 Mayo 1998
29 Mayo 1998
12 Mayo 1998
ENCARGADO DE
[Signature]

T. S-155

Universidad de Sevilla
Departamento de
Física Atómica Molecular y Nuclear

Métodos Algebraicos en Física Molecular: El modelo de osciladores anarmónicos simetrizados (AOSM) para el estudio de la estructura vibracional y una aproximación analítica a la dispersión de electrones por moléculas polares.

Memoria presentada para optar
al grado de Doctor en Física por
Francisco Pérez Bernal



Sevilla, Mayo de 1998

DIRECTORES:



José Miguel Arias Carrasco



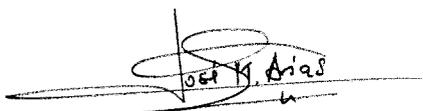
Renato Lemus Casillas

Los abajo firmantes José Miguel Arias Carrasco, Profesor Titular del Departamento de Física Atómica, Molecular y Nuclear de la Universidad de Sevilla y Renato Lemus Casillas, Investigador del Instituto de Ciencias Nucleares de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM),

CERTIFICAN *que la presente Memoria de Tesis, titulada **Métodos Algebraicos en Física Molecular: El modelo de osciladores anarmónicos simetrizados (AOSM)** para el estudio de la estructura vibracional y una aproximación analítica a la dispersión de electrones por moléculas polares, ha sido realizada bajo nuestra dirección por Francisco Pérez Bernal para optar al grado de Doctor en Física.*

Para que así conste, y en cumplimiento de la legislación vigente, firmamos el presente certificado.

Sevilla, seis de Mayo de 1998



José Miguel Arias Carrasco



Renato Lemus Casillas

Hay aire y sol, hay nubes. Allá arriba un cielo
azul y detrás de él tal vez haya canciones;
tal vez mejores voces. . . Hay esperanza, en suma.
Hay esperanza para nosotros, contra nuestro pesar.

Juan Rulfo, *Pedro Páramo*

Agradecimientos

Aunque parezca una contradicción, me resulta tan difícil como agradable escribir estos agradecimientos. Esta paradoja se debe al gran número de personas que, de un modo u otro, me han ayudado durante la realización de esta tesis. Espero que aquellos que olvide incluir me perdonen.

En primer lugar, y lejos de cualquier convencionalismo, tengo que agradecer la ayuda constante prestada por mis dos directores de tesis y la paciencia de la que han hecho gala a lo largo de estos cuatro años. Tanto Pepe, en Sevilla, como Renato, en el D.F., han sabido solventar las dudas y escollos que han ido surgiendo a lo largo de este periodo, prestándome su apoyo siempre que ha sido necesario. He tenido la suerte de encontrar a dos amigos además de a dos excelentes directores.

Este agradecimiento tengo que hacerlo extensivo al resto de personas con las que he colaborado estrechamente durante la realización de la tesis, sin las cuales hubiera sido totalmente imposible realizar este trabajo. Así, tengo que expresar mi más sincero agradecimiento a Alejandro Frank. Él es el culpable de introducción en el campo de los métodos algebraicos en física molecular. Cuando ha sido necesario ha sido capaz de contagiarme su entusiasmo y enseñó a un gachupín como yo el significado de la palabra cuate.

También tengo que agradecer la paciencia e interés mostrados por Joaquín Gómez Camacho; sus comentarios y apreciaciones siempre han sido interesantes, especialmente en lo referente al tratamiento de la dispersión electrónica.

Gracias a Roelof Bijker por la ayuda prestada ayudándome a salir de algún atolladero con los códigos informáticos realizados durante mi estancia en México, y también por sus valiosos comentarios.

Desde aquí querría mostrar mi agradecimiento al profesor Franco Iachello por la colaboración y apoyo prestados durante mi estancia en Yale, donde surgió la posibilidad de abordar de forma algebraica el cálculo de los factores de Franck-Condon poliatómicos. Él consiguió que aquella fuera una estancia tan agradable como productiva.

También mostrar mi gratitud a Thomas Müller y Pat Vaccaro por proporcionarme sus resultados aún no publicados para el S_2O y a Miguel Carvajal por la ayuda con el ajuste

al espectro vibracional del H_2O .

Mi agradecimiento a todos los compañeros del departamento de Física Atómica, Molecular y Nuclear de la Universidad de Sevilla. Gracias a ellos este trabajo se ha llevado a cabo rodeado de un ambiente inmejorable. Entre ellos no quiero olvidar a mis diferentes compañeros de despacho, Ismael, Paco, José Enrique, Miguel y Elvira, por saber soportarme.

También mencionar que el apoyo material prestado por el ICN (Instituto de Ciencias Nucleares) y la UNAM (Universidad Nacional Autónoma de México), la CE y la Junta de Andalucía que, mediante diferentes proyectos y mi beca, han hecho posible la realización de este trabajo.

Quiero enviar desde estas líneas un cariñoso recuerdo para mis abuelos, ya fallecidos, y al resto de mi familia: mi madre, mi padre y mis hermanos. Ellos han sabido como apoyarme estos años, y hacerme superar el “síndrome de doctorando”.

Sólo me queda añadir unas palabras para mis amigos. Para los del otro lado del Océano, en el D.F. y en Yale, y para los de esta orilla, que me aguantan hace ya algunos años. Ellos hacen que la cita de Juan Rulfo que incluyo al principio de la tesis se haga realidad día a día.

...Y para terminar tengo mucho que agradecer a esta tesis pues, aunque como toda pareja hayamos tenido nuestros más y nuestros menos, ella me ha permitido vivir cuatro años llenos de interesantes experiencias.

Prólogo

En esta tesis se presentan los resultados del trabajo realizado durante los últimos cuatro años en el Instituto de Ciencias Nucleares de la Universidad Nacional Autónoma de México y el Departamento de Física Atómica, Molecular y Nuclear de la Universidad de Sevilla. Podemos distinguir en ella dos partes; en la primera, más extensa, se presenta el modelo AOSM (*Modelo de Osciladores Anarmónicos Simetrizados*) para el estudio de la estructura vibracional de moléculas poliatómicas, la segunda aborda el problema de la dispersión de electrones por moléculas polares.

El modelo AOSM utiliza los llamados *métodos algebraicos*, tomando como punto de partida el límite monodimensional del *Modelo Vibrónico*. Este último modelo es el trabajo pionero en la aplicación de la teoría de grupos al estudio de la estructura molecular. En el primer capítulo se presentan la aproximación tradicional al problema de las vibraciones moleculares y los principales aspectos del *Modelo Vibrónico* y su límite monodimensional. El modelo AOSM facilita la conexión con el límite armónico y establece la relación entre la aproximación algebraica y los cálculos en el espacio de configuración.

La simplicidad del álgebra $u(2)$, que constituye la base del modelo, permite que éste sea lo bastante flexible para tratar situaciones muy dispares, como se pondrá de relieve en las aplicaciones presentadas. Siguiendo la metodología algebraica, a través de un modelo relativamente simple se intenta obtener aproximaciones adecuadas a problemas cuya resolución implicaría cálculos complicados en el marco del tratamiento tradicional. En ocasiones, este tipo de modelos son las únicas aproximaciones viables, y permiten alcanzar resultados, cualitativos al menos, que dan una primera idea de la naturaleza del problema.

Se pueden destacar dos aspectos de especial interés en el AOSM. El primero es la combinación que hace de técnicas ligadas al tratamiento tanto de grupos continuos como de grupos discretos; la dinámica del problema se describe mediante el álgebra de Lie $u(2)$, asociada al grupo continuo $U(2)$ y la simetría puntual molecular mediante grupos discretos. El segundo aspecto a destacar, de índole más práctica que el anterior, es la fácil y sistemática aplicación del modelo a diferentes situaciones. Estas dos características,

unidas a unas escasas exigencias de cálculo, pueden hacer del AOSM un instrumento valioso para tratar nuevos datos experimentales.

Como complemento al estudio de las energías vibracionales presentamos cálculos de intensidades de transición. Los resultados obtenidos son interesantes a pesar de que el acuerdo con los datos experimentales resulta peor que en el caso de las energías.

En la segunda parte del trabajo se presentan expresiones analíticas para el cálculo de secciones eficaces diferenciales y otros observables relevantes en un problema de gran interés físico: la dispersión de electrones por moléculas polares. El tratamiento realizado, aunque obtenga resultados analíticos, es diferente de un tratamiento algebraico de la dispersión. Sin embargo, el carácter de los métodos utilizados lo conecta con el tratamiento algebraico dado que evitan la resolución directa del problema siguiendo modelos complicados, lo que en esta ocasión implicaría la resolución de la ecuación de Schrödinger en canales acoplados. Se presenta el formalismo necesario para incluir, dentro las aproximaciones formuladas, la estructura vibracional molecular en el problema de la dispersión electrónica. Esta parte del problema puede ser tratada con el AOSM abriendo la posibilidad de desarrollos futuros en esta dirección.

A lo largo de esta tesis, tanto para el AOSM como para la dispersión electrónica, se presenta la comparación de los cálculos realizados con diferentes resultados experimentales, obteniéndose un buen acuerdo en los casos estudiados.

Los programas informáticos necesarios para la realización de todos los cálculos presentados se han llevado a cabo en lenguaje FORTRAN o en el entorno de programación MATHEMATICA, según las exigencias del problema tratado, y están disponibles para su utilización.

Índice

I	Introducción	5
I.1	El problema de las vibraciones moleculares	8
I.1.1	Coordenadas cartesianas	9
I.1.2	Coordenadas internas	12
I.1.3	Coordenadas internas simetrizadas	15
I.1.4	Segunda cuantización	18
I.2	Modelos Algebraicos	24
I.2.1	El modelo de vibrones	25
I.2.2	El limite monodimensional del modelo de vibrones	44
II	Modelo de osciladores anarmónicos simetrizados (<i>AOSM</i>)	53
II.1	Base adaptada por simetría	56
II.1.1	Método de acoplamiento	58
II.1.2	Método de autofunciones	66
II.2	Operadores adaptados por simetría	75
II.2.1	Límite armónico	76
II.2.2	Redefinición de los generadores	77
II.2.3	Nuevos operadores en <i>AOSM</i>	82
II.3	Conexión con el espacio de configuración	84
II.4	Tratamiento de grados de libertad espúreos	86
II.4.1	Eliminación de modos espúreos en el modelo <i>AOSM</i>	87
II.4.2	Comparación entre métodos de eliminación del espacio espúreo	91

II.5 Tratamiento de moléculas planas	92
II.5.1 Moléculas planas: Formaldehído	92
II.5.2 Moléculas no rígidas	98
III Aplicaciones AOSM (I)	103
III.1 Simetría C_1	103
III.2 Simetría C_{2v}	112
III.2.1 Ozono (O_3)	114
III.2.2 Dióxido de azufre (SO_2)	119
III.2.3 Agua (H_2O)	126
III.3 Simetría D_{3h}	126
III.3.1 Na_3^+	129
III.3.2 Be_3	131
III.3.3 H_3^+	132
III.4 Simetría T_d	135
III.4.1 Cúmulo Be_4	136
III.4.2 Metano (CH_4)	140
IV Aplicaciones AOSM (II)	147
IV.1 Transiciones dipolares infrarrojas	148
IV.2 Factores de Franck-Condon	155
V Dispersión de electrones por moléculas polares	165
V.1 Planteamiento del problema y bases utilizadas	166
V.2 Cálculo de amplitudes de dispersión y secciones eficaces	172
V.3 Aplicaciones	176
VI Conclusiones	185
Apéndice A: Isomorfismo entre álgebra $u(2)$ y osciladores de Morse y Pöschl–Teller monodimensionales	191

A.1 El álgebra $u(2)$	191
A.1.1 Límite $u(1)$	192
A.1.2 Límite $so(2)$	193
A.2 Potenciales de Morse y Pöschl-Teller	195
A.3 Conexión con el espacio de coordenadas	197
Apéndice B: El método de ajuste	201
B.1 Algoritmo de ajuste	201
B.2 Matriz de Correlación	206
B.3 Estimación de errores de los parámetros ajustables	207
Apéndice C: Tablas de los grupos de simetría utilizados	213
Apéndice D: Espectros vibracionales calculados	219

Capítulo I

Introducción

Los capítulos I a IV de esta tesis estudian el problema del estudio de la estructura vibracional molecular desde una aproximación algebraica. El interés por el estudio de la estructura molecular ha crecido recientemente debido a que la espectroscopía vibracional molecular se ha convertido durante los últimos años en un campo especialmente activo. La aparición de láseres potentes y estables, que pueden ser sintonizados y permiten estudiar esquemas de excitación complejos, nuevas técnicas de detección con creciente sensibilidad y la posibilidad de seleccionar entre una gran variedad de moléculas en muestras extremadamente puras y en estados iniciales determinados han dado un fuerte impulso a este campo de investigación [1, 2]. Esto no sólo ha permitido la acumulación de nuevos datos, sino que también ha dado lugar a situaciones cualitativamente diferentes a las hasta ahora conocidas. En estos casos se ha cuestionado la validez de la formulación clásica en función de modos normales [3, 4] y, recientemente, ha tomado auge una formulación alternativa del problema en función de modos locales [5, 6, 7]. Por otra parte, han aparecido nuevos e interesantes problemas dinámicos y estructurales que antes no habían podido ser tratados [8, 9, 10, 11] y, además, la medición de niveles altamente excitados abre nuevas perspectivas en este campo [2, 12, 13].

Esto ha planteado una serie de excitantes problemas aún no resueltos y ha conducido al desarrollo de modelos diferentes a los ya conocidos. Un modelo para tratar de forma alternativa estos problemas es la llamada aproximación algebraica. Iniciada por el profesor

F. Iachello [14, 15, 16, 17], permite atacar problemas que de la forma tradicional serían inabordables o acarrearían grandes dificultades. A raíz de su trabajo han surgido toda una serie de aproximaciones algebraicas en este campo [18, 19, 20, 21, 22].

El objetivo de esta tesis es aclarar algunos aspectos del problema y mostrar la valía de los métodos algebraicos en sistemas moleculares, ampliamente comprobada en otros campos de la física como la física nuclear [23] y de altas energías [24]. Veremos también como las peculiaridades inherentes a un sistema molecular hacen que la aproximación algebraica discurra por caminos muy diferentes a los marcados en el caso nuclear o hadrónico, si se quiere alcanzar un modelo general que sea aplicable a la mayor cantidad de situaciones posibles. Presentaremos el llamado *AOSM*, modelo de osciladores anarmónico simetrizados y su aplicación a diferentes sistemas.

Los métodos algebraicos pueden ser de gran ayuda a la hora de tratar nuevos problemas: su fácil aplicación y versatilidad los hacen una herramienta ideal para el experimentador que necesite de un modelo sencillo que a la vez pueda tomar en consideración las nuevas situaciones a las que se enfrenta.

El ámbito de aplicación del modelo presentado a lo largo de esta tesis se encuadra dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer [25] para un estado electrónico totalmente simétrico. Además, nos centramos en moléculas lo suficientemente rígidas para poder separar, en primera aproximación, los grados de libertad rotacionales de los vibracionales [3, 4]. Esta separación no se realiza en el caso del modelo de vibrones, que presentamos brevemente en el capítulo I, pero sí en el límite $u(2)$ de éste, al que se dedica el resto del trabajo. Aún en este caso pueden incluirse en el Hamiltoniano términos de interacción vibración-rotación que tuviesen en cuenta cierto grado de no rigidez. También se mencionan brevemente los resultados de la aplicación a la estructura vibracional de ciertos cúmulos o agregados metálicos simples [19]. Las aplicaciones del modelo no se limitarán al cálculo de espectros vibracionales (Capítulo III) sino que también presentaremos cálculos de intensidades de transición (Capítulo IV).

Además del estudio de la estructura molecular en el capítulo V presentaremos algunos resultados analíticos que permiten mejorar sensiblemente los obtenidos con la aproxima-

ción de Born para la dispersión de electrones por moléculas polares.

La estructura de la tesis es la siguiente:

- Cap. I Introducción
 - Incluye una breve presentación del problema de las vibraciones moleculares y los métodos tradicionales utilizados para su solución.
 - Revisión de la aplicación de métodos algebraicos en el problema de las vibraciones moleculares. Se presenta el modelo de vibrones, por ser el precursor de estas aproximaciones y por su riqueza algebraica. Se hace especial hincapié en el límite $u(2)$ del modelo de vibrones por ser la base a partir de la cual se desarrolla todo el trabajo presentado a continuación.
- Cap. II Modelo *AOSM* o de osciladores anarmónicos simetrizados.
 - Introducción de la base adaptada por simetría. Ventajas que conlleva y diferentes métodos de construcción.
 - Formulación tensorial del modelo. Construcción sistemática de nuevas interacciones. Ventajas respecto a la formulación tradicional.
 - Conexión con el método tradicional.
 - Procedimiento a seguir en el modelo para la eliminación de los grados espúreos de libertad.
 - Tratamiento de algunas situaciones de interés como el caso de moléculas planas o no rígidas.
- Cap. III Aplicaciones del AOSM. Explicación de los cálculos realizados. Aplicación del modelo AOSM a diferentes sistemas, mostrando la versatilidad y potencia del mismo. Los casos estudiados son
 - Triatómicas C_{1v} : S_2O
 - Triatómicas C_{2v} : O_3 , SO_2 , H_2O

- Triatómicas \mathcal{D}_{3h} : H_3^+ , Be_3 , Na_3^+
 - Tetratómicas \mathcal{T}_d : Cúmulo o agregado (“cluster”) Be_4
 - Pentatómicas \mathcal{T}_d : CH_4
- Cap. IV Estudio de intensidades. Estudio de las posibilidades del modelo en cuanto al cálculo de intensidades de transición como observable complementario a la energía. Presentamos los resultados con dos ejemplos característicos:
 - Intensidades IR en el caso del agua. Seguimos una aproximación simple a la obtención de intensidades de transición.
 - Cálculo de factores de Franck-Condon (FFC) para el S_2O . El procedimiento descrito es especialmente ilustrativo, tanto por ser una buena aproximación al cálculo de factores de Franck-Condon como por permitir la reconstrucción aproximada de la función de onda a partir de datos experimentales de intensidad de transiciones. De este modo se evitan algunas ambigüedades que pueden presentarse en el caso de calcular únicamente el espectro de energías.
 - Cap. V Dispersión de electrones por moléculas. Presentación de algunos nuevos resultados analíticos relativos a la dispersión de electrones por moléculas polares.
 - Cap. VI Conclusiones

I.1 El problema de las vibraciones moleculares

En esta sección trataremos de dar una visión del problema que se plantea al estudiar la estructura vibracional de una molécula poliatómica. Vamos a dar un resumen, necesariamente breve, de la aproximación tradicional a este problema. El porqué de este resumen se centra en dos aspectos, el primero de ellos es plantear el problema del que nos ocuparemos a lo largo de la tesis: el cálculo de espectros vibracionales. El segundo y principal motivo es que nos proporcionará una base a partir de la cual conectar la aproximación algebraica

a la tradicional. Éste es un punto de gran importancia, pues permite eludir la tradicional abstracción de las aproximaciones algebraicas.

Aplicaremos la teoría que vayamos desarrollando a algún ejemplo sencillo, como son las moléculas triatómicas A_3 (simetría D_{3h}) y ABA no lineales (simetría C_{2v}). En [3] y especialmente en [4] puede encontrarse una descripción completa de este tema, así como información complementaria en las referencias citadas a lo largo de esta sección.

Partimos de una molécula con N átomos, y nos centramos en los grados de libertad vibracionales. El número de grados de libertad vibracionales es $3N - 6$, donde hemos eliminado tres grados de libertad correspondientes a la rotación de la molécula como un todo y otros tres de traslación del centro de masa. Esto es equivalente a utilizar un sistema de referencia fijo en la molécula, con origen en el centro de masa y que gira con ella¹. Nuestro problema, por tanto, se reduce a N núcleos que vibran en un potencial $3N - 6$ dimensional que viene dado por la configuración electrónica de la molécula [25].

I.1.1 Coordenadas cartesianas

El tratamiento de este problema admite el uso de diferentes sistemas de coordenadas, analizaremos los más importantes y nos centraremos en aquellos que permitan facilitar la conexión con el modelo algebraico. Comenzamos asociando a cada núcleo un sistema cartesiano centrado en su posición de equilibrio. Si llamamos (x_i, y_i, z_i) a las componentes del vector que nos da la diferencia entre la posición actual del i -ésimo núcleo y su posición de equilibrio (o lo que es equivalente, su posición respecto al sistema cartesiano que le hemos asignado) podemos escribir la energía cinética del sistema como²

$$2T = \sum_{i=1}^N m_i (\dot{x}_i^2 + \dot{y}_i^2 + \dot{z}_i^2) = \sum_{i=1}^N m_i (\dot{\vec{r}}_i)^2 \quad , \quad (\text{I.1})$$

¹La relación entre las coordenadas cartesianas de la molécula y el sistema de referencia utilizado viene dada por las condiciones de Eckart [4]. En el caso de una molécula lineal el número de grados de libertad vibracionales es $3N - 5$ al no tener sentido físico la rotación respecto al eje molecular.

²La validez de las expresiones (I.1), (I.2) y (I.3) para las energías cinética y potencial no es inmediata, al no ser independientes las coordenadas cartesianas que están ligadas por las relaciones de Eckart. Para una discusión acerca de la validez de estas expresiones ver [4].

donde m_i es la masa del i -ésimo núcleo y $\dot{f} = \frac{df}{dt}$. En general el potencial $V(\vec{r})$ es una función complicada de las coordenadas cartesianas, que en el límite de pequeñas oscilaciones puede desarrollarse en serie de Taylor alrededor de la posición de equilibrio como

$$\begin{aligned}
2V &= 2V(\vec{r}^0) + 2 \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial V(\vec{r})}{\partial x_i} x_i + \frac{\partial V(\vec{r})}{\partial y_i} y_i + \frac{\partial V(\vec{r})}{\partial z_i} z_i + \right)_{(\vec{r}=\vec{r}^0)} \\
&+ \sum_{i,j=1}^N \left(\frac{\partial^2 V(\vec{r})}{\partial x_i \partial x_j} x_i x_j + \frac{\partial^2 V(\vec{r})}{\partial y_i \partial y_j} y_i y_j + \frac{\partial^2 V(\vec{r})}{\partial z_i \partial z_j} z_i z_j \right. \\
&+ \left. \frac{\partial^2 V(\vec{r})}{\partial x_i \partial y_j} x_i y_j + \frac{\partial^2 V(\vec{r})}{\partial x_i \partial z_j} x_i z_j + \frac{\partial^2 V(\vec{r})}{\partial y_i \partial z_j} y_i z_j \right)_{(\vec{r}=\vec{r}^0)} + \mathcal{O}(\vec{r}^3) . \quad (\text{I.2})
\end{aligned}$$

Al ser \vec{r}^0 la configuración de equilibrio, el potencial será mínimo en este punto, y haciendo coincidir este mínimo con el origen de potencial tendremos

$$V(\vec{r}^0) = \left(\frac{\partial V(\vec{r})}{\partial \alpha_i} \right)_{(\vec{r}=\vec{r}^0)} = 0 ; \quad \alpha = x, y, z , \quad (\text{I.3})$$

por lo que el potencial nos queda en función de potencias cuadráticas y superiores de \vec{r} .

Podemos definir un nuevo conjunto de coordenadas cartesianas pesadas por la masa que nos simplificarán (I.1) y (I.2). Definimos

$$q_1 = \sqrt{m_1} x_1, q_2 = \sqrt{m_1} y_2, q_3 = \sqrt{m_1} z_3, \dots, q_{3N-1} = \sqrt{m_N} y_N, q_{3N} = \sqrt{m_N} z_N , \quad (\text{I.4})$$

con lo que las expresiones para la energía cinética y potencial se convierten en

$$2T = \sum_{i=1}^{3N} \dot{q}_i^2 \quad (\text{I.5})$$

$$2V = \sum_{i,j=1}^{3N} f'_{ij} q_i q_j + \mathcal{O}(q^3) , \quad (\text{I.6})$$

donde los términos f'_{ij} son las segundas derivadas del potencial $V(q)$ respecto q_i y q_j y reciben el nombre de *constantes de fuerza del potencial*. Si despreciamos los términos de orden superior a dos en q en el potencial y resolvemos las ecuaciones de Euler-Lagrange para el sistema, obtendremos los llamados *modos normales de vibración* del sistema. Resolver este problema implica solucionar el problema de autovalores

$$(F - \omega^2 I) A = 0 , \quad (\text{I.7})$$

donde F es la matriz de las constantes de fuerza del potencial y A la matriz formada por los desplazamientos de cada núcleo. Para solucionar el problema (I.7) es necesario previamente tratar la ecuación secular implícita

$$|F - \omega^2 I| = 0 \quad . \quad (\text{I.8})$$

Al resolver la ecuación secular se obtienen $3N$ valores posibles para ω^2 que son las frecuencias asociadas a cada modo normal. Para cada frecuencia puede resolverse el sistema de ecuaciones lineales (I.7), lo que proporciona las combinaciones de las coordenadas cartesianas que constituyen los modos normales [4]. Hasta ahora no hemos eliminado los grados de libertad de traslación y rotación. Esto hace que seis de las frecuencias calculadas sean nulas y las combinaciones de coordenadas cartesianas obtenidas a partir de ellas en (I.7) correspondan a las tres traslaciones y tres rotaciones de la molécula como un todo³.

Podemos entonces escribir los $3N - 6$ modos normales Q en función de las coordenadas q como

$$Q_i = \sum_{j=1}^{3N} a_{ij} q_j \quad \rightarrow \quad Q = Aq, \quad (\text{I.9})$$

y el Hamiltoniano para estos modos resulta separable en $3N - 6$ problemas de oscilador armónico, al no existir términos cruzados en el potencial

$$H = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{3N-6} \dot{Q}_j^2 + \omega_j^2 Q_j^2 \quad . \quad (\text{I.10})$$

En esta aproximación las energías solución del problema son las energías de oscilador armónico y las funciones de onda son el producto de funciones de onda de oscilador armónico.

Podríamos decir que los modos normales son aquellas vibraciones en las que todos los átomos se mueven de forma que las coordenadas cartesianas de sus desplazamientos varían de forma sinusoidal con el tiempo con una fase común [3].

La principal ventaja del uso de coordenadas cartesianas, pesadas por la masa o no, es la sencillez con que se expresa la energía cinética del sistema (I.1, I.5). Si se desea eliminar la

³De hecho estas combinaciones coinciden con las condiciones de Eckart.

contribución de los seis modos con $\omega = 0$ pueden emplearse las relaciones de Eckart para eliminar seis coordenadas de (I.5) y (I.6). El problema es que esta elección de seis coordenadas resulta arbitraria y, en general, no facilita los cálculos. A continuación veremos una forma más adecuada de conseguir esta eliminación de rotaciones y traslaciones.

I.1.2 Coordenadas internas

Una forma apropiada de eliminar los grados de libertad de rotación y traslación la proporcionan las llamadas *coordenadas internas*. Éstas se definen de forma que describen la configuración interna de la molécula sin ocuparse de su posición en el espacio. La conexión con nuestro modelo resulta más simple en términos de estas coordenadas que de las cartesianas. Una ventaja añadida es que la interpretación física de las constantes de fuerza es más clara al escribir el potencial en función de estas coordenadas que en el caso cartesiano. La principal desventaja que acarrearán estas coordenadas es que la expresión de la energía cinética resulta más complicada. Existen cinco tipos diferentes de coordenadas internas: longitudes de enlace, ángulos de flexión, ángulos de flexión en moléculas lineales, ángulos de flexión fuera del plano y ángulos de torsión. En esta sección sólo trataremos ejemplos de los dos primeros casos.

Es importante distinguir entre las coordenadas internas y las coordenadas internas curvilíneas [26]. En el primero de los casos, si llamamos $\{r_i\}_{i=1}^{3N-6}$ a las coordenadas internas, las definimos imponiendo que la relación que existe entre estas coordenadas y las coordenadas cartesianas es lineal y viene dada por

$$r_i = \sum_{j=1}^{3N} B_{ij} w_j \quad \rightarrow \quad r = Bw \quad , \quad (\text{I.11})$$

donde $w_1 = x_1, w_2 = y_1, w_3 = z_1, w_4 = x_2, \dots, w_{3N} = z_N$. La matriz B tiene dimensiones $(3N-6) \times 3N$, y para su obtención se sigue el procedimiento descrito en [4]. Los elementos de matriz de B son constantes y dependen de la geometría de equilibrio de la molécula. Estas coordenadas, a diferencia de las que describiremos a continuación son rectilíneas pues la variación de una de ellas, r_i , manteniendo al resto constante da como resultado un movimiento rectilíneo de algunos (o todos) los núcleos que forman la molécula. Esto

implica que la variación de la coordenadas de flexión conlleva cambios en coordenadas internas de tensión (Ver figura I.1).

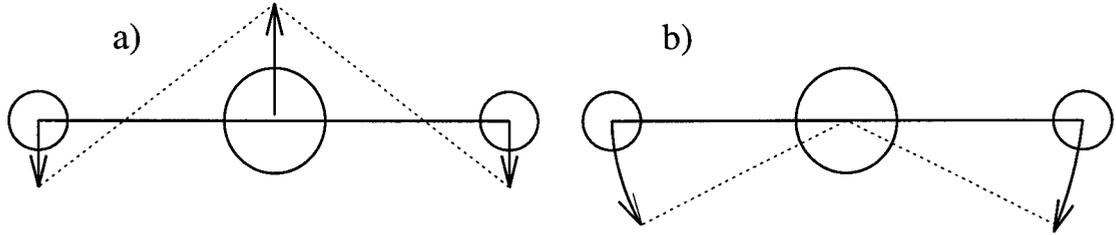


Figura I.1: *Diferencia entre coordenadas de flexión cartesianas (a) y curvilíneas (b) en moléculas ABA lineales.*

Las coordenadas curvilíneas, $\{R_i\}_{i=1}^{3N-6}$, se definen como las puras tensiones o flexiones y, a diferencia de las anteriores, la variación de ángulos no implica la de longitudes. A cada coordenada interna corresponde una coordenada interna curvilínea, pero los desplazamientos de los núcleos, si variamos una de las coordenadas, en general dejan de ser rectilíneos. Esto permite que no se mezclen variaciones de tensión y de flexión, como puede apreciarse en la figura I.1, pero implica que la relación de estas coordenadas con las cartesianas, a diferencia de (I.11), sea no lineal

$$R_i = \sum_{j=1}^{3N} B_{ij} w_j + \frac{1}{2} \sum_{j,k}^{3N} B_{ijk} w_j w_k + \frac{1}{6} \sum_{j,k,l}^{3N} B_{ijkl} w_j w_k w_l \dots \rightarrow R = B \cdot w \quad , \quad (I.12)$$

donde $B \cdot w$ indica el correspondiente producto tensorial. En la definición de ambos tipos de coordenadas seguimos la convención de Hoy et al. [26]. Es fácil ver que si escribimos las coordenadas curvilíneas en función de las r_i obtendremos

$$R_i = r_i + \sum_{j,k=1}^{3N-6} t_{ijk} r_j r_k + \sum_{j,k,l=1}^{3N-6} t_{ijkl} r_j r_k r_l + \dots = r_i + \mathcal{O}(r^2) \quad , \quad (I.13)$$

por lo que en primer orden, para desplazamientos infinitesimales, ambos tipos de coordenadas coinciden. Se demuestra que si nos mantenemos en el límite de potenciales armónicos el uso de unas u otras coordenadas es indiferente [26]. Vamos a considerar las coordenadas r_i , pues nos interesa en principio describir un Hamiltoniano armónico. Cuando sea necesario señalaremos cómo generalizar los resultados obtenidos al caso de coordenadas curvilíneas.

La energía cinética molecular se puede expresar fácilmente en términos de $\{r_i\}$ y resulta ser⁴

$$2T = \sum_{i,j}^{3N-6} g_{ij}^{-1} \dot{r}_i \dot{r}_j = \sum_{i,j}^{3N-6} g_{ij} p_i p_j \quad , \quad (\text{I.14})$$

donde $p_i = \frac{\partial T}{\partial \dot{r}_i}$ es el momento conjugado a la coordenada i -ésima y la matriz G viene dada por

$$g_{ij} = \sum_{k=1}^{3N} \frac{1}{m_k} B_{ik} B_{jk} \quad . \quad (\text{I.15})$$

De acuerdo con la definición (I.11) la matriz G es constante y depende de la geometría de la configuración de equilibrio y de las masas de los N núcleos que forman la molécula.

También podemos desarrollar el potencial en términos de las coordenadas internas y obtendremos

$$2V = \sum_{ij}^{3N-6} f_{ij} r_i r_j + \mathcal{O}(r^3) \quad , \quad (\text{I.16})$$

donde al igual que en (I.6) los valores de f_{ij} son las segundas derivadas del potencial, esta vez respecto a las nuevas coordenadas r_i . Finalmente el Hamiltoniano en términos de las coordenadas internas, desarrollando hasta segundo orden el potencial, puede escribirse como

$$H = \sum_{ij}^{3N-6} (g_{ij} p_i p_j + f_{ij} r_i r_j) \rightarrow H = \frac{1}{2} (p^t G p + r^t F r) \quad . \quad (\text{I.17})$$

Para ilustrar lo dicho hasta ahora estudiaremos los dos ejemplos antes citados, escogiendo

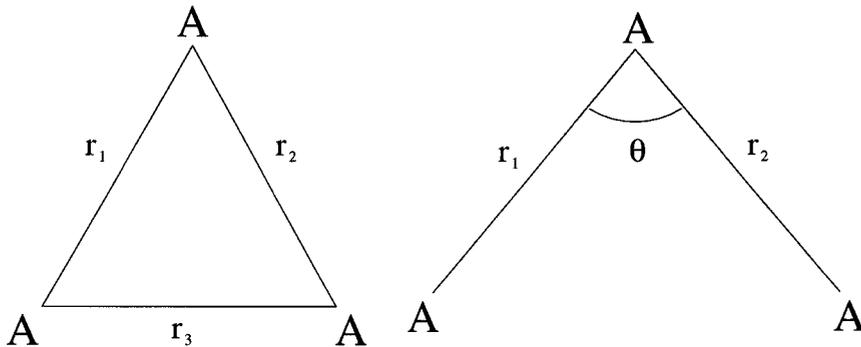


Figura I.2: Elección de coordenadas internas para moléculas A_3 y ABA .

⁴En general, el uso de coordenadas generalizadas complica la expresión (I.5). En este caso para llegar a (I.14) basta con sustituir en (I.5) la definición (I.11) y aplicar la regla de la cadena.

como coordenadas internas las señaladas en la figura I.2. En ambos casos, al no sacarnos el movimiento vibratorio del plano molecular ignoraremos las coordenadas cartesianas z . Para la molécula ABA identificamos r_1 y r_2 como las tensiones de los enlaces entre los átomos ($\bar{1}\bar{2}$) y ($\bar{2}\bar{3}$), respectivamente, mientras que r_3 es la flexión del ángulo $\theta = (\widehat{ABA})$. Obtenemos la siguiente matriz B

$$B(ABA) = \begin{bmatrix} -\sin \theta/2 & -\cos \theta/2 & \sin \theta/2 & \cos \theta/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\sin \theta/2 & \cos \theta/2 & \sin \theta/2 & -\cos \theta/2 \\ -\frac{\cos \theta/2}{L} & \frac{\sin \theta/2}{L} & 0 & -2\frac{\sin \theta/2}{L} & \frac{\cos \theta/2}{L} & \frac{\sin \theta/2}{L} \end{bmatrix} . \quad (\text{I.18})$$

En el otro caso las coordenadas internas son las tres distancias interatómicas: r_1 , r_2 y r_3 (correspondientes a ($\bar{1}\bar{2}$), ($\bar{2}\bar{3}$) y ($\bar{3}\bar{1}$)). La matriz B es entonces

$$B(A_3) = \begin{bmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1/2 & \sqrt{3}/2 & 1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} . \quad (\text{I.19})$$

A partir de estas matrices B podemos construir las matrices G para ambos casos y resultan ser

$$G(ABA) = \begin{bmatrix} \mu_A + \mu_B & \mu_B \cos \theta & -\frac{\mu_B \sin \theta}{L} \\ \mu_B \cos \theta & \mu_A + \mu_B & -\frac{\mu_B \sin \theta}{L} \\ -\frac{\mu_B \sin \theta}{L} & -\frac{\mu_B \sin \theta}{L} & \frac{2(\mu_A + \mu_B(1 - \cos \theta))}{L^2} \end{bmatrix} ; \quad G(A_3) = \mu_A \begin{bmatrix} 3 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & 3 & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 3 \end{bmatrix} , \quad (\text{I.20})$$

donde $\mu_i = 1/m_i$. Las matrices de constantes de fuerza más generales permitidas por la simetría en estos dos casos son

$$F(ABA) = \begin{bmatrix} f_{11} & f_{12} & f_{13} \\ f_{12} & f_{11} & f_{13} \\ f_{13} & f_{13} & f_{33} \end{bmatrix} ; \quad F(A_3) = \begin{bmatrix} f_{11} & f_{12} & f_{12} \\ f_{12} & f_{11} & f_{12} \\ f_{12} & f_{12} & f_{11} \end{bmatrix} . \quad (\text{I.21})$$

I.1.3 Coordenadas internas simetrizadas

A continuación introducimos las llamadas coordenadas internas simetrizadas que denotaremos como ρ . Estas coordenadas, más próximas a los modos normales, consisten en

combinaciones lineales de las coordenadas internas tales que porten representaciones irreducibles del grupo de simetría puntual de la molécula. Si llamamos M a la matriz que simetriza las coordenadas internas se cumple

$$\rho_i = \sum_{j=1}^{3N-6} M_{ij} r_j \quad \rightarrow \quad \rho = Mr, \quad \pi = M^t p \quad . \quad (I.22)$$

La etiqueta de las coordenadas simetrizadas i es una abreviatura para $\{\Gamma\gamma, x\}$, donde Γ es la representación irreducible portada por la coordenada en cuestión mientras que γ varía entre 1 y la dimensión de la representación irreducible Γ ($\gamma = 1, \dots, n_\Gamma$) e indica de qué componente se trata en representaciones irreducibles de dimensión mayor que uno⁵. Por último, x es un parámetro de multiplicidad que distingue entre representaciones irreducibles que se repitan (no confundir con la coordenada cartesiana). Si una determinada representación irreducible aparece una sola vez, entonces la coordenada interna simetrizada coincide con la coordenada normal. Por ejemplo, en el caso de la molécula ABA , s_1 corresponde al modo simétrico de tensión y equivale a escribir $s_{A,1}$, s_2 corresponde al modo simétrico de flexión y sería $s_{A,2}$ mientras que s_3 sería s_B y corresponde al modo de tensión antisimétrico. En la molécula A_3 no se repite ninguna representación irreducible por lo que tendríamos $s_1 = s_{A_1}$, $s_2 = s_{E1}$ y $s_3 = s_{E2}$.

La propiedad más importante de estas coordenadas internas es que poseen etiquetas de simetría. Al ser el Hamiltoniano un operador totalmente simétrico no puede conectar estados con diferente Γ ó γ (Véase II.1) y ésto hace que el Hamiltoniano (I.17) adopte la forma de una matriz de bloques, pues

$$H = \frac{1}{2} \left(\pi^t \mathcal{G} \pi + \rho^t \mathcal{F} \rho \right) \quad , \quad (I.23)$$

donde

$$\begin{aligned} \mathcal{G} &= MGM^t \quad ; \quad \mathcal{G}_{ii'} = \mathcal{G}_{xx'}^\Gamma \delta_{\Gamma\Gamma'} \delta_{\gamma\gamma'} \\ \mathcal{F} &= M^t FM \quad ; \quad \mathcal{F}_{ii'} = \mathcal{F}_{xx'}^\Gamma \delta_{\Gamma\Gamma'} \delta_{\gamma\gamma'} \quad . \end{aligned} \quad (I.24)$$

⁵Como veremos más adelante, en el caso que exista redundancia en las coordenadas internas, las coordenadas simetrizadas dejan de ser una combinación lineal y pasan a depender de una forma más compleja de las coordenadas internas dejando de ser unitaria la matriz M .

En nuestros ejemplos obtenemos las siguientes matrices M

$$M(ABA) = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \end{bmatrix} ; \quad M(A_3) = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ \frac{2}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix} . \quad (\text{I.25})$$

Si aplicamos el cambio (I.24) a las matrices (I.20) y (I.21) obtenemos los siguientes resultados. Para la molécula ABA llegamos a

$$\mathcal{G}(ABA) = \begin{bmatrix} \mu_A + \mu_B(1 + \cos \theta) & -\frac{\sqrt{2}\mu_B \sin \theta}{r} & 0 \\ -\frac{\sqrt{2}\mu_B \sin \theta}{r} & \frac{2(\mu_A + \mu_B(1 - \cos \theta))}{L^2} & 0 \\ 0 & 0 & \mu_A + \mu_B(1 - \cos \theta) \end{bmatrix}$$

$$\mathcal{F}(ABA) = \begin{bmatrix} f_{11}^s & f_{12}^s & 0 \\ f_{12}^s & f_{22}^s & 0 \\ 0 & 0 & f_{33}^s \end{bmatrix} , \quad (\text{I.26})$$

mientras que para el caso A_3 tenemos

$$\mathcal{G}(A_3) = \mu_A \begin{bmatrix} 4 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{5}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{5}{2} \end{bmatrix} ; \quad \mathcal{F}(A_3) = \begin{bmatrix} f_{11}^s + 2f_{12}^s & 0 & 0 \\ 0 & f_{11}^s - f_{12}^s & 0 \\ 0 & 0 & f_{11}^s - f_{12}^s \end{bmatrix} . \quad (\text{I.27})$$

A la vista de estas matrices es fácil apreciar que el Hamiltoniano en el caso A_3 resulta directamente diagonal una vez que se ha realizado el cambio a coordenadas simetrizadas. Esto es debido a que no se repite ninguna representación irreducible y, como dijimos, las coordenadas simetrizadas coinciden con las normales. Por definición estas coordenadas normales llevan el Hamiltoniano armónico a una forma libre de productos cruzados como es (I.27). En el caso ABA esto sólo ocurre para el modo antisimétrico, al haber dos modos con simetría A , éstos se mezclan y el Hamiltoniano no resulta diagonal.

Es posible hallar la expresión de los modos normales en términos de coordenadas internas simetrizadas diagonalizando los bloques para una misma Γ , lo que es equivalente a resolver la ecuación (I.8) para cada bloque

$$|\mathcal{G}^\Gamma \mathcal{F}^\Gamma - \omega^2 I| = 0 \quad . \quad (\text{I.28})$$

Los autovectores resultantes son los modos normales en función de combinaciones de las coordenadas internas simetrizadas.

I.1.4 Segunda cuantización

Para realizar el paso del problema planteado a segunda cuantización definimos los operadores de creación y aniquilación: $a_{\Gamma\gamma,x}^\dagger$ y $a_{\Gamma\gamma,x}$ en función de coordenadas y momentos internos adaptados por simetría

$$a_{\Gamma\gamma,x}^\dagger = \omega_{\Gamma,x} s_{\Gamma\gamma,x} - \frac{i}{2\hbar\omega_{\Gamma,x}} p_{\Gamma\gamma,x} \quad (\text{I.29})$$

$$a_{\Gamma\gamma,x} = \omega_{\Gamma,x} s_{\Gamma\gamma,x} + \frac{i}{2\hbar\omega_{\Gamma,x}} p_{\Gamma\gamma,x} \quad . \quad (\text{I.30})$$

Estos operadores cumplen las relaciones de conmutación bosónicas $[a_{\Gamma\gamma,x}, a_{\Gamma'\gamma',x'}^\dagger] = \delta_{\Gamma\Gamma'} \delta_{\gamma\gamma'} \delta_{xx'}$ y hemos introducido las frecuencias $\omega_{\Gamma,x}$ definidas como

$$\omega_{\Gamma,x}^2 = \frac{1}{2\hbar} \sqrt{\frac{\mathcal{F}_{xx}^\Gamma}{\mathcal{G}_{xx}^\Gamma}} \quad . \quad (\text{I.31})$$

A partir de (I.29) podemos despejar coordenadas y momentos simetrizados en función de los operadores bosónicos

$$\rho_{\Gamma\gamma,x} = (a_{\Gamma\gamma,x}^\dagger + a_{\Gamma\gamma,x})/2\omega_{\Gamma,x} \quad ; \quad \pi_{\Gamma\gamma,x} = i\hbar\omega_{\Gamma,x}(a_{\Gamma\gamma,x}^\dagger - a_{\Gamma\gamma,x}) \quad . \quad (\text{I.32})$$

Si sustituimos (I.32) en el Hamiltoniano (I.23) teniendo en cuenta (I.24) obtenemos

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{\hbar}{2} \sum_{\Gamma,x} \sqrt{\mathcal{F}_{xx}^\Gamma \mathcal{G}_{xx}^\Gamma} \sum_{\gamma} \left(a_{\Gamma\gamma,x}^\dagger a_{\Gamma\gamma,x} + a_{\Gamma\gamma,x} a_{\Gamma\gamma,x}^\dagger \right) \\ &+ \sum_{\Gamma} \sum_{x \neq x'} \left(f_{xx'}^\Gamma + g_{xx'}^\Gamma \right) \sum_{\gamma} \left(a_{\Gamma\gamma,x}^\dagger a_{\Gamma\gamma,x'} + a_{\Gamma\gamma,x} a_{\Gamma\gamma,x'}^\dagger \right) \\ &+ \sum_{\Gamma} \sum_{x \neq x'} \left(f_{xx'}^\Gamma - g_{xx'}^\Gamma \right) \sum_{\gamma} \left(a_{\Gamma\gamma,x}^\dagger a_{\Gamma\gamma,x'}^\dagger + a_{\Gamma\gamma,x} a_{\Gamma\gamma,x'} \right) \quad , \quad (\text{I.33}) \end{aligned}$$

donde hemos definido

$$f_{xx'}^\Gamma = \frac{2\mathcal{F}_{xx'}^\Gamma}{\hbar\omega_{\Gamma,x}\omega_{\Gamma,x'}} \quad , \quad g_{xx'}^\Gamma = 2\hbar\omega_{\Gamma,x}\omega_{\Gamma,x'}\mathcal{G}_{xx'}^\Gamma \quad . \quad (\text{I.34})$$

Si no existen representaciones repetidas sólo sobrevive el primer término del Hamiltoniano, siendo este directamente diagonal. Este Hamiltoniano en segunda cuantización, equivalente al construido en el espacio de coordenadas con (I.26) y (I.27), es

$$\hat{H}_{ABA} = \frac{\hbar}{2} \left[\sum_{i=1}^2 \alpha_i \left(a_{A,i}^\dagger a_{A,i} + a_{A,i} a_{A,i}^\dagger \right) + \alpha_3 \left(a_B^\dagger a_B + a_B a_B^\dagger \right) \right] \quad (\text{I.35})$$

$$+ \beta_1 \left(a_{A,1}^\dagger a_{A,2} + a_{A,1} a_{A,2}^\dagger \right) + \beta_2 \left(a_{A,1}^\dagger a_{A,2}^\dagger + a_{A,1} a_{A,2} \right)$$

$$\hat{H}_{A_3} = \frac{\hbar}{2} \left[\alpha_1 \left(a_{A_1}^\dagger a_{A_1} + a_{A_1} a_{A_1}^\dagger \right) + \alpha_2 \left(a_{E_1}^\dagger a_{E_1} + a_{E_1} a_{E_1}^\dagger + a_{E_2}^\dagger a_{E_2} + a_{E_2} a_{E_2}^\dagger \right) \right] \quad (\text{I.36})$$

donde los coeficientes α_i pueden calcularse en función de la geometría, masas y constantes de fuerza de la molécula utilizando (I.26), (I.27), (I.33) y (I.34).

El Hamiltoniano (I.33) es equivalente al obtenido si se construye el Hamiltoniano más general posible acoplando los operadores de creación, aniquilación hasta segundo orden y exigiendo que el resultado sea totalmente simétrico bajo las operaciones del grupo puntual de simetría. Este procedimiento nos permite tanto traducir interacciones anarmónicas añadidas a (I.33) como conseguir nuevas interacciones acoplando los operadores bosónicos. Además, esto nos permite construir un Hamiltoniano que reproduzca mejor el espectro molecular experimental añadiendo interacciones anarmónicas a (I.33). El formalismo en términos de operadores bosónicos facilita este proceso. Los operadores bosónicos actúan sobre una base armónica⁶

$$|\nu_1 \nu_2 \dots \nu_{3N-6}\rangle_\gamma^\Gamma = \mathcal{N} \left[\left[a_{\Gamma_1, x_1}^\dagger \right]^{\nu_1} \otimes \left[a_{\Gamma_2, x_2}^\dagger \right]^{\nu_2} \otimes \dots \otimes \left[a_{\Gamma_{3N-6}, x_{3N-6}}^\dagger \right]^{\nu_{3N-6}} \right]_\gamma^\Gamma |0\rangle \quad (\text{I.37})$$

donde \mathcal{N} es una constante de normalización.

Pueden añadirse a (I.33) dos tipos de interacciones anarmónicas, ya sean diagonales o no en la base (I.37). Entre las diagonales están las potencias de los operadores de número que aparecen en el Hamiltoniano, cuyo efecto es igual al de las anarmonicidades x_{ij} en un desarrollo de Dunham [27]. También resultan diagonales los momentos angulares vibracionales asociados a representaciones irreducibles bi o tridimensionales. Para las representaciones E y F_2 (en una molécula tetraédrica) se definen como [28]

$$\hat{l}_{A_2} = -i\sqrt{2} \left[a_E^\dagger \otimes a_E \right]^{A_2} \quad ; \quad \hat{l}_{F_1} = i\sqrt{2} \left[a_{F_2}^\dagger \otimes a_{F_2} \right]^{F_1} \quad (\text{I.38})$$

⁶En la sección siguiente se encuentra la definición de producto tensorial (Ver fórmula (I.49)).

Entre las no diagonales, las etiquetas de simetría nos permiten construir cualquier interacción definida en forma tensorial, como las tipo \hat{O}_{xy} definidas en [28] o las interacciones de Fermi [29, 30].

Al utilizar coordenadas internas es necesario incluir conjuntos completos de coordenadas simétricamente equivalentes. En ocasiones esto implica que el número de coordenadas internas sea mayor que el número de grados de libertad vibracionales. Esto conlleva la aparición de coordenadas internas redundantes. Tendremos que hacer frente a este problema en el modelo algebraico (sección II.4 y al tratar el caso del metano en la sección III.4).

Si existe redundancia en las coordenadas internas simetrizadas debe ser eliminada antes de construir el Hamiltoniano en función de las coordenadas internas. Un ejemplo de redundancia lo encontramos si intentamos describir la molécula de metano (CH_4 , véanse las secciones II.4 y III.4) en términos de coordenadas internas. Las coordenadas internas simétricamente equivalentes son diez: las cuatro distancias ($\bar{C}H$) y los seis ángulos (\widehat{HCH}). Sin embargo existen tan sólo nueve grados de libertad vibracionales, por lo que el problema está sobredeterminado. Esto se debe a que los seis ángulos no son independientes: cinco de ellos automáticamente fijan el sexto. Si usamos coordenadas curvilíneas la condición de redundancia es no lineal

$$\sum_{i=1}^{3N-6} \varrho_i s_i + \sum_{ij=1}^{3N-6} \varrho_{ij} s_i s_j + \sum_{ijk=1}^{3N-6} \varrho_{ijk} s_i s_j s_k + \dots = 0 \quad . \quad (I.39)$$

En el caso de coordenadas rectilíneas la condición se reduce a su parte lineal [26, 30]. En principio podríamos despejar una de las coordenadas (al menos en primer orden) y ponerla en función de las cinco restantes. Esta solución no es demasiado efectiva ni elegante, pues obliga a escoger entre las coordenadas, siendo éstas equivalentes.

Una consecuencia de la existencia de redundancia, que afecta por igual a ambos tipos de coordenadas, es que la relación (I.22) deja de ser lineal y unitaria [26]. La eliminación de la redundancia se lleva a cabo en (I.22) mediante la definición de una matriz M en la que sólo tengan cabida las coordenadas simetrizadas físicas. Sin embargo, la relación entre coordenadas internas no simetrizadas y simetrizadas deja de ser invertible y tendremos

que

$$s_i = \sum_{j=1}^{3N-6} V_{ij} \rho_j + \frac{1}{2} \sum_{jk=1}^{3N-6} V_{jk} \rho_j \rho_k + \dots \quad , \quad (\text{I.40})$$

donde los coeficientes de esta relación pueden hallarse sustituyendo (I.40) en (I.22) e igualando potencias de ρ_j [26]. De este modo las coordenadas internas pueden expresarse en función de las coordenadas internas simetrizadas sin involucrar las simetrías no físicas. En primer orden la solución coincide con lo hallado en coordenadas armónicas o rectilíneas, mientras que si trabajamos con coordenadas curvilíneas podemos ir hasta más alto orden en (I.39), normalmente hasta segundo orden [30].

Hay que tener en cuenta que en general las coordenadas ρ_i , a pesar de llevar etiquetas de simetría, no son coordenadas normales sino internas simetrizadas. Es posible reescribirlas en términos de operadores bosónicos con etiquetas locales \bar{b}_i^\dagger , \bar{b}_i asociados a la i -ésima coordenada interna [7]. Podemos escribir entonces

$$a_{\Gamma\gamma,x} = \sum_{i=1}^n m_i^{\Gamma\gamma,x} \bar{b}_i \quad , \quad (\text{I.41})$$

donde n es el número de coordenadas internas simétricamente equivalentes, y los parámetros $m_i^{\Gamma\gamma,x}$ son los mismos que en (I.22).

Sin embargo resulta interesante trabajar en una aproximación realmente local al problema, con los operadores bosónicos b_i^\dagger , b_i tales que su relación con las coordenadas internas y sus momentos asociados sea

$$b_j = \omega_j r_j - \frac{i}{2\omega_j \hbar} p_j \quad , \quad (\text{I.42})$$

y donde

$$\omega_j^2 = \frac{1}{2\hbar} \sqrt{\frac{f_{jj}}{g_{jj}}} \quad . \quad (\text{I.43})$$

Es preciso señalar que los operadores locales introducidos en (I.41) no corresponden a los operadores (I.42), aunque existe una relación entre ellos por medio de una transformación (no lineal en el caso que existan redundancias) que involucra b_i 's y b_i^\dagger 's.

Esta aproximación local se ha demostrado muy interesante, en especial al tratar niveles excitados, donde la anarmonicidad (y con ella el carácter local) juegan un importante papel [6, 7, 31].

Si deseamos utilizar los modos locales para modelar las vibraciones moleculares podemos realizar el paso a segunda cuantización de una forma diferente. Los resultados serán equivalentes a los presentados hasta ahora pero, a diferencia de (I.41), los operadores adaptados por simetría son función de los operadores (I.42). Para ello utilizamos (I.42) para despejar las coordenadas locales con lo que obtenemos

$$r_j = \frac{1}{2\omega_j} (b_j^\dagger + b_j) \quad , p_j = i\hbar\omega_j (b_j^\dagger - b_j) \quad . \quad (\text{I.44})$$

A continuación, en lugar de introducir los operadores de creación aniquilación en el Hamiltoniano (I.23) se hace en (I.17). Una vez sustituidas coordenadas y momentos por operadores b^\dagger y b se construyen operadores bosónicos con etiquetas de simetría siguiendo (I.41), pero utilizando los auténticos operadores locales. Estos se llevan al Hamiltoniano y, finalmente, obtenemos una expresión equivalente a (I.33). Por ejemplo, en el caso ABA los operadores adaptados por simetría a_Γ son

$$a_A = \frac{b_1 + b_2}{\sqrt{2}} \quad ; \quad a_B = \frac{b_1 - b_2}{\sqrt{2}} \quad ; \quad a_a = b_3 \quad , \quad (\text{I.45})$$

donde utilizamos minúsculas para los modos de flexión y mayúsculas para los de tensión. Si escribimos el Hamiltoniano (I.17) usando las matrices $G(ABA)$ y $F(ABA)$ de (I.20) y (I.21) y sustituimos coordenadas y momentos internos por su expresión en función de (I.45) obtenemos

$$\begin{aligned} \hat{H}_{ABA} &= E_0 + \alpha_1(a_A a_a + a_A^\dagger a_a^\dagger) + \alpha_2(a_A a_A + a_A^\dagger a_A^\dagger) + \alpha_3(a_B a_B + a_B^\dagger a_B^\dagger) \\ &+ \alpha_4(a_A a_a^\dagger + a_A^\dagger a_a) \end{aligned} \quad (\text{I.46})$$

$$+ \beta_1 a_A^\dagger a_A + \beta_2 a_B^\dagger a_B + \beta_3 a_a^\dagger a_a \quad . \quad (\text{I.47})$$

En la tabla I.1 puede verse la dependencia en los elementos de las matrices F y G de los parámetros del Hamiltoniano (I.46). Gracias a las etiquetas de simetría de los operadores a_Γ , este Hamiltoniano puede construirse, igual que (I.33), mediante los diferentes acoplamientos a la representación totalmente simétrica de productos de operadores de creación–aniquilación. En este caso se emplea una base armónica similar a (I.37), con la diferencia de que en vez de los operadores simetrizados se construye con los operadores

α_1	$\frac{f_{13}}{2\sqrt{2}\omega_1\omega_3} - \sqrt{2}\hbar^2 g_{13}\omega_1\omega_3$	α_2	$\frac{f_{12}}{4\omega_1^2} - \hbar^2\omega_1^2 g_{12}$
α_3	$\hbar^2\omega_1^2 g_{12} - \frac{f_{12}}{4\omega_1^2}$	α_4	$\frac{f_{13}}{2\sqrt{2}\omega_1\omega_3} + \sqrt{2}\hbar^2\omega_1\omega_3 g_{13}$
β_1	$2\hbar\sqrt{f_{11}g_{11}} + 2\hbar^2\omega_1^2 g_{12} + \frac{f_{12}}{2\omega_1^2}$	β_2	$2\hbar\sqrt{f_{11}g_{11}} - 2\hbar^2\omega_1^2 g_{12} - \frac{f_{12}}{2\omega_1^2}$
β_3	$2\sqrt{f_{33}g_{33}}\hbar$	E_0	$(2\sqrt{f_{11}g_{11}} + \sqrt{f_{33}g_{33}})\hbar$

Tabla I.1: Expresión de los parámetros del Hamiltoniano de una molécula ABA en términos de matrices F y G .

locales. De nuevo es posible incluir anarmonicidad en el sistema mediante la inclusión (igual que en el desarrollo de Dunham) de operadores que impliquen el producto de más de dos operadores de creación aniquilación (operadores de tres, cuatro cuerpos etc.) que pueden ser diagonales o no en la base armónica. Volveremos a comentar este aspecto en la sección II.3, cuando tratemos la conexión del modelo algebraico con otros cálculos.

Por último, antes de terminar esta sección, es obligado mencionar una de las herramientas más utilizadas en el estudio de la estructura molecular: los cálculos *ab initio*. Estos cálculos se diferencian de nuestra aproximación al problema en que carecen del carácter fenomenológico de los modelos algebraicos. Tratan de resolver la ecuación de Schrödinger completa, calculando los potenciales internucleares que originan las diferentes configuraciones electrónicas [32]. Por tanto no necesitan de ninguna medida experimental para llevar a cabo sus cálculos. Este campo de la química cuántica ha experimentado un enorme desarrollo en los últimos años aparejado al incremento del poder de cálculo de las computadoras. Existen algunos sistemas sencillos como el H_3^+ donde estos métodos son la mejor y casi única aproximación al problema [33], pero al analizar moléculas más complejas los cálculos se vuelven intratables siendo necesario recurrir a otros métodos, y aún en el caso que fuesen factibles las aproximaciones implicadas hacen que los resultados se hallen muy lejos de la precisión requerida por las medidas experimentales. Por tanto, es necesario observar cálculos *ab initio* y algebraicos como dos aproximaciones complementarias más que competitivas, que siguen filosofías y fines completamente diferentes.

I.2 Modelos Algebraicos

Son dos las características principales de los que se denominan modelos algebraicos. La primera de ellas es el importante papel que juegan en ellos las simetrías del sistema, la otra es su formulación matricial.

El concepto de simetría es extremadamente importante en todos los campos de la Física. Esto hace que la rama de las matemáticas que estudia la simetría, llamada *Teoría de Grupos*, tenga una gran importancia en todos los campos de la ciencia y sea la base de los llamados modelos algebraicos. Es bien sabido que la existencia de simetrías en un sistema clásico da lugar a la aparición de magnitudes conservadas. El equivalente cuántico de estas magnitudes conservadas corresponde a los números cuánticos que permiten etiquetar de forma sistemática los estados del sistema.

La simetría tiene un carácter intuitivo cuando nos referimos a las simetrías geométricas de un sistema. En el caso de las moléculas esta simetría estaría dada por el *grupo puntual de simetría* de la molécula, que permite predecir la aparición de niveles degenerados en el espectro vibracional así como reglas de selección para las posibles transiciones. Estas simetrías geométricas han sido ampliamente estudiadas desde los comienzos de la espectroscopía molecular y juegan un papel principal en la formulación de cualquier modelo de vibraciones moleculares [3, 4]. Los grupos de simetría se caracterizan por ser grupos discretos finitos [34] (salvo en el caso de moléculas lineales).

Los grupos continuos, con infinitos elementos y que pueden ser etiquetados por parámetros que varían de forma continua, han pasado a adquirir una enorme importancia. La utilización de estos grupos continuos se debe a que el concepto de simetría es más profundo que la pura simetría geométrica. Existen gran cantidad de simetrías diferentes a la geométrica, tales como la permutacional, de norma (“gauge”), de espín o de isoespín. Al tomar en cuenta estas tres últimas simetrías los grupos continuos juegan un papel esencial, en especial los grupos y álgebras de Lie [35]. Dentro de estos últimos, los grupos unitarios han adquirido un gran peso en Física Nuclear y de Partículas. Ha aparecido el concepto de *álgebra dinámica* o *SGA* (Spectrum Generating Algebra), con el que la simetría pasa

de jugar un papel estático a uno dinámico. Esto amplía enormemente la importancia de la simetría en la descripción del sistema. La descripción se hace sensiblemente más completa y se complementa el conocimiento de la degeneración espectral con el de las posibles transiciones entre estados. El Hamiltoniano y todos los operadores del sistema se expresan en términos de los generadores del álgebra dinámica. Esto permite calcular de manera fácil, e incluso analítica en ciertos límites, las propiedades del sistema.

La formulación matricial de la mecánica cuántica está menos extendida que la ondulatoria aunque presenta una importante ventaja: la facilidad de las operaciones que implica, de carácter algebraico, frente a las integro-diferenciales que conlleva la formulación ondulatoria.

Como ejemplo más característico y con mayor éxito dentro de los modelos algebraicos podemos destacar el Modelo de Bosones en Interacción (IBM, *Interacting Bosons Model*) [23]. Éste se introdujo inicialmente para el estudio de la estructura de los núcleos par-par y fue luego ampliándose a sistemas nucleares más complejos, dando cuenta de una gran variedad de situaciones experimentales. En la siguiente sección presentaremos brevemente los principios de la aproximación algebraica y examinaremos de forma sucinta el modelo de vibrones o modelo $u(4)$. A continuación nos centraremos en el límite monodimensional del modelo $u(4)$, el llamado modelo $u(2)$.

I.2.1 El modelo de vibrones

En esta sección explicamos la filosofía de la aproximación algebraica a través de un problema físico, usando como ejemplo la descripción mediante el álgebra $u(4)$ de la estructura vibro-rotacional de una molécula diatómica. Brevemente comentaremos cómo se puede llevar a cabo la ampliación de esta descripción a moléculas más complejas.

El modelo de vibrones resulta un ejemplo adecuado por ser el trabajo que abrió el campo de la aplicación de modelos algebraicos a la descripción de la estructura molecular [14]. Aunque las matemáticas del modelo son más complejas que las del modelo $u(2)$ pueden ser descritas de manera sencilla, al menos en el caso diatómico, a la vez que

permiten tratar simultáneamente las espectroscopías vibracional y rotacional. Por último, presentando en primer lugar el modelo de vibrones y a continuación el $u(2)$ seguimos el orden cronológico en el que estos modelos fueron enunciados.

Los pasos a seguir para la descripción algebraica de un sistema son los siguientes [17, 36]

- Asignación de un *álgebra dinámica* al sistema, \mathcal{G} . La principal característica de este álgebra es que el conjunto de todos los estados del sistema portan una representación irreducible de la misma. Es importante no confundir con el *álgebra de simetría* del Hamiltoniano. Ésta abarca las transformaciones que dejan invariante el Hamiltoniano del sistema y debe estar contenida en la anterior.
- Expresión de todos los operadores del sistema (entre ellos el Hamiltoniano) en términos de los generadores del álgebra dinámica. Es sabido que conociendo las constantes de estructura del álgebra (o lo que es lo mismo, las relaciones de conmutación de los generadores) pueden calcularse los elementos de matriz de los generadores de forma algebraica. Por tanto, podemos calcular algebraicamente todas las magnitudes de interés.
- Estudio de las diferentes *simetrías dinámicas* posibles. Las simetrías dinámicas son diferentes descomposiciones del álgebra dinámica en cadenas de subálgebras. El álgebra de simetría del Hamiltoniano debe formar parte de estas subálgebras. Cada simetría dinámica nos provee de posibles etiquetas para los estados y pueden estar asociadas a situaciones físicas de interés.
- Estudio de las reglas de bifurcación (*branching rules*) para las diferentes simetrías dinámicas así como de los autovalores de los operadores de Casimir (u operadores invariantes) de las subálgebras que aparecen en las diferentes descomposiciones del álgebra dinámica. Estos autovalores nos proporcionan etiquetas para los estados (buenos números cuánticos).
- Si el Hamiltoniano sólo posee operadores de una determinada simetría dinámica (de

una sola cadena de grupos) entonces se pueden expresar sus autovalores, las energías, de forma analítica. En el caso que existan diferentes cadenas, y el Hamiltoniano sea función de operadores provenientes de varias de ellas, entonces se procede a la diagonalización numérica del mismo. En cualquier caso ésta es una aproximación fenomenológica al problema, y es necesario buscar mediante un método adecuado los parámetros que mejor reproduzcan la información experimental. Una vez fijados estos parámetros se puede tratar de predecir valores no medidos de las magnitudes parametrizadas o buscar una interpretación a dichos parámetros en el marco de alguna teoría microscópica.

El álgebra dinámica que empleamos para la descripción del espectro vibro-rotacional de una molécula diatómica es el álgebra $u(4)$. Permite describir la molécula como un rotor, rígido o no, aportando los tres grados de libertad necesarios. La elección de este álgebra viene dictada por razones físicas, pues la naturaleza dipolar de la estructura molecular hace que sean tres los grados de libertad relevantes. Para un sistema con n grados de libertad el álgebra dinámica apropiada es $u(n + 1)$ [37]. En el caso nuclear la naturaleza cuadrupolar del problema hace que el álgebra empleada sea $u(6) = u(5 + 1)$ [23].

Vamos a extendernos un poco en el porqué de este grado de libertad “añadido”. Supongamos que nos limitamos a los tres grados de libertad originales que llamaremos $\{x_i\}_{i=1}^3$ y además consideramos que la molécula vibra como un oscilador armónico. La aproximación algebraica al problema sería la siguiente: Si tenemos en cuenta los momentos conjugados p_i y pasamos a segunda cuantización [38], obtenemos tres operadores bosónicos de creación (aniquilación) b_i^\dagger (b_i). Los productos bilineales $G_{ij} = b_i^\dagger b_j$ generan el álgebra $u(3)$, y el Hamiltoniano quedaría en función del operador de número de $u(3)$

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{\nu=1}^3 b_\nu^\dagger b_\nu + \frac{3}{2} \quad (\text{I.48})$$

Simplemente hemos constatado el hecho conocido de que $u(3)$ es el álgebra de simetría del oscilador armónico tridimensional.

Siendo una buena primera aproximación, el considerar la molécula en términos de vibración como un oscilador armónico no es completamente satisfactorio. A diferencia de

lo que ocurre en el caso armónico, el número máximo de cuantos de vibración debe ser finito, pues existe un límite de disociación a partir del cual la molécula se rompe. Además los niveles experimentales no están equiespaciados como en el caso armónico; a medida que aumenta el número de cuantos de excitación, la distancia entre un nivel y el siguiente va disminuyendo, señal clara de la anarmonicidad del problema. Por último, a cada nivel vibracional puede asignarse una banda rotacional. En el caso del oscilador armónico los niveles con diferente momento angular (l) son degenerados.

Buscamos pues una estructura espectral que sea similar a la obtenida con el desarrollo de Dunham [27]. En primera aproximación resultaría que la energía del nivel con v cuantos de excitación y momento angular l es $E_{v,l} = E_0 + wv - w_x v^2 + Bl(l+1)$.

La introducción de un cuarto bosón, ampliando el álgebra de $u(3)$ a $u(4)$, permite modelar este tipo de espectros. Aparecen así de forma natural el límite de disociación y la anarmonicidad en el problema. El potencial descrito por este álgebra $u(4)$ sería un potencial de Morse tridimensional (Véase Apéndice A).

Si consideramos cuatro operadores bosónicos de creación-aniquilación tenemos dieciséis productos bilineales G_{ij} que generan $u(4)$ [35]. Ésta será nuestra álgebra dinámica, y es importante tener en cuenta que el Hamiltoniano de la molécula es invariante bajo rotaciones. Esto quiere decir que $so(3)$ es el álgebra de simetría de nuestro problema por lo que debemos conservar el momento angular en las transformaciones que sigan a continuación. La conservación del momento angular indica que es ventajoso utilizar operadores bosónicos con carácter tensorial bajo $so(3)$. Si pasamos a estos operadores (lo que es equivalente a pasar de coordenadas cartesianas a coordenadas esféricas) [35] obtenemos un operador bosónico escalar $s^\dagger(s)$ y otro vectorial $p_\nu^\dagger(p_\nu)$; $\nu = 1, 2, 3$. El operador escalar lleva asociado momento angular cero y paridad positiva (0^+) y el vectorial momento angular uno y paridad negativa (1^-). A diferencia de los operadores de creación p^\dagger , los operadores p de aniquilación no se transforman bajo rotaciones como operadores tensoriales, pero esto se soluciona definiendo unos nuevos operadores $\tilde{p}_\nu = (-1)^\nu p_{-\nu}$ que sí se transforman tensorialmente.

Una vez que contamos con operadores que se transforman adecuadamente bajo $so(3)$

podemos construir nuevos operadores mediante su producto tensorial. El producto tensorial esférico de dos operadores $\hat{T}_{\mu_1}^{(\lambda_1)}$, $\hat{S}_{\mu_2}^{(\lambda_2)}$, $\mu_i = -\lambda_i, \dots, \lambda_i$ ($i = 1, 2$) se define como

$$\hat{W}_{\mu}^{(\lambda)} \equiv \left[\hat{T}^{(\lambda_1)} \times \hat{S}^{(\lambda_2)} \right]_{\mu}^{(\lambda)} = \sum_{\mu_1, \mu_2} \langle \lambda_1 \mu_1 \lambda_2 \mu_2 | \lambda \mu \rangle \hat{T}_{\mu_1}^{(\lambda_1)} \hat{S}_{\mu_2}^{(\lambda_2)}, \quad (\text{I.49})$$

siendo $\langle \lambda_1 \mu_1 \lambda_2 \mu_2 | \lambda \mu \rangle$ los coeficientes de Clebsch-Gordan de $so(3)$.

Redefinimos entonces los generadores de $u(4)$ mediante el producto tensorial de los operadores de creación y aniquilación esféricos. Los nuevos operadores son

$$\left. \begin{aligned} \hat{n}_s &\equiv \left[\hat{s}^{\dagger} \times \tilde{s} \right]_0^{(0)} \\ \hat{n}_p &\equiv -\sqrt{3} \left[\hat{p}^{\dagger} \times \tilde{p} \right]_0^{(0)}, \end{aligned} \right\} \text{escalar (1 componente, } l = 0 \text{);}$$

$$\hat{J}_{\mu} \equiv \sqrt{2} \left[\hat{p}^{\dagger} \times \tilde{p} \right]_{\mu}^{(1)}, \quad \text{pseudo-vector (3 componentes, } l = 1 \text{);}$$

$$\left. \begin{aligned} \hat{D}_{\mu} &\equiv \left[\hat{p}^{\dagger} \times \tilde{s} + \hat{s}^{\dagger} \times \tilde{p} \right]_{\mu}^{(1)} \\ \hat{D}'_{\mu} &\equiv i \left[\hat{p}^{\dagger} \times \tilde{s} - \hat{s}^{\dagger} \times \tilde{p} \right]_{\mu}^{(1)}, \end{aligned} \right\} \text{vector (3 componentes, } l = 1 \text{);}$$

$$\hat{Q}_{\mu} \equiv \left[\hat{p}^{\dagger} \times \tilde{p} \right]_{\mu}^{(2)}, \quad \text{tensor de orden dos (5 componentes, } l = 2 \text{).}$$
(I.50)

Es importante el uso de estos generadores tensoriales, más adecuados a la naturaleza del problema que los \hat{G}_{ij} cartesianos. Al construir el Hamiltoniano el uso de estos operadores reduce el número de parámetros arbitrarios, dando un sentido físico a las interacciones. En el próximo capítulo, al introducir el modelo *AOSM*, observaremos que de nuevo el acoplamiento tensorial juega un importante papel, pero en esta ocasión será respecto a G , el grupo puntual de simetría, y no respecto a $so(3)$.

El Hamiltoniano más general, tomando en cuenta interacciones de hasta dos cuerpos, hermítico y escalar bajo $so(3)$ puede escribirse como

$$\begin{aligned} \hat{H} &= E_0 + e_0 \left[\hat{s}^{\dagger} \times \tilde{s} \right]_0^{(0)} + e_1 \left[\hat{p}^{\dagger} \times \tilde{p} \right]_0^{(0)} + u_0 \left[\left[\hat{p}^{\dagger} \times p^{\dagger} \right]^{(0)} \times \left[\tilde{p} \times \tilde{p} \right]^{(0)} \right]_0^{(0)} \\ &+ u_1 \left[\left[\hat{p}^{\dagger} \times p^{\dagger} \right]^{(2)} \times \left[\tilde{p} \times \tilde{p} \right]^{(2)} \right]_0^{(0)} + u_2 \left[\left[\hat{p}^{\dagger} \times p^{\dagger} \right]^{(0)} \times \left[\hat{s} \times s \right]^{(0)} + \text{h.c.} \right]_0^{(0)} \\ &+ u_3 \left[\left[\hat{p}^{\dagger} \times s^{\dagger} \right]^{(1)} \times \left[\tilde{p} \times s \right]^{(1)} \right]_0^{(0)} + u_4 \left[\left[\hat{s}^{\dagger} \times s^{\dagger} \right]^{(0)} \times \left[s \times s \right]^{(0)} \right]_0^{(0)}. \end{aligned}$$

Pasamos a continuación a examinar las posibles subálgebras de $u(4)$ que contengan a su vez a $so(3)$, lo que es equivalente a buscar las posibles simetrías dinámicas.

$u(4)$	$\{\hat{n}_s, \hat{n}_p, \hat{J}_\mu, \hat{D}_\mu, \hat{D}'_\mu, \hat{Q}_\mu\}$	$\hat{N} = \hat{n}_s + \hat{n}_p$ $\hat{C}_2[u(4)] = \hat{C}_2[u(3)] + \hat{N}(\hat{N} + 3) - \hat{n}_p(\hat{n}_p + 2)$
$u(3)$	$\{\hat{n}_p, \hat{J}_\mu, \hat{Q}_\mu\}$	$\hat{n}_p; \hat{C}_2[u(3)] = \frac{1}{3}\hat{n}_p + \frac{1}{2}\hat{L}^2 + \hat{Q}^2 = \hat{n}_p(\hat{n}_p + 2)$
$so(4)$	$\{\hat{J}_\mu, \hat{D}_\mu(\text{o } \hat{D}'_\mu)\}$	$\hat{C}_2[so(4)] = \hat{D}^2 + \hat{J}^2$
$so(3)$	$\{\hat{J}_\mu\}$	$\hat{C}_2[so(3)] = \hat{J}^2$
$so(2)$	$\{\hat{J}_0\}$	$\hat{C}_1[so(2)] = \hat{J}_0; \hat{C}_2[so(2)] = \hat{J}_0^2$

Tabla I.2: Generadores y operadores de Casimir de las subálgebras de $u(4)$.

Existen únicamente dos casos que contengan a $so(3)$ ⁷ y son los siguientes:

$$\begin{aligned}
 (a) \quad & u(4) \supset u(3) \supset so(3) \supset so(2), \\
 (b) \quad & u(4) \supset so(4) \supset so(3) \supset so(2).
 \end{aligned}
 \tag{I.51}$$

En la tabla I.2 pueden encontrarse los generadores y operadores de Casimir (hasta segundo orden en los generadores) de cada subálgebra. Una vez que conocemos las diferentes simetrías dinámicas, éstas nos proporcionan posibles bases para proceder a la diagonalización del Hamiltoniano. En este caso obtenemos dos bases que son:

$$\begin{aligned}
 (a) \quad & \begin{array}{cccc} u(4) & \supset & u(3) & \supset & so(3) & \supset & so(2) \\ |[N] & & n_p & & j & & m_j \end{array}, \\
 (b) \quad & \begin{array}{cccc} u(4) & \supset & so(4) & \supset & so(3) & \supset & so(2) \\ |[N] & & \omega & & j & & m_j \end{array}.
 \end{aligned}
 \tag{I.52}$$

⁷Existen dos realizaciones posibles de $so(4)$ a partir de los generadores de $u(4)$ [36]. En ambas se utilizan como generadores los tres operadores de momento angular, pero una añade a éstos los operadores \hat{D}_ν y la otra los \hat{D}'_ν . Ambas se conectan mediante una transformación canónica y sus propiedades son muy similares.

Las reglas de bifurcación en estos casos son bien conocidas [14, 17]

$$\begin{aligned}
 (a) \quad & n_p = N, N - 1, \dots, 1, 0 \quad ; \\
 & j = n_p, n_p - 2, \dots, 1 \text{ ó } 0 \text{ (} n_p \text{ impar o par) } \quad ; \\
 & m_j = -j, -j + 1, \dots, j - 1, j \quad ; \\
 (b) \quad & \omega = N, N - 2, \dots, 1 \text{ ó } 0 \text{ (} N \text{ impar o par) } \quad ; \\
 & j = \omega, \omega - 1, \dots, 1, 0 \quad ; \\
 & m_j = -j, -j + 1, \dots, j - 1, j \quad .
 \end{aligned} \tag{I.53}$$

Nos ocuparemos a continuación de examinar brevemente las dos simetrías dinámicas halladas. Es común a ambas la etiqueta N en $u(4)$. El que sea necesaria una sola etiqueta en vez de las cuatro que denotan una representación general de $u(4)$ se debe a que al trabajar con bosones la representación irreducible de $u(4)$ que empleamos es la totalmente simétrica $[N] = [N\dot{0}] = [N000]$. Ésta corresponde a un tablero de Young con una sola fila de N piezas. Fijar el número cuántico N equivale a seleccionar el número de estados ligados de que va a constar nuestro potencial anarmónico (Ver apéndice A) y es una constante para todos ellos. Quedan pues en ambos casos otros tres números cuánticos para identificar los estados vibro-rotacionales de la molécula, lo que es de esperar al tratar con un oscilador (anarmónico o no) tridimensional: un número será el llamado número cuántico radial y los otros dos los números cuánticos angulares. En este caso no existen problemas de etiquetas perdidas o números cuánticos ocultos (*missing labels*) por lo que la tarea se ve facilitada.

Simetría dinámica $u(3)$

El paso de $u(4)$ a $u(3)$ resulta trivial por formar parte de la cadena canónica [36]. Partiendo de representaciones totalmente simétricas de $u(4)$ se llega a representaciones también totalmente simétricas de $u(3)$ etiquetadas por n_p .

Al estudiar qué representaciones irreducibles de $so(3)$ están contenidas en una representación n_p de $u(3)$ llegamos al resultado que estados con paridad positiva (número par de bosones p) tienen momento angular par y, al contrario, los estados de paridad negativa tendrán momento angular impar yendo de n_p a 0 en el primer caso y a 1 en el segundo

[36, 39]. Finalmente el paso de $so(3)$ a $so(2)$ es conocido por ser el usual en el álgebra de momento angular, siendo j el número cuántico asociado al módulo del momento y m_j el asociado a una de sus componentes. La base asociada a esta simetría dinámica tiene la forma $[[N]n_p j m_j\rangle$.

Si suponemos que el sistema no se encuentra sometido a campo externo alguno que defina una dirección privilegiada en el espacio, no es necesario incluir los operadores de Casimir de $so(2)$ y el Hamiltoniano asociado a esta simetría dinámica es el siguiente

$$\hat{H}^{(a)} = E_0 + \epsilon \hat{n}_p + \alpha \hat{n}_p(\hat{n}_p + 3) + \beta \hat{j}^2 \quad (I.54)$$

$$= E_0 + e \hat{C}_1[u(3)] + a \hat{C}_2[u(3)] + b \hat{C}_2[so(3)] \quad , \quad (I.55)$$

donde hemos usado los operadores de la tabla I.2 que están asociados a las subálgebras de esta cadena concreta. La conexión entre los parámetros $\{e, a, b\}$ y $\{\epsilon, \alpha, \beta\}$ es simple. Los Casimires de $u(4)$ no se incluyen pues no darían más que una contribución a la constante E_0 . Este Hamiltoniano es diagonal en la base asociada a la simetría dinámica, y los valores que toma la energía vienen dados por

$$E^{(a)} = E^{(a)}(N, n_p, j) = E_0 + \epsilon n_p + \alpha n_p(n_p + 3) + \beta j(j + 1) \quad , \quad (I.56)$$

donde las reglas (I.53) nos dan los valores que toman n_p y j una vez fijado N .

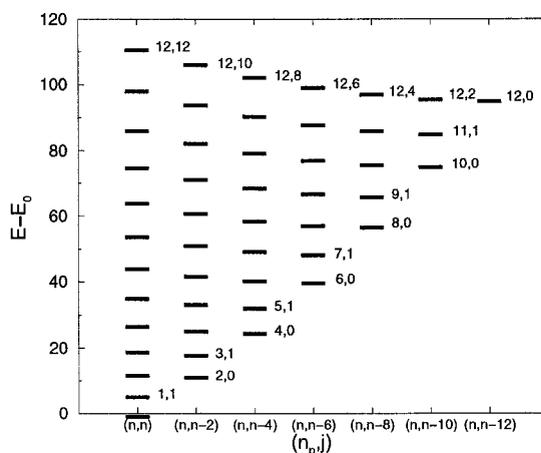


Figura I.3: Espectro de energías (I.56) con valores $N = 12$, $\epsilon = 5$, $\alpha = .2$ y $\beta = .1$.

Puede verse que si $\alpha = \beta = 0$ entonces tenemos el espectro de un oscilador armónico tridimensional truncado. En la figura (I.3) se muestra la forma de este espectro de energías

para el caso en el que $\alpha, \beta \ll \epsilon$. Se rompen las degeneraciones del espectro armónico y obtenemos como resultado el espectro típico de un oscilador anarmónico no rígido. Este límite resulta apropiado al estudio de moléculas débilmente ligadas; por ejemplo las llamadas moléculas de Van der Waals [11].

Simetría dinámica $so(4)$

En esta simetría dinámica el paso de $u(4)$ a $so(4)$ viene dado como antes por [36, 39] siendo el resto de relaciones necesarias triviales por tratarse de la cadena canónica de $so(4)$. Puede demostrarse que si partimos de una representación totalmente simétrica de $u(4)$, ésta solo contiene representaciones completamente simétricas de $so(4)$, con lo que podemos prescindir de la segunda etiqueta asociada a este álgebra. La base para el límite $so(4)$ tiene la forma $|[N]\omega jm_j\rangle$.

El Hamiltoniano $so(4)$, diagonal en esta base, es

$$\hat{H}^{(b)} = E_0 + A(\hat{D}^2 + \hat{J}^2) + B\hat{J}^2 = E_0 + A\hat{C}^2[so(4)] + B\hat{C}^2[so(3)] \quad , \quad (I.57)$$

tomando las energías los siguientes valores

$$E^{(b)} = E^{(b)}(N, \omega, j) = E_0 + A\omega(\omega + 2) + B j(j + 1) \quad . \quad (I.58)$$

Este caso resulta particularmente interesante, pues su límite monodimensional será utilizado ampliamente a lo largo de este trabajo. Si definimos un número cuántico vibracional $v = \frac{N-\omega}{2}$ y hacemos cero la energía del estado fundamental (eliminando el término constante en el Hamiltoniano) entonces (I.58) se transforma en

$$E^{(b)} = E^{(b)}(N, v, j) = 4Av(N + 1 - v) - B j(j + 1) \quad . \quad (I.59)$$

Más adelante veremos que la diferencia fundamental entre este caso y el monodimensional es la presencia de la contribución rotacional. Puede demostrarse (Ver Apéndice A) que la simetría dinámica $so(4)$ corresponde estrechamente al espectro vibro-rotacional de un oscilador de Morse tridimensional. Este caso corresponde a una molécula anarmónica rígida, a diferencia del caso anterior. El número N está relacionado con la profundidad del oscilador de Morse, fijando el número máximo de estados ligados que éste soporta.

Si comparamos el espectro (I.59) con el espectro de un Morse [40, 41] tenemos que

$$\omega_e = 4A(N + 1) \quad (\text{I.60})$$

$$\omega_e x_e = -4A \quad . \quad (\text{I.61})$$

Este caso se puede identificar como un caso particular del desarrollo de Dunham [27], de gran importancia al analizar los niveles vibro-rotacionales moleculares. Por tanto, es posible estudiar diferentes moléculas fijando N si se conocen ω_e y $\omega_e x_e$. Una vez fijado N pueden ajustarse A y B para reproducir lo más fielmente posible el espectro en cuestión.

Es de esperar que una molécula real no se ajuste de forma exacta a ninguno de los dos casos anteriores. Entonces puede ser necesario acudir a un Hamiltoniano general, que no es diagonal en ninguna de las dos bases asociadas a simetrías dinámicas

$$\hat{\mathcal{H}} = E_0 + \epsilon \hat{n}_p + \alpha \hat{n}_p(\hat{n}_p + 3) + A (\hat{D}^2 + \hat{J}^2) + \beta \hat{J}^2 \quad . \quad (\text{I.62})$$

Este Hamiltoniano puede diagonalizarse numéricamente o tratarse con teoría de perturbaciones [42] (siempre que se pudiera suponer que los parámetros asociados a una de las simetrías dinámicas son más pequeños que los asociados a la otra, p. e. $\epsilon, \alpha \ll A$). En ambos casos se buscarían los parámetros que permitieran un mejor acuerdo con los datos experimentales y sirvieran para predecir niveles aún desconocidos.

Para llegar a un buen acuerdo con los datos experimentales a veces no es necesario recurrir a interacciones de las dos simetrías dinámicas, basta con utilizar una de ellas, pero añadiendo al Hamiltoniano operadores de Casimir de orden superior⁸. Por ejemplo, para la simetría dinámica $so(4)$ tendríamos el Hamiltoniano

$$\begin{aligned} \hat{H}^{(b)} &= E_0 + A_{10} \hat{C}_2[so(4)] + A_{01} \hat{C}_2[so(3)] \\ &+ A_{20} [\hat{C}_2[so(4)]]^2 + A_{02} [\hat{C}_2[so(3)]]^2 + A_{11} \hat{C}_2[so(4)] \hat{C}_2[so(3)] \\ &+ \dots + A_{ik} [\hat{C}_2[so(4)]]^i [\hat{C}_2[so(3)]]^k + \dots \quad . \end{aligned}$$

⁸También pueden añadirse estos casimires al Hamiltoniano más general formado con los Casimires de ambas simetrías dinámicas.

Este Hamiltoniano equivale al uso de un desarrollo en los números cuánticos v y j para la energía. Haciendo cero la energía del estado fundamental la energía viene dada por

$$E^A(v, j) = \sum_{i,k} A_{ik} [-4v(N+1-v)]^i [j(j+1)]^k \quad . \quad (\text{I.63})$$

El desarrollo clásico de Dunham [27] tiene la forma

$$E(v, j) = E_0 + \sum_{i,k} y_{ik} (v + 1/2)^i [j(j+1)]^k \quad , \quad (\text{I.64})$$

y de forma trivial se demuestra que, para un mismo número de términos, en el desarrollo algebraico se obtienen mayores potencias de v (o de los términos rotacionales) que en el Dunham clásico. En [37] puede encontrarse la relación entre los parámetros y_{ik} y A_{ik} . La mayor potencia del método algebraico se basa en que el desarrollo se hace en función de osciladores de Morse en lugar de osciladores armónicos, estando los primeros más cercanos al carácter anarmónico de las vibraciones moleculares. Esto hace que, para un mismo número de parámetros, el desarrollo algebraico sea más cercano al experimental que el armónico.

Intensidades de transición

Como ya señalamos anteriormente una de las ventajas del método algebraico es que no sólo proporciona un Hamiltoniano adecuado con el que es posible calcular el espectro vibracional sino que también, al diagonalizar el Hamiltoniano, obtenemos funciones de onda con las que se pueden calcular valores esperados de magnitudes de interés. Así, por ejemplo, pueden calcularse las intensidades de transición Raman e Infrarroja para una molécula, obteniéndose, como veremos en el capítulo IV, una evaluación sensible de la bondad del modelo.

Para ello es necesario expresar el operador de transición \hat{T} en términos de los generadores del álgebra dinámica [16, 17, 36]. Si suponemos que trabajamos en la base proporcionada por la simetría dinámica $so(4)$, nos interesa calcular el módulo al cuadrado de la amplitud de transición, $S(\omega, j \rightarrow \omega', j')$, siendo

$$S(\omega, j \rightarrow \omega', j') = \left| \langle [N]\omega'j' | \hat{T} | [N]\omega j \rangle \right|^2 \quad , \quad (\text{I.65})$$

pues la intensidad es proporcional a esta magnitud

$$I(\omega, j \rightarrow \omega', j') \propto \sum_{m_j, m_{j'}, m} \left| \langle \omega' j' m_{j'} | \hat{T}_m^{(\lambda)} | \omega j m_j \rangle \right|^2 \quad (\text{I.66})$$

$$= (2j' + 1) S(\omega, j \rightarrow \omega', j') \quad . \quad (\text{I.67})$$

Si nos centramos en las transiciones infrarrojas, nos interesa el operador de transición dipolar eléctrica ($E1, \lambda = 1$). Una buena aproximación es tomar el operador dipolar previamente definido en (I.50). Así tendríamos que $\hat{T}_\nu = t_0 \hat{D}_\nu$ y \hat{T} tendría el carácter tensorial requerido (1^-). Sus elementos de matriz vendrían dados por [16, 17]

$$\langle [N]\nu j + 1 || \hat{D} || [N]\nu j \rangle = \sqrt{(j+1)(N-2\nu+j+2)(N-2\nu-j)} \quad , \quad (\text{I.68})$$

donde ν es $\frac{N-\omega}{2}$.

Este operador conduce a las reglas de selección $\Delta\nu = 0$ y $\Delta j = \pm 1$. Estas reglas nos limitan a transiciones dentro de una misma banda vibracional, pero la presencia de efectos anarmónicos lleva experimentalmente a transiciones entre diferentes bandas vibracionales con lo que $\Delta\nu = \pm 1, \pm 2 \dots$

Para conectar diferentes bandas vibracionales podemos adoptar formas más realistas para el operador \hat{T} como podrían ser

$$\hat{T} = \frac{1}{2} \left[(t_0 + t_1 \hat{n}_p + t_2 \hat{n}_p^2 + \dots) \hat{D} + \hat{D} (t_0 + t_1 \hat{n}_p + t_2 \hat{n}_p^2 + \dots) \right] \quad (\text{I.69})$$

$$\hat{T} = t_0 \hat{D} + t_1 \left[\hat{D} \exp(-\alpha \hat{n}_p) + \exp(-\alpha \hat{n}_p) \hat{D} \right] \quad (\text{I.70})$$

y otras [17]. Al introducir estas formas más complejas no se pueden calcular los elementos de matriz de \hat{T} de forma analítica, pero puede buscarse un desarrollo apropiado en el límite de N grande, muy común en situaciones experimentales. Para una descripción más extensa véase [17]. En el capítulo IV se dará una descripción del cálculo algebraico de intensidades de vibración para el modelo $u(2)$.

Aplicación a moléculas poliatómicas

Al aplicar el modelo de vibrones a moléculas más complejas que las diatómicas nos encontramos en una situación delicada. En primer lugar hay que considerar que esperamos que

los modelos algebraicos aporten ventajas sustanciales en la descripción de estas moléculas más complicadas. En el caso de las moléculas diatómicas el planteamiento algebraico del problema no aporta ventajas sustanciales frente a un planteamiento tradicional en el que se resuelva la ecuación de Schrödinger para un potencial determinado, como hemos descrito en la sección I.1. Esta forma de afrontar el problema se complica enormemente al ir más allá de moléculas diatómicas, creciendo de forma espectacular los requerimientos de cálculo. Esto hace muy útiles los modelos algebraicos para el caso de moléculas triatómicas y más allá. Sin embargo, como veremos en el resto de esta sección, donde describiremos a grandes rasgos el proceso a seguir, el tratamiento algebraico también se dificulta. Esta complicación, que no acarrea problemas de cómputo, es debida a lo complejo de las estructuras algebraicas implicadas.

Esta dificultad ha hecho que el modelo de vibrones sólo se haya ampliado a moléculas triatómicas [15, 43] (lineales o no) y tetraatómicas [44] lineales. Más allá de estos casos el álgebra dinámica implicada hace difícil el tratamiento del problema. Es interesante hacer notar la diferencia que existe en este aspecto entre núcleos y moléculas. Al ir de núcleos más sencillos a núcleos más complejos, se pueden distinguir ciertas “familias”, con comportamientos homogéneos dentro de ellas. Esto facilita el tratamiento algebraico del problema y explica el éxito del modelo *IBM*. Sin embargo, en el caso de las moléculas, el paso de un caso a otro resulta más dificultoso, siendo difícil (o imposible) encontrar una solución general al problema. Además, la simetría geométrica del problema juega un importante papel que cuesta reflejar de forma adecuada en el modelo vibrónico, lo que complica sobremanera toda la tarea.

Podemos considerar una molécula triatómica como dos osciladores tridimensionales acoplados. La mayor o menor intensidad de este acoplamiento dará lugar a que el carácter de la molécula sea más o menos normal. Hay dos casos a considerar: molécula lineal y no lineal. Además, dentro de cada caso puede ocurrir que la molécula sea del tipo *ABC* o *ABA* con lo que la simetría puntual del problema es diferente. Los grados de libertad vibro-rotacionales del problema son $3^2 - 3 = 6$ (Ver I.1). Veremos cómo se asignan estos grados de libertad a etiquetas espectroscópicas [3].

En ambos casos existen dos etiquetas que llamaremos ν_1 y ν_3 que corresponden a los modos de tensión AB y BC . También son comunes a los dos casos las etiquetas j y m_j de momento angular. La diferencia entre los dos casos se encuentra en el modo ν_2 de flexión. En el caso de la molécula lineal este modo es doblemente degenerado y lleva aparejado una etiqueta de momento angular vibracional $l = \pm\nu, \pm(\nu - 2), \dots, \pm 1$ ó 0 . El modo de flexión en la molécula no lineal tiene la etiqueta ν_2 pero es no degenerado. En este caso el sexto número cuántico es K , la proyección del momento angular sobre el eje principal de simetría de la molécula. Se cumple $j = |K|, |K + 1|, |K + 2| \dots$

Una de las características que hace más interesante al modelo de vibrones es la posibilidad que tiene de tratar, sin más suposiciones, los grados de libertad vibro-rotacionales de forma simultánea. Sin embargo, y como veremos a continuación, la situación se hace mucho más complicada que en la molécula diatómica a la hora de escoger el álgebra dinámica y extraer de ella la información espectroscópica.

Al tratar la molécula como la unión de dos moléculas diatómicas el álgebra dinámica empleada es

$$\mathcal{G} = u^1(4) \oplus u^2(4) \quad . \quad (\text{I.71})$$

Esta álgebra dinámica es mucho más rica en posibles subálgebras que en el caso diatómico por ser su estructura más compleja. Por ello en vez de construir un Hamiltoniano general pasamos directamente a seleccionar las simetrías dinámicas de interés físico para centrarnos en ellas. Como antes, exigimos a las posibles simetrías dinámicas que contengan al álgebra $so(3)$ pues el momento angular total continúa siendo un buen número cuántico. En [36] se estudia este problema, llegándose al resultado de veintitrés posibles simetrías dinámicas no equivalentes. Afortunadamente no todas ellas son de interés físico. Las siguientes son algunas de las más interesantes, lo que da una idea de la amplitud del

problema planteado al pasar a tratar moléculas triatómicas,

$$\begin{array}{ccccccc}
 u^1(4) & & \oplus & & u^2(4) & | & u^1(4) & & \oplus & & u^2(4) \\
 \downarrow & \searrow a.1 & & & a.1 \swarrow & \downarrow & | & \downarrow & \searrow b.1 & & b.1 \swarrow & \downarrow \\
 u^1(3) & & u^{12}(4) & & u^2(3) & | & so^1(4) & & u^{12}(4) & & so^2(4) \\
 \downarrow & \searrow a.2 & \downarrow & & a.2 \swarrow & \downarrow & | & \downarrow & \searrow b.2 & & b.2 \swarrow & \downarrow \\
 so^1(3) & & u^{12}(3) & & so^2(3) & | & so^1(3) & & so^{12}(4) & & so^2(3) \\
 & & \searrow a.3 & & \downarrow & & & & \searrow b.3 & & \downarrow & & b.3 \swarrow \\
 & & & & so^{12}(3) & & & & & & so^{12}(3) & & .
 \end{array} \tag{I.72}$$

Como ocurría en el caso diatómico las tipo a son adecuadas a enlaces muy débiles y anarmónicos y las b a enlaces más rígidos. Dentro de éstas los dos casos más importantes son $b.1$ y $b.2$, pues en $b.3$ el acoplamiento se hace demasiado tarde para que dé resultados de interés físico. La cadena $b.1$ corresponde al límite normal y la $b.2$ al límite local, esto es, en la primera los osciladores se acoplan fuertemente desde un principio ($u^{12}(4)$), mientras que en la segunda se acoplan más débilmente ($so^{12}(4)$), y en un principio permanecen desacoplados ($so^1(4) \oplus so^2(4)$). Nos centramos pues en las siguientes dos simetrías dinámicas

$$u^1(4) \oplus u^2(4) \supset \left\{ \begin{array}{c} so^1(4) \oplus so^2(4) \\ u^{12}(4) \end{array} \right\} \supset so^{12}(4) \supset so^{12}(3) \supset so^{12}(2) . \tag{I.73}$$

Expresaremos el Hamiltoniano de la molécula triatómica como

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{H}_{12} , \tag{I.74}$$

donde \hat{H}_1 y \hat{H}_2 son los Hamiltonianos de cada enlace por separado mientras que \hat{H}_{12} corresponde a la interacción entre ellos.

La base utilizada es la *base local* asociada a la cadena local ($b.2$), con los siguientes números cuánticos

$$\begin{array}{ccccccc}
 u^1(4) & \otimes & u^2(4) & \supset & so^1(4) & \otimes & so^2(4) & \supset & so^{12}(4) & \supset & so^{12}(3) & \supset & so^{12}(2) \\
 [N_1 \dot{0}] & & [N_2 \dot{0}] & & (\omega_1, 0) & & (\omega_2, 0) & & (\tau_1, \tau_2) & & j & & m_j
 \end{array} . \tag{I.75}$$

La base asociada a la cadena normal posee un menor interés práctico, además de resultar algo más compleja en su tratamiento al aparecer etiquetas perdidas en el paso no canónico $u^1(4) \oplus u^2(4) \supset u^{12}(4)$.

Las etiquetas N_1 y N_2 son constantes para una molécula dada y tienen la misma interpretación que en el caso diatómico. Para los demás números cuánticos las reglas de bifurcación son las siguientes [17]

$$\begin{aligned} \omega_i &= N_i, N_i - 2, \dots, 1 \text{ o } 0 \quad (i = 1, 2) \quad ; \\ \tau_1 &= |\omega_1 - \omega_2| + \alpha + \beta, \quad \tau_2 = \alpha - \beta, \quad \alpha, \beta = 0, 1, \dots, \min(\omega_1, \omega_2) \quad ; \\ j &= |\tau_2|, |\tau_2| + 1, \dots, \tau_1 - 1, \tau_1 \quad . \end{aligned} \quad (\text{I.76})$$

La correlación que existe entre la flexión en los casos lineal y no lineal es bien conocida [3] y resulta venir determinada por

$$l = K \quad (\text{I.77})$$

$$\nu_2^{\text{no lineal}} = \frac{\nu_2^{\text{lineal}} - |l|}{2} \quad . \quad (\text{I.78})$$

Esta correlación tiene que verse reflejada en el Hamiltoniano de forma que reproduzca a través de la variación de un parámetro los dos límites: lineal y no lineal. El Hamiltoniano construido con los operadores invariantes de las álgebras (I.73) es

$$\begin{aligned} \hat{H}_t &= E_0 + A_1 \hat{C}^2[so^1(4)] + A_2 \hat{C}^2[so^2(4)] + A_{12} \hat{C}^2[so^{12}(4)] + A'_{12} \left| \tilde{C}^2[so^{12}(4)] \right| \\ &+ \lambda_{12} \hat{M}_{12} + B \hat{J}^2 \quad . \end{aligned} \quad (\text{I.79})$$

Salvo el término de Majorana, \hat{M}_{12} , que acopla los dos osciladores y está relacionado con el álgebra $su^{12}(4)$, el resto de los operadores es diagonal en la base (I.75). El álgebra $so(4)$, como toda álgebra $so(2n)$, posee dos operadores invariantes de orden n . Además, las etiquetas relacionadas con este segundo operador pueden tomar valores negativos, a diferencia del resto de las etiquetas. Este segundo operador es el que hemos llamado aquí $\tilde{C}^2(so^{12}(4))$, y no aparecía en el caso de la molécula diatómica porque su autovalor es cero para estados simétricos $(\omega, 0)$. Ahora, al pasar de $so^1(4) \oplus so^2(4)$ a $so^{12}(4)$ obtenemos representaciones generales (ω_1, ω_2) y el autovalor de este operador de Casimir ya no se

anula. Los elementos de matriz de estos dos operadores para estados (ω_1, ω_2) de $so(4)$ son

$$\langle \hat{C}^2(so(4)) \rangle = \omega_1(\omega_1 + 2) + \omega_2^2 \quad , \quad \langle \tilde{C}^2(so(4)) \rangle = \omega_2(\omega_1 + 1) \quad . \quad (I.80)$$

Buscamos ahora la relación entre las seis etiquetas algebraicas y los seis números cuánticos espectroscópicos. Análogamente al caso diatómico, las etiquetas ν_1 y ν_3 de tensión pueden definirse como

$$\begin{aligned} \nu_1 &= \frac{N_1 - \omega_1}{2} = 0, 1, \dots, \frac{N_1}{2} \text{ o } \frac{N_1 - 1}{2} \quad (N_1 \text{ par o impar}); \\ \nu_3 &= \frac{N_2 - \omega_2}{2} = 0, 1, \dots, \frac{N_2}{2} \text{ o } \frac{N_2 - 1}{2} \quad (N_2 \text{ par o impar}) \quad . \end{aligned} \quad (I.81)$$

El momento angular j y su proyección m_j también podemos identificarlos con las etiquetas anteriores, nos resta pues hallar la expresión en términos de las etiquetas algebraicas de ν_2 y K (ν_2 y l) en el caso no lineal (lineal).

Para el caso no lineal se demuestra [15]

$$\nu_2 = \frac{\omega_1 + \omega_2 - \tau_1 - \tau_2}{2}, \quad K = \tau_2 \quad , \quad (I.82)$$

de forma que, si ignoramos el operador de Majorana, utilizando las relaciones (I.80), (I.82) y (I.81), la energía en la simetría dinámica asociada con la base local resulta ser

$$\begin{aligned} E &= E(\nu_1, \nu_2, \nu_3, K) = E'_0 - 4A_1\nu_1(N_1 + 1 - \nu_1) - 4A_2\nu_3(N_2 + 1 - \nu_3) + \\ &- 4A_{12}(\nu_1 + \nu_3 + \nu_2)(N_1 + N_2 + 1 - \nu_1 - \nu_3 - \nu_2) + \\ &- 2A_{12}K [N_1 + N_2 + 1 - 2(\nu_1 + \nu_3 + \nu_2) - k] + \\ &+ A'_{12} |K(N_1 + N_2 + 1 - 2(\nu_1 + \nu_3 + \nu_2) - K)| \quad , \end{aligned} \quad (I.83)$$

haciendo nula la contribución del momento angular total. El espectro puramente vibracional se consigue haciendo $A'_{12} = 2A_{12}$, y se pueden buscar las analogías con un desarrollo clásico de Dunham.

El caso lineal, a la vista de (I.76) requiere que

$$\nu_2 = \omega_1 + \omega_2 - \tau_1 \quad , \quad l = \tau_2 \quad , \quad (I.84)$$

lo que unido a (I.82) proporciona la correlación (I.77).

La energía vibracional se consigue anulando en (I.79) el parámetro B , resultando

$$\begin{aligned}
 E = E(\nu_1, \nu_2^l, \nu_3) &= E'_0 - 4A_1\nu_1(N_1 + 1 - \nu_1) - 4A_2\nu_3(N_2 + 1 - \nu_3) + \\
 &- A_{12}(2\nu_1 + \nu_2 + 2\nu_3) [2(N_1 + N_2 + 1) - (2\nu_1 + \nu_2 + 2\nu_3) - l^2] + \\
 &+ A'_{12} |l [N_1 + N_2 + 1 - (2\nu_1 + \nu_2 + 2\nu_3)]| \quad .
 \end{aligned} \tag{I.85}$$

El límite lineal exacto se obtiene al hacer cero el parámetro A'_{12} . Normalmente este parámetro se incluye para ajustes menores que conciernan el momento angular vibracional, pues en caso contrario el parámetro A_{12} determina tanto la dependencia en ν_2 como en l . En el caso lineal es más frecuente la inclusión de $[\tilde{C}^2[so^{12}(4)]]^2$ en vez de $|\tilde{C}^2[so^{12}(4)]|$ para reproducir el término l^2 que aparece en el desarrollo de Dunham. Como en el caso de la molécula diatómica, es posible añadir casimires de orden superior a los de (I.79) para conseguir un mejor acuerdo con los datos experimentales. Mayor interés tiene que hagamos una breve descripción de los efectos del operador de Majorana, no diagonal en la base local. Sus elementos de matriz en esta base son [37]

$$\begin{aligned}
 &\langle N_1 N_2 \omega'_1 \omega'_2 (\tau_1, \tau_2) | \hat{M}_{12} | N_1 N_2 \omega_1 \omega_2 (\tau_1, \tau_2) \rangle = \\
 &(-)^{\tau_1+1} (\omega'_1 + 1) (\omega'_2 + 1) \left\{ \begin{array}{ccc} \frac{\omega_1}{2} & \frac{\omega_2}{2} & \frac{\tau_1 - \tau_2}{2} \\ \frac{\omega'_2}{2} & \frac{\omega'_1}{2} & 1 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} \frac{\omega_1}{2} & \frac{\omega_2}{2} & \frac{\tau_1 + \tau_2}{2} \\ \frac{\omega'_2}{2} & \frac{\omega'_1}{2} & 1 \end{array} \right\} \\
 &\times \langle N_1 \omega'_1 | \hat{D}_1 | N_1 \omega_1 \rangle \langle N_2 \omega'_2 | \hat{D}_2 | N_2 \omega_2 \rangle \delta_{\omega'_1, \omega_1 \pm 2} \delta_{\omega'_2, \omega_2 \mp 2} \\
 &- \frac{1}{4} [\{\tau_1(\tau_1 + 2) + \tau_2^2 - \omega_1(\omega_1 + 2) - \omega_2(\omega_2 + 2)\} - 2N_1 N_2 \\
 &+ (-)^{N_1 + N_2 + 1} (N_1 + 1)(N_2 + 1) \left\{ \begin{array}{ccc} \frac{N_2}{2} & \frac{N_1}{2} & \frac{N_1 + N_2}{2} \\ \frac{N_2}{2} & \frac{N_1}{2} & 1 \end{array} \right\}] \delta_{\omega'_1, \omega_1} \delta_{\omega'_2, \omega_2} \quad ,
 \end{aligned} \tag{I.86}$$

donde los elementos de matriz reducidos del operador dipolar de $so(4)$ \hat{D} son

$$\langle N\omega | \hat{D} | N\omega' \rangle = \begin{cases} \frac{N+2}{2} & , \quad \omega' = \omega \quad , \\ \frac{1}{2} \sqrt{\frac{(N-\omega+2)(N+\omega+2)(\omega+1)}{(\omega-1)}} & , \quad \omega' = \omega - 2 \quad , \\ \frac{1}{2} \sqrt{\frac{(N-\omega)(N+\omega+4)(\omega+1)}{(\omega+3)}} & , \quad \omega' = \omega + 2 \quad . \end{cases} \tag{I.87}$$

Es patente la mayor complejidad de las manipulaciones algebraicas necesarias para resolver este problema, frente a la sencillez del caso diatómico. Veamos qué implica añadir este operador al Hamiltoniano en los dos casos antes citados. Como es obvio a la vista de (I.86),

el Hamiltoniano ya no es diagonal, pero esperamos que posea estructura de bloques. Esta viene dada porque $so^{12}(4)$ es la primera álgebra común a las dos simetrías dinámicas, de modo que el Hamiltoniano es diagonal en las etiquetas (τ_1, τ_2) . Esto produce una estructura en multipletes o *poliadas*, que para el espectro vibracional de las moléculas no lineales viene dada por la condición $V_{nl} = \nu_1 + \nu_2 + \nu_3 = \text{cte}$ y para las lineales por $(V_l = \nu_1 + \nu_3 + \frac{\nu_2 - l}{2}, l)$. En el caso no lineal se conserva el número total de cuantos de vibración mientras que en el lineal el operador de Majorana no mezcla estados con distinta l , pero dentro de una l dada da lugar a interacciones anarmónicas entre estados, algunos con el mismo y otros con diferente número de cuantos (resonancias de Fermi).

Un punto más a tener en cuenta es el efecto de pasar de una molécula ABC a otra ABA . En el caso lineal se pasa de la simetría $G = C_{\infty v}$ a $G = D_{\infty h}$ y en el no lineal de $G = C_s$ a $G = C_{2v}$. Los estados pueden etiquetarse ahora en el caso lineal con etiquetas g y u y en el caso no lineal con etiquetas A y B (que marcan carácter simétrico o antisimétrico frente a la inversión i o la rotación C_2 respectivamente). Esta simetría hace que los parámetros A_1 y A_2 sean iguales en el Hamiltoniano. De este modo se consigue que sea invariante bajo las operaciones de G . Por tanto, a menos que se incluya el término de Majorana, los niveles de tensión resultan degenerados, y la magnitud del desdoblamiento que existe entre ellos da idea de la importancia del término λ_{12} . Es interesante hacer notar que el papel de la simetría discreta en este modelo no va más allá de esta relación entre los parámetros. Como veremos en el capítulo próximo, el modelo $AOSM$ posee una mayor implicación de la simetría discreta en el problema, lo que redundará en una mayor facilidad de uso.

Como en el caso diatómico, se llega a expresiones algebraicas para el cálculo de intensidades de transición para moléculas triatómicas [16]. Hay que hacer notar que se puede estudiar de forma completa la espectroscopía molecular, incluyendo los grados de libertad rotacionales y los términos de interacción rotación-vibración. A pesar de la mayor complejidad de las álgebras implicadas, lo que da lugar a expresiones como (I.86), estas expresiones no plantean especiales dificultades de programación, y no son exigentes en cuanto a requerimientos de cálculo [45]. En este sentido la aproximación algebraica es cualitativamente más simple que la integro-diferencial.

El problema que hallamos al tratar moléculas con más de tres átomos es la falta de correlación entre las diferentes geometrías. Un aspecto muy atractivo del caso triatómico es que con un sólo Hamiltoniano se tratan los dos casos de interés, existiendo una conexión entre ambos a través del parámetro A'_{12} . En todas las demás situaciones la correlación entre la geometría lineal y las geometrías no lineales, incluso para moléculas de cuatro átomos, es desconocida. Esto hace que resulte necesario tratar cada caso por separado, sin poderse establecer un modelo de forma general. También tratar de modelar moléculas no planas acarrea nuevos inconvenientes. Por tanto, para estudiar moléculas más complejas, a pesar de su potencia, el modelo de vibrones es difícil de aplicar por los problemas matemáticos que plantea. Esto hace que en estos casos se prefiera su límite monodimensional, que presentamos a continuación.

I.2.2 El límite monodimensional del modelo de vibrones

A diferencia del modelo vibrónico, que trata simultáneamente la estructura molecular rotacional y vibracional, su límite monodimensional, que llamaremos “modelo $u(2)$ ”, separa vibraciones de rotaciones centrándose en las primeras. Esto permite simplificar el tratamiento, explotar de forma exhaustiva la simetría puntual de la molécula y atacar problemas complicados que serían inabordables usando el modelo de vibrones como el benceno [10] o moléculas octaédricas [48]. En este sentido podemos considerar al modelo $u(2)$ como el límite monodimensional del modelo de vibrones. También se ha estudiado el límite bidimensional, que correspondería a las vibraciones en un plano, y lleva aparejada un álgebra dinámica $u(3)$ [49].

Aprovechamos el isomorfismo existente entre el álgebra de Lie $u(2)$ y el oscilador de Morse monodimensional (Véase Apéndice A y referencias [17, 36, 40]) que nos permite reescribir el Hamiltoniano de un oscilador monodimensional de Morse [40]

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + D(e^{-2ax} - 2e^{-ax}) \quad , \quad (I.88)$$

en términos de los generadores del álgebra $u(2)$. Los generadores de $u(2)$ en términos de operadores de momento angular son \hat{J}_+ , \hat{J}_- , \hat{J}_0 , \hat{N} . La realización algebraica del Hamilto-

niano (I.88) es la siguiente [46, 47]

$$\hat{H} = -\frac{a^2\hbar^2}{2\mu}\hat{J}_0^2 = -A\hat{J}_0^2 \quad . \quad (\text{I.89})$$

El Hamiltoniano (I.89) puede reescribirse de una forma más conveniente

$$\hat{H} = A\hat{H}^M = \frac{A}{2}[(\hat{J}_+\hat{J}_- + \hat{J}_-\hat{J}_+) - \hat{N}] \quad , \quad (\text{I.90})$$

donde hemos usado la relación $\hat{J}_z^2 = \hat{J}^2 - \frac{1}{2}(\hat{J}_+\hat{J}_- + \hat{J}_-\hat{J}_+)$ y hemos añadido un término constante $\frac{A\hat{N}^2}{4}$ para hacer cero la energía del estado fundamental.

Las autofunciones del Hamiltoniano (I.90) pueden etiquetarse mediante la cadena $u(2) \supset o(2)$, y son de la forma

$$\begin{array}{ccc} u(2) & \supset & so(2) \\ & \downarrow & \downarrow \\ & & |[N] \quad , \quad v \rangle \end{array}$$

con

$$|[N], v\rangle = \sqrt{\frac{N^v(N-v)!}{N!v!}} (J_-)^v |[N], 0\rangle \quad , \quad (\text{I.91})$$

donde N es el número total de bosones fijado por la profundidad del potencial (Apéndice A) y v corresponde al número de cuantos de excitación. La relación de N y v con las etiquetas clásicas de las álgebras $u(2)$ y $so(2)$, j y m , es la siguiente

$$N = 2j \quad (\text{I.92})$$

$$v = j - m \quad . \quad (\text{I.93})$$

Los parámetros N y A pueden relacionarse con las constantes usuales ω_e y $x_e\omega_e$ de la siguiente manera. Sustituimos el operador \hat{J}_0 por su autovalor en (I.90). La energía nos queda como

$$E_M = -\frac{A}{2}(N+1/2) + A(N+1)(v+1/2) - A(v+1/2)^2 \quad , \quad (\text{I.94})$$

y entonces por comparación con el desarrollo de Dunham [27] obtenemos

$$\omega_e = A(N+1) \quad , \quad (\text{I.95})$$

$$x_e\omega_e = A \quad . \quad (\text{I.96})$$

Por tanto en moléculas diatómicas, y de forma similar al caso de $u(4)$, los parámetros A y N pueden determinarse utilizando las constantes espectroscópicas ω_e y $x_e\omega_e$.

El oscilador de Morse resulta muy adecuado a la hora de modelar vibraciones en moléculas diatómicas [41]. A diferencia del oscilador armónico, introduce cierto grado de anarmonicidad en el espectro y la aparición del continuo, o sea, de la disociación. Es por tanto un potencial mucho más realista, aunque también más complicado que el potencial armónico, como señalamos anteriormente.

Parece entonces que el álgebra $u(2)$ es un buen punto de partida a la hora de estudiar la vibraciones en moléculas poliatómicas. El modelo $u(2)$ asigna un oscilador monodimensional de Morse (o más precisamente, un álgebra $u(2)$) a cada interacción interatómica relevante. Es importante resaltar que no se asignan álgebras solamente a los enlaces químicos; más conveniente resulta la asignación de un oscilador anarmónico a cada coordenada interna [20]. Esto plantea ciertos problemas como el tratamiento de moléculas lineales y planas o la eliminación de grados de libertad espúreos, aspectos que aclararemos en el siguiente capítulo.

Si asignamos un álgebra $u(2)$ a cada grado de libertad en un problema con η grados de libertad, el álgebra dinámica del problema vendrá dada por el producto

$$u^1(2) \oplus u^2(2) \oplus \cdots \oplus u^\eta(2) \quad . \quad (\text{I.97})$$

Una realización simple de los generadores de este álgebra se obtiene en términos del operador de número \hat{N}_i y los operadores de momento angular $\hat{J}_{\mu,i}$,

$$\{\hat{N}_i, \hat{J}_{x,i}, \hat{J}_{y,i}, \hat{J}_{z,i}\}, \quad i = 1, 2, \dots, \eta \quad . \quad (\text{I.98})$$

En términos de operadores bosónicos y con la realización de Schwinger tendrían la forma

$$\hat{N}_i = s_i^\dagger s_i + t_i^\dagger t_i \quad (\text{I.99})$$

$$\hat{J}_{x,i} = \frac{1}{2}(t_i^\dagger s_i + s_i^\dagger t_i), \quad \hat{J}_{y,i} = \frac{i}{2}(t_i^\dagger s_i - s_i^\dagger t_i), \quad \hat{J}_{z,i} = \frac{1}{2}(s_i^\dagger s_i - t_i^\dagger t_i) \quad , \quad (\text{I.100})$$

donde $s_i^\dagger(s_i)$ and $t_i^\dagger(t_i)$ satisfacen las relaciones de conmutación para bosones

$$[s_i, s_j^\dagger] = [t_i, t_j^\dagger] = \delta_{ij} \quad , \quad (\text{I.101})$$

siendo nulos el resto de conmutadores posibles.

Si calculamos $\hat{J}_i^2 = J_{x_i}^2 + J_{y_i}^2 + J_{z_i}^2$, encontramos que

$$\hat{J}_i^2 = \frac{\hat{N}_i}{2} \left(\frac{\hat{N}_i}{2} + 1 \right) , \quad (\text{I.102})$$

de donde resulta inmediato que

$$j_i = N_i/2 \quad . \quad (\text{I.103})$$

Es trivial comprobar que $[\hat{J}_{\mu,i}, \hat{N}_i] = 0$, luego los operadores (I.100) definen la subálgebra $su(2) \subset u(2)$. El parámetro N permanece constante en nuestro modelo así que podemos referirnos tanto a $u(2)$ como $su(2)$ indistintamente.

Continuando con la filosofía propia de las aproximaciones algebraicas se desarrolla el Hamiltoniano del problema en función de los generadores del algebra dinámica. Si nos restringimos a operadores de dos cuerpos y a interacciones que preserven el número total de quanta, $V = \sum_i v_i$, entonces tenemos las siguientes cadenas de algebras de interés físico

$$su^{(1)}(2) \oplus su^{(2)}(2) \oplus \dots \oplus su^{(\eta)} \supset so^{(1)}(2) \oplus so^{(2)}(2) \oplus \dots \oplus so^{(\eta)} \supset so(2) \quad , \quad (\text{I.104})$$

$$su^{(1)}(2) \oplus su^{(2)}(2) \oplus \dots \oplus su^{(\eta)} \supset su(2) \supset so(2) \quad , \quad (\text{I.105})$$

donde los acoplamientos se realizan a través de los pasos intermedios

$$su^{(i)}(2) \oplus su^{(j)}(2) \supset so^{(i)}(2) \oplus so^{(j)}(2) \supset so^{(ij)}(2) \quad , \quad (\text{I.106})$$

$$su^{(i)}(2) \oplus su^{(j)}(2) \supset su^{(ij)}(2) \supset so^{ij}(2) \quad . \quad (\text{I.107})$$

La cadena (I.104) es la llamada *cadena local*, en ella los osciladores anarmónicos introducidos no se acoplan mas que de forma débil en el último paso. Conservan su individualidad y corresponde al límite de vibraciones locales. Sin embargo (I.105) implica un fuerte acoplamiento de los osciladores locales y conlleva la aparición de modos normales. En general una molécula real se hallará en algún punto entre estos dos límites. En el capítulo tercero examinaremos diferentes casos, y comprobaremos la versatilidad del modelo algebraico que permite una aproximación común a diferentes situaciones físicas.

Subálgebra	Casimir
$so^i(2)$	$\hat{C}^2(so^i(2)) = 4\hat{J}_{iz}^2 - N_i^2$
$so^{ij}(2)$	$\hat{C}^2(so^{ij}(2)) = 4\hat{J}_{ijz}^2 - (N_i + N_j)^2$
$su^{ij}(2)$	$\hat{M}_{ij} = \frac{1}{2}N_iN_j - 2\hat{\mathbf{J}}_i\hat{\mathbf{J}}_j$

Tabla I.3: Operadores de Casimir de las álgebras del modelo $u(2)$.

En la tabla I.3 se encuentran los operadores invariantes o de Casimir de las álgebras que forman parte de las cadenas (I.106,I.107)⁹, donde \hat{M}_{ij} es el operador de Majorana, único operador no diagonal en la base local (asociada a la cadena local) y que lleva a cabo un acoplamiento anarmónico entre los osciladores de Morse.

Nos interesa más reparametrizar el Hamiltoniano en función de los operadores

$$\hat{H}_i^M = \frac{1}{2N_i} \left[(\hat{J}_{+i}\hat{J}_{-i} + \hat{J}_{-i}\hat{J}_{+i}) - \frac{\hat{N}_i}{2} \right] , \quad (\text{I.108})$$

$$\hat{H}_{ij} = \frac{1}{\sqrt{N_iN_j}} \left(2\hat{J}_{0i}\hat{J}_{0j} - \frac{\hat{N}_i\hat{N}_j}{2} \right) , \quad (\text{I.109})$$

$$\hat{V}_{ij} = \frac{1}{\sqrt{N_iN_j}} (\hat{J}_{+i}\hat{J}_{-j} + \hat{J}_{-i}\hat{J}_{+j}) . \quad (\text{I.110})$$

El operador \hat{H}_i^M corresponde al i -ésimo oscilador local anarmónico, \hat{H}_{ij} implica un acoplamiento débil (y diagonal) entre los osciladores i -ésimo y j -ésimo mientras que \hat{V}_{ij} conlleva un acoplamiento fuerte similar al inducido por el término de Majorana definido en (I.3). La relación entre estos dos conjuntos de operadores es la siguiente

$$\hat{H}_i^M = \frac{1}{4N_i} \hat{C}^2(so^i(2)) , \quad (\text{I.111})$$

$$\hat{H}_{ij} = \frac{1}{4\sqrt{N_iN_j}} \left(C^2(so^{ij}(2)) + C^2(so^i(2)) + C^2(so^j(2)) \right) , \quad (\text{I.112})$$

$$\hat{V}_{ij} = \frac{-1}{\sqrt{N_iN_j}} \left[\hat{M}_{ij} + \frac{1}{4} \left\{ C^2(so^{ij}(2)) + C^2(so^i(2)) + C^2(so^j(2)) \right\} \right] . \quad (\text{I.113})$$

⁹Al igual que en el caso $u(4)$ el operador de Casimir de primer orden de $so(2)$ (\hat{J}_0) sólo se incluye en el caso de existir interacciones con un campo externo que definan una dirección privilegiada en el espacio.

El Hamiltoniano más general con interacciones hasta dos cuerpos resulta ser

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{i=1}^{\eta} A_i \hat{H}_i^M + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^{\eta} \frac{B_{ij}}{2} \hat{H}_{ij} + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^{\eta} \frac{\lambda_{ij}}{2} \hat{V}_{ij} \quad . \quad (\text{I.114})$$

La base más simple para proceder a diagonalizar el Hamiltoniano es la *base local*

$$\begin{array}{ccccccccccc} u^{(1)}(2) \oplus & u^{(2)}(2) \oplus & \cdots & \oplus & u^{(\eta)}(2) \supset & so^{(1)}(2) \oplus & so^{(2)}(2) \oplus & \cdots & \oplus & so^{(\eta)}(2) \supset & so(2) \\ \downarrow & \downarrow & & & \downarrow & \downarrow & \downarrow & & & \downarrow & \downarrow \\ | [N_1] & [N_2] & \cdots & & [N_\eta]; & v_1 & v_2 & \cdots & & v_\eta; & V \rangle . \end{array} \quad (\text{I.115})$$

Los índices N_i y v_i son los descritos en (I.93), siendo v_i el número de cuantos en el i -ésimo oscilador. El índice V corresponde a la suma de todos los v_i y es el número total de quanta, conservado en este límite. Más adelante, en el capítulo III, veremos como mezclar estados de diferente V , introduciendo así resonancias de Fermi, una de las interacciones anarmónicas más importantes en algunas moléculas.

Como era de esperar los operadores procedentes de la cadena (I.104) son diagonales en esta base y sus elementos de matriz son los siguientes

$$\begin{aligned} \langle [N_1] \dots [N_\eta]; v_1 \dots v_\eta; V | \hat{H}_i | [N_1] \dots [N_\eta]; v_1 \dots v_\eta; V \rangle &= -v_i^2 + N_i v_i , \\ \langle [N_1] \dots [N_\eta]; v_1 \dots v_\eta; V | \hat{H}_{ij} | [N_1] \dots [N_\eta]; v_1 \dots v_\eta; V \rangle &= 2v_i v_j - (v_i N_j + v_j N_i) . \end{aligned} \quad (\text{I.116})$$

mientras que para \hat{V}_{ij} , por construcción, solo no son nulos elementos de matriz no diagonales

$$\begin{aligned} \langle [N_1] \dots [N_\eta]; v'_1 \dots v'_\eta; V | \hat{V}_{ij} | [N_1] \dots [N_\eta]; v_1 \dots v_\eta; V \rangle &= \\ &= \sqrt{v_j(v_j+1)(N_i-v_i)(N_j-v_j+1)} \delta_{v'_i, v_i+1} \delta_{v'_j, v_j-1} \\ &+ \sqrt{v_i(v_i+1)(N_j-v_j)(N_i-v_i+1)} \delta_{v'_i, v_i-1} \delta_{v'_j, v_j+1} . \end{aligned} \quad (\text{I.117})$$

Hasta ahora G , el grupo puntual de simetría de la molécula que estemos tratando, no ha sido tomado en cuenta. Naturalmente el Hamiltoniano (I.114) ha de ser invariante bajo la aplicación de las transformaciones de G . Esto quiere decir que se debe transformar de acuerdo a la representación irreducible totalmente simétrica lo que implica que no todos

los parámetros A_i , B_{ij} y λ_{ij} son independientes. Existe un procedimiento sencillo basado en el isomorfismo existente entre G y un subgrupo del grupo de las permutaciones de η elementos (S_η) que permite deducir de forma sistemática los parámetros que resultan equivalentes [50].

Sin embargo, la simplificación que la simetría discreta puede aportar al problema va mucho más allá de esta reducción en el número de parámetros. En el próximo capítulo, al describir el modelo *AOSM* veremos como sacar el máximo partido a la información aportada por G . Los cambios implicarán tanto a la definición de la base, que portará representaciones irreducibles de G , como a la de los operadores, que tendrán carácter tensorial en G . Esta profunda implicación de la simetría discreta en el modelo es una de las principales ventajas del presente trabajo. En el modelo de vibrones, al estar incluidos de la misma forma rotaciones y traslaciones no resulta sencilla la introducción de la simetría puntual, especialmente a la hora de asignar los números cuánticos a los estados. Ésto, unido a la filosofía del mismo, hace que se complique bastante resultando difícil modelar moléculas más allá de las lineales tetratómicas o triatómicas no lineales. Sin embargo, el modelo $u(2)$ permite estudiar moléculas más complejas. El *AOSM*, al tomar en consideración todas las implicaciones de la simetría puntual del problema permite un acceso más fácil a estas moléculas complejas simplificando los cálculos necesarios. En moléculas complicadas la eliminación de los grados de libertad rotacionales viene justificada porque generalmente la interacción rotación-vibración es menor que en moléculas más ligeras.

Como ejemplo de aplicación del modelo $u(2)$ podemos considerar el caso de la molécula S_2O , disulfuro de oxígeno, tratada en la sección III.1. Su grupo de simetría puntual es C_s , pero al ser una molécula triatómica plana basta con considerar C_1 , pudiendo ignorarse el plano de simetría. Por tanto en esta molécula no existe diferencia alguna entre la aplicación del *AOSM* o el modelo $u(2)$.

Otra situación de gran importancia y en la que resulta de utilidad el modelo $u(2)$ en la forma que hemos presentado es el estudio de la ruptura de la simetría en la molécula. La conservación de una formulación no simetrizada del problema permite distinguir unos

enlaces de otros más fácilmente y, por tanto, romper la simetría del modo que sea más conveniente [9].

Capítulo II

Modelo de osciladores anarmónicos simetrizados (*AOSM*)

Este capítulo contiene una presentación general del modelo *AOSM*. Para desarrollar el modelo *AOSM* partimos del límite monodimensional del modelo de vibrones, que hemos llamado modelo $u(2)$ (Véase sección I.2.2), por tanto ignoramos los grados de libertad rotacionales e intentamos obtener una descripción completa del espectro vibracional molecular. El modelo *AOSM* aporta importantes ventajas respecto al modelo $u(2)$ presentado en el capítulo I. Las novedades principales son el diferente enfoque dado a la asignación de las álgebras $u(2)$ y el importante papel que juega la simetría puntual de la molécula. En el modelo $u(2)$ el grupo G de simetría solamente se toma en cuenta al construir el Hamiltoniano, exigiendo que éste sea invariante bajo las operaciones de simetría del grupo. El modelo *AOSM*, además de tomar esto en cuenta, introduce la simetría puntual al construir la base e interacciones. Esto conlleva importantes ventajas.

En primer lugar hay una mayor sistematización en el modelo. La formulación en términos de operadores tensoriales en G permite construir de forma sistemática todas las interacciones posibles. En especial, se obtienen interacciones que no se pueden formular en términos de los casimires o sus potencias.

En segundo lugar, el modelo aporta ventajas de tipo conceptual. La simetrización de la base y los operadores permite calcular con facilidad el límite armónico así como una

clara conexión con los cálculos tradicionales en el espacio de fase. Esta conexión evita el carácter abstracto y falta de interpretación física que muchos investigadores achacan a los modelos algebraicos. Por añadidura esta conexión permite una mejor comprensión del modelo, facilitando su encuadre dentro de las técnicas tradicionales. Por otra parte, el uso de base y operadores tensoriales es fundamental a la hora de eliminar grados espúreos de libertad. Esta eliminación se puede llevar a cabo de forma exacta, lo que no es cierto en general para un modelo anarmónico.

Por último, el modelo simetrizado conlleva simplificaciones de orden práctico. Al trabajar con la base local adaptada por simetría se reduce la dimensión del espacio donde se llevan a cabo los cálculos y se obtiene una mejor convergencia en el algoritmo de ajuste. La interpretación de los parámetros involucrados en función de los utilizados en los métodos tradicionales permite realizar una mejor selección de parámetros iniciales.

Nos centraremos en la descripción de estos aspectos a lo largo de este capítulo. En primer lugar analizamos la base adaptada por simetría, su definición, diferentes métodos que pueden seguirse para construirla y las ventajas que aporta. A continuación presentamos una redefinición de los generadores del álgebra dinámica \mathcal{G} (I.98) para que tengan carácter tensorial en G . Estos dos puntos suponen la base del AOSM y lo hacen apropiado al tratamiento de vibraciones moleculares. La tercera sección de este capítulo se dedica a explorar la conexión entre el AOSM y los cálculos en el espacio de fase y a dar una interpretación física al modelo. Las dos secciones siguientes, más que presentar el modelo, contienen aspectos que resultaban oscuros en el marco del modelo $u(2)$ y que el AOSM permite tratar con facilidad. La primera de estas dos secciones se dedica al procedimiento a seguir para eliminar grados de libertad espúreos. Este es un problema que en el modelo $u(2)$ no se resuelve de forma completamente satisfactoria y que la simetrización consigue eliminar. En la segunda, y para terminar, presentamos una propuesta para tratar moléculas planas con modos de vibración fuera del plano. Estos casos revisten bastante importancia, y la propuesta que se presenta es especialmente interesante por su posible aplicación a sistemas no rígidos.

A lo largo de este capítulo tratamos de realizar una presentación general del modelo,

-
dejando para los dos capítulos siguientes su aplicación a diversos casos particulares. En cada sección hemos incluido ejemplos concretos que pensamos resultarán de ayuda para comprender los conceptos presentados.

II.1 Base adaptada por simetría

De acuerdo con el teorema de Wigner [51], los autovectores asociados a un autovalor dado de un operador hermítico (o normal) \hat{H} invariante bajo un grupo finito o compacto G , portan una representación irreducible¹ Γ de G . Este es un teorema de crucial relevancia pues nos indica que podemos asignar a los autoestados de nuestro problema etiquetas $\{\Gamma, \gamma\}$, siendo Γ una representación irreducible del grupo G y $\gamma = 1, 2, \dots, n_\Gamma$ donde n_Γ es la dimensión de la representación irreducible Γ . Este punto es de gran importancia, y nos permite prever, con el mero conocimiento de la simetría puntual de la molécula, la existencia de niveles de energía degenerados y la dimensión de esa degeneración.

Si suponemos que nuestro problema posee η grados de libertad vibracionales, el modelo $u(2)$ empleará la base local definida en (I.115). En principio esta base con números cuánticos $\{| [N_1][N_2] \cdots [N_\eta]; v_1 v_2 \dots v_\eta; V \rangle\}$ carece de las etiquetas $\{\Gamma, \gamma\}$ asociadas a la simetría puntual de la molécula. De forma trivial se demuestra que para V cuantos la dimensión de la base local es $dloc = \frac{(\eta+V-1)!}{(\eta-1)!V!}$. Esto significa que al construir la matriz del Hamiltoniano de nuestro problema en la base $u(2)$ no simetrizada hemos de diagonalizar una matriz de dimensión $dloc$ para obtener las energías y funciones de onda asociadas a las energías. A estas funciones de onda resultado de la diagonalización pueden serles asignadas etiquetas Γ, γ . Esta asignación, aunque no difícil, puede resultar laboriosa. Hay que examinar las propiedades de transformación de las autofunciones bajo las operaciones de G y según los resultados obtenidos asignar la correspondiente Γ .

Todo este procedimiento puede simplificarse mediante el uso de una base adaptada por simetría en vez de la base local (I.115). Esta base se construye mediante combinaciones lineales de elementos de la base local tales que porten representaciones irreducibles de G , o sea, poseen etiquetas $\{\Gamma, \gamma\}$. Hay diferentes maneras de lograr una base adaptada por simetría, no existiendo en general una base única. Su forma depende del proceso de

¹Esta es la conocida como degeneración normal. Si la representación fuese reducible tendríamos un caso de degeneración accidental, donde normalmente existen simetrías ocultas que hacen que el grupo de simetría G sea más amplio que el tomado en un principio. Al ampliar el grupo las representaciones portadas por los autovectores pasan a ser todas irreducibles.

construcción seguido.

La base adaptada por simetría posee una importante propiedad: el Hamiltoniano, al ser invariante bajo las operaciones del grupo puntual G , no conecta estados que pertenezcan a diferentes representaciones irreducibles [34]. Por tanto, si utilizamos una base con etiquetas de simetría bien definidas, la matriz del operador Hamiltoniano, que en principio era de dimensión $dloc$, pasa a tomar una estructura de bloques. En cada bloque se encuentran los estados asociados a una misma representación irreducible Γ (Ver figura II.1) lo que facilita en gran medida la labor de cálculo.

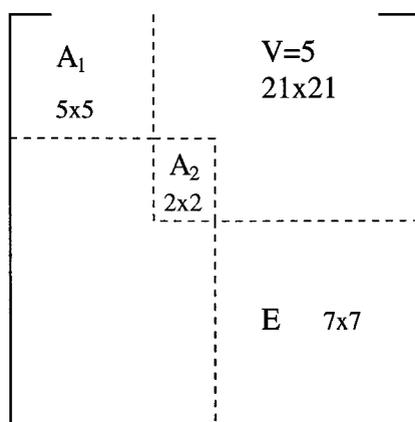


Figura II.1: Reducción en bloques del Hamiltoniano de una molécula A_3 para $V = 5$ (Ver secciones II.2 y III.3).

Pero, como hemos mencionado al principio de este capítulo, no es ésta la única ventaja que conlleva el uso de una base adaptada por simetría. Su papel es crucial a la hora de eliminar los estados espúreos y de conseguir el adecuado límite armónico del modelo. La importancia de utilizar una base adaptada por simetría ha sido enfatizada en otros modelos diferentes [52].

Analizamos dos formas de construir la base adaptada por simetría: el *método de acoplamiento* y el *método de autofunciones*.

II.1.1 Método de acoplamiento

En este método el procedimiento a seguir para obtener la base adaptada por simetría para V cuantos es el siguiente. En primer lugar, y una vez conocido el grupo puntual G de simetría de la molécula, se calculan las representaciones irreducibles, los operadores de proyección y los coeficientes de Clebsch-Gordan (CCG) del grupo G [34]. Describiremos este proceso con cierto detalle, pues es importante evitar los problemas que derivan de una falta de consistencia en la elección de fases que es necesario efectuar a lo largo del proceso. También es posible encontrar esta información convenientemente tabulada [53]. A continuación, usando los proyectores, se construyen las funciones adaptadas por simetría para los estados de un cuanto. Por último, una vez construidas estas funciones, se acoplan usando los CCG para obtener las funciones de dos cuantos, a continuación se acoplan a estas para formar las de tres cuantos y así sucesivamente hasta llegar a V cuantos.

Para el desarrollo de este método es importante hallar la forma en que se transforma la base local frente a las operaciones de simetría del grupo G . Si asignamos etiquetas a cada una de las coordenadas internas que nos interesan, la acción de las operaciones de simetría $R \in G$ sobre la molécula se reduce a una permutación de estas etiquetas. Esto define un isomorfismo entre G , el grupo puntual de simetría, y un subgrupo de \mathcal{S}_η , siendo \mathcal{S}_η el grupo formado por las permutaciones de η elementos. En general no es necesario conocer más que las permutaciones correspondientes a un conjunto de generadores del grupo². Operando con las permutaciones asociadas a los generadores podemos construir la permutación asociada a cualquier elemento del grupo.

La asignación de $u(2)$ (o lo que es equivalente, la elección de coordenadas internas) que hayamos realizado porta una representación reducible Δ de dimensión $dloc$ del grupo G , representación que coincide con la portada por las funciones de la base local para un cuanto $\{|i\rangle\}_{i=1}^{dloc}$, donde $|i\rangle$ es el elemento de la base local para un cuanto con $v_i = 1$.

$$\mathcal{O}_R|i\rangle = \sum_{j=1}^{dloc} \Delta_{ji}(R)|j\rangle \quad . \quad (\text{II.1})$$

²Se llaman generadores del grupo puntual un conjunto (generalmente mínimo) de elementos, operando con los cuales es posible construir todas las operaciones del grupo [55].

Mediante el análisis de las representaciones irreducibles contenidas en Δ obtenemos la simetría de los modos de vibración, lo que resulta equivalente al estudio de modos normales [3, 4]. A continuación se construyen los operadores de proyección para el grupo puntual [34]

$$\mathcal{P}_\mu^\Gamma = \sum_R D_{\mu\mu}^\Gamma(R)^* \mathcal{O}_R \quad , \quad (\text{II.2})$$

cuya acción sobre los elementos de la base local para un cuanto viene dada por

$$\mathcal{P}_\mu^\Gamma |i\rangle = \sum_R D_{\mu\mu}^\Gamma(R)^* \sum_{j=1}^{d_{loc}} \Delta_{ji}(R) |j\rangle \quad , \quad (\text{II.3})$$

y así podemos asignar etiquetas $\{\Gamma, \gamma\}$ a las funciones de onda de un cuanto. Por tanto, las podemos escribir como

$$|{}^1\Psi_\gamma^\Gamma\rangle = \sum_{i=1}^{d_{loc}} \alpha_i^{\Gamma, \gamma} |\{v_i\}; 1\rangle \quad . \quad (\text{II.4})$$

Por último es necesario calcular los coeficientes de Clebsch-Gordan del grupo G . Esto se hace usando la relación [34]

$$\langle \Gamma\gamma | \Gamma_1\gamma_1, \Gamma_2\gamma_2 \rangle \langle \Gamma\nu | \Gamma_1\nu_1, \Gamma_2\nu_2 \rangle = \frac{n_\Gamma}{g} \sum_{R \in G} D_{\gamma\nu}^\Gamma(R)^* D_{\gamma_1\nu_1}^{\Gamma_1}(R) D_{\gamma_2\nu_2}^{\Gamma_2}(R) \quad , \quad (\text{II.5})$$

donde $\langle \Gamma\gamma | \Gamma_1\gamma_1, \Gamma_2\gamma_2 \rangle$ es el CCG que relaciona las componentes γ_1 y γ_2 de las representaciones irreducibles Γ_1 y Γ_2 con la componente γ de la representación producto Γ ; n_Γ es la dimensión de la representación irreducible Γ y g es el orden del grupo G^3 . Además de la ecuación (II.5) es necesario tener en cuenta ciertas relaciones de simetría en los CCG para determinar sin ambigüedad las fases entre ellos. Las relaciones utilizadas son [34]

$$\frac{\langle \Gamma\gamma | \Gamma_1\gamma_1, \Gamma_2\gamma_2 \rangle}{\sqrt{n_\Gamma}} \quad \begin{matrix} \Gamma_1 \neq \Gamma_2 \neq \Gamma \\ \Gamma_1 = \Gamma_2 \neq \Gamma \end{matrix} = \frac{\langle \Gamma_2\gamma_2 | \Gamma_1\gamma_1, \Gamma\gamma \rangle}{\sqrt{n_{\Gamma_2}}} \quad , \quad (\text{II.6})$$

³En general sería necesario añadir un índice extra r , que serviría para distinguir los casos en que apareciera alguna representación irreducible repetida al reducir el producto directo de dos representaciones irreducibles. En nuestro caso no es necesario incluirlo pues esta situación, que complicaría el tratamiento presentado, no tiene lugar en los grupos con que trabajamos (Ver apéndice C).

$$\frac{\langle \Gamma\gamma | \Gamma_1\gamma_1, \Gamma_1\gamma'_1 \rangle}{\sqrt{n_\Gamma}} = \frac{\langle \Gamma_1\gamma_1 | \Gamma\gamma, \Gamma_1\gamma'_1 \rangle}{\sqrt{n_{\Gamma_1}}} = \frac{\langle \Gamma_1\gamma_1 | \Gamma_1\gamma'_1, \Gamma\gamma \rangle}{\sqrt{n_{\Gamma_1}}} \quad , \quad (\text{II.7})$$

$$= \delta_\Gamma \frac{\langle \Gamma\gamma | \Gamma_1\gamma'_1, \Gamma_1\gamma_1 \rangle}{\sqrt{n_\Gamma}} = \delta_\Gamma \frac{\langle \Gamma_1\gamma'_1 | \Gamma\gamma, \Gamma_1\gamma_1 \rangle}{\sqrt{n_{\Gamma_1}}} = \delta_\Gamma \frac{\langle \Gamma_1\gamma'_1 | \Gamma_1\gamma_1, \Gamma\gamma \rangle}{\sqrt{n_{\Gamma_1}}} \quad , \quad (\text{II.8})$$

donde $\delta_\Gamma = 1$ si Γ está contenida en la parte simétrica del producto directo $\Gamma_1 \otimes \Gamma_1$, $\Gamma \in [\Gamma_1 \otimes \Gamma_1]$. Si pertenece a la parte antisimétrica, $\Gamma \in \{\Gamma_1 \otimes \Gamma_1\}$ entonces $\delta_\Gamma = -1$.

Es muy importante que las representaciones irreducibles utilizadas en los proyectores sean las mismas que se utilicen a la hora de construir los CCG, para evitar que surjan inconsistencias.

Una vez obtenidos los CCG y las funciones simetrizadas de un cuanto, podemos construir las funciones de onda para cualquier número de cuantos acoplando sucesivamente las de un cuanto. Por ejemplo, si acoplamos una función de onda de simetría Γ_1 y V_1 cuantos a otra de simetría Γ_2 y V_2 cuantos, para obtener la función de simetría Γ y $V_1 + V_2$ cuantos haremos

$$|^{V_1+V_2}\Psi_\Gamma^\Gamma\rangle = \sum_{\gamma_1} \sum_{\gamma_2} \langle \Gamma\gamma | \Gamma_1\gamma_1, \Gamma_2\gamma_2 \rangle |^{V_1}\Psi_{\gamma_1}^{\Gamma_1}\rangle |^{V_2}\Psi_{\gamma_2}^{\Gamma_2}\rangle \quad . \quad (\text{II.9})$$

La función $|^{V_1}\Psi_{\gamma_1}^{\Gamma_1}\rangle$ es una combinación lineal de los elementos de la base local para V_1 cuantos y se puede escribir como

$$|^{V_1}\Psi_{\gamma_1}^{\Gamma_1}\rangle = \sum_{\{v_i\}} \Lambda_{\{v_i\}}^{\Gamma_1, \gamma_1} |[N_1] \dots [N_\eta]; \{v_i\}; V_1\rangle \quad , \quad (\text{II.10})$$

donde $\{v_i\} = \{v_1 v_2 \dots v_\eta\}$. El producto $|^{V_1}\Psi_{\gamma_1}^{\Gamma_1}\rangle |^{V_2}\Psi_{\gamma_2}^{\Gamma_2}\rangle$ toma pues la forma

$$\begin{aligned} |^{V_1}\Psi_{\gamma_1}^{\Gamma_1}\rangle |^{V_2}\Psi_{\gamma_2}^{\Gamma_2}\rangle &= \sum_{\{v_i\}} \sum_{\{v'_i\}} V_1 \Lambda_{\{v_i\}}^{\Gamma_1, \gamma_1} V_2 \Lambda_{\{v'_i\}}^{\Gamma_2, \gamma_2} \\ &\cdot |[N_1] \dots [N_\eta]; \{v_i\}; V_1\rangle |[N_1] \dots [N_\eta]; \{v'_i\}; V_2\rangle \quad , \quad (\text{II.11}) \end{aligned}$$

y donde

$$\begin{aligned} |[N_1] \dots [N_\eta]; \{v_i\}; V_1\rangle |[N_1] \dots [N_\eta]; \{v'_i\}; V_2\rangle &= \quad (\text{II.12}) \\ &\sqrt{\prod_{i=1}^{\eta} \frac{(v_i + v'_i)!}{v_i! v'_i!}} \quad |[N_1] \dots [N_\eta]; \{v_i + v'_i\}; V_1 + V_2\rangle \quad . \end{aligned}$$

El factor que aparece en el término derecho de la ecuación anterior es el utilizado para obtener la normalización adecuada en el caso armónico, y resulta necesario incorporarlo

para llegar al límite armónico adecuado. Además, la base definida de esta manera permite una eliminación muy limpia de los estados espúreos si los hubiera (Véase la sección II.4). En el apéndice C se incluyen las tablas de caracteres, representaciones irreducibles y CCG de los grupos puntuales utilizados a lo largo de la tesis.

Vamos a ilustrar este método con dos ejemplos, el primero corresponde a una molécula triatómica no lineal tipo ABA (Ej: H_2O) y el segundo es una molécula tetraédrica formada por cuatro átomos (Ej: cúmulo Be_4).

En el primer caso la asignación de etiquetas locales es la mostrada en la figura III.2. El grupo de simetría es $G = C_{2v}$. Como podemos ver en la tabla de caracteres C.2 todas las representaciones irreducibles de este grupo son monodimensionales y por tanto no es necesario calcularlas al venir dadas directamente por la tabla de caracteres. Al ser la molécula plana, podemos ceñirnos al subgrupo $C_s \subset C_{2v}$ y según C.1 etiquetar las funciones de onda con A (B) si son simétricas (antisimétricas) bajo la reflexión en el plano de simetría molecular⁴. Los productos directos entre representaciones irreducibles en este caso son muy simples, cumpliéndose

$$A \otimes A = A \quad ; \quad A \otimes B = B \quad ; \quad B \otimes B = A \quad . \quad (II.13)$$

Según III.2, el isomorfismo de C_s con S_3 se establece como

$$E \longleftrightarrow () \quad ; \quad \sigma \longleftrightarrow (12) \quad . \quad (II.14)$$

Los grados de libertad vibracionales son tres, lo que equivale al número de osciladores anarmónicos introducidos. Un análisis en modos normales nos indica que esta molécula posee dos modos simétricos, uno de tensión (A_t) y otro de flexión (A_f), y un modo antisimétrico de tensión (B_t) [4]. Si las representaciones irreducibles contenidas en la representación reducible portada por la base local para un cuanto son éstas no habrá modos espúreos y estaremos trabajando con los grados de libertad correctos para generar el espectro vibracional completo. Hay que tener en cuenta, como veremos en II.5, que

⁴En C_s la notación adecuada sería A' , A'' , pero usaremos la notación A , B por hallarse más cercana a la de C_{2v} que sería A_1 , B_1 .

no basta con que el número de $u(2)$ incluidos sea igual al número de grados de libertad para asegurar que no existen modos espúreos. Es necesario comprobar también que las representaciones irreducibles portadas por la asignación de $u(2)$ realizada coincide con las que resultan del análisis de modos normales.

La base local para un cuanto es $\{|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle\}$, donde $|i\rangle = |[N_1][N_1][N_2]; v_i = 1; 1\rangle$. La representación reducible Δ que porta esta base es

$$\Delta(E) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad \Delta(\sigma) = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}. \quad (\text{II.15})$$

Si se analizan las representaciones irreducibles que aparecen en esta representación reducible [34], llegamos a

$$\Delta = 2A \oplus B, \quad (\text{II.16})$$

como esperábamos. La acción de los proyectores sobre la base local para un cuanto según (II.3) nos proporciona la base adaptada por simetría para un cuanto (II.4), que convenientemente normalizada resulta ser

$$\begin{aligned} |{}^1\Psi^{A_t}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|1\rangle + |2\rangle), \\ |{}^1\Psi^{B_t}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|1\rangle - |2\rangle), \\ |{}^1\Psi^{A_f}\rangle &= |3\rangle. \end{aligned} \quad (\text{II.17})$$

La ausencia de representaciones irreducibles de dimensión dos o superior hace este caso especialmente sencillo. Teniendo en cuenta (II.9,II.11,II.12) y las relaciones (II.13) se puede construir directamente la función de onda adaptada por simetría para cualquier número de cuantos. La fórmula (II.9) se escribe en este caso como

$$\begin{aligned} |{}_{V_1}\Psi^{\Gamma_1}\rangle &= (\nu_{A_t}^1, \nu_{B_t}^1, \nu_{A_f}^1) = \sum_{i=1}^{dim_1} \alpha_i |\{v^i\}; V_1\rangle \\ |{}_{V_2}\Psi^{\Gamma_2}\rangle &= (\nu_{A_t}^2, \nu_{B_t}^2, \nu_{A_f}^2) = \sum_{i=1}^{dim_2} \beta_i |\{v^i\};_2\rangle \\ |{}_{V_1+V_2}\Psi^{\Gamma}\rangle &= (\nu_{A_t}^1 + \nu_{A_t}^2, \nu_{B_t}^1 + \nu_{B_t}^2, \nu_{A_f}^1 + \nu_{A_f}^2) \end{aligned}$$

ν_{A_t}	ν_{B_t}	ν_{A_f}		Simetría
2	0	0	$\frac{1}{\sqrt{3}}(200\rangle + 110\rangle + 020\rangle)$	A
0	2	0	$\frac{1}{\sqrt{3}}(200\rangle - 110\rangle + 020\rangle)$	A
0	0	2	$ 002\rangle$	A
1	1	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}(200\rangle - 020\rangle)$	B
1	0	1	$\frac{1}{\sqrt{2}}(101\rangle + 011\rangle)$	A
0	1	1	$\frac{1}{\sqrt{2}}(101\rangle - 011\rangle)$	B

Tabla II.1: Base local simetrizada con $V = 2$ para moléculas ABA no lineales .

$$\begin{aligned}
 &= \langle \Gamma | \Gamma_1, \Gamma_2 \rangle \left[\prod_{\Gamma_i} \frac{\nu_{\Gamma_i}^1! \nu_{\Gamma_i}^2!}{(\nu_{\Gamma_i}^1 + \nu_{\Gamma_i}^2)!} \right]^{1/2} \\
 &\times \sum_{i,j} \alpha_i \beta_j \left[\prod_k \frac{(v_k^i + v_k^j)!}{v_k^i! v_k^j!} \right]^{1/2} |\{v^i + v^j\}; V_1 + V_2\rangle
 \end{aligned} \tag{II.18}$$

donde la notación $(\nu_{A_t}, \nu_{B_t}, \nu_{A_f})$ indica que la función se ha construido acoplando ν_{A_t} veces $|^1\psi^{A_t}\rangle$, ν_{B_t} veces $|^1\psi^{B_t}\rangle$ y ν_{A_f} veces $|^1\psi^{A_f}\rangle$. Al ser monodimensionales las tres representaciones irreducibles hemos eliminado las referencias a las componentes γ . Los factores de normalización incluidos tienen el mismo origen que los de la ecuación (II.12). Como ejemplo, en la tabla II.1 se incluyen las funciones de onda simetrizadas de dos cuantos.

El segundo caso que vamos a mostrar, al incluir representaciones irreducibles bidimensionales y tridimensionales, conlleva un tratamiento más complejo. Suponemos una molécula (o cúmulo) de cuatro átomos con simetría tetraédrica, $G = \mathcal{T}_d$. Podemos escoger como generadores del grupo a dos ejes diferentes de rotación de orden tres y a un plano de reflexión diagonal, $\{C_3^I, C_3^{II}, \sigma_d\}$ (Ver sección III.4). La tabla de caracteres C.4 nos permite construir las representaciones irreducibles E , F_1 y F_2 de \mathcal{T}_d que, con la asignación de ejes de la figura III.4, resultan ser las dadas en la tabla C.6. La asignación de etiquetas locales es la mostrada en la figura III.4. No existen grados de libertad espúreos pues coinciden el número de $u(2)$ asignados al de grados de libertad vibracionales ($4 \cdot 3 - 6 = 6$) y al reducir la representación Δ a las representaciones irreducibles que la integran obtenemos como resultado $\Delta = A_1 \oplus E \oplus F_2$, que son las simetrías esperadas

$\Delta(C_3^I)$	$\Delta(C_3^{II})$	$\Delta(\sigma_d)$
$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$

Tabla II.2: Generadores de \mathcal{T}_d en la representación Δ .

si realizamos un análisis de modos normales. En la tabla II.2 se encuentra la forma de los generadores del grupo en la representación Δ . Si proyectamos la base local para un cuanto $\{|i\rangle\}_{i=1}^6 = \{|100000\rangle, |010000\rangle, \dots, |000001\rangle\}$ como hicimos para el ejemplo anterior llegamos a

$$\begin{aligned}
|{}^1\Psi^{A_1}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}} (|1\rangle + |2\rangle + |3\rangle + |4\rangle + |5\rangle + |6\rangle) \\
|{}^1\Psi_1^E\rangle &= \frac{1}{\sqrt{12}} (|1\rangle + |2\rangle - 2|3\rangle + |4\rangle - 2|5\rangle + |6\rangle) \\
|{}^1\Psi_2^E\rangle &= \frac{1}{2} (|1\rangle - |2\rangle - |4\rangle + |6\rangle) \\
|{}^1\Psi_1^{F_2}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|1\rangle - |6\rangle) \\
|{}^1\Psi_2^{F_2}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|2\rangle - |4\rangle) \\
|{}^1\Psi_3^{F_2}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|3\rangle - |5\rangle) \quad .
\end{aligned} \tag{II.19}$$

El acoplamiento sucesivo de estas funciones siguiendo (II.9) nos proporciona las funciones para $V > 1$. En este caso surgen algunos problemas. El primero es que, debido a la naturaleza bosónica de nuestras funciones de onda, al efectuar el producto directo de dos representaciones irreducibles portadas por idénticas funciones de onda sólo sobrevive la parte simétrica del producto [34]. Por ejemplo, el producto $F_2 \otimes F_2 = A_1 \oplus E \oplus F_1 \oplus F_2$ se descompone en $[F_2 \otimes F_2] = A_1 \otimes E \otimes F_2$ y $\{F_2 \otimes F_2\} = F_1$. Así, si se acopla la representación irreducible portada por $|{}^1\Psi_\gamma^{F_2}\rangle$ consigo misma, se obtendrán tres diferentes funciones de onda de dos cuantos, con simetría A_1 , E y F_2 , pero no se obtendrá ninguna de simetría

ν_{A_1}	$\nu_E^{l_2}$	$\nu_{F_2}^{l_3}$	Simetría	ν_{A_1}	$\nu_E^{l_2}$	$\nu_{F_2}^{l_3}$	Simetría
2	0 ⁰	0 ⁰	A_1	3	0 ⁰	0 ⁰	A_1
0	2 ^{0,2}	0 ⁰	$A_1; E$	0	3 ^{1,3}	0 ⁰	$E; A_1, A_2$
0	0 ⁰	2 ^{0,2}	$A_1; E, F_2$	0	0 ⁰	3 ^{1,3}	$F_2; A_1, F_1, F_2$
1	1 ¹	0	E	2	1 ¹	0	E
1	0 ⁰	1 ¹	F_2	2	0 ⁰	1 ¹	F_2
0	1 ¹	1 ¹	F_1, F_2	1	2 ^{0,2}	0 ⁰	$A_1; E$
				1	0 ⁰	2 ^{0,2}	$A_1; E, F_2$
				0	2 ^{0,2}	1 ¹	$F_2; F_1, F_2$
				0	1 ¹	2 ^{0,2}	$E; A_1, A_2, E, F_1, F_2$
				1	1 ¹	1 ¹	F_1, F_2

Tabla II.3: Descomposición en representaciones irreducibles para moléculas tipo A_4 tetraédricas y $V = 2, 3$ cuantos.

F_1 . Esto obliga a analizar cuidadosamente el resultado de los diferentes acoplamientos para cada número de cuantos. En [4] se encuentran fórmulas que permiten calcular las representaciones irreducibles contenidas en $[E \otimes E \otimes \dots \otimes E]$ ó $[F_2 \otimes F_2 \otimes \dots \otimes F_2]$. En la tabla II.3 se encuentran las representaciones irreducibles resultado de los acoplamientos de las funciones (II.19) para dos y tres cuantos. Se utiliza la misma notación que en la tabla II.1, de manera que ν_{A_1} es el número de veces que se ha acoplado la función de un cuanto de simetría A_1 para llegar a la indicada, y así para el resto de simetrías. Hemos añadido también las etiquetas de momento angular interno o vibracional (Véase II.2). En la próxima sección quedará claro el porqué de esta asignación.

Además de esta dificultad a la hora de construir los acoplamientos nos encontramos con otro problema. Para $V \geq 3$ cuantos aparecen ambigüedades a la hora de calcular los acoplamientos. Si tomamos por ejemplo $[E \otimes E \otimes E] = A_1 \oplus A_2 \oplus E$ es fácil apreciar que no existe una única manera de acoplar tres representaciones E para obtener otra

representación E . En el caso de A_1 y A_2 no existe esta ambigüedad

$$\left[[E \otimes E]^E \otimes E \right]^{A_1}, \quad \left[[E \otimes E]^E \otimes E \right]^{A_2}, \quad (\text{II.20})$$

son la única forma de llegar a estas representaciones irreducibles. Pero en el caso E existen dos esquemas posibles de acoplamiento

$$\left[[E \otimes E]^E \otimes E \right]^E, \quad \left[[E \otimes E]^{A_1} \otimes E \right]^E, \quad (\text{II.21})$$

y cualquier combinación de estos dos esquemas produce una función con la simetría deseada. Pero esto nos plantea dos problemas: no necesariamente obtendremos una base ortonormal y en el límite armónico de nuestro modelo no podremos hacer la identificación con etiquetas armónicas (Véase II.3).

La resolución del primer problema se puede conseguir de diferentes maneras. Una de ellas es la construcción de todos los posibles esquemas de acoplamiento y la posterior selección de determinadas combinaciones lineales independientes o la simple ortogonalización de las funciones que resulten, pero esto no resuelve el segundo problema y, además, en el caso de la ortogonalización directa, pueden aparecer problemas si existen modos espúreos. Para resolver completamente estos dos problemas puede llevarse a cabo la diagonalización en la base resultante de los acoplamientos de un operador función de los operadores de número armónicos (Véase I.1 y II.3), pero ésta cae dentro del marco del método de autofunciones.

Una posibilidad diferente al acoplamiento sucesivo de funciones es utilizar el operador de proyección (II.3) no sólo en la base local para $V = 1$ sino también para cualquier número de cuantos. De esta forma se consigue una base adaptada por simetría, aunque el procedimiento resulta engorroso de llevar a cabo y no se tiene el límite armónico deseado.

II.1.2 Método de autofunciones

El *Método de autofunciones* (“Eigenfunction Method” EFM) [54, 55] sustituye el procedimiento clásico de estudio de la teoría de representaciones, a partir de las tablas de caracteres, por un procedimiento basado en los métodos empleados para el análisis de

grupos continuos y la mecánica cuántica. Proporciona una forma alternativa a la tradicional para calcular caracteres simples, representaciones irreducibles y CCG.

Al basarse en el concepto de conjunto completo de operadores que conmutan (CCOC) y en la diagonalización de estos operadores es especialmente indicado a la hora de realizar cálculos numéricos y es muy fácilmente programable.

Por razones de espacio no daremos más que algunas nociones de este interesante método, necesarias para comprender la forma de construir la base adaptada por simetría que hemos desarrollado. No incluiremos demostraciones que pueden encontrarse, junto con la aplicación del EFM a otros grupos (simétricos, de Lie y espaciales), en [55]. Usaremos como ejemplo la molécula A_4 tetraédrica que ya analizamos con el método anterior.

Para definir un CCOC el EFM utiliza, al igual que la Mecánica Cuántica, una serie de operadores que conmutan los cuales al ser diagonalizados en una determinada base proporcionan las etiquetas que identifican de manera inequívoca los estados del sistema. Si suponemos, por ejemplo, un rotor rígido podemos etiquetar las autofunciones de este rotor (los armónicos esféricos) como $|lm\rangle$. La etiqueta l proviene de diagonalizar el operador \hat{L}^2 y la etiqueta m está asociada a \hat{L}_z . Estas etiquetas pueden explicarse desde la teoría de grupos. Así \hat{L}^2 corresponde al operador de Casimir del álgebra $so(3)$ mientras que \hat{L}_z es el de $so(2)$. Sabemos que $so(3)$ es el álgebra de simetría de nuestro rotor y por tanto los estados con una misma j son degenerados. Usando la cadena $so(3) \supset so(2)$ podemos etiquetar los estados del rotor, y nuestro CCOC es entonces $\{\hat{J}^2, \hat{J}_z\}$. No es necesario añadir más operadores pues, al ser $so(3) \supset so(2)$ una cadena canónica, fijada l a cada m corresponde un único estado.

El EFM traduce este lenguaje y métodos cuánticos al campo de la teoría de grupos. No sólo es aplicable a grupos de Lie, también abarca cualquier otro tipo de grupos. Nos centraremos en su aplicación a grupos puntuales.

En primer lugar necesitamos hallar el equivalente a los operadores de Casimir para nuestro grupo puntual. Este papel lo van a jugar los operadores de clase \hat{K}_i . Dado un

grupo puntual G con N clases diferentes definimos el operador \hat{K}_i como

$$\hat{K}_i = \sum_{j=1}^{g_i} R_j^i \quad i = 1, \dots, N \quad , \quad (\text{II.22})$$

donde g_i es el número de elementos que forman la i -ésima clase de equivalencia de G mientras que R_j^i son los elementos de esta clase. Estos operadores cumplen las siguientes propiedades

$$[\hat{K}_i, R] = 0 \quad ; \quad \forall R \in G \quad (\text{II.23})$$

$$[\hat{K}_i, \hat{K}_j] = 0 \quad ; \quad \forall i, j = 1 \dots N \quad (\text{II.24})$$

$$\hat{K}_i \hat{K}_j = \sum_{k=1}^N C_{ij}^k \hat{K}_k \quad . \quad (\text{II.25})$$

Los coeficientes C_{ij}^k son llamados *constantes de estructura* del grupo y el EFM demuestra que determinan la tabla de caracteres del mismo.

En nuestro ejemplo, al ser $G = \mathcal{T}_d$, tenemos cinco clases y los operadores \hat{K}_i serán

$$\begin{aligned} \hat{K}_1 &= E \quad , \quad \hat{K}_2 = \sum_{i=I}^{IV} C_3^i + C_3^{i^2} \\ \hat{K}_3 &= \sum_{i=I}^{III} C_2^i \quad , \quad \hat{K}_4 = \sum_{i=I}^{III} S_4^i + S_4^{i^3} \\ \hat{K}_5 &= \sum_{i=I}^{VI} \sigma_d^i \quad , \end{aligned} \quad (\text{II.26})$$

donde los números romanos identifican las etiquetas asignadas a los diferentes elementos de simetría de \mathcal{T}_d (Véase la sección III.4). Se puede comprobar fácilmente que estos operadores cumplen las propiedades (II.23). Sus constantes de estructura viene dadas por la tabla de multiplicación de las clases II.4.

El conjunto de los operadores K_i definen la llamada álgebra de las clases L_K ⁵. Todo vector $Q \in L_K$ puede escribirse como combinación lineal de los K_i .

$$Q = \sum_{i=1}^N q_i K_i \quad , \quad q \in C \quad . \quad (\text{II.27})$$

⁵De igual modo puede definirse el álgebra del grupo, L_g , a partir de los operadores $R_i \in G$.

\mathcal{T}_d	\hat{K}_1	\hat{K}_2	\hat{K}_3	\hat{K}_4	\hat{K}_5
\hat{K}_1	\hat{K}_1	\hat{K}_2	\hat{K}_3	\hat{K}_4	\hat{K}_5
\hat{K}_2	$8\hat{K}_1 + 4\hat{K}_2 + 8\hat{K}_3$	$3\hat{K}_2$	$4\hat{K}_4 + 4\hat{K}_5$	$4\hat{K}_4 + 4\hat{K}_5$	$4\hat{K}_4 + 4\hat{K}_5$
\hat{K}_3		$3\hat{K}_1 + 2\hat{K}_3$	$\hat{K}_4 + 2\hat{K}_5$	$2\hat{K}_4 + \hat{K}_5$	$2\hat{K}_4 + \hat{K}_5$
\hat{K}_4			$6\hat{K}_1 + 3\hat{K}_2 + 2\hat{K}_3$	$3\hat{K}_2 + 4\hat{K}_3$	$3\hat{K}_2 + 4\hat{K}_3$
\hat{K}_5				$6\hat{K}_1 + 3\hat{K}_2 + 2\hat{K}_3$	$6\hat{K}_1 + 3\hat{K}_2 + 2\hat{K}_3$

Tabla II.4: Tabla de multiplicación de clases del grupo \mathcal{T}_d .

Las propiedades de este álgebra son las siguientes

$$Q^{(1)} + Q^{(2)} = \sum_{i=1}^N (q_i^{(1)} + q_i^{(2)}) K_i \quad , \quad (\text{II.28})$$

$$\langle Q^{(1)} | Q^{(2)} \rangle = g_i \delta_{ij} \quad , \quad (\text{II.29})$$

$$Q^{(1)} Q^{(2)} = \sum_{i,j,k} (q_i^{(1)} q_j^{(2)} C_{ij}^k) K_k \quad . \quad (\text{II.30})$$

Podemos construir la *representación natural* del álgebra de las clases, de forma que

$$\hat{K}_i K_j = K_i K_j = \sum_{k=1}^N D_{kj}(K_i) K_k \quad , \quad (\text{II.31})$$

y si comparamos con (II.25) resulta

$$D_{kj}(K_i) = C_{ij}^k \quad . \quad (\text{II.32})$$

Esto nos permite, conocidas las constantes de estructura, calcular las matrices de la representación natural del álgebra de las clases. Así, las matrices $D(K_2)$ y $D(K_5)$ para el grupo \mathcal{T}_d en nuestro ejemplo son

$$D(K_2) = \begin{bmatrix} 0 & 8 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 4 & 3 & 0 & 0 \\ 0 & 8 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 4 & 4 \\ 0 & 0 & 0 & 4 & 4 \end{bmatrix} \quad , \quad D(K_5) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 6 \\ 0 & 0 & 0 & 3 & 3 \\ 0 & 0 & 0 & 4 & 2 \\ 0 & 4 & 2 & 0 & 0 \\ 1 & 4 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad . \quad (\text{II.33})$$

El teorema de Wigner [51], nos indica que los autovectores asociados a un mismo autovalor λ de un operador K_i portarán una representación de G , ya que $[K_i, R] = 0$ para todo $R \in G$. Se demuestra que la representación natural del álgebra de las clases puede reducirse a una suma directa de N representaciones irreducibles monodimensionales. Esto nos permite definir un CCOC en L_K al que llamaremos CCOC de tipo I o CCOC-I. Si consideramos que las combinaciones lineales de elementos K_i que llevan la representación natural a su forma diagonal son $Q^{(\nu)} = \sum a_i K_i$ de manera que

$$K_i Q^{(\nu)} = \lambda_i^\nu Q^{(\nu)} \quad ; \quad i, \nu = 1, \dots, N \quad , \quad (\text{II.34})$$

se demuestra que el conjunto de los operadores de clase $\{K_i\}_{i=1}^N$ forman un CCOC-I que llamaremos C .

No existe una forma única de definir un CCOC, pudiendo escogerse entre varias alternativas. A veces un solo operador K_i puede actuar como CCOC (si no se obtiene ningún autovalor degenerado al diagonalizar $D(K_i)$), si no es así, puede construirse un CCOC mediante una combinación lineal adecuada de operadores de clase. En general el número de operadores a tener en cuenta para construir el CCOC es menor que el número de clases N . Si suponemos que C es nuestro CCOC-I entonces al diagonalizarlo se obtendrán N autovalores diferentes λ^ν .

Para construir el CCOC-I es de gran utilidad la relación

$$\lambda_i^\nu = \frac{g_i}{n_\nu} \chi_i^\nu \quad , \quad (\text{II.35})$$

donde n_ν es la dimensión de la ν -ésima representación irreducible de G y χ_i^ν es el caracter asociado a la i -ésima clase en la representación irreducible ν . Esto hace que sea trivial hallar un CCOC si se dispone de la tabla de caracteres del grupo. Basta con hallar las columnas de la tabla de caracteres cuya combinación, pesada por los factores adecuados, de como resultado un vector con todas sus componentes diferentes. En el caso \mathcal{T}_d la inspección de la tabla de caracteres C.4 permite asegurar que ningún operador de clase por sí solo actúa como CCOC. Todas las columnas poseen al menos dos valores repetidos. Sin embargo la combinación $-K_2 + 3K_5$ sí es un CCOC-I, pues sus $N = 5$ autovalores

son distintos

Γ	n_Γ	$K_2(8C_3)$	$K_5(6\sigma_d)$	λ_i^Γ	
A_1	1	1	1	10	
A_2	1	1	-1	-26	
E	2	-1	0	4	
F_1	3	0	-1	-6	
F_2	3	0	1	6	(II.36)

y $C = -K_2 + 3K_5$.

El siguiente es un resultado de gran importancia: se demuestra que si se diagonaliza el operador C en un espacio \mathcal{L} cualquiera de representación de G , los autovalores obtenidos son iguales a algún λ^ν y cada autovalor está asociado a una diferente representación irreducible de G . De esta manera, mediante la diagonalización de C , obtenemos tanto las representaciones irreducibles contenidas en la representación portada por los elementos del espacio \mathcal{L} como las combinaciones de éstos que las portan. Así, si diagonalizamos $C = -K_2 + 3K_5$ en el espacio de la base local de un cuanto obtenemos los autovalores $\lambda = \{10, 4, 4, 6, 6, 6\}$ lo que nos indica que, como ya habíamos visto en (II.19), las representaciones irreducibles contenidas coinciden con los modos normales y son A_1 , E y F_2 . Los autovectores asociados con cada uno de los autovalores portarán la consiguiente representación irreducible.

Hay que resaltar que C es un CCOC en el espacio de las clases, pero no en \mathcal{L} . Existen autovalores que se repiten, con lo que no podemos etiquetar de forma única nuestros estados. La etiqueta aportada por la diagonalización de C coincide con Γ en (II.4), nos falta pues determinar la etiqueta γ para cada autofunción. Es un problema equivalente a, conocida la l de nuestros estados de rotor rígido $|lm\rangle$, buscar m .

Un nuevo CCOC nos permite determinar esta etiqueta, es el llamado CCOC tipo II o CCOC-II⁶. Este CCOC-II juega el mismo papel que el conjunto $\{\hat{L}^2, \hat{L}_z\}$ en el rotor rígido y, de forma equivalente a lo que ocurre en este problema, buscamos un operador C'

⁶Aún existe un tercer tipo de CCOC, el CCOC-III. No lo analizaremos por no ser de interés para el problema que nos concierne.

que conmute con C y que pertenezca al álgebra de las clases de G' , un subgrupo de G . Si este operador no consigue eliminar toda la ambigüedad se continúa con otro operador C'' asociado a G'' , subgrupo de G' y así hasta que la cadena

$$\begin{array}{ccccccc} G & \supset & G' & \supset & G'' & \supset & \dots \supset G^n \\ C & & C' & & C'' & & \dots C^n \end{array} \quad (\text{II.37})$$

sea canónica⁷ y $\{C, C', C'', \dots, C^n\}$ sea un CCOC. Los operadores C', C'' etc. hacen la función de \hat{L}_z en el rotor rígido. Una vez realizada la subducción de las representaciones irreducibles de G se puede emplear de nuevo la relación (II.35) en cada subgrupo para hallar los operadores que nos lleven a obtener un CCOC-II.

En nuestro ejemplo consideraremos la cadena

$$\begin{array}{ccc} \mathcal{T}_d & \supset & \mathcal{C}_{3v} & \supset & \mathcal{C}_s \\ \{C_3^I, C_3^{II}, \sigma^I\} & & \{C_3^I, \sigma^I\} & & \{\sigma^I\} \end{array}, \quad (\text{II.38})$$

donde añadimos los generadores escogidos para cada grupo. Al realizar la subducción de las representaciones irreducibles de \mathcal{T}_d obtenemos

$$\begin{array}{cc|cc|cc} \mathcal{T}_d & \downarrow \mathcal{C}_{3v} & \mathcal{T}_d & \downarrow \mathcal{C}_{3v} & \mathcal{C}_{3v} & \downarrow \mathcal{C}_s \\ A_1 & A_1 & F_1 & A_2 \oplus E & A_1 & A' \\ A_2 & A_2 & F_2 & A_1 \oplus E & A_2 & A'' \\ E & E & & & E & A' \oplus A'' \end{array} \quad (\text{II.39})$$

Si hacemos $C' = \sigma^I + \sigma^{II} + \sigma^{IV}$ y $C'' = \sigma^I$ y tenemos en cuenta (II.35) podemos calcular los autovalores resultado de considerar como CCOC-II a $\{C, C', C''\}$ resultando

$$\begin{array}{cccccc} \Gamma(\mathcal{T}_d) & \gamma & C & C' & C'' & C_{II} \\ A_1 & 1 & 10 & 3 & 1 & 5 \\ A_2 & 1 & -26 & -3 & -1 & -21 \\ E & 1 & 4 & 0 & 1 & 2 \\ E & 2 & 4 & 0 & -1 & 6 \\ F_1 & 1 & -6 & -3 & -1 & -1 \end{array} \parallel \begin{array}{cccccc} \Gamma(\mathcal{T}_d) & \gamma & C & C' & C'' & C_{II} \\ F_1 & 2 & -6 & 0 & 1 & -8 \\ F_1 & 3 & -6 & 0 & -1 & -4 \\ F_2 & 1 & 6 & 3 & 1 & 1 \\ F_2 & 2 & 6 & 0 & 1 & 4 \\ F_2 & 3 & 6 & 0 & -1 & 8 \end{array} \quad (\text{II.40})$$

⁷Una cadena de grupos $G \supset G^1 \supset G^2 \supset \dots \supset G^n$, con G^n abeliano, se dice que es canónica si al realizar la subducción de cualquier representación irreducible del grupo G^i al grupo G^{i+1} no obtenemos representaciones irreducibles de G^{i+1} repetidas.

Autovalor	Γ	γ	Estado
5	A_1	1	$(1^1\rangle + 2^1\rangle + 3^1\rangle + 4^1\rangle + 5^1\rangle + 6^1\rangle) / \sqrt{6}$
2	E	1	$(1^1\rangle + 2^1\rangle - 2 3^1\rangle + 4^1\rangle - 2 5^1\rangle + 6^1\rangle) / \sqrt{12}$
6	E	2	$(1^1\rangle - 2^1\rangle - 4^1\rangle + 6^1\rangle) / 2$
1	F_2	1	$(- 1^1\rangle - 2^1\rangle - 3^1\rangle + 4^1\rangle + 5^1\rangle + 6^1\rangle) / \sqrt{6}$
4	F_2	2	$(- 1^1\rangle - 2^1\rangle + 2 3^1\rangle + 4^1\rangle - 2 5^1\rangle + 6^1\rangle) / \sqrt{12}$
8	F_2	3	$(- 1^1\rangle + 2^1\rangle - 4^1\rangle + 6^1\rangle) / 2$

Tabla II.5: Estados resultado de diagonalizar el operador C_{II} en la base local para un cuanto de una molécula A_4 tetraédrica.

donde hemos incluido el operador $C_{II} = C - C' - 2C''$ que actúa como CCOC-II y nos permite no tener que usar tres índices para cada autofunción.

Si diagonalizamos el operador C_{II} en la base local para V cuantos obtendremos los autovalores en la sexta columna de (II.40) y podremos asignar a los autovectores sus correspondientes etiquetas Γ, γ .

Esta tarea es especialmente sencilla de llevar a cabo utilizando programas de cálculo simbólico como *Mathematica* o *Maple*. Un punto a tener en cuenta es que generalmente no será necesario diagonalizar el CCOC-II en la base local completa, basta con tomar los subconjuntos de ella conectados por las operaciones de simetría del grupo G (en la práctica por sus permutaciones equivalentes). Incluso para diferentes valores de V habrá conjuntos de estados de la base local que se comporten de la misma forma bajo las operaciones de G y no es necesario llevar a cabo la diagonalización. Aclaremos estos puntos calculando la base adaptada por simetría para uno y dos cuantos en nuestro ejemplo.

Para denotar los estados de la base local vamos a emplear la notación $|1^{v_1} 2^{v_2} 3^{v_3} 4^{v_4} 5^{v_5} 6^{v_6}\rangle$ omitiendo la etiqueta correspondiente a los valores de $v_i = 0$.

Si $V = 1$ la dimensión de la base local es seis y todos los estados se conectan entre sí por alguna permutación del grupo. Hay que diagonalizar el operador C_{II} en esta base y obtenemos los resultados de la tabla II.5.

Para $V = 2$ podemos dividir la base, inicialmente de dimensión 21 en tres subconjuntos

Subconjunto B_2^2 (Ver texto)			
Autovalor	Γ	γ	Estado
5	A_1	1	$(1^16^1\rangle + 2^14^1\rangle + 3^15^1\rangle) / \sqrt{3}$
2	E	1	$(-2 3^15^1\rangle + 2^14^1\rangle + 1^16^1\rangle) / \sqrt{6}$
Subconjunto B_3^2 (Ver texto)			
Autovalor	Γ	γ	Estado
5	A_1	1	$(5^16^1\rangle + 4^16^1\rangle + 4^15^1\rangle + 3^16^1\rangle + 3^14^1\rangle + 2^16^1\rangle + 2^15^1\rangle + 2^13^1\rangle + 1^15^1\rangle + 1^14^1\rangle + 1^13^1\rangle + 1^12^1\rangle) / \sqrt{12}$
2	E	1	$(- 5^16^1\rangle + 2 4^16^1\rangle - 4^15^1\rangle - 3^16^1\rangle - 3^14^1\rangle + 2 2^16^1\rangle - 2^15^1\rangle - 2^13^1\rangle - 1^15^1\rangle + 2 1^14^1\rangle - 1^13^1\rangle + 2 1^12^1\rangle) / \sqrt{24}$
-1	F_1	1	$(3^16^1\rangle - 3^14^1\rangle - 2^16^1\rangle + 2^15^1\rangle - 1^15^1\rangle + 1^14^1\rangle) / \sqrt{6}$
1	F_2	1	$(- 5^16^1\rangle - 4^16^1\rangle - 4^15^1\rangle + 2^13^1\rangle + 1^13^1\rangle + 1^12^1\rangle) / \sqrt{6}$
1	F_2	1	$(-2 5^16^1\rangle - 2 4^16^1\rangle - 2 4^15^1\rangle + 3^16^1\rangle + 3^14^1\rangle + 2^16^1\rangle + 2^15^1\rangle + 1^15^1\rangle + 1^14^1\rangle) / \sqrt{12}$

Tabla II.6: Estados resultado de diagonalizar el operador C_{II} en B_2^2 y B_3^2 , subconjuntos de la base local para dos cuantos de una molécula A_4 tetraédrica.

que llamaremos B_1^2 , B_2^2 y B_3^2 . El primero de ellos, B_1^2 tiene dimensión seis y está formado por los estados $|i^2\rangle$ con $i = 1 \dots 6$. Este subconjunto posee idéntico comportamiento bajo las operaciones del grupo que la base local para un cuanto, por tanto no es necesario llevar a cabo ningún cálculo. Se obtendría el mismo resultado que en II.5 substituyendo los estados $|i^1\rangle$ por $|i^2\rangle$. El segundo conjunto, B_2^2 tiene dimensión tres y consta de los estados $\{|3^15^1\rangle, |2^14^1\rangle, |1^16^1\rangle\}$, mientras que el tercero, B_3^2 contiene el resto de los estados y es de dimensión 12. El resultado de la diagonalización de C_{II} en estos dos subconjuntos de la base local para $V = 2$ se incluyen en la tabla II.6. Hay que destacar que, siendo la dimensión original de la base 21, no hemos tenido que diagonalizar matriz alguna de dimensión superior a 12

En principio ya tenemos una base adaptada por simetría en la que tratar nuestro problema. Sin embargo, nos interesa obtener la base equivalente a la construida mediante el

método de acoplamiento, especialmente si existen estados espúreos. La forma llegar a esta base, que no es más que una base con buenos números cuánticos ν_Γ en el límite armónico, es diagonalizar los operadores de número $\hat{n}_\Gamma = b_\Gamma^\dagger b_\Gamma$ introducidos en I.1. El cálculo previo de la base adaptada por simetría facilita este paso, pues los operadores de número son invariantes bajo las operaciones de G . Por tanto no mezclan estados en diferentes representaciones irreducibles y podemos, al igual que haremos con el Hamiltoniano, diagonalizarlos en la base formada por los estados con una misma Γ y V . Además podemos eliminar componentes superfluas en el caso de representaciones irreducibles de dimensión mayor que uno, incluyendo en la base un solo valor de γ . En nuestro ejemplo esto implica que para un cuanto obtenemos automáticamente las funciones de onda buscadas. Para dos cuantos la dimensión de las bases en que habrá que diagonalizar los operadores de número (o una combinación lineal adecuada de ellos) será tres en los casos A_1 , E y F_2 y uno para F_1 .

Una vez que contamos con la base adaptada por simetría que buscamos, pasamos a ocuparnos de los generadores de nuestra simetría dinámica, haciendo que la simetría puntual del sistema también juegue un papel importante en ellos.

II.2 Operadores adaptados por simetría

En esta sección trataremos de hacer que la simetría puntual del problema pase a jugar un papel más importante que el desempeñado en el modelo $u(2)$ presentado en (I.2.2), donde nos limitábamos a establecer las relaciones entre los parámetros A_i , B_{ij} y λ_{ij} que hicieran invariante al Hamiltoniano (I.114) frente a G .

Para conseguir esto seguiremos el esquema siguiente: En primer lugar estudiaremos el límite armónico del modelo, lo que nos permitirá relacionarlo con los resultados de la sección I.1. En segundo lugar redefiniremos los generadores de nuestra simetría dinámica de forma que tengan carácter tensorial bajo G y estudiaremos la forma de los operadores obtenidos. Por último, analizaremos interacciones que juegan un importante papel y no se pueden obtener a partir de los operadores invariantes y sus potencias como en el modelo

$u(2)$.

II.2.1 Límite armónico

A continuación analizamos como llegar al límite armónico del Hamiltoniano algebraico de Morse (Véase apéndice A)

$$\hat{H}^M = -A\hat{J}_0^2 = -\frac{A}{2}[(\hat{J}_+\hat{J}_- + \hat{J}_-\hat{J}_+) - \hat{N}] \quad . \quad (\text{II.41})$$

Sabemos que el álgebra dinámica del potencial de Morse monodimensional es $u(2)$, aunque en nuestro caso podemos limitarnos a $su(2)$, cuyos generadores $\{\hat{J}_0, \hat{J}_+, \hat{J}_-\}$ cumplen las relaciones de conmutación del momento angular

$$[\hat{J}_0, \hat{J}_\pm] = \pm\hat{J}_\pm \quad , \quad [\hat{J}_+, \hat{J}_-] = 2\hat{J}_0 \quad . \quad (\text{II.42})$$

Los operadores \hat{J}_\pm conectan los estados del Morse $|[N], v\rangle$ (I.91, I.93) asociados a diferentes energías (diferente v) pues

$$\begin{aligned} \hat{J}_+|[N], v\rangle &= \sqrt{v(N-v+1)} |[N], v-1\rangle \\ \hat{J}_-|[N], v\rangle &= \sqrt{(N-v)(v+1)} |[N], v+1\rangle \quad . \end{aligned} \quad (\text{II.43})$$

Sabemos que el límite armónico del oscilador de Morse algebraico se conseguirá haciendo $N \rightarrow \infty$ (véase I.1 y apéndice A) por lo que definimos el cambio de escala

$$\bar{b} \equiv \frac{\hat{J}_+}{\sqrt{N}} \quad , \quad \bar{b}^\dagger \equiv \frac{\hat{J}_-}{\sqrt{N}} \quad . \quad (\text{II.44})$$

Si tras este cambio hacemos $N \rightarrow \infty$ en (II.43) obtenemos

$$\begin{aligned} \lim_{N \rightarrow \infty} \bar{b}|[N], v\rangle &= \sqrt{v} \lim_{N \rightarrow \infty} |[N], v-1\rangle = \sqrt{v}|v-1\rangle \\ \lim_{N \rightarrow \infty} \bar{b}^\dagger|[N], v\rangle &= \sqrt{(v+1)} \lim_{N \rightarrow \infty} |[N], v+1\rangle = \sqrt{(v+1)}|v+1\rangle \quad , \end{aligned} \quad (\text{II.45})$$

lo que indica que en el límite armónico del modelo los operadores $\{\bar{b}^\dagger, \bar{b}\}$ se comportan como operadores de creación-aniquilación armónicos. Si reescribimos la relación de conmutación entre \hat{J}_+ y \hat{J}_- en términos de los nuevos operadores obtenemos

$$[\bar{b}, \bar{b}^\dagger] = 1 - \frac{2\hat{v}}{N} \quad , \quad (\text{II.46})$$

donde $\hat{v} = N/2 - \hat{J}_0$. El operador \hat{v} corresponde al operador de número para el Morse algebraico definido en (I.93). En el límite $N \rightarrow \infty$ los operadores \bar{b} y \bar{b}^\dagger pasan a ser los armónicos b^\dagger y b , mientras que \hat{J}_0 se reduce a la unidad y (II.46) se reduce $[b, b^\dagger] = 1$. Este límite corresponde a la contracción del álgebra $su(2)$ al álgebra de Weyl, con generadores $\{b, b^\dagger, 1\}$ [56]. Si aplicamos el cambio de escala al Hamiltoniano (II.41) (eliminando el parámetro A , que no aporta nada a la discusión) obtenemos

$$\begin{aligned} \lim_{N \rightarrow \infty} H^M &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{2N} [(\hat{J}_+ \hat{J}_- + \hat{J}_- \hat{J}_+) - \hat{N}] \\ &= \frac{1}{2}(bb^\dagger + b^\dagger b - 1) = b^\dagger b \quad , \end{aligned} \quad (\text{II.47})$$

con lo que llegamos al Hamiltoniano de un oscilador armónico en una dimensión. Este procedimiento para llegar al límite armónico mediante el cambio de escala (II.44) y el límite de N grande permite conectar el modelo algebraico $u(2)$ con los cálculos en términos de operadores armónicos.

II.2.2 Redefinición de los generadores

Los generadores del álgebra dinámica (I.97) son $\{\hat{J}_{\nu,i}\}_{i=1}^\eta$ con $\nu = 0, \pm$. Es trivial apreciar que las operaciones de simetría de G conectan entre sí operadores con una misma ν . Ante el grupo puntual G , los generadores se comportan como los elementos de la base local para un cuanto y, por tanto, podemos proyectarlos como hicimos en (II.3) con los estados de $V = 1$. Como resultado obtenemos las mismas combinaciones lineales

$$\hat{J}_\nu^{\Gamma,\gamma} = \sum_{i=1}^{dloc} \alpha_i^{\Gamma,\gamma} \hat{J}_{\nu,i} \quad ; \quad \nu = 0, \pm 1 \quad . \quad (\text{II.48})$$

Esto representa un importante cambio, pues hemos llegado a unos generadores que poseen caracter tensorial bajo las operaciones del grupo puntual G y a partir de ellos podemos construir cualquier interacción que nos interese. No tenemos mas que, conocidos los CCG del grupo G , acoplar según (I.49) los generadores (II.48) de forma que el resultado del acoplamiento sea totalmente simétrico bajo G , y esto puede hacerse para operadores de cualquier orden en el número de generadores acoplados.

Como ejemplo desarrollaremos los operadores para una molécula A_3 [20], triatómica de simetría \mathcal{D}_{3h} como en la figura III.3. Al igual que ocurre en el ejemplo AB_2 de la sección anterior la molécula forma un plano y podemos limitarnos al grupo $\mathcal{C}_{3v} \subset \mathcal{D}_{3h}$ (Ver III.3). En este caso $\eta = 3$, $N_1 = N_2 = N_3$, la base local para un cuanto tiene dimensión tres y porta las representaciones irreducibles A_1 y E . No existen grados de libertad espúreos. En el apéndice C se encuentran las representaciones irreducibles (C.5) y CCG (C.11) para el grupo \mathcal{C}_{3v} . Las combinaciones lineales (II.48) en este caso son

$$\begin{aligned}\hat{J}_\nu^{A_1,1} &= \frac{1}{\sqrt{3}} (\hat{J}_{\nu,1} + \hat{J}_{\nu,2} + \hat{J}_{\nu,3}) \quad , \\ \hat{J}_\nu^{E,1} &= \frac{1}{\sqrt{6}} (2\hat{J}_{\nu,1} - \hat{J}_{\nu,2} - \hat{J}_{\nu,3}) \quad , \\ \hat{J}_\nu^{E,2} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (2\hat{J}_{\nu,2} - \hat{J}_{\nu,3}) \quad .\end{aligned}\tag{II.49}$$

A continuación construimos a partir de los operadores tensoriales (II.48) operadores que sean escalares en G , tales como

$$\hat{\mathcal{H}}_\Gamma = \frac{1}{2} \sum_{\gamma=1}^{n_\Gamma} (\hat{J}_+^{\Gamma,\gamma} \hat{J}_-^{\Gamma,\gamma} + \hat{J}_-^{\Gamma,\gamma} \hat{J}_+^{\Gamma,\gamma}) \quad ,\tag{II.50}$$

$$\hat{\mathcal{V}}_\Gamma = \sum_{\gamma=1}^{n_\Gamma} (\hat{J}_0^{\Gamma,\gamma} \hat{J}_0^{\Gamma,\gamma}) \quad .\tag{II.51}$$

Al construir estos operadores es necesario que las etiquetas Γ de los dos $\hat{J}_\nu^{\Gamma,\gamma}$ que se acoplan sean iguales, para conseguir que el estado final sea totalmente simétrico. Esto no implica que tengan que acoplarse necesariamente los mismos tensores. Puede ocurrir, como en el caso analizado en (II.17), que existan diferentes $\hat{J}_\nu^{\Gamma,\gamma}$ asociados a la misma representación irreducible Γ . Esto se puede tener en cuenta añadiendo a la fórmula anterior una etiqueta r que nos marque la multiplicidad. De este modo, si aparecen n_Γ representaciones irreducibles Γ al proyectar los generadores $\{\hat{J}_{\nu,i}\}_{i=1}^\eta$ podemos reescribir (II.50) como

$$\hat{\mathcal{H}}_{\Gamma,r_1,r_2} = \frac{1}{2} \sum_{\gamma=1}^{n_\Gamma} (\hat{J}_+^{\Gamma,r_1,\gamma} \hat{J}_-^{\Gamma,r_2,\gamma} + \hat{J}_-^{\Gamma,r_1,\gamma} \hat{J}_+^{\Gamma,r_2,\gamma}) \quad ,\tag{II.52}$$

$$\hat{\mathcal{V}}_{\Gamma,r_1,r_2} = \sum_{\gamma=1}^{n_\Gamma} (\hat{J}_0^{\Gamma,r_1,\gamma} \hat{J}_0^{\Gamma,r_2,\gamma}) \quad .\tag{II.53}$$

En lo que resta de esta sección nos remitiremos a (II.50) sin pérdida de generalidad.

Siguiendo el procedimiento descrito se construyen $2n - 1$ interacciones independientes, siendo n el número de representaciones irreducibles que resultan de reducir la representación Δ portada por la base local para un cuanto. Existe la ligadura

$$\sum_{i=1}^n \hat{J}_{\Gamma_i}^2 = \sum_{i=1}^n \hat{J}_i^2 = \sum_{i=1}^n N_i(N_i + 2)/4 = \text{constante} \quad . \quad (\text{II.54})$$

En nuestro ejemplo

$$\hat{J}_{A_1}^2 + \hat{J}_E^2 = \sum_{i=1}^3 \hat{J}_i^2 = \frac{3}{4}N(N + 2) \quad . \quad (\text{II.55})$$

Antes de proceder a construir otras combinaciones diferentes vamos a analizar el comportamiento frente a la variación de N de los operadores $\hat{\mathcal{H}}_{A_1}$, $\hat{\mathcal{H}}_E$ y $\hat{\mathcal{V}}_{A_1}$ de nuestro ejemplo, y a compararlos con los operadores (I.110) del modelo $u(2)$.

Como puede verse en las figuras II.2, II.3 y II.4 el comportamiento frente a N de los operadores $\hat{\mathcal{H}}_{\Gamma}$ y $\hat{\mathcal{V}}_{\Gamma}$ es radicalmente diferente. A medida que N crece y nos acercamos al límite armónico los operadores $\hat{\mathcal{H}}_{\Gamma}$ tienden a comportarse como operadores de número armónicos. Mientras más pequeña sea N la anarmonicidad será más importante. Los operadores $\hat{\mathcal{V}}_{\Gamma}$, sin embargo, sólo tienen sentido fuera del límite armónico, son operadores puramente anarmónicos y característicos del modelo. Mediante el cambio de escala (II.44) estudiaremos el límite armónico de estos operadores $\hat{\mathcal{H}}_{\Gamma}$ y $\hat{\mathcal{V}}_{\Gamma}$. Esto dejará claro el porqué de sus diferentes comportamientos. Si tomamos el límite armónico del operador tensorial $\hat{J}_{+}^{\Gamma,\gamma}$ (II.48) obtenemos

$$\begin{aligned} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\hat{J}_{+}^{\Gamma,\gamma}}{\sqrt{N}} &= \sum_{i=1}^{dloc} \alpha_i^{\Gamma,\gamma} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\hat{J}_{+,i}}{\sqrt{N}} \\ &= \sum_{i=1}^{dloc} \alpha_i^{\Gamma,\gamma} b_i = b_{\Gamma,\gamma} \quad , \end{aligned} \quad (\text{II.56})$$

con un resultado equivalente para $\hat{J}_{-}^{\Gamma,\gamma}$. Los operadores $b_{\Gamma,\gamma}$ son los mismos que definimos en la sección I.1 como combinación simetrizada de los operadores locales. Hay que destacar que los operadores armónicos $b_{\Gamma,\gamma}$ son operadores locales adaptados por simetría, totalmente equivalentes a los definidos en (I.41), y no deben confundirse con los operadores $a_{\Gamma,\gamma}$ normales, pues en general no coinciden unos con los otros. Escribir un operador

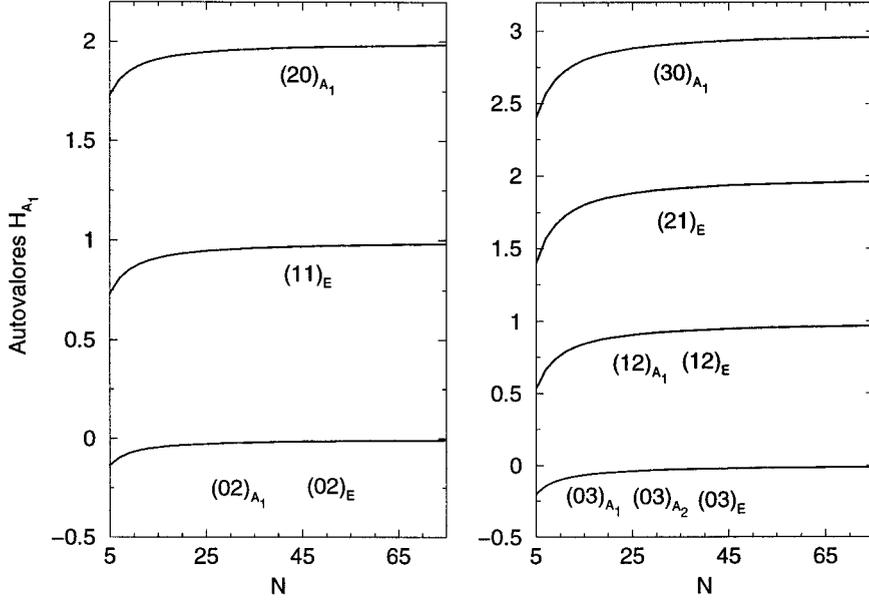


Figura II.2: Autovalores del operador \mathcal{H}_{A_1} para dos y tres cuantos.

normal en función de los operadores locales simetrizados generalmente conllevará la combinación de operadores de creación y aniquilación simultáneamente. Si ahora tomamos el límite armónico de $\frac{\hat{\mathcal{H}}_\Gamma}{N}$ obtenemos

$$\begin{aligned} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\hat{\mathcal{H}}_\Gamma}{N} &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{2} \sum_{\gamma=1}^{n_\Gamma} \left(\hat{j}_+^{\Gamma,\gamma} \hat{j}_-^{\Gamma,\gamma} + \hat{j}_-^{\Gamma,\gamma} \hat{j}_+^{\Gamma,\gamma} \right) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\gamma=1}^{n_\Gamma} \left(b_{\Gamma,\gamma} b_{\Gamma,\gamma}^\dagger + b_{\Gamma,\gamma}^\dagger b_{\Gamma,\gamma} \right) = \frac{1}{2} \sum_{\gamma=1}^{n_\Gamma} \left(2b_{\Gamma,\gamma}^\dagger b_{\Gamma,\gamma} + 1 \right) \quad . \end{aligned} \quad (\text{II.57})$$

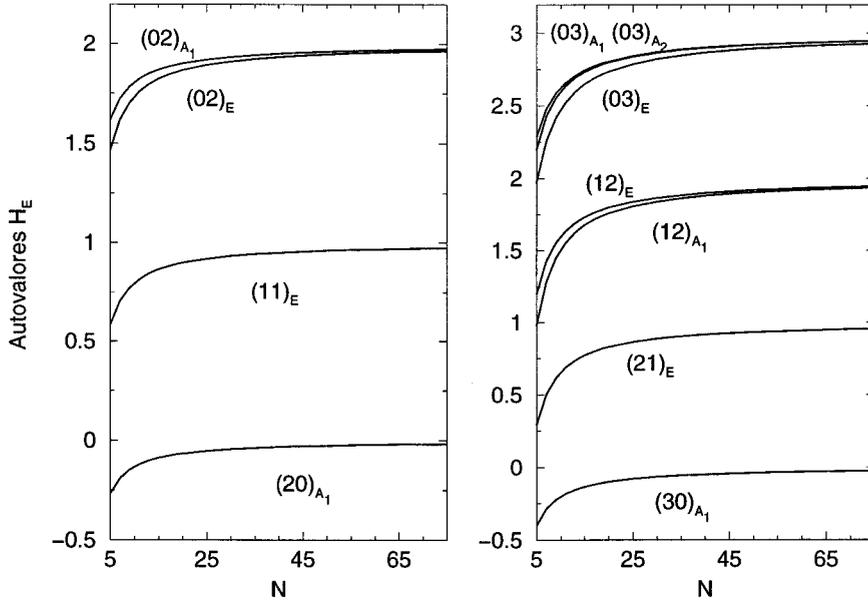
Esto explica el comportamiento observado en las figuras II.2, II.3 frente a la variación de N del operador $\hat{\mathcal{H}}_\Gamma/N, \Gamma = A_1, E$. Al crecer N el operador tiende al operador de número armónico. Para analizar el caso $\hat{\mathcal{V}}_\Gamma$ reescribimos, usando (II.46), los operadores $\hat{J}_0^{\Gamma,\gamma}$ como

$$\hat{J}_0^{\Gamma,\gamma} = \sum_{i=1}^{dloc} \alpha_i^{\Gamma,\gamma} \hat{J}_{0,i} = \sum_{i=1}^{dloc} \frac{\alpha_i^{\Gamma,\gamma}}{2} \left(\hat{J}_{+,i} \hat{J}_{-,i} - \hat{J}_{-,i} \hat{J}_{+,i} \right) \quad , \quad (\text{II.58})$$

por lo que

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\hat{J}_0^{\Gamma,\gamma}}{N} = \sum_{i=1}^{dloc} \frac{\alpha_i^{\Gamma,\gamma}}{2} [b_i, b_i^\dagger] = \sum_{i=1}^{dloc} \frac{\alpha_i^{\Gamma,\gamma}}{2} = \text{constante} \quad , \quad (\text{II.59})$$

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\hat{\mathcal{V}}_\Gamma}{N^2} = \sum_{\gamma=1}^{n_\Gamma} \left(\sum_{i=1}^{dloc} \frac{\alpha_i^{\Gamma,\gamma}}{2} \right)^2 \quad . \quad (\text{II.60})$$


 Figura II.3: Autovalores del operador \mathcal{H}_E para dos y tres cuantos.

Este resultado aclara la naturaleza anarmónica del operador $\hat{\mathcal{V}}_\Gamma$ y que tienda a ser constante en la figura II.4 al crecer N .

El Hamiltoniano vibracional de esta molécula en el modelo $u(2)$ construido según (I.114) sería

$$\hat{H}_{A_3} = A \sum_{i=1}^3 \hat{H}_i^M + \frac{B}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^3 \hat{H}_{ij} + \frac{\lambda}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^3 \hat{V}_{ij} \quad . \quad (\text{II.61})$$

En el modelo $u(2)$ las interacciones a mayor orden en los casimires se incluyen en (II.61) como productos de los operadores \hat{H}_i^M , \hat{H}_{ij} y \hat{V}_{ij} .

Los operadores $\hat{\mathcal{H}}_\Gamma$ y $\hat{\mathcal{V}}_\Gamma$ pueden escribirse en función de los operadores \hat{H}_i^M , \hat{H}_{ij} y \hat{V}_{ij} de (I.114), resultando en nuestro ejemplo

$$\hat{\mathcal{H}}_{A_1} = \frac{3}{2}N + \left(\sum_{i=1}^3 \hat{H}_i^M + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^3 \hat{V}_{ij} \right) \quad (\text{II.62})$$

$$\hat{\mathcal{H}}_E = 2N + \frac{1}{3} \left(4 \sum_{i=1}^3 \hat{H}_i^M - \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^3 \hat{V}_{ij} \right) \quad (\text{II.63})$$

$$\hat{\mathcal{V}}_E = \frac{9}{4}N^2 - \left(\sum_{i=1}^3 \hat{H}_i^M - \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^3 \hat{H}_{ij} \right) \quad , \quad (\text{II.64})$$

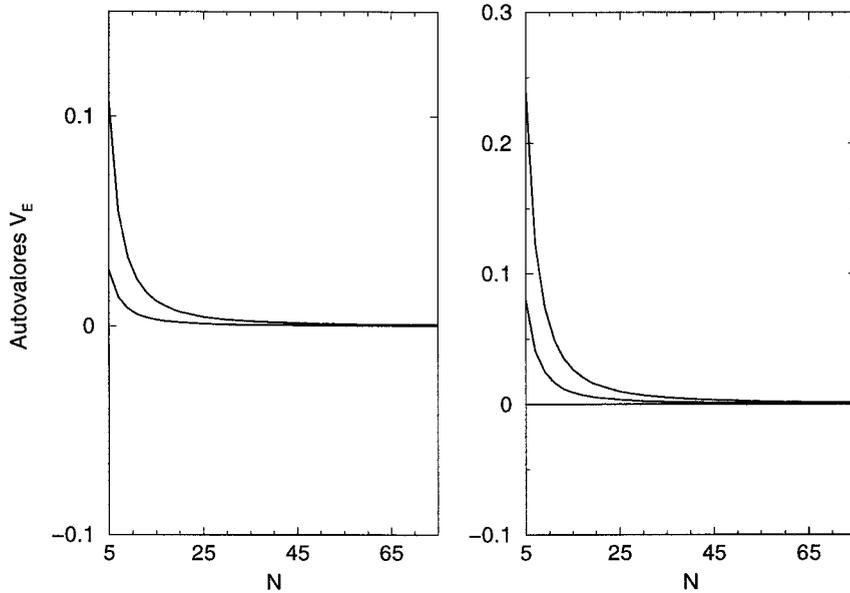


Figura II.4: Autovalores del operador \mathcal{V}_E para dos y tres cuantos.

y el Hamiltoniano (I.114) es equivalente al Hamiltoniano del modelo AOSM

$$\hat{H}_{A_3}^I = \alpha_1 \hat{\mathcal{H}}_{A_1} + \alpha_2 \hat{\mathcal{H}}_E + \beta \hat{\mathcal{V}}_E \quad . \quad (\text{II.65})$$

Como pondremos de relieve en el próximo apartado, esta conexión entre operadores de Casimir y operadores del modelo AOSM no es siempre posible, y revela una de las más importantes ventajas del modelo AOSM frente al $u(2)$: La obtención de operadores físicamente relevantes que en un principio no están incluidos en el modelo $u(2)$.

II.2.3 Nuevos operadores en AOSM

En este apartado pondremos de relieve una de las novedades más ventajosas del modelo AOSM. El hecho de permitir acoplar de forma sistemática unos operadores a otros, permite la construcción de interacciones generales. Así, como en el modelo $u(2)$, podemos construir interacciones de orden superior mediante productos de los operadores $\hat{\mathcal{H}}_{A_1}$, $\hat{\mathcal{H}}_E$ y $\hat{\mathcal{V}}_{A_1}$ (II.50). De este modo tendríamos los operadores que en el límite $N \rightarrow \infty$ serían equivalentes a los términos anarmónicos x_{ij} de un desarrollo de Dunham

$$\hat{\mathcal{H}}_{A_1}^{[2]} = (\hat{\mathcal{H}}_{A_1})^2 \quad , \quad \hat{\mathcal{H}}_E^{[2]} = (\hat{\mathcal{H}}_E)^2 \quad , \quad \hat{\mathcal{H}}_{A_1 E}^{[2]} = \frac{\hat{\mathcal{H}}_{A_1} \hat{\mathcal{H}}_E + \hat{\mathcal{H}}_E \hat{\mathcal{H}}_{A_1}}{2} \quad . \quad (\text{II.66})$$

Pero, además de a los operadores $\hat{\mathcal{H}}_{A_1}$, $\hat{\mathcal{H}}_E$ y $\hat{\mathcal{V}}_{A_1}$, en nuestro ejemplo podríamos haber acoplado los generadores (II.48) de forma que el resultado no fuese totalmente simétrico, como en los siguientes casos

$$\hat{T}^{E,1} = [\hat{J}^E \otimes \hat{J}^E]_{(1)}^E = \frac{1}{2} (\hat{J}_-^{E,2} \hat{J}_+^{E,2} - \hat{J}_-^{E,1} \hat{J}_+^{E,1}) \quad , \quad (\text{II.67})$$

$$\hat{T}^{E,2} = [\hat{J}^E \otimes \hat{J}^E]_{(1)}^E = \frac{1}{2} (\hat{J}_-^{E,1} \hat{J}_+^{E,2} + \hat{J}_-^{E,2} \hat{J}_+^{E,1}) \quad , \quad (\text{II.68})$$

$$\hat{T}^{A_2} = [\hat{J}^E \otimes \hat{J}^E]^{A_2} = \frac{i}{2} (\hat{J}_-^{E,1} \hat{J}_+^{E,2} - \hat{J}_-^{E,2} \hat{J}_+^{E,1}) \quad . \quad (\text{II.69})$$

A partir de estos \hat{T}^Γ podemos construir nuevos operadores, como $\hat{O} = [\hat{T}^E \otimes \hat{T}^E]^{A_1}$. La obtención de estos nuevos operadores como combinación o producto de los operadores en (II.61) no es posible. Los operadores en el Hamiltoniano (II.61) tienen simetría A_1 , y el multiplicarlos implica que estamos acoplando siempre operadores asociados a la misma simetría A_1 , por lo que nunca llegaremos a un resultado equivalente al operador \hat{O} . Como veremos en la siguiente sección, al discutir la conexión con el tratamiento en el espacio de fases, estos operadores pueden ser de vital importancia a la hora de describir apropiadamente el espectro vibracional. Así, por ejemplo, los operadores (II.67) y (II.68) se comportan en el límite armónico como las componentes x e y del momento angular vibracional de la molécula, mientras que (II.69) lo hace como la componente z de éste: \hat{l}_z . Esto nos va a permitir etiquetar nuestros estados vibracionales con números cuánticos asociados al momento angular vibracional [3, 28]. Este momento angular aparece cuando existen modos normales degenerados y en el caso que nos ocupa, un modo doblemente degenerado E , se puede escribir, en términos de coordenadas internas simetrizadas, como

$$\hat{l}_z = s_{E,1} \pi_{E,2} - s_{E,2} \pi_{E,1} \quad , \quad (\text{II.70})$$

y si pasamos a operadores de creación–aniquilación

$$\hat{l}_z = i (b_{E,1} b_{E,2}^\dagger - b_{E,2} b_{E,1}^\dagger) \quad . \quad (\text{II.71})$$

En la sección III.3 se comprobará cuán crítica puede ser la inclusión de estos operadores en el ajuste.

Además esto abre una posibilidad que estaba vedada al modelo $u(2)$: Analizar las interacciones que son importantes en un modelo armónico (ya sea normal [28] o no [30]) donde vienen expresadas en forma tensorial, y construir la contrapartida anarmónica de ellas con los operadores (II.48). Este procedimiento permite seleccionar las interacciones que son de interés (Véase III.4).

II.3 Conexión con el espacio de configuración

Con el material presentado en las secciones I.1 y II.2 resulta muy sencillo conectar el Hamiltoniano y los operadores del AOSM con otras aproximaciones. Esto hace más intuitiva la aproximación algebraica, generalmente tachada de demasiado abstracta.

La conexión más inmediata es con los trabajos realizados en una aproximación local, como la aproximación *HCAO* o de osciladores anarmónicos acoplados armónicamente presentada por Watson, Child y Lawton [57, 6]. A raíz de este trabajo se establecieron conexiones entre las aproximaciones local y normal a los problemas de estructura vibracional, y se descubrió que un Hamiltoniano normal sometido a ciertas ligaduras en sus parámetros llamadas *relaciones x - K* da el mismo espectro de energías que un Hamiltoniano local [58]. Más recientemente se ha tratado de evitar estas constricciones, yendo más allá de estas relaciones, en diferentes sistemas como son moléculas triatómicas XH_2 [7] y moléculas de simetría \mathcal{C}_{3v} XH_3 y \mathcal{T}_d XH_4 [59]. Para seguir este camino se ha aprovechado el formalismo de Della Valle [60] donde se establece una conexión entre modos armónicos locales y normales similar a la que empleamos a lo largo de esta tesis.

Esto nos permite conectar de forma directa el límite armónico de nuestro Hamiltoniano algebraico con los tratamientos clásicos. Sin embargo, no hemos de olvidar una ventaja inherente al modelo AOSM (y al modelo $u(2)$ en general) y es que a través de los parámetros N incorporan de forma natural la anarmonicidad al problema. Al tomar N valores finitos aparecen efectos anarmónicos, como la ruptura de la degeneración de los estados con diferente simetría en la gráfica II.3.

Así, según [60], se definen unos operadores armónicos de creación–aniquilación que

actúan sobre los modos normales de manera que

$$\begin{aligned}\hat{A}_r|(\nu)_r\rangle &= \sqrt{\nu}|(\nu_r - 1)\rangle \quad , \\ \hat{A}_r^\dagger|(\nu)_r\rangle &= \sqrt{\nu + 1}|(\nu_r + 1)\rangle \quad .\end{aligned}\tag{II.72}$$

A su vez se definen unos operadores armónicos locales que, al igual que los anteriores, cumplen

$$\begin{aligned}\hat{a}_r|v_r\rangle &= \sqrt{v}|(v_r - 1)\rangle \quad , \\ \hat{a}_r^\dagger|v_r\rangle &= \sqrt{v + 1}|(v_r + 1)\rangle \quad .\end{aligned}\tag{II.73}$$

Ambos operadores cumplen las consabidas relaciones de conmutación bosónicas, y se relacionan entre sí por ser los primeros las combinaciones adaptadas por simetría de los segundos. Como puede verse esta aproximación es totalmente equivalente a la formulada en (I.41) y (I.45). Estrictamente, si \hat{A}_r se considera un modo normal, entonces la equivalencia se establece con (I.41). Sin embargo, como mencionamos en la sección I.1, la otra aproximación puede ser más interesante pues, aunque se llegan a Hamiltonianos equivalentes, la interpretación en términos de operadores locales facilita la tarea de conectar con las coordenadas.

A la luz de lo dicho hasta ahora es fácil interpretar los resultados de la sección anterior, al menos en su límite armónico. Cuando $N \rightarrow \infty$ la ecuación (II.48) para $\nu = +, -$ se puede reescribir como

$$\begin{aligned}\hat{A}_{\Gamma,\gamma} &= \sum_{i=1}^{dloc} \alpha_i^{\Gamma,\gamma} \hat{a}_i \quad , \\ \hat{A}_{\Gamma,\gamma}^\dagger &= \sum_{i=1}^{dloc} \alpha_i^{\Gamma,\gamma} \hat{a}_i^\dagger \quad ,\end{aligned}\tag{II.74}$$

utilizando la notación de [60]. En el caso de la molécula A_3 tendríamos que el límite armónico de (II.49), reescalando adecuadamente con N , será

$$\begin{aligned}\hat{A}_{A_1,1} &= \frac{1}{\sqrt{3}} (\hat{a}_1 + \hat{a}_2 + \hat{a}_3) \quad , \\ \hat{A}_{E,1} &= \frac{1}{\sqrt{6}} (2\hat{a}_1 - \hat{a}_2 - \hat{a}_3) \quad , \\ \hat{A}^{E,2} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (2\hat{a}_2 - \hat{a}_3) \quad .\end{aligned}\tag{II.75}$$

Esto permite la conexión del límite armónico del AOSM con [7] y [59], pudiendo identificarse los diferentes operadores y la manera de construirlos. Además pueden construirse, mediante el acoplamiento tensorial de los operadores con etiquetas $\{\Gamma, \gamma\}$, los operadores de momento angular vibracional u otros operadores tensoriales que resulten adecuados (Véase el capítulo III).

Como ventaja añadida del AOSM hemos de tener en cuenta no sólo la anarmonicidad que implica el uso de valores de N finitos en los operadores anteriores, sino también la posibilidad de emplear los operadores \mathcal{V}_Γ , que solamente cobran importancia al decrecer N .

Lo dicho hasta ahora no sólo permite establecer la conexión con las aproximaciones citadas, sino que puede buscarse la conexión con cualquier otro modelo que esté formulado en términos de modos locales, como puede ser el tratamiento para el metano de la referencia [30]. Para ello se emplea la relación (I.44) entre operadores, coordenadas y momentos locales para escribir el Hamiltoniano en segunda cuantización, tras lo cual es posible identificar las interacciones presentes y anarmonizarlas haciendo N finito.

II.4 Tratamiento de grados de libertad espúreos

Como mencionamos en el capítulo I, la utilización de coordenadas internas puede implicar en determinadas circunstancias la aparición de modos espúreos. Ya vimos que esto se debía a que, al incluir todas las coordenadas simétricamente equivalentes, a veces se sobredetermina el problema. Esta situación es común a otros campos de la física, incluyendo la física nuclear [61]. Para su resolución se han desarrollado una serie de métodos que, básicamente, consisten en incluir ciertos operadores en el Hamiltoniano que envían a energías muy altas los estados espúreos. De esta manera se consigue minimizar su influencia sobre los estados físicos. Este método se ha aplicado al modelo $u(2)$ de vibraciones moleculares [10, 37]. En este capítulo veremos una forma alternativa de enfrentarnos al problema de los estados espúreos, analizaremos sus ventajas y compararemos los resultados de ambas aproximaciones en un caso de interés como es el de una molécula tetraédrica

AB_4 , con una elección de coordenadas internas que provoca un modo totalmente simétrico de flexión espúreo.

Si se analiza este problema en coordenadas internas la eliminación de los modos espúreos se lleva a cabo a través de la condición de redundancia (I.39), incluso en el caso de considerar interacciones anarmónicas, aunque en la práctica esto sólo se lleva a cabo en la aproximación de pequeños desplazamientos [4, 30]. En el caso algebraico la presencia de modos espúreos hace que existan un conjunto de estados y operadores no físicos que se identifican como espúreos y han de ser eliminados.

En primer lugar analizamos como se lleva a cabo esta eliminación en el modelo *AOSM* y a continuación comparamos con el otro método empleado en estos casos.

II.4.1 Eliminación de modos espúreos en el modelo *AOSM*

Vamos a ilustrar este apartado con el ejemplo de una molécula tetraédrica tipo AB_4 (p.e. Metano CH_4). Como vimos en I.1 si utilizamos las cuatro longitudes \bar{AB} y los seis ángulos \widehat{BAB} como coordenadas internas tenemos una coordenada más de las necesarias. Esto se traduce, al pasar a un formalismo algebraico, en la aparición de un modo espúreo que se puede identificar como el modo totalmente simétrico de flexión A_1^b . Por supuesto, dentro de la base local asociada con el álgebra dinámica

$$u^1(2) \oplus u^2(2) \oplus u^3(2) \oplus \dots \oplus u^9(2) \oplus u^{10}(2) \quad , \quad (\text{II.76})$$

existen estados espúreos. Para un cuanto existe un solo estado espúreo, pero la proporción de estados no físicos aumenta rápidamente con el número V de cuantos como $V/(9 + V)$. Así, por ejemplo, si para un cuanto hay un estado espúreo en diez, para V igual a nueve cuantos la proporción se hace del cincuenta por ciento, con sesenta estados espúreos en ciento veinte. La ventaja de tratar este problema en el *AOSM* es que podemos eliminar simultáneamente los operadores tensoriales asociados al modo espúreo y la parte no física de la base. Esto permite un tratamiento exacto, lo que en general no es posible en el caso de modelos anarmónicos. Aquí se pone de relieve una de las principales ventajas de

definir la base adaptada por simetría de la forma como lo hicimos en la sección II.1, con los coeficientes asociados al desarrollo armónico.

En nuestro ejemplo AB_4 vamos a suponer que no existe interacción entre tensión y flexión de forma que podemos analizar el problema teniendo en cuenta sólo los seis grados de libertad de flexión. Esto no conlleva pérdida de generalidad alguna y hace que el ejemplo sea más claro y conciso. Si construimos los operadores tensoriales según el procedimiento presentado en II.2 obtenemos

$$\hat{J}_\nu^{A_1,1} = \frac{1}{\sqrt{6}} \left(\hat{J}_{\nu,1} + \hat{J}_{\nu,2} + \hat{J}_{\nu,3} + \hat{J}_{\nu,4} + \hat{J}_{\nu,5} + \hat{J}_{\nu,6} \right) , \quad (\text{II.77})$$

$$\hat{J}_\nu^{E,1} = \frac{1}{\sqrt{12}} \left(2\hat{J}_{\nu,1} - \hat{J}_{\nu,2} - \hat{J}_{\nu,3} - 2\hat{J}_{\nu,4} + \hat{J}_{\nu,5} + \hat{J}_{\nu,6} \right) , \quad (\text{II.78})$$

$$\hat{J}_\nu^{E,2} = \frac{1}{2} \left(\hat{J}_{\nu,2} - \hat{J}_{\nu,3} + \hat{J}_{\nu,5} - \hat{J}_{\nu,6} \right) ,$$

$$\hat{J}_\nu^{F_2,1} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\hat{J}_{\nu,1} - \hat{J}_{\nu,6} \right) , \quad (\text{II.79})$$

$$\hat{J}_\nu^{F_2,2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\hat{J}_{\nu,2} - \hat{J}_{\nu,4} \right) ,$$

$$\hat{J}_\nu^{F_2,3} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\hat{J}_{\nu,3} - \hat{J}_{\nu,5} \right) ; \quad \nu = \pm, 0 ,$$

siendo el tensor totalmente simétrico $\hat{J}_\nu^{A_1,1}$ el correspondiente al modo espúreo. En el caso de la base podemos realizar la proyección de los seis estados de la base local de un cuanto y obtendríamos (II.2) donde $|\Psi^{A_1}\rangle$ es el estado no físico.

La eliminación de los operadores no físicos del Hamiltoniano se consigue excluyendo (II.77) de los acoplamientos entre generadores que se lleven a cabo para construirlo. Así, en el caso general de una molécula AB_4 tendríamos como Hamiltoniano físico en primer orden a

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \omega_1 \hat{\mathcal{H}}_{A_1,t} + \omega_2 \hat{\mathcal{H}}_{E,f} + \omega_3 \hat{\mathcal{H}}_{F_2,t} + \omega_4 \hat{\mathcal{H}}_{F_2,f} + \\ & + \alpha_1 \hat{\mathcal{V}}_{E,f} + \alpha_2 \hat{\mathcal{V}}_{F_2,f} + \alpha_3 \hat{\mathcal{V}}_{F_2,t} + \\ & + \omega_{34} \hat{\mathcal{H}}_{F_2,t,f} + \alpha_{34} \hat{\mathcal{V}}_{F_2,t,f} , \end{aligned} \quad (\text{II.80})$$

donde usamos los operadores $\hat{\mathcal{H}}_\Gamma$ y $\hat{\mathcal{V}}_\Gamma$ definidos en (II.50), y las etiquetas t y f indican si el operador involucra modos de tensión o flexión. Como vimos en II.2 podemos añadir

operadores de orden superior acoplando los generadores simetrizados, pero siempre sin incluir en estos acoplamientos a (II.77).

Pero esto no es todo, además hemos de eliminar de la base donde llevaremos a cabo la diagonalización del Hamiltoniano (II.80) la fracción de ella que sea espúrea. La razón es que al ser éste un modelo anarmónico, si no eliminamos esa fracción de la base se produce mezcla entre los estados físicos y los espúreos.

Para discutir la eliminación de la parte no física de la base partiremos del caso armónico, y a continuación lo extenderemos añadiendo la anarmonicidad al estudio.

En el caso armónico las etiquetas son $\left| (n_0 n_1 n_2^{l_2} n_3^{l_3} n_4^{l_4}) \right\rangle$ donde n_0 es el número de cuantos espúreos de flexión presentes en el estado y las l_i son los momentos angulares internos o vibratoriales asociados a los modos degenerados bi y tridimensionales.

Para construir la base puede utilizarse cualquiera de los dos métodos analizados en la sección II.1, aunque el más eficiente es el método de autofunciones. En éste no sólo se diagonalizarían los operadores de número sino que se haría lo mismo con los operadores de momento angular vibracional y la diagonalización se llevaría a cabo en la base adaptada por simetría que previamente hemos definido en II.1. Esta base se conseguiría adaptado por simetría los vectores de la base local asociada a (II.76) $|\{\eta_i\}\rangle \equiv |\eta_1 \eta_2 \dots \eta_{10}\rangle$ siendo η_i el número de cuantos anarmónicos locales excitados en el i -ésimo enlace.

De esta manera se llega a una base adaptada por simetría a la que se le asocian etiquetas normales de modo que

$$\left| (n_0 n_1 n_2^{l_2} n_3^{l_3} n_4^{l_4}) \right\rangle_{\gamma}^{\Gamma} = \sum_{\eta_i} A_{\eta_i}^{n_i} |\{\eta_i\}\rangle \quad . \quad (\text{II.81})$$

Por construcción, tanto las funciones $|\{\eta_i\}\rangle$ como las $\left| (n_0 n_1 n_2^{l_2} n_3^{l_3} n_4^{l_4}) \right\rangle$, forman sendos conjuntos ortonormales.

Las funciones del espacio físico \mathcal{L}_p , por lo visto hasta ahora, son aquellas que cumplen $\nu_0 = 0$, mientras que aquellas con $\nu_0 \neq 0$ son espúreas y pertenecen a \mathcal{L}_e . Estos dos espacios son ortogonales de manera que

$$\langle \mathcal{L}_p | \mathcal{L}_e \rangle = 0 \quad . \quad (\text{II.82})$$

De este modo puede verse como en el límite armónico no existen mayores dificultades a la hora de distinguir la parte física de la espúrea en la base.

A continuación, en lugar del límite armónico consideramos la aproximación algebraica, con la base local $\{|[N_i]v_i\rangle\}$. En el límite armónico, cuando $N_i \rightarrow \infty$, la base local tiende a la base armónica $\{|\eta_i\rangle\}$. Esta base local anarmónica es ortonormal, como corresponde a osciladores anarmónicos locales independientes, y esto permite definir a su vez una base adaptada por simetría

$$\left|(\nu_0\nu_1\nu_2^{\prime\prime}\nu_3^{\prime\prime}\nu_4^{\prime\prime})\right\rangle_{\gamma}^{\Gamma} = \sum_{v_i} A_{v_i}^{\nu_i} |[N_i]\{v_i\}\rangle \quad , \quad (\text{II.83})$$

donde $A_{v_i}^{\nu_i} = A_{\eta_i}^{n_i}$; $i = 1 \dots \eta$ y el límite si $N_i \rightarrow \infty$ de $\left|(\nu_0\nu_1\nu_2^{\prime\prime}\nu_3^{\prime\prime}\nu_4^{\prime\prime})\right\rangle$ es $\left|(n_0n_1n_2^{\prime\prime}n_3^{\prime\prime}n_4^{\prime\prime})\right\rangle$. La propiedad más importante de (II.83) es que por construcción continúa siendo ortonormal⁸. Al construir la base mediante la anarmonización de (II.81) obtenemos directamente un conjunto ortonormal. De este modo podemos seguir distinguiendo de nuevo entre estados espúreos y los que no lo son

$$\mathcal{L}_p = \left\{ \left|(\nu_0 = 0 \nu_1\nu_2^{\prime\prime}\nu_3^{\prime\prime}\nu_4^{\prime\prime})\right\rangle \right\} \quad ; \quad \mathcal{L}_e = \left\{ \left|(\nu_0 \neq 0 \nu_1\nu_2^{\prime\prime}\nu_3^{\prime\prime}\nu_4^{\prime\prime})\right\rangle \right\} \quad , \quad (\text{II.84})$$

que además son ortogonales entre sí como en (II.82). Esto hace que nuestro método para eliminar los espúreos sea consistente, incluso siendo anarmónico el modelo. El problema que acarrearán los modelos anarmónicos es que tanto operadores físicos actuando sobre estados espúreos como operadores espúreos actuando sobre estados físicos no se anulan y, en general, se conectan los espacios físicos y espúreos. En nuestro procedimiento diagonalizamos el Hamiltoniano molecular en el espacio físico construido de modo que calculamos

$$\langle \mathcal{L}'_p | \hat{\mathcal{H}} | \mathcal{L}_p \rangle \quad . \quad (\text{II.85})$$

Los autovectores $|\psi\rangle$ obtenidos al diagonalizar el Hamiltoniano pertenecen al espacio físico, por lo que cumplen

$$\langle \psi | \mathcal{L}_e \rangle = 0 \quad . \quad (\text{II.86})$$

⁸A diferencia del caso armónico este resultado no es trivial pues los operadores algebraicos $\hat{\nu}_i$, asociados a los números cuánticos ν_i no conmutan entre sí [20].

De esta manera podemos eliminar de manera exacta la contribución del espacio espúreo en nuestros cálculos, cualquier vector espúreo será ortogonal a los físicos y no afectará la diagonalización de (II.85). Insistimos en que para que esto suceda es imprescindible la eliminación simultánea de los grados de libertad espúreos del Hamiltoniano y la base.

II.4.2 Comparación entre métodos de eliminación del espacio espúreo

Para ilustrar lo comentado acerca de la eliminación de grados de libertad espúreos analizaremos el caso ya citado de la flexión de una molécula tetraédrica AB_4 . El Hamiltoniano físico, partiendo de (II.80) y eliminando toda contribución de tensión, es

$$\hat{H}_f = \omega_2 \hat{\mathcal{H}}_{E,f} + \omega_4 \hat{\mathcal{H}}_{F_2,f} + \alpha_1 \hat{\mathcal{V}}_{E,f} + \alpha_2 \hat{\mathcal{V}}_{F_2,f} \quad . \quad (II.87)$$

Hemos eliminado toda contribución del modo espúreo (II.77), y separamos la base construida siguiendo el método de autofunciones explicado en II.1 en dos subespacios: el físico y el espúreo (II.84). La diagonalización del Hamiltoniano se realiza en la base física, sin que intervengan el resto de estados. Comparamos los resultados obtenidos con la

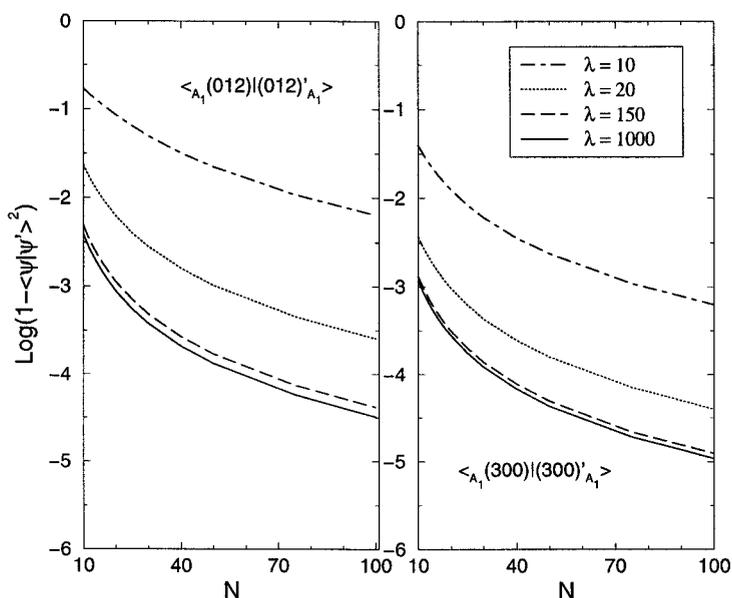


Figura II.5: Solapamiento entre autoestados equivalentes de los Hamiltonianos (II.87) y (II.88).

diagonalización en la base local completa del Hamiltoniano

$$\hat{H}'_f = \lambda \hat{\mathcal{H}}_{A_1, f} + \omega_2 \hat{\mathcal{H}}_{E, f} + \omega_4 \hat{\mathcal{H}}_{F_2, f} + \alpha_1 \hat{\mathcal{V}}_{E, f} + \alpha_2 \hat{\mathcal{V}}_{F_2, f} \quad , \quad (\text{II.88})$$

donde daremos valores crecientes a λ , de modo que la influencia de los estados no físicos vaya disminuyendo. En el límite $\lambda \rightarrow \infty$ se pueden discernir espacios físico y espúreo, aunque esto no es exacto más que en el límite $N \rightarrow \infty$, donde se consigue que ambos espacios resulten ortogonales. En la figura II.5 se representa el solapamiento entre el estado espúreo de la base adaptado por simetría para tres cuantos $|(300)\rangle$ y el estado equivalente que resulta de diagonalizar el Hamiltoniano (II.88) con $\omega_2 = 8.5$, $\omega_4 = 4.3$, $\alpha_1 = 4.1$ y $\alpha_2 = 6.6$ para diferentes valores de λ , al que llamamos $|(300)'\rangle$. Si fijamos λ , a medida que crece N el solapamiento aumenta. Del mismo modo, fijado N , a medida que crece el parámetro λ también crece el solapamiento. Igual ocurre, en la misma figura II.5, para el solapamiento entre los estados $|(012)\rangle$ y $|(012)'\rangle$. Como dijimos, en el límite $\lambda \rightarrow \infty$, $N \rightarrow \infty$ los dos estados coincidirán.

II.5 Tratamiento de moléculas planas

En esta sección trataremos una posible aplicación al caso de moléculas planas del procedimiento descrito en II.4 para la eliminación de grados de libertad espúreos. Este procedimiento no sólo es aplicable a las moléculas planas sino que también es apropiado, como veremos al final de esta sección, para tratar un caso de gran interés: las moléculas no rígidas.

II.5.1 Moléculas planas: Formaldehído

A continuación sentamos las bases para modelar el espectro vibracional completo del formaldehído (CH_2O), molécula tetratómica plana con simetría \mathcal{C}_{2v} (Ver figura II.6).

Esta molécula posee seis grados de libertad vibracionales, por lo que tiene seis modos normales (el grupo de simetría \mathcal{C}_{2v} no permite modos degenerados según la tabla C.2): tres de tensión, dos de flexión y uno de torsión (“rocking”). Siguiendo [3], la notación

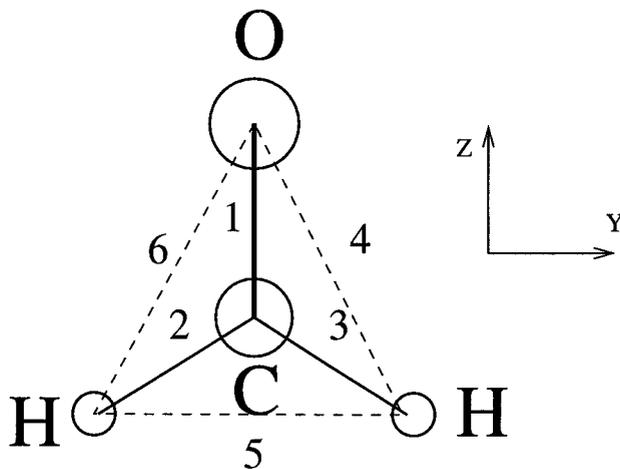


Figura II.6: Molécula de formaldehído (CH_2O).

empleada es la siguiente: ν_1 , A_1^t tensión $C - H$; ν_2 , A_1^t tensión $C - O$; ν_3 , A_1^f flexión CH_2 ; ν_4 , B_1^f flexión fuera del plano; ν_5 , B_2^t tensión $C - H$ y ν_6 , B_2^r torsión CH_2 (Figura II.7).

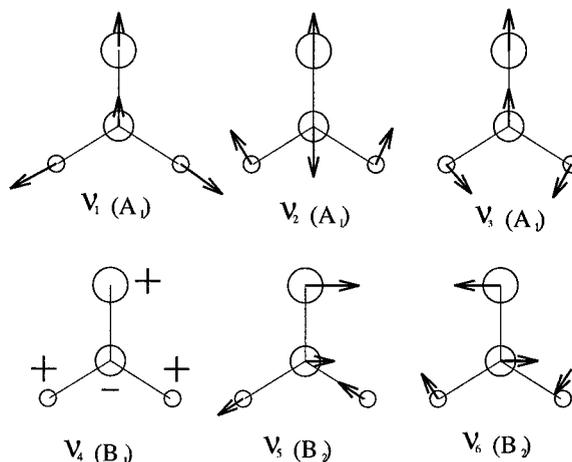


Figura II.7: Modos normales de vibración del formaldehído (CH_2O).

Una posible asignación de álgebras $u(2)$ (o lo que es equivalente, coordenadas internas) a la molécula sería la indicada en la figura II.6. El álgebra dinámica sería

$$u^1(2) \oplus u^2(2) \oplus u^3(2) \oplus u^4(2) \oplus u^5(2) \oplus u^6(2) \quad . \quad (II.89)$$

En este caso el número de grados de libertad, $\eta = 6$, coincide con el de álgebras utilizadas.

La base local es

$$\begin{array}{ccccccccc}
 u^1(2) & \oplus & u^2(2) & \oplus & u^3(2) & \oplus & u^4(2) & \oplus & u^5(2) & \oplus & u^6(2) & \supset \\
 \downarrow & & \downarrow & \\
 | [N_I] & & [N_{II}] & & [N_{II}] & & [N_{III}] & & [N_{III}] & & [N_{IV}] & ; \\
 \supset so^1(2) & \oplus & so^2(2) & \oplus & so^3(2) & \oplus & so^4(2) & \oplus & so^5(2) & \oplus & so^6(2) & \supset so(2) \\
 \downarrow & & \downarrow & \\
 v_1 & & v_2 & & v_3 & & v_4 & & v_5 & & v_6 & ; V)
 \end{array}$$

(II.90)

Sin embargo, al estudiar las representaciones irreducibles portadas por la base local para un cuanto con esta asignación, descubrimos que las simetrías no coinciden con las asignadas a las vibraciones fundamentales. Obtenemos tras la reducción $\Delta = 4A_1 \oplus 2B_2$, lo que implica que existe una combinación espúrea con simetría A_1 y nos falta un modo físico con simetría B_1 . Esto se debe a que es imposible proyectar la asignación de álgebras realizada a la simetría B_1 . Esto puede verse fácilmente, pues si nos mantenemos en el plano la reflexión a través de σ_{II} no juega papel alguno y, como en el caso de las triatómicas ABA , podemos tomar como grupo puntual $G = \mathcal{C}_s$. Ahora bien, al elegir este G , nunca obtendremos estados con comportamiento antisimétrico frente a σ_{II} , pues queda fuera del grupo.

Una posible solución al problema de la falta del fundamental con simetría B_1 es la asignación de los $u(2)$ a coordenadas internas, lo que implicaría una asignación a coordenadas con ciertas propiedades de simetría, y que las álgebras adquieran las propiedades de transformación de las coordenadas que les correspondan [63].

Existe un planteamiento alternativo a éste, donde se usa ampliamente la maquinaria descrita en la sección anterior para la eliminación de modos espúreos. Este planteamiento consiste en considerar la configuración ficticia presente en la figura II.8. En esta configuración hemos doblado el número de álgebras empleadas, de seis a doce, y hemos sacado la molécula del plano que la contenía. El álgebra dinámica del problema se extiende a

$$u^1(2) \oplus u^2(2) \oplus \dots \oplus u^{11}(2) \oplus u^{12}(2) \quad . \quad (II.91)$$

Solamente existen seis grados de libertad físicos en el problema, mientras que el número

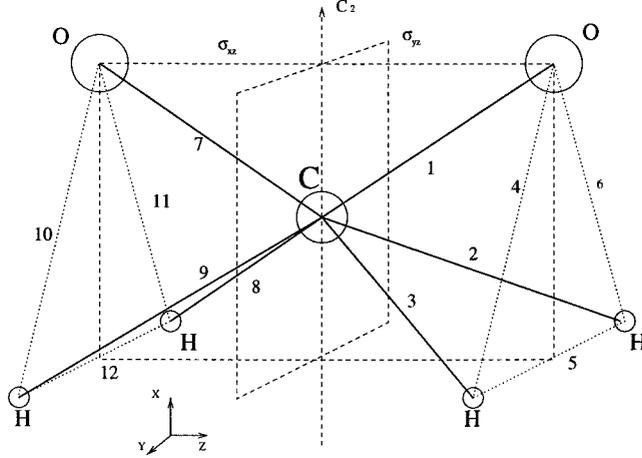


Figura II.8: Configuración ficticia del formaldeído para estudio de su espectro vibracional.

de $u(2)$ ha subido a doce. Si las simetrías obtenidas son correctas deberíamos eliminar seis grados de libertad espúeos. La base local en este caso contará con las etiquetas siguientes

$$|[N_1] \cdots [N_{12}] ; v_1 \dots v_{12} ; V) \quad , \quad (II.92)$$

donde los N_i cumplen

$$\begin{aligned} N_1 = N_7 = N_I \quad ; \quad N_2 = N_3 = N_8 = N_9 = N_{II} \\ N_6 = N_{12} = N_{IV} \quad ; \quad N_4 = N_5 = N_{10} = N_{11} = N_{III} \quad . \end{aligned} \quad (II.93)$$

Si reducimos la representación Δ' portada por la asignación definida en la figura II.8 obtenemos el siguiente resultado

$$\Delta' = 4A_1 \oplus 2A_2 \oplus 4B_1 + 2B_2 \quad , \quad (II.94)$$

con lo que nos encontramos con los siguientes modos espúeos: $\Delta'_{\text{esp}} = A_1 \oplus 2A_2 \oplus 3B_1$. A continuación, para simplificar la notación, eliminamos de los estados de la base (II.92) las etiquetas N y V . Además adoptamos la convención explicada en la sección II.1 para el caso A_4 . Si proyectamos las funciones de onda de la base local (II.92) para $V = 1$ sobre

las diferentes simetrías del problema llegamos a

$$\begin{aligned}
|_1\psi^{A_1}\rangle &\propto |1\rangle + |7\rangle & ; & \quad |_2\psi^{A_1}\rangle \propto |2\rangle + |3\rangle + |8\rangle + |9\rangle \\
|_3\psi^{A_1}\rangle &\propto |4\rangle + |5\rangle + |10\rangle + |11\rangle & ; & \quad |_4\psi^{A_1}\rangle \propto |6\rangle + |12\rangle \\
|_1\psi^{A_2}\rangle &\propto |2\rangle - |3\rangle - |8\rangle + |9\rangle & ; & \quad |_2\psi^{A_2}\rangle \propto |4\rangle - |5\rangle - |10\rangle + |11\rangle \\
|_1\psi^{B_1}\rangle &\propto |1\rangle - |7\rangle & ; & \quad |_2\psi^{B_1}\rangle \propto |2\rangle + |3\rangle - |8\rangle - |9\rangle \\
|_3\psi^{B_1}\rangle &\propto |4\rangle + |5\rangle - |10\rangle - |11\rangle & ; & \quad |_4\psi^{B_1}\rangle \propto |6\rangle - |12\rangle \\
|_1\psi^{B_2}\rangle &\propto |2\rangle - |3\rangle + |8\rangle - |9\rangle & ; & \quad |_2\psi^{B_2}\rangle \propto |4\rangle - |5\rangle + |10\rangle - |11\rangle .
\end{aligned} \tag{II.95}$$

Dentro de este conjunto se pueden considerar como modos físicos los siguientes

$$\begin{aligned}
|_2\psi^{A_1}; \nu_1\rangle &= \frac{1}{2}(|2\rangle + |3\rangle + |8\rangle + |9\rangle) & ; & \quad |_1\psi^{A_1}; \nu_2\rangle = (|1\rangle + |7\rangle)/\sqrt{2} \\
|_3\psi^{A_1}; \nu_3\rangle &= (|6\rangle + |11\rangle)/\sqrt{2} & ; & \quad |_4\psi^{B_1}; \nu_4\rangle = \sum_{i=1}^6 (|i\rangle - |i+6\rangle)/2\sqrt{3} \\
|_5\psi^{B_2}; \nu_5\rangle &= (|2\rangle - |3\rangle + |8\rangle - |9\rangle)/2 & ; & \quad |_6\psi^{B_2}; \nu_6\rangle = (|4\rangle - |5\rangle + |10\rangle - |11\rangle)/2 .
\end{aligned} \tag{II.96}$$

De igual modo podemos construir los operadores adaptados por simetría (II.48), y considerar como tensores físicos las combinaciones de generadores equivalentes a (II.96). Si tenemos en cuenta lo comentado en la sección anterior respecto la eliminación de espúreos, al excluir las combinaciones asociadas con el espacio espúreo tanto de la base como del Hamiltoniano, hemos conseguido modelar nuestro problema con éxito. El Hamiltoniano en primer orden, incluyendo únicamente los operadores $\hat{\mathcal{H}}_\Gamma$ y $\hat{\mathcal{V}}_\Gamma$ y despreciando los operadores tipo (II.52) será

$$\begin{aligned}
\hat{H}_{H_2CO} &= \sum_{i=1}^3 \alpha_i \hat{\mathcal{H}}^i_{A_1} + \alpha_4 \hat{\mathcal{H}}^4_{B_1} + \sum_{i=4}^5 \alpha_i \hat{\mathcal{H}}^i_{B_2} \\
&+ \sum_{i=1}^3 \beta_i \hat{\mathcal{V}}^i_{A_1} + \beta_4 \hat{\mathcal{V}}^4_{B_1} + \sum_{i=4}^5 \beta_i \hat{\mathcal{V}}^i_{B_2} .
\end{aligned} \tag{II.97}$$

La construcción de la base para $V > 1$ no plantea especial dificultad en este caso. Al ser todas las representaciones irreducibles del grupo $G = C_{2v}$ monodimensionales no es necesario el uso del método de autofunciones, basta con traducir las fórmulas (II.19) empleadas para la molécula ABA no lineal.

Hasta aquí queda perfectamente planteado nuestro problema. Surje un inconveniente y es el aumento del número de álgebras a tener en cuenta de seis a doce, lo que implica

el uso del álgebra dinámica (II.91). Esto hace más engorroso el tratamiento numérico del problema debido a las mayores dimensiones en juego.

Hemos desarrollado un procedimiento para resolver en parte ésto y que será de importancia si se desea tratar moléculas no rígidas. Una cuidadosa inspección de (II.96) revela que las funciones de onda de un cuanto pueden escribirse como

$$\begin{aligned} |{}_r\psi^\Gamma; \nu_i\rangle = |i^1\rangle &= \sum_{i=1}^6 \alpha_i^{\Gamma,r} (|i\rangle + f(\Gamma)|i+6\rangle) \\ &= \sum_{i=1}^6 \alpha_i^{\Gamma,r} (|i\rangle + f(\Gamma)\sigma_{II}|i\rangle) \quad , \end{aligned} \quad (\text{II.98})$$

donde $f(\Gamma) = 1$ para todo $\Gamma \neq B_1$ y $f(B_1) = -1$. El plano de simetría σ_{II} es el especificado en la figura II.8, y juega un importante papel en este esquema. Aprovechando esto, y teniendo en cuenta las propiedades de transformación de los operadores tensoriales, podemos escribir

$${}_r\hat{J}_\nu^\Gamma = \sum_{i=1}^6 \alpha_i^{\Gamma,r} (\hat{J}_{\nu,i} + f(\Gamma)\sigma_{II}\hat{J}_{\nu,i}\sigma_{II}) \quad . \quad (\text{II.99})$$

Esto permite reducir a seis el número de osciladores locales que realmente tenemos en cuenta, con lo que se facilita la labor de cálculo. Un estado general de la base adaptada por simetría para este problema puede escribirse como (ν_1, \dots, ν_6) donde las etiquetas ν_i tienen el mismo significado que en ejemplos anteriores y lo podemos desarrollar en términos de los estados de un cuanto como

$$(\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4, \nu_5, \nu_6) = \prod_{i=1}^6 \frac{|i^1\rangle^{\nu_i}}{\sqrt{\nu_i!}} \quad , \quad (\text{II.100})$$

que teniendo en cuenta (II.98) y (II.19) y desarrollando los productos de acuerdo con la fórmula de Leibnitz⁹ podemos escribir como

$$(\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4, \nu_5, \nu_6) = \prod_{j=1}^6 \sqrt{n_j!} \sum_{\Lambda^j} \xi^{\Lambda^j} \sum_{\bar{k}} \frac{\chi_{\bar{k}}^{\Lambda^j}}{\nu_{\bar{k}}^{\Lambda^j}} |\bar{k}\rangle \sigma_{II} |\Lambda^j - \bar{k}\rangle \quad , \quad (\text{II.101})$$

donde $\Lambda^i = (\lambda_1^i, \dots, \lambda_6^i)$ y los λ_j^i son números naturales que cumplen $\sum_{j=1}^6 \lambda_j^i = \nu_i$. La notación \bar{k} indica (k_1, \dots, k_6) donde k_i varía de 0 a λ_i^j y $|\bar{k}\rangle \sigma_{II} |\Lambda^j - \bar{k}\rangle$ indica los estados

⁹ $(a_1 + a_2 + a_3 + \dots + a_\eta)^n = \sum_{i_1, i_2, \dots, i_\eta} n! \prod_{j=1}^\eta \frac{1}{i_j!} a_j^{i_j}$ y donde $\{i_1, \dots, i_\eta\}$ son todos los sistemas posibles de valores naturales en que se descompone n .

de la base local $|1^{k_1} 2^{k_2} \dots 6^{k_6}\rangle_{\sigma_{II}} |1^{\lambda_1^{j-k_1}} 2^{\lambda_2^{j-k_2}} \dots 6^{\lambda_6^{j-k_6}}\rangle$. Además hemos definido

$$\xi_j^{\Lambda^j} = \prod_{i=1}^6 (\alpha_i^j)^{\lambda_i^j}, \quad (\text{II.102})$$

$$\chi_{\vec{k}}^{\Lambda^j} = \prod_{i=1}^6 f(j)^{\lambda_i^j - k_i}, \quad (\text{II.103})$$

$$\nu_{\vec{k}}^{\Lambda^j} = \prod_{i=1}^6 \sqrt{k_i! (\lambda_i^j - k_i)!}, \quad (\text{II.104})$$

donde tomamos $\alpha_i^1 = \alpha_i^{A_{1,1}}$, $\alpha_i^2 = \alpha_i^{A_{1,2}}$ y así sucesivamente hasta $\alpha_i^6 = \alpha_i^{B_{2,2}}$, siendo $\alpha_i^{\Gamma,r}$ los coeficientes de la base adaptada por simetría para un cuanto introducida en (II.98).

La definición (II.101), aunque a primera vista parezca complicada, permite efectuar los cálculos para cualquier número V de cuantos teniendo en cuenta sólo la base local para seis cuantos, como si el problema se tratara con el álgebra dinámica (II.89), y no se doblara el número de grados de libertad.

II.5.2 Moléculas no rígidas

Como veremos, el problema de las moléculas no rígidas es diferente del planteado para el formaldehído, pero podemos aprovechar algunos de los conceptos introducidos. Llamamos molécula no rígida a aquella molécula que posee diferentes configuraciones de equilibrio y puede pasar de una a otra, generalmente mediante el mecanismo cuántico del efecto túnel. El caso más conocido es el de la inversión del átomo de nitrógeno en la molécula de amoníaco NH_3 [3]. Vamos a esbozar brevemente el procedimiento general para abordar este tipo de problemas y lo ejemplificaremos con una aplicación a una molécula ficticia CH_2O no rígida que nos permitirá conectar los resultados con los de la subsección anterior.

En principio el tratamiento no difiere de lo expuesto para una molécula rígida. Vamos a llamar G_0 al grupo de simetría de la molécula no rígida en una de sus configuraciones de equilibrio, que llamaremos configuración I , y aplicamos el modelo AOSM tal como hemos desarrollado a esta molécula, ignorando la existencia de otras configuraciones. Esto nos provee de una base local, cuyos estados denotaremos como $|\bar{V}_1\rangle$, y de un Hamiltoniano H_1 .

Si suponemos que existen s configuraciones de equilibrio, las operaciones que conectan estas configuraciones de equilibrio entre sí forman un grupo cíclico¹⁰ de orden s al que llamaremos G_c . La forma de pasar de una configuración a otra es a través de las operaciones de G_c

$$R_i|\bar{V}_1\rangle = |\bar{V}_i\rangle ; \quad R_1 = E ; \quad R_i \in G_c . \quad (\text{II.105})$$

Las diferentes configuraciones son ortogonales entre sí: $\langle \bar{V}_i | \bar{V}_j \rangle = \delta_{ij} \delta_{\bar{V}\bar{V}'}$.

Al considerar las diferentes configuraciones de equilibrio introducimos una diferencia esencial respecto al caso estudiado en la sección anterior. Allí se eliminan, partiendo de una configuración fija, parte de los estados por su carácter espúreo. Ahora, en cambio, partimos de una configuración y la ampliamos s veces con los estados del resto de configuraciones.

La simetría total del problema viene dada por $G = G_0 \otimes G_c$. La relación con el caso anterior viene dada porque no es necesario tomar en cuenta de forma explícita las s configuraciones, basta con una de ellas y escribir tanto la base como los operadores en función de la configuración elegida y de la acción sobre ella de los operadores de G_c . La herramienta matemática que es necesario usar es la inducción de las representaciones irreducibles de G_0 en G : $G_0 \uparrow G$. En el Hamiltoniano incluiremos una serie de términos que sean totalmente simétricos bajo G pero que conecten unas configuraciones de equilibrio con otras.

Vamos a presentar un ejemplo sencillo que permite visualizar lo anterior sin apenas complicaciones matemáticas. Si suponemos que el formaldehído fuera una molécula no rígida con las configuraciones de equilibrio I y II señaladas en la figura II.9, entonces tendríamos que $G_0 = C_s^I = \{E, \sigma_I\}$ y $G_c = C_s^{II} = \{E, \sigma_{II}\}$. Por tanto

$$G = C_s^I \otimes C_s^{II} = C_{2v} . \quad (\text{II.106})$$

La operación de simetría σ_{II} permite el paso de los estados y operadores de una config-

¹⁰Se llama grupo cíclico al grupo discreto formado por todas las potencias posibles R^i de un elemento R . Así, si el orden de R es n entonces obtendremos el grupo cíclico de orden n : $C_n = \{R, R^2, \dots, R^n = E\}$ [34].

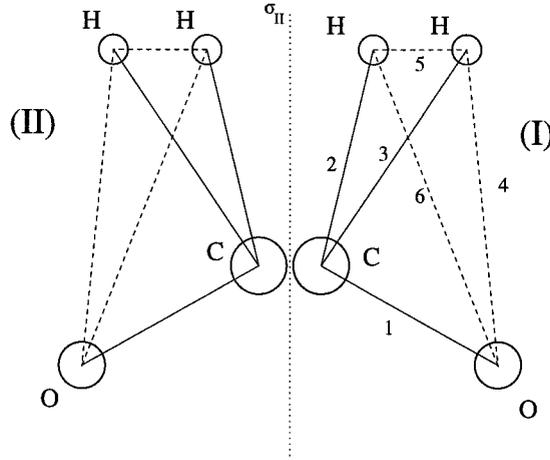


Figura II.9: Supuestas configuraciones de equilibrio de una molécula CH_2O no rígida.

uración a la otra, de manera que

$$\sigma_{II}\psi_I = \psi_{II} ; (\psi_I, \psi_{II}) = 0 \quad (\text{II.107})$$

$$\sigma_{II}\hat{O}_I\sigma_{II} = \hat{O}_{II} . \quad (\text{II.108})$$

La configuración I tiene como base local $\{|v_1 \dots v_6\rangle\}$, eliminando la dependencia en N_i . Esta configuración implica seis grados de libertad, no existiendo espúreo alguno, y la proyección de los estados de la base para un cuanto da como resultado

$$\begin{aligned} \psi_I^{A',1} &= |1\rangle & ; & & \psi_I^{A',4} &= (|4\rangle + |5\rangle)/\sqrt{2} \\ \psi_I^{A',2} &= |6\rangle & ; & & \psi_I^{A'',1} &= (|4\rangle - |5\rangle)/\sqrt{2} \\ \psi_I^{A',3} &= (|2\rangle + |3\rangle)/\sqrt{2} & ; & & \psi_I^{A'',2} &= (|2\rangle - |3\rangle)/\sqrt{2} . \end{aligned} \quad (\text{II.109})$$

Podemos construir los operadores tensoriales, las interacciones y el Hamiltoniano \hat{H}_I para el subsistema I siguiendo los pasos de la sección II.2.

Un estado general del sistema completo se puede escribir como

$$\Psi^\Gamma = \psi_I^{\Gamma_I} + \epsilon\sigma_{II}\psi_I^{\Gamma_I} ; \Gamma = A_1, A_2, B_1, B_2 , \Gamma_I = A', A'' , \epsilon = \pm 1 . \quad (\text{II.110})$$

Aquí radica otra diferencia con el caso anterior. En los estados de la base adaptada por simetría (II.100) esto sólo se cumple para los estados con $V = 1$. Esta es la razón por la

que en ese caso el tratamiento para llegar a sustituir seis grados locales por las imágenes de los otros seis resulte más enrevesado. La inducción $\mathcal{C}_s \uparrow \mathcal{C}_{2v}$ nos da como resultado

$$\Psi^{A_1} = \psi_I^{A'} + \sigma_{II}\psi_I^{A'} \quad (\text{II.111})$$

$$\Psi^{A_2} = \psi_I^{A''} + \sigma_{II}\psi_I^{A''} \quad (\text{II.112})$$

$$\Psi^{B_1} = \psi_I^{A'} - \sigma_{II}\psi_I^{A'} \quad (\text{II.113})$$

$$\Psi^{B_2} = \psi_I^{A''} - \sigma_{II}\psi_I^{A''} \quad , \quad (\text{II.114})$$

como puede comprobarse fácilmente.

Para terminar, el Hamiltoniano del sistema total será la suma de los Hamiltonianos de cada configuración más el término de interacción \hat{V}_i

$$\hat{H} = \frac{\hat{H}_I + \sigma_{II}\hat{H}_I\sigma_{II}}{2} + \hat{V}_i \quad , \quad (\text{II.115})$$

donde el término de interacción tiene la forma

$$\hat{V}_i = \sigma_{II}\hat{V}_I + \hat{V}_I\sigma_{II} \quad . \quad (\text{II.116})$$

El operador \hat{V}_I es un operador construido con los generadores tensoriales de G_I acoplados a A' . Generalmente estos operadores involucran en especial a alguno de los modos de vibración de la configuración rígida cuya dinámica facilita el paso de una configuración a otra, como ocurre con el modo A_1 de flexión en el caso del NH_3 .

Capítulo III

Aplicaciones AOSM (I)

En este capítulo analizamos los espectros vibracionales de diferentes moléculas utilizando el modelo AOSM presentado. En de cada caso señalaremos el porqué de su consideración y aquellos puntos que encontremos de interés. Hay que destacar la flexibilidad del modelo, aplicable a situaciones muy diferentes, tanto por su simetría como por el número de átomos o el carácter de la molécula.

Todos los parámetros que se presentan en este capítulo han sido calculados mediante el uso de un método no lineal de mínimos cuadrados que se describe en el apéndice B. A lo largo de este capítulo mostramos la comparación de los resultados de nuestro modelo con energías experimentales (o en algunos casos con los resultados de cálculos *ab initio*). Para hacer más legible este capítulo hemos trasladado al apéndice D las tablas con los espectros vibracionales completos, incluyendo los estados no observados experimentalmente, caculados con el AOSM.

III.1 Simetría C_1

El grupo puntual de simetría C_1 posee un único elemento, la identidad (E). El interés de analizar esta simetría (en realidad, ausencia de simetría) radica en que es el límite en el que coinciden los modelos $u(2)$ y AOSM. Por tanto, tenemos en este caso un ejemplo de aplicación del modelo $u(2)$.

En este caso la tabla de caracteres del grupo es trivial y sólo tenemos una representación irreducible monodimensional tipo A . Tomaremos como ejemplo la molécula S_2O (Figura III.1). El álgebra dinámica y la base local (I.115) apropiadas para esta molécula triatómica

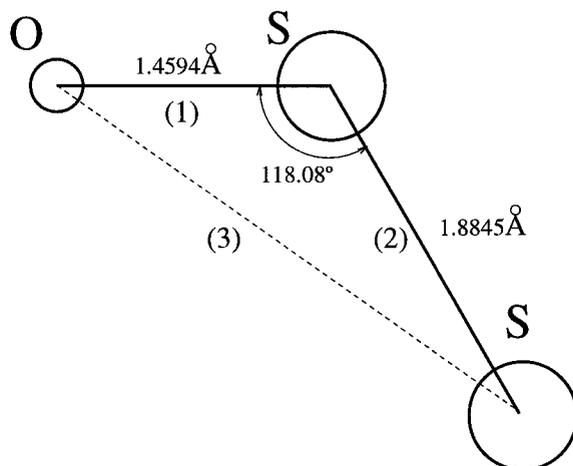


Figura III.1: Molécula S_2O y asignación de etiquetas.

no lineal de simetría C_1 es

$$\begin{array}{ccccccc}
 u^{(1)}(2) \oplus u^{(2)}(2) \oplus u^{(3)}(2) & \supset & so^{(SO)}(2) \oplus so^{(SS)}(2) \oplus so^{(SSO)}(2) & \supset & so(2) & & \\
 \downarrow & & \downarrow & & \downarrow & & \downarrow \\
 [N_{SO}] & [N_{SS}] & [N_{SSO}]; & v_{SO} & v_{SS} & v_{SSO}; & V \rangle \quad .
 \end{array} \quad (III.1)$$

Hemos empleado las etiquetas SO para la tensión $S-O$, SS para la tensión $S-S$ y SSO para la flexión del ángulo \widehat{SSO} . Esto nos permite enfatizar el carácter puramente local de la base.

La molécula triatómica S_2O (Ver figura III.1), que examinamos en este caso resulta interesante por varias razones. En primer lugar, porque constituye un buen ejemplo de nueva situación a la que se ha llegado gracias al desarrollo de nuevas técnicas experimentales. Los experimentos, que nos permiten contar con un elevado número de niveles vibracionales experimentales, se han sido realizados por el grupo del profesor P. Vaccaro en Yale [64]. Los datos corresponden en su mayoría al nivel electrónico fundamental (\tilde{X}^1A') aunque también se cuenta con algunos del primer estado electrónico excitado (\tilde{C}^1A') (Véase sección IV.2). En segundo lugar, la razón que hace interesante esta molécula, además de su simetría y la

disponibilidad de datos experimentales, es que resulta necesario introducir interacciones de Fermi para el análisis del estado electrónico fundamental. Estas interacciones hacen que el número total de cuantos vibracionales no sea un buen número cuántico y aparezca una estructura en *poliadas*. Los operadores de Fermi conectan estados que no poseen el mismo número de cuantos total V pero, dependiendo del tipo de interacción de Fermi empleada, se puede definir el número de poliada, que cumple la misma función que V . La resonancia de Fermi, estudiada por vez primera en el CO_2 [29] aparece cuando existen niveles vibracionales con diferente V pero con energías similares y la misma simetría. Esto hace que puedan interactuar entre ellos y sea necesario incluir este tipo de operadores en la descripción de la molécula [3]. En el caso que nos ocupa las energías de los niveles fundamentales indican que existen dos posibles interacciones de Fermi al ser $2E_{(001)} = 754.3cm^{-1} \simeq E_{(010)} = 678.5cm^{-1}$ y $2E_{(010)} = 1357cm^{-1} \simeq E_{(100)} = 1192cm^{-1}$. La diferencia de energías es más pequeña en el primer caso lo que indica que debe ser más importante que el segundo. El análisis de intensidades realizado en el capítulo próximo confirma este supuesto y hace que el operador $\hat{\mathcal{F}}_{233}$ sea el único operador de Fermi presente en el Hamiltoniano del S_2O [65]. La forma de construir operadores de Fermi en el modelo AOSM resulta inmediata si se siguen las indicaciones de la sección II.2. La única diferencia es que en estos operadores no habrá igual número de $\hat{J}_+^{\Gamma,\gamma}$ que de $\hat{J}_-^{\Gamma,\gamma}$ (con lo que conseguimos conectar estados de diferente número total de cuantos V), siendo válidas todas las consideraciones que realizamos respecto a la forma de tener en cuenta la simetría puntual del problema. Así, un operador general correspondiente a una resonancia 2 : 1 entre estados de simetría Γ_1 y Γ_2 puede construirse como

$$\hat{\mathcal{F}}_{\Gamma_1\Gamma_1\Gamma_2} = \left[\left[\hat{J}_+^{\Gamma_1} \otimes \hat{J}_+^{\Gamma_1} \right]_{11}^{\Gamma} \otimes \hat{J}_-^{\Gamma_2} \right]^A + \left[\left[\hat{J}_-^{\Gamma_1} \otimes \hat{J}_-^{\Gamma_1} \right]_{11}^{\Gamma} \otimes \hat{J}_+^{\Gamma_2} \right]^A, \quad (\text{III.2})$$

y conecta los estados requeridos: $(\dots \nu_{\Gamma_1} \pm 2 \dots \nu_{\Gamma_2} \mp 1 \dots)$ y $(\dots \nu_{\Gamma_1} \mp 2 \dots \nu_{\Gamma_2} \pm 1 \dots)$. Aunque existan estos operadores el Hamiltoniano sigue adoptando una estructura de bloques, aunque ahora V deja de ser la etiqueta adecuada. Como veremos a continuación, es necesario definir una etiqueta que tenga en cuenta las resonancias consideradas. Para el S_2O , teniendo en cuenta el reescalado necesario para llegar apropiadamente al límite

armónico, los operadores $\hat{\mathcal{F}}_{122}$ y $\hat{\mathcal{F}}_{233}$ se escriben como

$$\hat{\mathcal{F}}_{ijj} = \frac{1}{N_j \sqrt{N_i}} \left(\hat{J}_{+,j} \hat{J}_{+,j} \hat{J}_{-,i} + \hat{J}_{-,j} \hat{J}_{-,j} \hat{J}_{+,i} \right) ; \quad (i, j) = (1, 2), (2, 3) \quad , \quad (\text{III.3})$$

donde hemos tenido en cuenta que todas las representaciones irreducibles de \mathcal{C}_1 pueden considerarse totalmente simétricas. En este caso, la etiqueta que juega el papel de V marcando los estados conectados entre sí por los operadores del Hamiltoniano (suponiendo que no introdujeramos operadores de Majorana, pues romperían este esquema de acoplamiento) es $V' = 4\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$. La inclusión de las interacciones de Fermi no mejora de manera sustancial la calidad del ajuste, pero hace que varíen las funciones de onda asignadas a los niveles vibracionales. Al disponer de un amplio número de datos experimentales de intensidades de transición entre niveles vibracionales del estado electrónico excitado $\tilde{C}^1 A'$ y el fundamental $\tilde{X}^1 A'$, podremos calcular en el próximo capítulo, de forma algebraica, los factores de Franck-Condon [41] para estas transiciones. En este cálculo son de gran importancia las funciones de onda implicadas y, como se pondrá de relieve en la sección IV.2, los resultados al calcular las intensidades de transición pueden variar mucho para funciones de onda cuyos espectros poseen un ajuste similar a las energías experimentales. Ésto nos permite incluir el operador $\hat{\mathcal{F}}_{233}$ en el Hamiltoniano y estimar su valor.

Esta relación entre el ajuste de energías y de intensidades, como se verá en el próximo capítulo, es muy importante. Permite, mediante el empleo de las funciones de onda algebraicas, elegir el mejor entre diferentes conjuntos de operadores que produzcan espectros parecidos [65].

Al estudiar el estado excitado, su diferente comportamiento (Ver sección IV.2) hace que no sea necesario incluir acoplamientos de Fermi. En este caso la escasez de datos experimentales hace primordial la información provista por las intensidades para realizar un ajuste aceptable.

El Hamiltoniano más general hasta dos cuerpos que conserva el número total de cuantos para la molécula de S_2O es

$$\begin{aligned} \hat{H}_{S_2O} = & \alpha_1 \hat{H}_1^M + \alpha_2 \hat{H}_2^M + \alpha_3 \hat{H}_3^M \\ & + \alpha'_1 \hat{H}_{12} + \alpha'_2 \hat{H}_{13} + \alpha'_3 \hat{H}_{23} \end{aligned} \quad (\text{III.4})$$

$$+ \lambda_1 \hat{V}_{12} + \lambda_2 \hat{V}_{13} + \lambda_3 \hat{V}_{23} \quad .$$

Etiquetamos las vibraciones como $(\nu_1\nu_2\nu_3)$ y, según la figura III.1, ν_1 está asociado a la tensión SO , ν_2 a la tensión SS y ν_3 al modo de flexión. En general, la función de onda del estado $(\nu_1\nu_2\nu_3)$ será una combinación lineal de estados de la base $|v_{SO}v_{SS}v_{SSO}\rangle$.

Si en primer lugar analizamos el estado electrónico fundamental, los valores de los parámetros espectroscópicos ω y ω_x para las moléculas diatómicas SO y O_2 permiten, siguiendo (I.95) y (I.96), fijar $N_1 = 184$ y $N_2 = 255$. Una buena aproximación para el modo de flexión, generalmente más armónico que los de tensión, es tomar $N_3 \simeq N_1 + N_2 = 439$.

La diferencia de energía entre los modos fundamentales de esta molécula en el estado electrónico fundamental ($E_{(100)} \simeq 1180\text{cm}^{-1}$, $E_{(010)} \simeq 674\text{cm}^{-1}$ y $E_{(001)} \simeq 370\text{cm}^{-1}$), indica que la molécula en este estado electrónico posee un carácter fuertemente local y no esperamos, como así ocurre, contribuciones importantes por parte de los operadores de Majorana.

Si añadimos potencias de los operadores H_i^M , eliminamos los operadores H_{ij} que no mejoran la calidad del ajuste y tomamos en cuenta la resonancia de Fermi llegamos al Hamiltoniano siguiente

$$\begin{aligned} \hat{H}_{S_2O}^{\tilde{X}^1A'} &= \alpha_1 \hat{H}_1^M + \alpha_2 \hat{H}_2^M + \alpha_3 \hat{H}_3^M \\ &+ \alpha_{12} \hat{H}_1^M \hat{H}_2^M + \alpha_{22} \hat{H}_2^M \hat{H}_2^M + \alpha_{13} \hat{H}_1^M \hat{H}_3^M \\ &+ \alpha_{23} \hat{H}_2^M \hat{H}_3^M + \alpha_{33} \hat{H}_3^M \hat{H}_3^M + \phi_{233} \hat{\mathcal{F}}_{233} \quad , \end{aligned} \quad (\text{III.5})$$

donde no incluimos el parámetro α_{11} y su operador asociado por la ausencia de niveles experimentales que lo determinen.

Este Hamiltoniano, con los valores de los parámetros de la primera columna de la tabla III.1, permite llegar a un ajuste de los 108 niveles vibracionales observados del estado \tilde{X}^1A' observados con $rms = 8.3 \text{ cm}^{-1}$, presentado en la tabla III.2.

En el caso del estado electrónico excitado, para asignar valores a los parámetros N_i se parte de los del estado electrónico fundamental y se toma en cuenta la mayor anarmonicidad del modo de tensión $S - S$ disminuyendo el valor de N_2 . Lo mismo ocurre a N_3 ,

X^1A'				C^1A'			
N_1	187	α_{12}	7.4	N_1	187	λ_{12}	280
N_2	255	α_{22}	0.4	N_2	158	λ_{23}	-39
N_3	439	α_{13}	-9.31	N_3	400		
α_1	1199	α_{23}	-1.96	α_1	870		
α_2	677.0	α_{33}	-2.1	α_2	573.8		
α_3	388.1	ϕ_{233}	0.5	α_3	261.8		
rms			8.3	rms			1.9

Tabla III.1: *Parámetros y rms en cm^{-1} obtenidos en los ajustes al espectro vibracional asociados a los estados electrónicos X^1A' y C^1A' del S_2O .*

cuyo valor también disminuye (Ver la tabla III.1). La consideración de las intensidades de transición vibrónicas (Véase capítulo IV) permite evitar el problema planteado por la escasez de datos experimentales y obtener, mediante el Hamiltoniano

$$\begin{aligned} \hat{H}_{S_2O}^{\tilde{C}^1A'} &= \alpha_1 \hat{H}_1^M + \alpha_2 \hat{H}_2^M + \alpha_3 \hat{H}_3^M \\ &+ \lambda_1 \hat{V}_{12} + \lambda_2 \hat{V}_{23} \quad , \end{aligned} \quad (III.6)$$

un buen ajuste a las energías experimentales y unas funciones de onda apropiadas. El valor de la energía para los niveles fundamentales, al ser mucho más próximos entre sí que para el estado \tilde{X}^1A' , indica un carácter más normal. Esto hace necesaria la inclusión de los operadores de Majorana en (III.6). En este caso, si no hubieramos podido recurrir al examen de las intensidades de transición habría valores de los parámetros de (III.6) muy diferentes que, ante la escasez de datos experimentales, darían ajustes similares al espectro vibracional, pero funciones de onda completamente diferentes. La consideración de las intensidades hace que no se incluya el operador \hat{V}_{13} y fija los valores de los parámetros λ_1 y λ_2 . El ajuste conseguido con los parámetros de la segunda columna en la tabla III.1, para los once valores experimentales conocidos, tiene una *rms* de 1.9 cm^{-1} y se presenta en la tabla III.3.

Resulta interesante el buen acuerdo con los numerosos datos experimentales que se puede alcanzar con un Hamiltoniano sencillo como es (III.5). Este resultado sería intere-

sante por sí solo, pues muestra que los modelos algebraicos son una opción a considerar para enfrentarse a problemas donde sean importantes el carácter local y la anarmonicidad. Aún siendo muchas las energías medidas, casi todas corresponden a las bandas ($\nu_1 = \{0, 1\}$ ν_2 $\nu_3 = \{0, \dots, 4\}$). ésto no facilita el ajuste. Aún así, la información proveniente de las intensidades ayuda a conseguir un acuerdo aceptable para las energías vibracionales del estado electrónico fundamental. En el caso del estado electrónico excitado, esta información resulta imprescindible. Es interesante como dos situaciones muy diferentes tienen cabida dentro del mismo modelo. Más adelante, en este mismo capítulo, veremos otros ejemplos de la flexibilidad de los modelos algebraicos. En el capítulo próximo se presentan los resultados para las intensidades junto con algunos resultados del modelo para la estructura geométrica del estado \tilde{C}^1A' .

Las tablas con el espectro vibracional completo hasta la poliada 41 en el caso del estado electrónico fundamental y hasta cinco cuantos en el estado electrónico excitado se encuentran en el apéndice D.

$(\nu_1\nu_2\nu_3)$	E_{exp}	E_{cal}	ΔE_{cal}	$(\nu_1\nu_2\nu_3)$	E_{exp}	E_{cal}	ΔE_{cal}
(0 0 1)	377.15	385.14	-7.99	(0 7 0)	4629.33	4627.18	2.15
(0 1 0)	678.54	674.70	3.85	(0 6 2)	4705.45	4721.18	-15.73
(0 0 2)	752.24	764.32	-12.07	(1 5 1)	4856.05	4850.73	5.32
(0 1 1)	1056.57	1057.87	-1.30	(0 7 1)	4989.99	4998.91	-8.92
(0 2 0)	1365.31	1344.87	20.44	(1 6 0)	5140.92	5129.35	11.57
(0 1 2)	1439.46	1435.09	4.37	(1 5 2)	5224.79	5211.05	13.74
(0 2 1)	1738.54	1726.09	12.45	(0 8 0)	5271.97	5269.81	2.16
(0 1 3)	1824.99	1806.41	18.58	(0 7 2)	5358.79	5364.71	-5.92
(1 1 0)	1853.44	1859.91	-6.47	(1 6 1)	5500.52	5493.69	6.83
(0 3 0)	2016.19	2010.49	5.70	(0 8 1)	5631.86	5639.69	-7.83
(0 2 2)	2100.62	2101.37	-.75	(0 7 3)	5731.09	5724.62	6.47
(1 1 1)	2230.85	2233.83	-2.98	(1 7 0)	5782.34	5769.63	12.71
(0 3 1)	2386.61	2389.79	-3.18	(0 9 0)	5904.21	5907.79	-3.58
(1 2 0)	2515.03	2522.80	-7.77	(0 8 2)	6002.10	6003.64	-1.54
(0 4 0)	2684.05	2671.55	12.50	(1 7 1)	6136.96	6132.10	4.86
(0 3 2)	2773.79	2763.14	10.65	(0 9 1)	6273.32	6275.83	-2.51
(1 2 1)	2876.98	2894.78	-17.80	(1 8 0)	6414.47	6405.33	9.14
(0 4 1)	3056.42	3048.94	7.48	(0 10 0)	6539.54	6541.09	-1.55
(1 3 0)	3172.29	3181.22	-8.93	(0 9 2)	6630.76	6637.94	-7.18
(0 5 0)	3344.78	3328.04	16.74	(1 8 1)	6775.16	6765.95	9.21
(0 4 2)	3422.07	3420.37	1.70	(0 10 1)	6901.99	6907.31	-5.32
(1 3 1)	3542.20	3551.26	-9.06	(0 9 3)	6986.54	6994.18	-7.64
(0 5 1)	3709.66	3703.52	6.14	(1 9 0)	7047.34	7036.44	10.90
(1 4 0)	3839.28	3835.12	4.16	(0 11 0)	7170.03	7169.71	.32
(0 6 0)	3990.10	3979.92	10.18	(0 10 2)	7259.33	7267.61	-8.28
(0 5 2)	4072.82	4073.06	-.24	(1 9 1)	7395.93	7395.22	.71
(1 4 1)	4206.97	4203.25	3.72	(0 11 1)	7531.37	7534.12	-2.75
(0 6 1)	4355.65	4353.52	2.14	(1 10 0)	7664.74	7662.94	1.80
(1 5 0)	4493.37	4484.51	8.86	(1 9 2)	7750.23	7748.10	2.13

Tabla III.2: Ajuste al espectro vibracional del S_2O asociado al estado electrónico fundamental.

$\Delta E_{cal} = E_{exp} - E_{cal}$. Energías y rms tienen unidades de cm^{-1} .

$(\nu_1 \nu_2 \nu_3)$	E_{exp}	E_{cal}	ΔE_{cal}	$(\nu_1 \nu_2 \nu_3)$	E_{exp}	E_{cal}	ΔE_{cal}
(0 12 0)	7791.57	7793.62	-2.05	(1 14 1)	10466.03	10472.26	-6.23
(0 11 2)	7892.19	7892.62	-.43	(0 16 1)	10599.97	10597.49	2.48
(1 10 1)	8016.13	8019.89	-3.76	(0 15 3)	10691.19	10691.36	-.17
(0 12 1)	8156.17	8156.24	-.07	(1 15 0)	10716.42	10725.61	-9.19
(1 11 0)	8283.47	8284.80	-1.33	(1 14 2)	10814.68	10816.21	-1.53
(0 13 0)	8409.63	8412.81	-3.18	(0 17 0)	10840.74	10842.00	-1.26
(0 12 2)	8508.04	8512.96	-4.92	(0 16 2)	10939.36	10947.23	-7.87
(1 11 1)	8636.39	8639.95	-3.56	(1 15 1)	11083.02	11073.69	9.33
(0 13 1)	8776.17	8773.66	2.51	(0 17 1)	11199.85	11195.91	3.94
(1 12 0)	8898.16	8902.02	-3.86	(0 16 3)	11284.67	11291.12	-6.45
(1 11 2)	8986.30	8989.21	-2.91	(1 16 0)	11316.96	11324.07	-7.11
(0 14 0)	9024.36	9027.26	-2.90	(0 18 0)	11427.58	11437.32	-9.74
(0 13 2)	9131.57	9128.61	2.97	(0 17 2)	11534.41	11543.94	-9.53
(1 12 1)	9248.49	9255.37	-6.88	(1 16 1)	11671.12	11670.41	.71
(0 14 1)	9391.82	9386.35	5.47	(0 18 1)	11796.76	11789.53	7.23
(1 13 0)	9504.01	9514.57	-10.56	(0 6 26)	11918.80	11918.76	.04
(0 15 0)	9621.65	9636.95	-15.30	(2 10 10)	12019.51	12019.83	-.32
(0 14 2)	9742.58	9739.54	3.04	(1 14 6)	12132.61	12132.61	.00
(1 13 1)	9855.51	9866.15	-10.64	(1 17 1)	12272.93	12262.43	10.50
(0 15 1)	9999.80	9994.30	5.50	(0 19 1)	12379.45	12378.35	1.10
(0 14 3)	10086.60	10086.88	-.28	(1 18 0)	12510.11	12506.76	3.35
(1 14 0)	10114.00	10122.44	-8.44	(0 20 0)	12610.18	12613.48	-3.30
(1 13 2)	10204.43	10211.85	-7.42	(0 19 2)	12749.99	12723.02	26.97
(0 16 0)	10243.67	10241.87	1.80	(1 18 1)	12857.20	12849.70	7.50
(0 15 2)	10337.88	10345.76	-7.88	(0 20 1)	12975.88	12962.35	13.53
<i>rms</i> 8.3							

Tabla III.2: *Continuación.*

$(\nu_1 \nu_2 \nu_3)$	E_{exp}	E_{cal}	ΔE_{cal}	$(\nu_1 \nu_2 \nu_3)$	E_{exp}	E_{cal}	ΔE_{cal}
(0 0 1)	253.78	253.09	0.69	(0 2 1)	1066.90	1066.92	-0.03
(0 1 0)	410.56	408.74	1.82	(0 3 0)	1220.23	1217.80	2.43
(1 0 0)	1033.88	1034.82	-0.94	(0 3 1)	1468.43	1469.58	-1.15
(0 1 1)	661.98	661.43	0.55	(0 4 0)	1618.92	1618.09	0.83
(0 2 0)	817.33	814.68	2.65	(0 5 0)	2012.44	2015.57	-3.13
(1 1 0)	1438.02	1437.21	0.80				
<i>rms</i>				1.9			

Tabla III.3: Ajuste al espectro vibracional del S_2O asociado al estado electrónico C^1A' . $\Delta E_{cal} = E_{exp} - E_{cal}$. Energías y rms tienen unidades de cm^{-1} .

III.2 Simetría C_{2v}

El grupo de simetría C_{2v} , utilizado en los ejemplos presentados en I.1 y II.1, consta de cuatro elementos: la identidad (E), una rotación de 180° (C_2) y dos planos de simetría perpendiculares entre sí y que contienen al eje de rotación (σ_1, σ_2). En la figura III.2 se muestran la elección de coordenadas y los elementos de simetría en el caso de una molécula triatómica no lineal.

Como ya vimos, el grupo C_{2v} sólo posee representaciones irreducibles monodimensionales A_i ó B_i con $i = 1, 2$. Por tanto no existe degeneración en los niveles vibracionales. Al ocuparnos de moléculas triatómicas, los tres núcleos definen un plano y las etiquetas

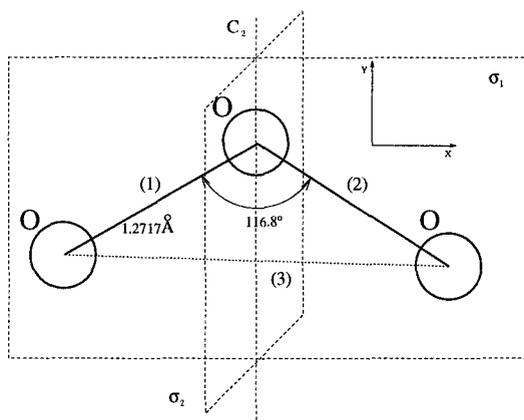


Figura III.2: Molécula O_3 y asignación de etiquetas para moléculas ABA no lineales.

que se muestran en III.2, hacen corresponder a las operaciones de simetría de C_{2v} las

siguientes permutaciones

$$\begin{aligned} E &\longleftrightarrow () ; C_2 \longleftrightarrow (12) \\ \sigma_1 &\longleftrightarrow () ; \sigma_2 \longleftrightarrow (12) . \end{aligned}$$

Para el grupo C_{2v} un posible conjunto de generadores es $\{a = C_2, b = \sigma_1\}$, pudiendo escribirse todos los elementos del grupo en función de estos elementos

$$\begin{aligned} E &\longleftrightarrow a^2 ; C_2 \longleftrightarrow a \\ \sigma_1 &\longleftrightarrow b ; \sigma_2 \longleftrightarrow ab , \end{aligned}$$

aunque, como vimos en II.1, en este caso basta con considerar al grupo S_2 , y etiquetar las representaciones irreducibles como A (B) si son simétricas (antisimétricas).

En estas moléculas los niveles vibracionales se etiquetan como $(\nu_{A,t}, \nu_{A,f}, \nu_{B,t})$ donde t indica tensión y f flexión [3].

El álgebra dinámica y la base local (I.115) en este caso son

$$\begin{aligned} u^{(1)}(2) \oplus u^{(2)}(2) \oplus u^{(3)}(2) &\supset so^{(1)}(2) \oplus so^{(2)}(2) \oplus so^{(3)}(2) \supset so(2) \\ \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow & \\ | [N_1] \quad [N_1] \quad [N_3]; \quad v_1 \quad v_2 \quad v_3; \quad V \rangle & . \end{aligned} \tag{III.7}$$

El Hamiltoniano lo construimos a partir de los operadores tensoriales

$$\begin{aligned} \hat{J}_\nu^{A,t} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{J}_{\nu,1} + \hat{J}_{\nu,2}) , \\ \hat{J}_\nu^{B,t} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{J}_{\nu,1} - \hat{J}_{\nu,2}) , \\ \hat{J}_\nu^{A,f} &= \hat{J}_{\nu,3} , \end{aligned} \tag{III.8}$$

acoplándolos según las indicaciones de la sección II.2. Veremos a continuación algunos ejemplos de ajustes a espectros de moléculas ABA . Los ejemplos presentados poseen diferente naturaleza, observándose en el SO_2 un carácter netamente normal mientras que H_2O es bastante más local. En la referencia [66] se observó, estudiando los modos de tensión de este tipo de moléculas, como desde la aproximación algebraica existe la posibilidad de modelar la transición entre modos locales y normales. Esta transición se ha estudiado desde diferentes aproximaciones [6, 66, 67]

III.2.1 Ozono (O_3)

El ozono es una molécula de gran importancia geofísica y que ha sido profundamente estudiada, por lo que su espectro vibracional es bien conocido [68, 69]. Proponemos el siguiente Hamiltoniano, cuártico en los generadores (III.8),

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_{O_3} = & \alpha_1 \hat{\mathcal{H}}_{A_t} + \alpha_2 \hat{\mathcal{H}}_{A_f} + \alpha_3 \hat{\mathcal{H}}_{B_t} + \beta_1 \hat{\mathcal{V}}_1 + \beta_2 \hat{\mathcal{V}}_2 \\ & + \gamma_{33} \hat{\mathcal{H}}_{B_t}^{[2]} + \gamma_{23} \hat{\mathcal{H}}_{A_f B_t}^{[2]} \quad . \end{aligned} \quad (\text{III.9})$$

Se ha tenido en cuenta que el comportamiento de los modos normales del O_3 es casi puro de flexión o tensión para eliminar la interacción entre estos modos en el Hamiltoniano. Además hemos añadido $\hat{\mathcal{H}}_{B_t}^{[2]}$ y $\hat{\mathcal{H}}_{A_f B_t}^{[2]}$ para tener en cuenta el carácter fuertemente anarmónico del modo antisimétrico.

En la tabla III.4 se encuentran los parámetros de (III.9) que proporcionan el mejor ajuste a las energías experimentales. También hemos incluido los parámetros que resultan de ajustar las energías experimentales utilizando el límite armónico del Hamiltoniano (III.9). La tabla III.5 presenta los niveles experimentales y las diferencias de éstos con el mejor ajuste; en el apéndice D incluimos el espectro vibracional completo, con la predicción para energías aún no medidas, hasta diez cuantos. Como es de esperar, a medida que crece la energía se va dificultando la tarea de asignar etiquetas (v_1, v_2, v_3) a los niveles, por la creciente mezcla entre estados.

En la tabla III.5 se incluyen en las dos primeras columnas la asignación de cada estado en la base normal o adaptada por simetría y en la base local. Los datos experimentales se han tomado de [68, 69]. Como hemos señalado, al introducir el modelo acoplamiento entre los osciladores anarmónicos locales, etiquetar los estados se torna más y más difícil. Al aumentar el número de cuantos aumenta también la mezcla entre los diferentes estados. Como vimos en la sección I.2.2, las etiquetas locales v_i nos dan el número de cuantos de excitación del i -ésimo modo local. El signo más o menos tras v_2 nos dice si en el estado hallamos la combinación simétrica $|v_1 v_2 v_3\rangle + |v_2 v_1 v_3\rangle$ o la antisimétrica. Claramente, si $v_1 = v_2$ el signo no puede ser más que positivo. Al diagonalizar el Hamiltoniano se obtienen las autofunciones como mezcla de estados de la base local y se asignan a la componente

AOSM				Límite armónico			
N_1	82	N_3	68	N_1	∞	N_3	∞
β_1	1884	β_2	-316	-	-	-	-
α_1	1099.8	α_2	700.0	ω_1	1071	ω_2	702
α_3	1046.6	γ_{23}	-9.5	ω_3	1007	X_{23}	3
γ_{33}	-5.7			X_{33}	-8		
	rms	2.3			rms	73	

Tabla III.4: *Parámetros usados en el cálculo del espectro vibracional de la molécula $^{16}\text{O}_3$. Parámetros y rms se dan en unidades de cm^{-1} .*

mayoritaria. La llamada base normal corresponde a la componente mayoritaria del estado en la base adaptada por simetría (II.17,II.19), base que utilizamos para diagonalizarlo.

En otros cálculos, tanto *ab initio* [70] como algebraicos [66, 71], se observa la importancia de un acoplamiento del tipo Darling-Dennison [72], cuártico en los generadores, y que en nuestra aproximación se escribiría como

$$\hat{\mathcal{H}}_{DD} = \gamma \frac{1}{2N_1^2} \left[(\hat{J}_-^{A,t})^2 (\hat{J}_+^{B,t})^2 + (\hat{J}_-^{B,t})^2 (\hat{J}_+^{A,t})^2 \right] \quad . \quad (\text{III.10})$$

Su ausencia es la que hace que el límite armónico del modelo no logre un ajuste aceptable de los datos experimentales. Si utilizáramos el desarrollo completo de Dunham (incluyendo las seis anarmonicidades x_{ij} posibles) más el operador de Darling-Dennison llegaríamos a un ajuste de calidad similar al presentado ($rms \sim 3\text{cm}^{-1}$). En el Hamiltoniano algebraico puede verse que el operador $\hat{\mathcal{V}}_1$ juega el papel de (III.10) [73]. Este efecto ya fue observado en [66], en el marco del modelo $u(2)$. La sustitución de un operador armónico de cuatro cuerpos por uno algebraico de dos cuerpos es una señal de la adaptación del modelo algebraico al problema en estudio.

Otro aspecto interesante del ozono es que existen datos experimentales del espectro de la molécula $^{18}\text{O}_3$ [74]. ésto nos permite tratar de modelar esta molécula basándonos en el ajuste de $^{16}\text{O}_3$. Para ello tenemos en cuenta que el número N que caracteriza el Morse algebraico varía como la raíz cuadrada de la masa (Ver apéndice A) y las frecuen-

Base Local (ν_1, ν_2, ν_3)	Base Normal (ν_1, ν_2, ν_3)	E_{exp}	ΔE_{cal}	Base Local (ν_1, ν_2, ν_3)	Base Normal (ν_1, ν_2, ν_3)	E_{exp}	ΔE_{cal}
(0 0+ 1)	(0 1 0)	700.9	1.0	(3 0+ 1)	(1 1 2)	3739.4	1.8
(0 1- 0)	(0 0 1)	1042.1	-2.3	(1 2- 1)	(2 1 1)	3849.9	2.0
(1 0+ 0)	(1 0 0)	1103.1	-0.2	(2 1+ 1)	(3 1 0)	3966.6	0.9
(0 0+ 2)	(0 2 0)	1399.3	-0.3	(4 0+ 0)	(0 0 4)	4001.4	1.1
(1 0- 1)	(0 1 1)	1726.5	0.0	(0 4- 0)	(1 0 3)	4021.8	4.3
(0 1+ 1)	(1 1 0)	1796.3	1.6	(2 2+ 0)	(2 0 2)	4139.0	-3.9
(0 2+ 0)	(0 0 2)	2057.9	-3.8	(3 0- 2)	(0 2 3)	4346.7	-1.3
(2 0- 0)	(1 0 1)	2110.8	2.0	(2 2+ 0)	(4 0 0)	4371.0	-1.8
(1 1+ 0)	(2 0 0)	2201.2	-1.6	(3 0+ 2)	(1 2 2)	4392.5	-2.3
(0 1- 2)	(0 2 1)	2407.9	-0.8	(5 0+ 0)	(1 0 4)	4922.0	5.1
(1 0+ 2)	(1 2 0)	2486.6	0.6	(4 1+ 0)	(3 0 2)	5170.0	-0.8
(2 0+ 1)	(0 1 2)	2726.1	-0.7	(2 3+ 0)	(5 0 0)	5443.0	-0.6
(0 2- 1)	(1 1 1)	2785.2	2.8	(6 0+ 0)	(2 0 4)	5767.0	-7.1
(1 1+ 1)	(2 1 0)	2886.2	1.2	(2 4+ 0)	(0 0 6)	5997.0	1.7
(0 3- 0)	(0 0 3)	3046.1	-2.9	(3 3+ 0)	(4 0 2)	6204.0	-1.6
(3 0+ 0)	(1 0 2)	3083.7	3.0	(3 3+ 0)	(6 0 0)	6506.0	1.2
(1 2- 0)	(2 0 1)	3186.4	1.0	(6 1+ 0)	(1 0 6)	6927.0	2.5
(1 2+ 0)	(3 0 0)	3290.0	-2.2	(2 5+ 0)	(5 0 2)	7227.0	-0.3
(2 0+ 2)	(0 2 2)	3395.1	2.9	(4 3+ 0)	(7 0 0)	7555.0	-1.2
(0 2- 2)	(1 2 1)	3455.8	-0.3	(4 4+ 0)	(8 0 0)	8598.0	0.2
(1 1+ 2)	(2 2 0)	3563.5	-3.7	(4 5+ 0)	(9 0 0)	9632.0	2.6
(3 0- 1)	(0 1 3)	3698.3	-0.1	(5 5+ 0)	(10 0 0)	10650.0	-1.1
rms				2.5			

Tabla III.5: Ajuste al espectro vibracional del $^{16}\text{O}_3$. $\Delta E_{cal} = E_{exp} - E_{cal}$. Energías y rms tienen unidades de cm^{-1} .

cias armónicas como la inversa de la raíz cuadrada de la masa. Por tanto, en primera aproximación, podemos reescribir los parámetros para $^{18}\text{O}_3$ en función de los de $^{16}\text{O}_3$ como

$$\begin{aligned}({}^{18}N_i + 1) &= \left(\frac{{}^{18}\mu}{{}^{16}\mu}\right)^{1/2} ({}^{16}N_i + 1) \quad , \\ {}^{18}\alpha_i &= \left(\frac{{}^{16}\mu}{{}^{18}\mu}\right)^{1/2} {}^{16}\alpha_i \quad , \\ {}^{18}\gamma_{ij} &= \left(\frac{{}^{16}\mu}{{}^{18}\mu}\right) {}^{16}\gamma_{ij} \quad .\end{aligned}\tag{III.11}$$

Los dos parámetros restantes, β_1 y β_2 , se ajustan utilizando las dieciocho energías conocidas, y se obtienen los resultados de la primera columna en la tabla III.6. En la segunda columna de esta tabla se encuentra, fijados ${}^{18}N_i$ a los resultados de (III.11), el ajuste obtenido variando todos los parámetros del Hamiltoniano. Las energías obtenidas se encuentran en la tabla III.7.

N_1	87	87	α_2	660.0	661.1
N_3	72	72	α_3	987.1	987.5
β_1	1731	1676	γ_{23}	-8.4	-7.5
β_2	-316	-292	γ_{33}	-5	-5.4
α_1	1037.9	1039.4	rms	2.3	1.0

Tabla III.6: *Parámetros usados en el cálculo del espectro vibracional de la molécula $^{18}\text{O}_3$. Véase en el texto el origen de los dos diferentes conjuntos de parámetros. Parámetros y rms se dan en unidades de cm^{-1} .*

Base local (ν_1, ν_2, ν_3)	Base normal (ν_1, ν_2, ν_3)	E_{exp} [74]	ΔE_{cal}	ΔE_{cal}
(0 0+ 1)	(0 1 0)	661.7	0.5	0.9
(0 1- 0)	(0 0 1)	984.6	-1.0	-0.5
(1 0+ 0)	(1 0 0)	1041.9	0.4	-0.5
(0 1- 1)	(0 1 1)	1631.2	1.3	0.0
(1 0+ 1)	(1 1 0)	1695.9	1.8	0.0
(0 2+ 0)	(0 0 2)	1945.4	-3.1	-1.3
(2 0- 0)	(1 0 1)	1995.1	0.7	-0.0
(1 1+ 0)	(2 0 0)	2079.4	0.3	-0.7
(2 0+ 1)	(0 1 2)	2579.5	3.0	1.0
(0 2- 1)	(1 1 1)	2634.3	4.2	0.5
(3 0- 0)	(0 0 3)	2883.2	-3.5	0.0
(1 2- 0)	(2 0 1)	3012.6	1.4	1.6
(0 2- 2)	(1 2 1)	3271.0	2.5	-1.2
(3 0- 1)	(0 1 3)	3501.4	2.0	-0.1
(4 0- 0)	(1 0 3)	3814.1	-1.1	-0.1
rms			2.3	1.0

Tabla III.7: *Mejor ajuste al espectro vibracional de la molécula $^{18}\text{O}_3$. $\Delta E_{cal} = E_{exp} - E_{cal}$, los dos cálculos citados corresponden a los dos conjuntos de parámetros en la tabla III.6.*

III.2.2 Dióxido de azufre (SO_2)

El espectro vibracional de esta molécula es muy bien conocido, especialmente en su estado electrónico fundamental \tilde{X}^1A_1 [75]. La diferencia de energía entre los modos fundamentales simétrico y antisimétrico de tensión indica que esta molécula posee un acentuado carácter normal. ésto hace que los valores de los parámetros N_1 y N_3 , respectivamente 140 y 240, sean relativamente elevados. El Hamiltoniano que proporciona un mejor ajuste a energías hasta veinte cuantos es

$$\begin{aligned} \hat{H}_{SO_2} = & \alpha_1 \hat{H}_{A_t} + \alpha_2 \hat{H}_{A_f} + \alpha_3 \hat{H}_{B_t} \\ & + \gamma_{11} \hat{H}_{A_t}^{[2]} + \gamma_{22} \hat{H}_{A_f}^{[2]} + \gamma_{33} \hat{H}_{B_t}^{[2]} \\ & + \gamma_{12} \hat{H}_{A_t A_f}^{[2]} + \gamma_{13} \hat{H}_{A_t B_t}^{[2]} + \gamma_{23} \hat{H}_{A_f B_t}^{[2]} \quad , \end{aligned} \quad (III.12)$$

con nueve parámetros ajustables. Los parámetros del mejor ajuste se encuentran en la tabla III.8. En la tabla III.9 se incluye la comparación entre energías experimentales y calculadas, mientras que en el apéndice D incluimos el espectro calculado completo. En este caso es destacable que, al ser muy normal la molécula, para efectuar un buen ajuste basta con incluir los términos del Hamiltoniano que tienen contrapartida armónica. Esto nos permite comparar los resultados con los del Hamiltoniano armónico equivalente, que corresponde a un desarrollo de Dunham con nueve parámetros, las tres frecuencias fundamentales ω_i y las seis anarmonicidades x_{ij}

$$\begin{aligned} E(v_1, v_2, v_3) = & \omega_1 v_1 + \omega_2 v_2 + \omega_3 v_3 \\ & + x_{11} v_1^2 + x_{12} v_1 v_2 + x_{13} v_1 v_3 \\ & + x_{22} v_2^2 + x_{23} v_2 v_3 + x_{33} v_3^2 \quad . \end{aligned} \quad (III.13)$$

Al disponerse de energías experimentales hasta un número muy alto de cuantos de excitación, es interesante no hacer simplemente una comparación entre ajustes, sino intentar un sondeo del poder predictivo del modelo AOSM del mismo modo que se hace en [13] para el modelo de vibrones. Para ello procedemos como sigue: Ajustamos con ambos procedimientos, el desarrollo de Dunham y el Hamiltoniano algebraico, las energías correspondientes a estados hasta diez cuantos. Llegados a este punto, como puede verse

en la figura III.2.2, los resultados son muy similares. A continuación, con los parámetros obtenidos en ambos casos se calculan las predicciones respectivas hasta veinte cuantos, que se incluyen en la figura III.2.2 junto con los ajustes hasta este número de cuantos. Es importante destacar que, usando el mismo número de parámetros en el método de mínimos cuadrados, el método algebraico resulta sensiblemente más predictivo que el simple desarrollo de Dunham. En la figura III.2.2 representamos la suma de residuales al cuadrado $\sum_i (E_i - E_i^{exp})^2$ desde diez a veinte cuantos. Como hemos indicado, dos de las curvas corresponden a las predicciones partiendo del ajuste hasta diez cuantos y las otras dos a los ajustes. Esta figura muestra la ventaja que conlleva incorporar la anarmonicidad en el modelo algebraico a la hora de tratar estados muy excitados. Aún así, el SO_2 no es el sistema más apropiado para poner ésto de relieve por ser una molécula con un carácter acusadamente normal. Es de esperar que en sistemas más anarmónicos, con un carácter más local, el uso de un Hamiltoniano algebraico juegue un papel más importante.

Para obtener resultados de una calidad similar a los algebraicos habría que añadir interacciones no diagonales al Hamiltoniano de Dunham, especialmente las del tipo Darling-Dennison [3, 72]. En ese caso, el análisis de intensidades permitiría decidir cual de las aproximaciones al problema es más adecuada.

N_1 140		N_3 240			
α_1	1151.2	α_2	518.5	α_3	1366.94
γ_{11}	0.49	γ_{12}	-3.4	γ_{13}	-14.9
γ_{22}	1.79	γ_{23}	-4.23	γ_{33}	-1.05
		rms 3.7			

Tabla III.8: *Parámetros usados en el cálculo del espectro vibracional de la molécula SO_2 . Parámetros y rms se dan en unidades de cm^{-1} .*

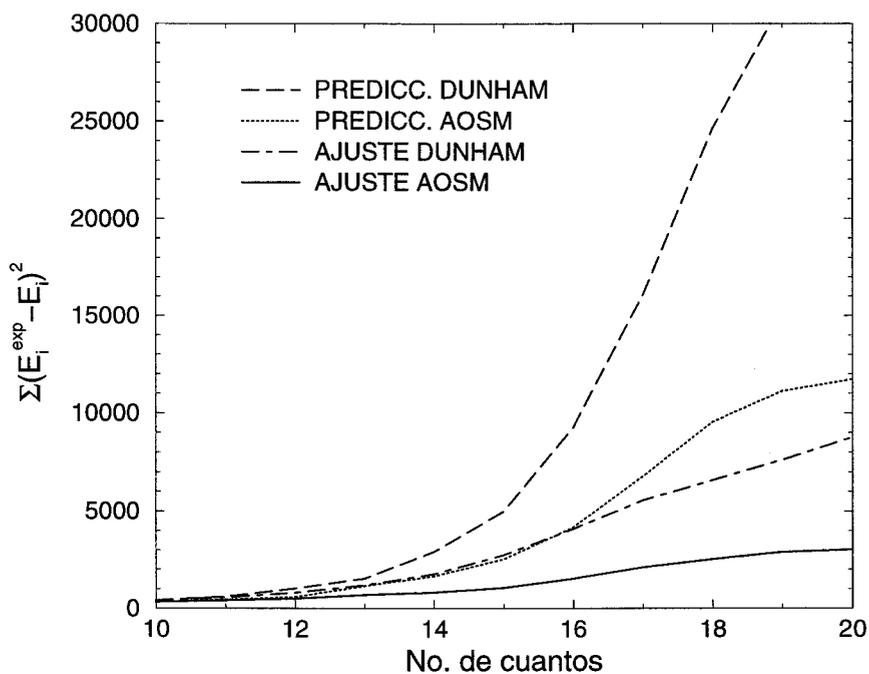


Figura III.3: *Diferencia en las predicciones y ajustes de la suma de residuales al cuadrado entre el modelo Dunham y el AOSM en el espectro vibracional del SO_2 entre 10 y 20 cuantos.*

Base Normal (ν_1, ν_2, ν_3)	E_{exp}	E_{cal}	ΔE_{cal}	Base Normal (ν_1, ν_2, ν_3)	E_{exp}	E_{cal}	ΔE_{cal}
(0 1 0)	517.35	518.13	-0.78	(3 0 2)	6064.40	6063.34	1.06
(1 0 0)	1151.24	1151.67	-0.43	(1 0 4)	6489.20	6488.34	0.86
(0 0 1)	1361.76	1365.81	-4.05	(2 4 0)	4342.70	4336.46	6.24
(0 2 0)	1034.95	1035.44	-0.49	(3 3 0)	4958.00	4954.50	3.50
(1 1 0)	1665.40	1666.42	-1.02	(4 2 0)	5568.40	5570.70	-2.30
(2 0 0)	2295.88	2295.91	-0.03	(5 1 0)	6190.70	6185.11	5.59
(0 0 2)	2714.93	2719.98	-5.05	(3 1 2)	6560.65	6562.90	-2.25
(0 1 1)	1875.55	1879.69	-4.14	(6 0 0)	6797.60	6797.79	-0.19
(1 0 1)	2499.55	2502.58	-3.03	(4 0 2)	7161.60	7161.87	-0.27
(0 3 0)	1551.10	1551.83	-0.73	(3 4 0)	5465.60	5460.05	5.55
(1 2 0)	2179.51	2180.37	-0.86	(4 3 0)	6075.40	6073.91	1.49
(2 1 0)	2808.11	2807.30	0.81	(2 3 2)	6466.40	6463.29	3.11
(0 1 2)	3222.25	3229.62	-7.37	(5 2 0)	6688.07	6685.86	2.21
(3 0 0)	3433.33	3432.68	0.65	(3 2 2)	7062.15	7061.78	0.37
(1 0 2)	3837.06	3842.33	-5.27	(6 1 0)	7295.60	7295.97	-0.37
(1 1 1)	3011.25	3013.06	-1.81	(4 1 2)	7655.20	7658.12	-2.92
(2 0 1)	3629.61	3631.66	-2.05	(7 0 0)	7902.07	7904.27	-2.20
(0 0 3)	4054.26	4062.54	-8.28	(5 0 2)	8251.40	8252.31	-0.91
(0 4 0)	2066.87	2067.21	-0.34	(3 0 4)	8655.40	8653.56	1.84
(0 2 2)	3730.90	3738.50	-7.60	(4 4 0)	6579.15	6576.23	2.92
(3 1 0)	3939.90	3940.73	-0.83	(2 4 2)	6960.07	6963.81	-3.74
(4 0 0)	4560.10	4561.95	-1.85	(5 3 0)	7185.73	7185.84	-0.11
(3 0 1)	4751.23	4753.00	-1.77	(3 3 2)	7556.07	7559.90	-3.83
(1 0 3)	5165.64	5170.92	-5.28	(6 2 0)	7793.40	7793.49	-0.09
(0 3 2)	4241.50	4246.54	-5.04	(4 2 2)	8151.40	8153.72	-2.32
(3 2 0)	4446.90	4448.03	-1.13	(7 1 0)	8397.90	8399.21	-1.31
(1 2 2)	4848.14	4854.10	-5.96	(5 1 2)	8743.90	8745.28	-1.38
(4 1 0)	5070.30	5066.68	3.62	(8 0 0)	9000.23	9003.06	-2.83
(5 0 0)	5680.40	5683.67	-3.27	(6 0 2)	9335.23	9334.58	0.65

Tabla III.9: Ajuste al espectro vibracional del SO_2 . $\Delta E_{cal} = E_{exp} - E_{cal}$. Energías y rms tienen unidades de cm^{-1} .

Base Normal (ν_1, ν_2, ν_3)	E_{exp}	E_{cal}	ΔE_{cal}	Base Normal (ν_1, ν_2, ν_3)	E_{exp}	E_{cal}	ΔE_{cal}
(2 0 6)	10151.40	10150.34	1.06	(6 0 4)	11842.40	11839.23	3.17
(5 4 0)	7683.15	7684.95	-1.80	(7 4 0)	9878.40	9879.86	-1.46
(3 4 2)	8056.07	8057.17	-1.10	(5 4 2)	10221.20	10220.11	1.09
(6 3 0)	8289.80	8290.25	-0.45	(8 3 0)	10476.50	10476.30	0.20
(4 3 2)	8649.90	8648.59	1.31	(3 4 4)	10610.40	10614.30	-3.90
(7 2 0)	8892.23	8893.51	-1.28	(6 3 2)	10802.70	10801.84	0.86
(2 3 4)	9057.40	9056.60	0.80	(9 2 0)	11070.90	11070.55	0.35
(5 2 2)	9239.97	9237.62	2.35	(4 3 4)	11181.90	11185.62	-3.72
(8 1 0)	9493.02	9494.78	-1.76	(7 2 2)	11382.60	11380.97	1.63
(6 1 2)	9826.11	9824.29	1.82	(10 1 0)	11659.40	11662.62	-3.22
(9 0 0)	10091.20	10094.09	-2.89	(5 2 4)	11754.60	11754.38	0.22
(4 1 4)	10208.40	10211.68	-3.28	(8 1 2)	11961.60	11957.51	4.09
(7 0 2)	10412.00	10408.59	3.41	(11 0 0)	12247.00	12252.53	-5.53
(2 1 6)	10636.40	10636.58	-0.18	(6 1 4)	12322.60	12320.59	2.01
(5 0 4)	10789.10	10785.72	3.38	(9 0 2)	12534.60	12531.45	3.15
(3 0 6)	11204.40	11202.61	1.79	(7 0 4)	12886.40	12884.28	2.12
(6 4 0)	8785.80	8786.18	-0.38	(8 4 0)	10965.40	10965.93	-0.53
(4 4 2)	9144.69	9142.63	2.06	(6 4 2)	11292.20	11289.51	2.69
(7 3 0)	9385.40	9387.09	-1.69	(9 3 0)	11559.50	11557.82	1.68
(5 3 2)	9727.73	9729.26	-1.53	(4 4 4)	11672.40	11671.50	0.90
(8 2 0)	9984.40	9985.89	-1.49	(7 3 2)	11867.50	11866.23	1.27
(6 2 2)	10313.50	10313.40	0.10	(10 2 0)	12146.60	12147.42	-0.82
(9 1 0)	10581.20	10582.61	-1.41	(5 3 4)	12237.40	12237.80	-0.40
(4 2 4)	10702.40	10698.98	3.42	(8 2 2)	12440.40	12440.24	0.16
(7 1 2)	10897.60	10895.06	2.54	(11 1 0)	12729.70	12734.72	-5.02
(10 0 0)	11172.70	11177.27	-4.57	(6 2 4)	12803.40	12801.43	1.97
(5 1 4)	11272.10	11270.32	1.78	(9 1 2)	13016.00	13011.53	4.47
(8 0 2)	11477.40	11474.25	3.16	(12 0 0)	13313.20	13319.73	-6.53
(3 1 6)	11689.40	11685.52	3.88	(7 1 4)	13362.60	13362.42	0.17

Tabla III.9: *Continuación.*

Base Normal (ν_1, ν_2, ν_3)	E_{exp}	E_{cal}	ΔE_{cal}	Base Normal (ν_1, ν_2, ν_3)	E_{exp}	E_{cal}	ΔE_{cal}
(10 0 2)	13582.90	13580.11	2.79	(11 1 2)	15097.40	15093.92	3.49
(8 0 4)	13922.40	13920.80	1.60	(6 2 6)	15254.40	15254.57	-0.17
(9 4 0)	12045.90	12044.33	1.57	(9 1 4)	15422.70	15420.52	2.18
(7 4 2)	12352.40	12350.75	1.65	(14 0 0)	15428.40	15429.31	-0.91
(10 3 0)	12632.10	12631.56	0.54	(12 0 2)	15651.10	15651.45	-0.35
(5 4 4)	12724.40	12720.49	3.91	(7 1 6)	15804.40	15797.06	7.34
(8 3 2)	12924.90	12922.34	2.56	(10 0 4)	15967.00	15968.01	-1.01
(11 2 0)	13211.20	13216.39	-5.19	(11 4 0)	14174.40	14177.77	-3.37
(6 3 4)	13281.20	13281.66	-0.46	(9 4 2)	14451.10	14448.35	2.75
(9 2 2)	13496.10	13491.10	5.00	(12 3 0)	14752.70	14755.31	-2.61
(12 1 0)	13796.40	13798.79	-2.39	(7 4 4)	14793.60	14793.53	0.07
(7 2 4)	13840.00	13840.07	-0.07	(10 3 2)	15011.40	15009.32	2.08
(10 1 2)	14062.00	14057.03	4.97	(13 2 0)	15328.40	15330.13	-1.73
(13 0 0)	14373.40	14378.73	-5.33	(8 3 4)	15343.70	15344.17	-0.47
(8 1 4)	14398.60	14395.75	2.85	(11 2 2)	15570.00	15567.24	2.77
(11 0 2)	14622.40	14620.14	2.26	(6 3 6)	15729.40	15726.69	2.71
(6 1 6)	14782.40	14781.91	0.49	(9 2 4)	15887.70	15891.87	-4.17
(9 0 4)	14951.70	14948.72	2.98	(14 1 0)	15902.70	15902.14	0.56
(7 0 6)	15325.40	15327.15	-1.75	(12 1 2)	16122.70	16122.12	0.58
(10 4 0)	13115.60	13114.98	0.62	(7 2 6)	16272.40	16266.55	5.85
(8 4 2)	13402.40	13403.73	-1.33	(10 1 4)	16434.70	16436.67	-1.97
(11 3 0)	13696.60	13697.43	-0.83	(15 0 0)	16472.40	16471.18	1.22
(6 4 4)	13759.60	13761.19	-1.59	(5 2 8)	16677.70	16675.66	2.04
(9 3 2)	13975.00	13970.07	4.93	(10 1 4)	16808.40	16803.66	4.74
(12 2 0)	14274.60	14277.35	-2.75	(11 0 4)	16976.40	16978.61	-2.21
(7 3 4)	14317.40	14317.14	0.26	(12 4 0)	15229.40	15232.59	-3.19
(10 2 2)	14538.00	14533.46	4.54	(10 4 2)	15487.20	15484.52	2.68
(13 1 0)	14852.00	14854.67	-2.67	(13 3 0)	15801.10	15805.02	-3.92
(8 2 4)	14874.90	14870.24	4.66	(8 4 4)	15811.90	15817.46	-5.56

Tabla III.9: Continuación.

Base Normal (ν_1, ν_2, ν_3)	E_{exp}	E_{cal}	ΔE_{cal}	Base Normal (ν_1, ν_2, ν_3)	E_{exp}	E_{cal}	ΔE_{cal}
(11 3 2)	16041.40	16040.01	1.39	(15 0 2)	18966.40	18973.72	-7.32
(6 4 6)	16203.40	16198.18	5.22	(14 4 0)	17313.40	17317.55	-4.15
(9 3 4)	16355.40	16362.70	-7.30	(12 4 2)	17537.40	17531.17	6.23
(14 2 0)	16373.40	16374.51	-1.11	(15 3 0)	17878.40	17878.97	-0.57
(12 2 2)	16595.40	16592.35	3.05	(5 5 8)	18076.90	18075.63	1.27
(7 3 6)	16742.40	16735.52	6.88	(8 4 6)	18196.40	18201.15	-4.75
(10 2 4)	16901.40	16904.92	-3.52	(16 2 0)	18436.90	18436.71	0.19
(15 1 0)	16937.40	16940.90	-3.50	(14 2 2)	18616.40	18616.64	-0.24
(5 3 8)	17147.40	17142.93	4.47	(11 3 4)	18721.40	18727.68	-6.28
(8 2 6)	17266.40	17270.01	-3.61	(14 2 2)	18893.40	18905.14	-11.74
(0 4 12)	17500.40	17501.23	-0.83	(17 1 0)	18991.40	18990.31	1.09
(14 0 2)	17694.40	17687.96	6.44	(15 1 2)	19157.90	19154.94	2.96
(14 0 2)	17972.40	17980.52	-8.12	(12 2 4)	19248.40	19251.22	-2.82
(13 4 0)	16275.10	16279.26	-4.16	(15 1 2)	19429.40	19433.17	-3.77
(11 4 2)	16513.10	16512.15	0.95	(16 0 2)	19950.40	19958.24	-7.84
(9 4 4)	16829.90	16832.91	-3.01	(15 4 0)	18341.90	18347.14	-5.24
(14 3 0)	16845.40	16846.35	-0.95	(5 6 8)	18540.40	18540.88	-0.48
(12 3 2)	17065.90	17062.06	3.84	(16 3 0)	18906.40	18902.42	3.98
(7 4 6)	17207.40	17203.89	3.51	(14 3 2)	19078.40	19080.33	-1.93
(10 3 4)	17369.40	17372.67	-3.27	(11 4 4)	19187.40	19189.91	-2.51
(15 2 0)	17409.40	17410.20	-0.79	(17 2 0)	19466.40	19453.39	13.01
(5 4 8)	17609.40	17609.62	-0.22	(15 2 2)	19619.40	19616.12	3.28
(8 3 6)	17730.90	17735.87	-4.96	(15 2 2)	19889.40	19892.28	-2.88
(16 1 0)	17972.40	17970.51	1.89	(16 1 2)	20407.40	20414.68	-7.28
(14 1 2)	18157.90	18152.49	5.41	(16 4 0)	19368.40	19367.54	0.86
(14 1 2)	18437.40	18443.01	-5.61	(14 4 2)	19540.90	19543.46	-2.56
(17 0 0)	18537.40	18526.86	10.55	(17 3 0)	19926.40	19915.99	10.41
(15 0 2)	18700.40	18693.41	6.99				
rms 3.7							

Tabla III.9: *Continuación.*

III.2.3 Agua (H_2O)

Al igual, o en mayor medida que en los casos anteriores, el agua es una molécula de vital importancia en procesos biológicos y geofísicos. Ha sido estudiada experimentalmente en gran detalle y, aunque no se conoce el espectro vibracional hasta un número de cuantos tan elevado como en el caso del S_2O , se posee un buen conocimiento experimental del mismo [76]. Además se ha estudiado desde diferentes aproximaciones: algebraicas [43, 77, 78], variacionales [79] o mediante el llamado modelo de osciladores anarmónicos acoplados armónicamente (HCAO) [6, 57, 79].

En este caso proponemos el Hamiltoniano algebraico

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_{H_2O} = & \alpha_1 \hat{\mathcal{H}}_{A_t} + \alpha_2 \hat{\mathcal{H}}_{A_f} + \alpha_3 \hat{\mathcal{H}}_{B_t} + \beta_1 \hat{\mathcal{V}}_1 + \beta_2 \hat{\mathcal{V}}_2 \\ & + \gamma_{33} (\hat{\mathcal{H}}_{B_t})^{[2]} + \delta_{11} \hat{\mathcal{V}}_1 (\hat{\mathcal{H}}_{A_t} + \hat{\mathcal{H}}_{B_t}) + \varepsilon_{11} (\hat{\mathcal{V}}_1)^{[2]} \quad , \quad (\text{III.14}) \end{aligned}$$

con ocho parámetros ajustables, que suman diez si añadimos N_1 y N_3 . El mejor ajuste para el espectro del agua con este Hamiltoniano tiene una $\text{rms}=4.6 \text{ cm}^{-1}$, con los parámetros de la tabla III.10. Como se aprecia por la magnitud de la diferencia de energía entre los estados (100) y (001), la molécula de agua es más local que las moléculas SO_2 y O_3 , lo que muestra de nuevo la flexibilidad del modelo. Por esta razón, en la tabla de energías III.11 resulta importante la mejor asignación en la base local. En la sección IV utilizaremos las autofunciones del Hamiltoniano (III.14) con los valores para los parámetros de la tabla III.10 en el cálculo de las intensidades de transición dipolares del estado fundamental a los estados hasta $V = 5$. En este caso, como en los anteriores, incluimos el espectro completo en el apéndice D.

III.3 Simetría \mathcal{D}_{3h}

En este caso, como dijimos en el capítulo II, al analizar exclusivamente moléculas triatómicas podemos limitarnos al subgrupo $\mathcal{C}_{3v} \subset \mathcal{D}_{3h}$. La figura III.3 muestra la elección de coordenadas realizada y la asignación de etiquetas. El grupo \mathcal{C}_{3v} consta de un eje de

AOSM							
N_1	44	N_3	80	β_1	-94	β_2	-879.9
α_1	3320.0	α_2	1152	α_3	3422.1	γ_{33}	-5
δ_{11}	673.4	ϵ_{11}	-19.38	rms		4.6	

Tabla III.10: *Parámetros usados en el cálculo del espectro vibracional del agua. (Unidades cm^{-1}).*

rotación de orden tres y tres planos de simetría que contienen a este eje. En este caso, podemos tomar como generadores del grupo a C_3 y σ_a . Las permutaciones que corresponden

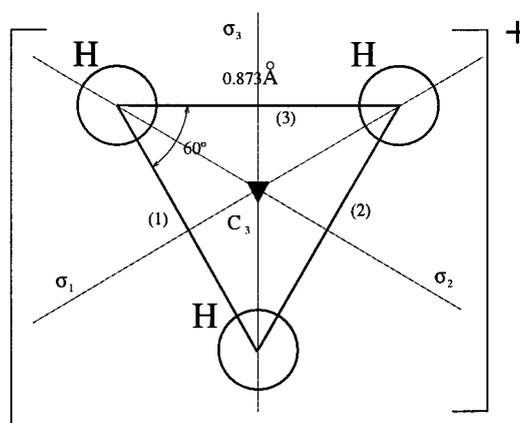


Figura III.4: *Molécula H_3^+ y asignación de etiquetas para moléculas A_3 no lineales.*

a las operaciones de simetría y su forma en términos de los generadores son

$$\begin{aligned}
 E &\longleftrightarrow C_3^3 \longleftrightarrow () & C_3 &\longleftrightarrow C_3 \longleftrightarrow (123) \\
 C_3^2 &\longleftrightarrow C_3^2 \longleftrightarrow (132) & \sigma_1 &\longleftrightarrow \sigma_1 \longleftrightarrow (23) \\
 \sigma_2 &\longleftrightarrow C_3\sigma_1 \longleftrightarrow (13) & \sigma_3 &\longleftrightarrow \sigma_1C_3 \longleftrightarrow (12)
 \end{aligned}
 \tag{III.15}$$

Las etiquetas asociadas a las representaciones irreducibles del grupo son A_1 , A_2 y E siendo la última bidimensional (Ver tabla C.3).

El estudio de modos normales indica que existen dos modos fundamentales, uno no degenerado y totalmente simétrico (A_1) y otro doblemente degenerado (E). Las etiquetas espectroscópicas de estas moléculas son (ν_{A_1}, ν_E^l) , donde l es la etiqueta de momento angular vibracional [3].

Base Local (ν_1, ν_2, ν_3)	Base Normal (ν_1, ν_2, ν_3)	E_{exp}	ΔE_{cal}	Base Local (ν_1, ν_2, ν_3)	Base Normal (ν_1, ν_2, ν_3)	E_{exp}	ΔE_{cal}
(0 0+ 1)	(0 1 0)	1594.8	-1.3	(0 2- 2)	(1 2 1)	10328.7	2.0
(0 1+ 0)	(1 0 0)	3657.1	-2.0	(0 3- 1)	(2 1 1)	12151.3	-0.8
(0 1- 0)	(0 0 1)	3755.9	-0.2	(1 2- 1)	(0 1 3)	12565.0	-4.5
(0 0+ 2)	(0 2 0)	3151.6	-1.0	(0 4- 0)	(3 0 1)	13830.9	0.8
(0 1+ 1)	(1 1 0)	5235.0	-0.3	(1 3- 0)	(1 0 3)	14318.8	1.4
(0 2+ 0)	(2 0 0)	7201.5	-3.1	(0 3+ 2)	(3 2 0)	13642.2	2.9
(1 1+ 0)	(0 0 2)	7445.1	-0.7	(1 2+ 2)	(1 2 2)	13910.9	-0.2
(0 1- 1)	(0 1 1)	5331.3	-1.2	(0 4+ 1)	(2 1 2)	15344.5	-3.1
(0 2- 0)	(1 0 1)	7249.8	-1.5	(1 3+ 1)	(4 1 0)	15742.8	-1.4
(0 0+ 3)	(0 3 0)	4666.8	-3.0	(0 5+ 0)	(3 0 2)	16898.4	2.3
(0 1+ 2)	(1 2 0)	6775.1	2.5	(1 4+ 0)	(5 0 0)	17458.4	4.6
(0 2+ 1)	(2 1 0)	8761.6	0.0	(2 3+ 0)	(1 0 4)	17748.1	0.0
(1 1+ 1)	(0 1 2)	9000.1	-2.6	(0 1- 4)	(0 4 1)	9833.6	6.2
(0 3+ 0)	(3 0 0)	10599.7	-1.5	(0 2- 3)	(1 3 1)	11813.2	6.5
(1 2+ 0)	(1 0 2)	10868.9	-4.1	(0 3- 2)	(2 2 1)	13652.7	0.6
(0 1- 2)	(0 2 1)	6871.5	1.7	(1 2- 2)	(0 2 3)	14066.2	-3.3
(0 2- 1)	(1 1 1)	8807.0	-1.3	(0 4- 1)	(3 1 1)	15348.0	-1.8
(0 3- 0)	(2 0 1)	10613.4	-0.6	(1 3- 1)	(1 1 3)	15832.8	-4.3
(1 2- 0)	(0 0 3)	11032.4	1.0	(0 5- 0)	(2 0 3)	16898.8	2.4
(0 0+ 4)	(0 4 0)	6134.0	-13.4	(1 4- 0)	(4 0 1)	17495.5	8.7
(0 1+ 3)	(1 3 0)	8274.0	3.0	(0 1+ 4)	(0 4 2)	13448.0	5.5
(0 2+ 2)	(2 2 0)	10284.4	4.4	(0 3+ 3)	(3 3 0)	15107.0	5.8
(1 1+ 2)	(0 2 2)	10524.3	3.1	(0 4+ 2)	(2 2 2)	16825.2	-4.4
(0 3+ 1)	(3 1 0)	12139.2	-1.1	(1 3+ 2)	(4 2 0)	17227.7	1.5
(1 2+ 1)	(1 1 2)	12407.6	-3.4	(0 2- 4)	(1 4 1)	13256.0	8.0
(0 4+ 0)	(2 0 2)	13828.3	0.3	(0 3- 3)	(2 3 1)	15119.0	5.0
(1 3+ 0)	(4 0 0)	14221.2	-3.4	(0 4- 2)	(3 2 1)	16821.6	-10.2
(2 2+ 0)	(0 0 4)	14536.9	2.5	(1 3- 2)	(1 2 3)	17312.4	-6.7
(0 1- 3)	(0 3 1)	8373.9	5.8	(0 2- 5)	(1 5 1)	14640.0	-10.9
rms 4.6							

Tabla III.11: Ajuste al espectro vibracional del H_2O . $\Delta E_{cal} = E_{exp} - E_{cal}$. Energías y rms tienen unidades de cm^{-1} .

El álgebra dinámica y la base local (I.115) en este caso coinciden con (III.7), aunque ahora todas las etiquetas N son iguales, al ser los tres $u(2)$ equivalentes:

$$\begin{array}{ccccccc}
 u^{(1)}(2) \oplus u^{(2)}(2) \oplus u^{(3)}(2) \supset so^{(1)}(2) \oplus so^{(2)}(2) \oplus so^{(3)}(2) \supset so(2) \\
 \downarrow \quad \quad \downarrow \\
 | [N_1] \quad [N_1] \quad [N_1]; \quad v_1 \quad v_2 \quad v_3; \quad V \rangle \quad .
 \end{array} \tag{III.16}$$

El Hamiltoniano se construye a partir de los operadores tensoriales (II.49). Analizaremos tres casos diferentes: Na_3^+ , Be_3 y H_3^+ [20]. En los tres casos comparamos nuestros resultados con refinados cálculos *ab initio* [80, 81]. Es importante aclarar el propósito de esta sección. Al comparar con cálculos *ab initio* nos apartamos de la metodología usual, consistente en trabajar con datos experimentales y no en comparar nuestros cálculos con otros cálculos. En esta ocasión nos interesa examinar la capacidad del modelo para enfrentarse con tres situaciones radicalmente diferentes y con una simetría que implica la aparición de niveles degenerados. La primera molécula, Na_3^+ , es muy armónica, la segunda, Be_3 , es algo más anarmónica, mientras que el último caso, H_3^+ , corresponde a una molécula extremadamente anarmónica en la que los débiles enlaces y pequeñas masas dan lugar a una fuerte interacción vibración-rotación. ésto hace muy complicado modelar el espectro del H_3^+ . Al analizar estos casos, tan diferentes entre sí, veremos como pueden llegar a ser fundamentales los nuevos operadores que introducimos (Ver sección II.2).

III.3.1 Na_3^+

Al ser la molécula muy armónica, basta con el Hamiltoniano (II.65) para obtener un ajuste aceptable a las energías vibracionales. Para tener un Hamiltoniano más realista hemos de añadir a $\hat{H}_{A_3}^I$ el operador de momento angular vibracional \hat{l}^2 definido en (II.69), (II.71)

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_{A_3}^{II} &= \hat{H}_{A_3}^I + \gamma \hat{l}^2 \\
 &= \alpha_1 \hat{\mathcal{H}}_{A_1} + \alpha_2 \hat{\mathcal{H}}_E + \beta \hat{\mathcal{V}} + \gamma \hat{l}^2 \quad .
 \end{aligned} \tag{III.17}$$

En la tabla III.12 se encuentran los parámetros para los dos Hamiltonianos antes citados y en la tabla III.13 la comparación con las energías *ab initio*.

$\hat{H}_{A_3}^I$		$\hat{H}_{A_3}^{II}$	
N	30	N	30
α_1	142.6	α_1	142.4
α_2	101.6	α_2	100.3
β	49.43	β	21.31
-	-	γ	-0.187
rms	2.58	rms	1.33

Tabla III.12: *Parámetros usados en el cálculo del espectro vibracional de la molécula Na_3^+ . Parámetros y rms se dan en unidades de cm^{-1} .*

Base Normal (ν_{A_1}, ν_E^l)	Simetría Γ	E_{abinit} [81]	ΔE_{cal}^I	ΔE_{cal}^{II}	Base Normal (ν_{A_1}, ν_E^l)	Simetría Γ	E_{abinit} [81]	ΔE_{cal}^I	ΔE_{cal}^{II}
(01 ¹)	E	99.95	1.68	0.93	(03 ¹)	E	297.67	0.25	-1.19
(10 ⁰)	A_1	140.45	2.16	1.95	(03 ³)	A_1	299.26	-1.25	-0.34
(02 ⁰)	A_1	198.90	2.02	0.37	(03 ³)	A_2	297.67	-1.36	-0.33
(02 ²)	E	199.72	1.25	0.84	(12 ⁰)	A_1	337.19	-0.15	-0.01
(11 ¹)	E	239.29	1.70	1.68	(12 ²)	E	337.94	-0.86	0.34
(20 ⁰)	A_1	280.35	1.66	1.26	(21 ¹)	E	378.06	-0.91	-0.19
					(30 ⁰)	A_1	419.70	-1.49	-2.06

Tabla III.13: *Ajuste al espectro vibracional ab initio del ión Na_3^+ . $\Delta E_{cal} = E_{exp} - E_{cal}$. Energías y rms tienen unidades de cm^{-1} .*

III.3.2 Be_3

Si realizamos para el cúmulo Be_3 idénticos cálculos a los llevados a cabo para Na_3^+ obtendremos resultados de calidad similar, pero con un marcado descenso en el valor de la desviación al incluir el momento angular vibracional. ésto indica la importancia de este término, que no aparece en un modelo de simples casimires, y que permite ordenar de forma apropiada los niveles con $\nu_E \neq 0$. En la tabla III.14 se encuentran los parámetros obtenidos en el ajuste de los dos Hamiltonianos $\hat{H}_{A_3}^I$ y $\hat{H}_{A_3}^{II}$, mientras que en la tabla III.15 se comparan las energías calculadas con las energías *ab initio*.

$\hat{H}_{A_3}^I$				$\hat{H}_{A_3}^{II}$			
N	30	α_1	458.6	N	30	α_1	458.91
α_2	403.2	β	329	α_2	396.3	β	209.7
		rms	6.5	γ	-0.953	rms	1.4

Tabla III.14: Parámetros usados en el cálculo del espectro vibracional de la molécula Be_3 .

Parámetros y rms se dan en unidades de cm^{-1} .

Base Normal	Simetría	E_{abinit}	ΔE_{cal}^I	ΔE_{cal}^{II}	Base Normal	Simetría	E_{abinit}	ΔE_{cal}^I	ΔE_{cal}^{II}
(ν_{A_1}, ν_E^l)	Γ	[80]			(ν_{A_1}, ν_E^l)	Γ	[80]		
(01 ¹)	E	399.1	4.09	0.51	(03 ¹)	E	1161.9	3.91	-2.05
(10 ⁰)	A_1	458.4	0.25	0.02	(03 ³)	A_1	1185.9	-13.85	-1.23
(02 ⁰)	A_1	782.4	8.33	-0.74	(03 ³)	A_2	1185.9	-3.95	0.61
(02 ²)	E	794.4	1.31	0.17	(12 ⁰)	A_1	1216.0	9.71	1.90
(11 ¹)	E	845.1	2.02	0.82	(12 ²)	E	1228.0	-3.37	-1.36
(20 ⁰)	A_1	907.6	-0.04	-0.04	(21 ¹)	E	1281.9	-0.72	0.79
					(30 ⁰)	A_1	1347.6	-1.04	-1.66

Tabla III.15: Ajuste al espectro vibracional ab initio del Be_3 . $\Delta E_{cal} = E_{exp} - E_{cal}$. Energías y rms tienen unidades de cm^{-1} .

III.3.3 H_3^+

La molécula H_3^+ resulta un ejemplo interesante, tiene implicaciones en la física de plasmas y la astrofísica [33] y, en cierto modo, marca los límites de nuestro modelo en su actual formulación. Resulta además un sistema que, por su simplicidad, ha sido muy estudiado mediante cálculos *ab initio* lográndose en este caso un acuerdo excelente con los datos experimentales [33, 81]. La interacción rotación vibración y la fuerte anarmonicidad que caracterizan a esta molécula hacen que los resultados obtenidos con los Hamiltonianos (II.65) y (III.17) se alejen mucho de los niveles calculados *ab initio*, con rms de 78.55 y 30.15 cm^{-1} respectivamente. Aún así, se aprecia la importancia del operador de momento angular vibracional, que en este caso no resulta suficiente para llegar a un ajuste de cierta calidad. Hemos de añadir al Hamiltoniano nuevas interacciones, lo que está en acuerdo con la referencia [81] donde se introduce el doble de términos en el desarrollo del potencial de H_3^+ frente al de Na_3^+ .

En primer lugar, podemos añadir las potencias de los operadores $\hat{\mathcal{H}}_\Gamma$, que en el límite armónico se comportan como los términos de anarmonicidad x_{ij} del desarrollo de Dunham (II.66). Estss potencias serían

$$\hat{\mathcal{H}}_{A_1}^{[2]}, \quad \hat{\mathcal{H}}_E^{[2]}, \quad \hat{\mathcal{H}}_{A_1 E}^{[2]} \equiv \frac{\hat{\mathcal{H}}_E \hat{\mathcal{H}}_{A_1} + \hat{\mathcal{H}}_{A_1} \hat{\mathcal{H}}_E}{2} \quad . \quad (III.18)$$

Además de estos operadores, es necesario un operador que consiga aumentar el desdoblamiento de los niveles $(03^3)^{A_1}$ y $(03^3)^{A_2}$. Este operador ha de conectar los estados de un mismo multiplete $(\nu_{A_1} \nu_E^3)$, y para encontrarlo podemos aprovechar que los operadores (II.67), (II.68) y (II.69) cumplen las relaciones de conmutación del momento angular, siendo (II.69) proporcional al momento angular vibracional (l)¹. Si tomamos el límite armónico de estos operadores obtenemos

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \hat{T}^{E,1} = \hat{L}_x = \frac{1}{2} (b_{E,2}^\dagger b_{E,2} - b_{E,1}^\dagger b_{E,1}) \quad ,$$

¹La notación l para el momento angular vibracional puede llevar a confusión en este caso, pues en realidad corresponde a una proyección del momento angular sobre el eje perpendicular al plano de la molécula [3].

$$\begin{aligned}\lim_{N \rightarrow \infty} \hat{T}^{E,2} &= \hat{L}_y = \frac{1}{2} (b_{E,1}^\dagger b_{E,2} + b_{E,2}^\dagger b_{E,1}) \quad , \\ \lim_{N \rightarrow \infty} \hat{T}^{A_2} &= \hat{L}_z = \frac{i}{2} (b_{E,1}^\dagger b_{E,2} - b_{E,2}^\dagger b_{E,1}) \quad .\end{aligned}\tag{III.19}$$

Los operadores $\{\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z\}$ cumplen las relaciones de conmutación de $su(2)$, y \hat{L}_z^2 corresponde a $\hat{l}^2/4$. Si queremos conectar estados con diferente l podemos aprovechar que $\hat{L}_\pm = \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y$ conecta estados con l a estados con $l \pm 2$. En función de productos tensoriales podemos escribir el operador que conecta los estados dentro del multiplete que nos interesa como

$$\begin{aligned}\hat{O} &= \left[[\hat{T}^E \otimes \hat{T}^E]^E \otimes \hat{T}^E \right]^{A_1} \\ &\propto (\hat{T}^{E,2} \hat{T}^{E,2} - \hat{T}^{E,1} \hat{T}^{E,1}) \hat{T}^{E,1} + (\hat{T}^{E,1} \hat{T}^{E,2} - \hat{T}^{E,2} \hat{T}^{E,1}) \hat{T}^{E,2} \quad .\end{aligned}\tag{III.20}$$

Si introducimos la contrapartida anarmónica de los operadores \hat{L}_\pm : $\hat{T}_\pm = \hat{T}^{E,1} \pm i\hat{T}^{E,2}$ podemos reescribir (III.20) como

$$\hat{O} = -\frac{1}{2} (\hat{T}_+^3 + \hat{T}_-^3) \quad ,\tag{III.21}$$

donde el operador \hat{T}_+ puede escribirse en función de los operadores locales

$$\begin{aligned}\hat{T}_+ &= -\frac{1}{6} \left[2\hat{J}_{-1}\hat{J}_{+1} - \hat{J}_{-2}\hat{J}_{+2} - \hat{J}_{-3}\hat{J}_{+3} \right. \\ &\quad \left. - \hat{J}_{-1}(\hat{J}_{+2} + \hat{J}_{+3}) - \hat{J}_{-2}(\hat{J}_{+1} - 2\hat{J}_{+3}) - \hat{J}_{-3}(\hat{J}_{+1} - 2\hat{J}_{+2}) \right] \\ &\quad + \frac{i}{2\sqrt{3}} \left[\hat{J}_{-1}(\hat{J}_{+2} - \hat{J}_{+3}) + \hat{J}_{-2}(\hat{J}_{+1} - \hat{J}_{+2}) + \hat{J}_{-3}(\hat{J}_{+3} - \hat{J}_{+1}) \right] \quad .\end{aligned}\tag{III.22}$$

Un Hamiltoniano más completo que (III.17) para moléculas \mathcal{C}_{3v} será

$$\hat{H}_{A_3}^{III} = \hat{H}_{A_3}^{II} + \alpha_1^{[2]} \hat{\mathcal{H}}_{A_1}^{[2]} + \alpha_2^{[2]} \hat{\mathcal{H}}_E^{[2]} + \alpha_{23} \hat{\mathcal{H}}_{A_1 E}^{[2]} + \epsilon (\hat{T}_+^3 + \hat{T}_-^3) \quad .\tag{III.23}$$

Como mostramos en la tabla III.17, con este Hamiltoniano la rms desciende a 5.8 cm^{-1} . En la tabla III.16 incluimos los parámetros obtenidos ajustando mediante los tres Hamiltonianos presentados. El procedimiento seguido para la construcción de los operadores \hat{l} y \hat{T}_\pm , como vimos en la sección II.2, es general. En la sección dedicada a moléculas tetraédricas veremos más ejemplos de operadores, que se construyen a partir de su expresión en el límite armónico.

$\hat{H}_{A_3}^I$		$\hat{H}_{A_3}^{II}$		$\hat{H}_{A_3}^{III}$	
N	30	N	30	N	30
α_1	3149	α_1	3156	α_1	3194
α_2	2521	α_2	2447	α_2	2517
β	3796	β	3132	β	2808
-	-	γ	-12.9	γ	-13.45
-	-	-	-	δ	-15
-	-	-	-	$\alpha_1^{[2]}$	-14.86
-	-	-	-	$\alpha_2^{[2]}$	-27.75
-	-	-	-	α_{12}	-28.0
-	-	-	-	ϵ	-0.9
rms	79	rms	30	rms	5.8

Tabla III.16: Parámetros usados en el cálculo del espectro vibracional del ión H_3^+ . Parámetros y rms se dan en unidades de cm^{-1} .

B. Nor. (ν_{A_1}, ν_E^l)	Sim. Γ	E_{abinit} [81]	ΔE_{cal}^I	ΔE_{cal}^{II}	ΔE_{cal}^{III}	B. Nor. (ν_{A_1}, ν_E^l)	Sim. Γ	E_{abinit} [81]	ΔE_{cal}^I	ΔE_{cal}^{II}	ΔE_{cal}^{III}
(01 ¹)	E	2521.27	-0.17	-37.18	-1.55	(03 ¹)	E	7003.49	105.59	18.66	-4.46
(10 ⁰)	A_1	3178.32	-29.32	-21.70	0.42	(03 ³)	A_1	7282.52	-102.30	16.05	3.18
(02 ⁰)	A_1	4777.02	102.26	-16.32	7.48	(03 ³)	A_2	7492.64	-105.84	-0.62	2.44
(02 ²)	E	4997.41	-45.57	-33.84	-5.69	(12 ⁰)	A_1	7769.09	116.14	46.62	0.66
(11 ¹)	E	5553.67	-14.97	-35.74	-0.61	(12 ²)	E	7868.64	-32.58	-12.83	-5.0
(20 ⁰)	A_1	6261.92	-22.77	-13.42	-0.11	(21 ¹)	E	8486.90	1.37	-3.38	4.07
						(30 ⁰)	A_1	9251.42	14.89	22.56	-1.23

Tabla III.17: Ajuste al espectro vibracional ab initio del ión H_3^+ . $\Delta E_{cal} = E_{exp} - E_{cal}$. Energías y rms tienen unidades de cm^{-1} .

III.4 Simetría \mathcal{T}_d

Estudiaremos dos ejemplos diferentes con simetría \mathcal{T}_d . El primero de ellos corresponde a una molécula (o cúmulo) tetratómico A_4 [19], mientras que el segundo es el caso pentatómico AB_4 [82, 83, 84]. El grupo \mathcal{T}_d posee veinticuatro elementos y en la sección II.1, al examinar el método de autofunciones, vimos su estructura. En la gráfica III.4 señalamos los elementos de simetría que hemos escogido como generadores de este grupo y la asignación utilizada en el primer ejemplo (caso A_4). Todas las operaciones del grupo pueden escribirse en función de los generadores escogidos, como ocurre con los ejemplos que damos a continuación

$$\begin{aligned}
 C_3^{III} &\rightarrow C_3^I C_3^{II} C_3^I C_3^{II}, & C_3^{IV} &\rightarrow (C_3^I)^2 (C_3^{II})^2, & S_4^I &\rightarrow \sigma_1 C_3^{II} C_3^I, \\
 S_4^{II} &\rightarrow C_3^I C_3^{II} \sigma_1, & S_4^{III} &\rightarrow C_3^I (C_3^{II})^2 \sigma_1, & C_2^I &\rightarrow C_3^I (C_3^{II})^2, \\
 C_2^{II} &\rightarrow (C_3^I)^2 C_3^{II}, & C_2^{III} &\rightarrow C_3^I C_3^{II} C_3^I, & \sigma_{II} &\rightarrow C_3^I \sigma_1, \\
 \sigma_{III} &\rightarrow C_3^I \sigma_1, & \sigma_{IV} &\rightarrow (C_3^I)^2 \sigma_1, & \sigma_V &\rightarrow (C_3^{II})^2 \sigma_1, \\
 \sigma_{VI} &\rightarrow \sigma_1 C_3^I C_3^{II} C_3^I.
 \end{aligned} \tag{III.24}$$

Para construir la base adaptada por simetría en \mathcal{T}_d empleamos el procedimiento analizado en el capítulo II al explicar el método de autofunciones. El cálculo para el primero de los dos ejemplos antes mencionados está relacionado con los fines de la sección III.3, pues se ajustan nuestros resultados a cálculos *ab initio* [80] en lugar de a niveles experimentales. El fin es similar al perseguido en la sección anterior: estudiar las posibilidades de nuestro modelo de reproducir una estructura compleja, donde aparecen, por ejemplo, niveles triplemente degenerados y operadores tensoriales de \mathcal{T}_d [28]. Sin embargo, en el caso del metano ajustamos nuestros resultados a valores experimentales, por lo que está dentro del uso del modelo como aproximación fenomenológica al problema de la estructura vibracional²

²Algunos niveles del metano [85] son resultados del llamado modelo *TDS* [86, 87]. La precisión de estos valores se halla dentro del error experimental por lo que pueden considerarse como experimentales.

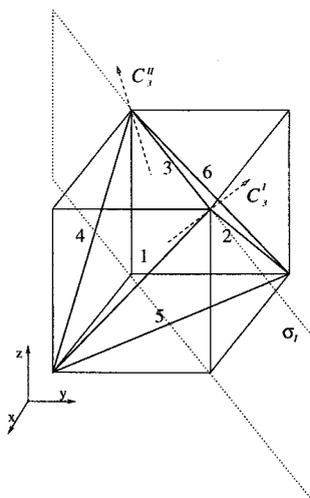


Figura III.5: Elementos de simetría escogidos como generadores de \mathcal{T}_d , ejes cartesianos y asignación de etiquetas para moléculas A_4 .

III.4.1 Cúmulo Be_4

En este caso, y según la asignación indicada en la figura III.4, el isomorfismo entre los generadores del grupo y un subgrupo de \mathcal{S}_6 se establece según

$$C_3^I \longleftrightarrow (123)(456) \ , \ C_3^{II} \longleftrightarrow (125)(364) \ , \ \sigma_I \longleftrightarrow (12)(46) \ . \quad (\text{III.25})$$

El estudio de modos normales para este sistema indica que los diez grados de libertad vibracionales se reparten en un modo totalmente simétrico (A_1), uno doblemente degenerado (E) y un último modo triplemente degenerado (F_2). La notación comúnmente empleada en este caso es $(\nu_{A_1}, \nu_E^l, \nu_{F_2}^{l_3})$, donde l y l_3 corresponden a los números cuánticos de momento angular vibracional para los modos E y F_2 respectivamente [3, 28]. El álgebra dinámica empleada en este caso consta de seis álgebras $u(2)$ equivalentes

$$\begin{array}{ccccccccc} u^{(1)}(2) \oplus \dots \oplus u^{(6)}(2) & \supset & so^{(1)}(2) \oplus \dots \oplus so^{(6)}(2) & \supset & so(2) & & & & \\ \downarrow & & \downarrow & & \downarrow & & \downarrow & & \downarrow \\ | [N_1] & \dots & [N_1] & ; & v_1 & \dots & v_6 & ; & V \end{array} \ . \quad (\text{III.26})$$

Las combinaciones lineales de los generadores para que estos adopten carácter tensorial en \mathcal{T}_d son las indicadas en (II.77), (II.78) y (II.79), aunque en esta ocasión no existe

modo espúreo alguno, coinciden el número de grados de libertad vibracionales con los $u(2)$ empleados y se obtienen las simetrías adecuadas para los niveles fundamentales.

En este caso el Hamiltoniano en primer orden es

$$\hat{H}_{A_4}^I = \alpha_1 \hat{\mathcal{H}}_{A_1} + \alpha_2 \hat{\mathcal{H}}_E + \alpha_3 \hat{\mathcal{H}}_{F_2} + \beta_1 \hat{\mathcal{V}}_E + \beta_2 \hat{\mathcal{V}}_{F_2} \quad . \quad (\text{III.27})$$

A este Hamiltoniano pueden serle añadidos términos que en el límite armónico equivalgan a los introducidos por K. T. Hecht en [28]. Esta referencia nos indica como construir el espectro vibracional a partir de los parámetros calculados en [80]. En primer lugar añadimos anarmonicidades del tipo x_{ij} , formadas por el producto de operadores de número (II.66), con lo que obtenemos el Hamiltoniano

$$\begin{aligned} \hat{H}_{A_4}^{II} &= \hat{H}_{A_4}^I + \alpha_1^{[2]} \hat{\mathcal{H}}_{A_1}^{[2]} + \alpha_2^{[2]} \hat{\mathcal{H}}_E^{[2]} \\ &+ \alpha_3^{[2]} \hat{\mathcal{H}}_{F_2}^{[2]} + \alpha_{12} \hat{\mathcal{H}}_{A_1 E}^{[2]} + \alpha_{13} \hat{\mathcal{H}}_{A_1 F_2}^{[2]} + \alpha_{23} \hat{\mathcal{H}}_{E F_2}^{[2]} \quad . \end{aligned} \quad (\text{III.28})$$

A estos operadores tenemos que añadir los de momento angular vibracional \hat{l} y \hat{l}_3 . Estos pueden definirse como

$$\hat{l} = -i \frac{\sqrt{2}}{N_1} \left[\hat{J}_-^E \otimes J_+^E \right]^{A_2} \quad , \quad \hat{l}_3 = i \frac{\sqrt{2}}{N_1} \left[\hat{J}_-^{F_2} \otimes \hat{J}_+^{F_2} \right]^{F_1} \quad . \quad (\text{III.29})$$

En el Hamiltoniano se incluyen los cuadrados de estos momentos angulares, o sea, su acoplamiento a simetría A_1 . También incluimos los operadores \hat{O}_{23} y \hat{O}_{33} de [28], que en nuestra notación pueden escribirse como los siguientes productos tensoriales

$$\hat{O}_{23} N_1^2 = 8 \left[\left[\hat{J}_-^E \otimes \hat{J}_-^{F_2} \right]^{F_1} \left[\hat{J}_+^E \otimes \hat{J}_+^{F_2} \right]^{F_1} \right]^{A_1} - 8 \left[\left[\hat{J}_-^E \otimes \hat{J}_-^{F_2} \right]^{F_2} \left[\hat{J}_+^E \otimes \hat{J}_+^{F_2} \right]^{F_2} \right]^{A_1} \quad (\text{III.30})$$

$$\hat{O}_{33} N_1^2 = 6 \left[\left[\hat{J}_-^{F_2} \otimes \hat{J}_-^{F_2} \right]^E \left[\hat{J}_+^{F_2} \otimes \hat{J}_+^{F_2} \right]^E \right]^{A_1} - 4 \left[\left[\hat{J}_-^{F_2} \otimes \hat{J}_-^{F_2} \right]^{F_2} \left[\hat{J}_+^{F_2} \otimes \hat{J}_+^{F_2} \right]^{F_2} \right]^{A_1} \quad (\text{III.31})$$

Empleando los parámetros proporcionados por la ref. [80] calculamos el espectro hasta cuatro cuantos para el cúmulo Be_4 y construimos un Hamiltoniano con los parámetros antes citados para ajustar este espectro. Al utilizar osciladores anarmónicos, no es necesario tener en cuenta todos los parámetros que tienen equivalente armónico, pudiéndose eliminar algunos de ellos. Finalmente, el mejor ajuste se obtiene para los parámetros de

N	44	α_1	636.0
α_2	455.0	α_3	532.0
$\alpha_3^{[2]}$	44.28	α_{12}	4.5
α_{13}	-2.5	γ_{33}	-15.03
τ_{23}	-1.18	τ_{33}	-1.7
rms		2.6	

Tabla III.18: *Parámetros usados en el cálculo del espectro vibracional del agregado Be_4 . Parámetros y rms se dan en unidades de cm^{-1} .*

la tabla III.18 y el Hamiltoniano

$$\begin{aligned} \hat{H}_{A_4}^{III} &= \alpha_1 \hat{\mathcal{H}}_{A_1} + \alpha_2 \hat{\mathcal{H}}_E + \alpha_3 \hat{\mathcal{H}}_{F_2} \\ &+ \alpha_3^{[2]} \hat{\mathcal{H}}_{F_2}^{[2]} + \alpha_{12} \hat{\mathcal{H}}_{A_1 E}^{[2]} + \alpha_{13} \hat{\mathcal{H}}_{A_1 F_2}^{[2]} + \gamma_{33} \hat{l}_3^2 + \tau_{23} \hat{O}_{23} + \tau_{33} \hat{O}_{33} \quad . \quad (III.32) \end{aligned}$$

Las energías calculadas *ab initio* y usando el modelo AOSM se incluyen en la tabla III.4.1.

$(\nu_{A_1}, \nu_E^i, \nu_{F_2}^{i_3})$	Γ	<i>Ab initio</i> [80]	E_{cal}	$(\nu_{A_1}, \nu_E^i, \nu_{F_2}^{i_3})$	Γ	<i>Ab initio</i>	E_{cal}
(1,0 ⁰ ,0 ⁰)	A_1	638.6	637.0	(1,0 ⁰ ,2 ⁰)	A_1	2106.8	2105.6
(0,1 ¹ ,0 ⁰)	E	453.6	455.0	(1,0 ⁰ ,2 ²)	E	2000.1	1999.8
(0,0 ⁰ ,1 ¹)	F_2	681.9	678.2		F_2	2056.8	2052.8
(2,0 ⁰ ,0 ⁰)	A_1	1271.0	1269.2	(0,3 ¹ ,0 ⁰)	E	1341.3	1343.7
(1,1 ¹ ,0 ⁰)	E	1087.1	1087.0	(0,3 ³ ,0 ⁰)	A_1	1355.5	1352.5
(1,0 ⁰ ,1 ¹)	F_2	1312.6	1308.3		A_2	1355.5	1354.4
(0,2 ⁰ ,0 ⁰)	A_1	898.3	901.4	(0,2 ^{0,2} ,1 ¹)	F_2	1565.5	1565.7
(0,2 ² ,0 ⁰)	E	905.4	906.1		F_2	1584.4	1583.1
(0,1 ¹ ,1 ¹)	F_1	1126.7	1125.1	(0,2 ² ,1 ¹)	F_1	1578.5	1578.0
	F_2	1135.5	1134.1	(0,1 ¹ ,2 ^{0,2})	E	1821.4	1821.6
(0,0 ⁰ ,2 ⁰)	A_1	1484.0	1483.0		E	1929.5	1929.0
(0,0 ⁰ ,2 ²)	E	1377.3	1373.9	(0,1 ¹ ,2 ²)	A_2	1813.3	1813.1
	F_2	1434.1	1429.6		A_1	1830.8	1831.7
(3,0 ⁰ ,0 ⁰)	A_1	1897.0	1896.7		F_2	1874.4	1873.2
(2,1 ¹ ,0 ⁰)	E	1714.3	1714.3		F_1	1883.2	1883.0
(2,0 ⁰ ,1 ¹)	F_2	1937.0	1933.7	(0,0 ⁰ ,3 ^{1,3})	F_2	2136.5	2134.2
(1,2 ⁰ ,0 ⁰)	A_1	1526.6	1529.2		F_2	2327.3	2326.9
(1,2 ² ,0 ⁰)	E	1533.7	1532.8	(0,0 ⁰ ,3 ³)	F_1	2199.8	2197.1
(1,1 ¹ ,1 ¹)	F_1	1752.2	1749.7		A_1	2256.5	2254.4
	F_2	1761.0	1759.8				

Tabla III.19: Ajuste al espectro vibracional ab initio del Be_4 usando el Hamiltoniano algebraico (III.32) con los parámetros de la tabla III.18. Todas las unidades en cm^{-1} .

$(\nu_{A_1}, \nu_E^l, \nu_{F_2}^3)$	Γ	<i>Ab initio</i> [80]	E_{cal}	$(\nu_{A_1}, \nu_E^l, \nu_{F_2}^3)$	Γ	<i>Ab initio</i>	E_{cal}
(4, 0 ⁰ , 0 ⁰)	A ₁	2516.8	2519.5	(0, 4 ⁴ , 0 ⁰)	E	1803.8	1797.1
(3, 1 ¹ , 0 ⁰)	E	2335.2	2336.9	(0, 3 ^{1,3} , 1 ¹)	F ₁	1998.9	2000.1
(3, 0 ⁰ , 1 ¹)	F ₂	2555.1	2554.4		F ₂	2013.3	2014.0
(2, 2 ⁰ , 0 ⁰)	A ₁	2148.7	2152.2		F ₁	2026.4	2025.0
(2, 2 ² , 0 ⁰)	E	2155.8	2154.8		F ₂	2029.5	2024.7
(2, 1 ¹ , 1 ¹)	F ₁	2371.5	2369.8	(0, 2 ^{0,2} , 2 ^{0,2})	E	2247.8	2251.0
	F ₂	2380.2	2380.7		A ₁	2262.1	2263.0
(2, 0 ⁰ , 2 ⁰)	A ₁	2723.2	2723.6		E	2273.9	2276.6
(2, 0 ⁰ , 2 ²)	E	2616.5	2620.8		A ₁	2367.6	2367.0
	F ₂	2673.3	2671.4		E	2373.1	2371.1
(1, 3 ¹ , 0 ⁰)	E	1964.4	1967.1	(0, 2 ^{0,2} , 2 ²)	F ₂	2308.8	2310.9
(1, 3 ³ , 0 ⁰)	A ₁	1978.7	1973.6		F ₂	2327.7	2330.2
	A ₂	1978.7	1975.2	(0, 2 ² , 2 ²)	A ₂	2265.1	2268.2
(1, 2 ^{0,2} , 1 ¹)	F ₂	2185.8	2185.3		F ₁	2321.8	2321.9
	F ₂	2204.8	2204.5	(0, 1 ¹ , 3 ^{1,3})	F ₁	2567.1	2570.0
(1, 2 ² , 1 ¹)	F ₁	2198.9	2197.7		F ₂	2585.5	2588.3
(1, 1 ¹ , 2 ^{0,2})	E	2438.9	2443.5		F ₁	2639.9	2643.1
	E	2547.1	2545.7		F ₂	2640.1	2643.0
(1, 1 ¹ , 2 ²)	A ₂	2430.9	2431.8		F ₁	2764.3	2764.9
	A ₁	2448.4	2455.1		F ₂	2772.0	2779.7
	F ₂	2492.0	2491.0	(0, 1 ¹ , 3 ³)	E	2696.8	2700.3
	F ₁	2500.8	2501.5	(0, 0 ⁰ , 4 ^{0,4})	A ₁	2909.1	2906.1
(1, 0 ⁰ , 3 ^{1,3})	F ₂	2751.2	2748.4		A ₁	3290.9	3290.5
	F ₂	2942.1	2942.6	(0, 0 ⁰ , 4 ^{2,4})	E	2956.1	2952.6
(1, 0 ⁰ , 3 ³)	F ₁	2814.5	2816.6		F ₂	3067.3	3067.3
	A ₁	2871.3	2870.7		E	3137.2	3134.9
(0, 4 ⁰ , 0 ⁰)	A ₁	1775.3	1776.8		F ₂	3253.0	3253.7
(0, 4 ² , 0 ⁰)	E	1782.5	1781.6	(0, 0 ⁰ , 4 ⁴)	F ₁	2978.9	2978.0

Tabla III.19: *Continuación.*

III.4.2 Metano (CH_4)

La molécula de metano posee interés desde el punto de vista geofísico, astrofísico y biológico. Es, por tanto, un sistema que ha sido estudiado extensivamente y del que se posee un sólido conocimiento experimental. Además, su elevada simetría hace a esta molécula un caso de gran interés que ha sido estudiado con diferentes formalismos [30, 85, 86, 88, 89]. En este caso, los resultados de cálculos *ab initio* no reproducen

fielmente el espectro experimental, ya que los masivos cálculos implicados hacen difícil conseguir la precisión adecuada [90].

En la figura III.4.2 se muestra la asignación escogida, donde las etiquetas uno a cuatro corresponden a tensiones ($\bar{C}H$) y seis a diez a flexiones ($\widehat{H\bar{C}H}$). El isomorfismo con el grupo simétrico se establece en esta ocasión con un subgrupo de \mathcal{S}_{10} y se cumple

$$C_3^I \longleftrightarrow (123)(567)(89\ 10) \ , \ C_3^{II} \longleftrightarrow (243)(569)(7\ 10\ 8) \ , \ \sigma_I \longleftrightarrow (23)(56)(8\ 10) \ , \quad (III.33)$$

donde se asignan los generadores del mismo modo que en la figura III.4. Una molécula AB_4 tetraédrica posee nueve grados de libertad vibracionales, uno no degenerado (A_1) de tensión, uno doblemente degenerado (E) de flexión y dos triplemente degenerados (F_2), uno de tensión y otro de flexión [3]. Los números cuánticos armónicos para esta molécula son $(\nu_1, \nu_2^l, \nu_3^l, \nu_4^l)$ que podemos reescribir como $(\nu_{A_1}, \nu_e^l, \nu_{F_2}^l, \nu_{f_2}^l)$ donde usamos la convención de que las mayúsculas indican modos de tensión y las minúsculas de flexión. En este caso el álgebra dinámica consta de diez $u(2)$

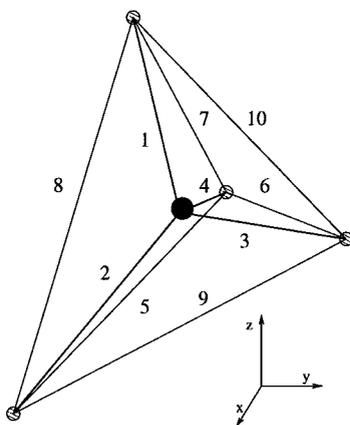


Figura III.6: Molécula CH_4 y asignación de etiquetas.

$$u^{(1)}(2) \oplus \dots \oplus u^{(10)}(2) \ , \quad (III.34)$$

donde los cuatro primeros, asignados a las tensiones $\bar{C}H$, tienen el mismo parámetro N_t , mientras que a los seis últimos se les asocia N_f y corresponden a flexiones $\widehat{H\bar{C}H}$. Los estados de la base local se escriben como $[[N_t] \dots [N_t][N_f] \dots [N_f]; v_1 \dots v_{10}; V]$. Al

introducir todas las coordenadas de flexión simétricamente equivalentes tenemos un grado de libertad más de los necesarios. En la sección II.4 se identificó el modo espúreo como un modo totalmente simétrico de flexión y se estudió la forma de eliminarlo de los cálculos. Las combinaciones adaptadas por simetría para tensión son

$$\begin{aligned}
\hat{J}_{\mu,1}^{A_1} &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^4 \hat{J}_{\mu,i} , \\
\hat{J}_{\mu,1}^{F_2} &= \frac{1}{2} (\hat{J}_{\mu,1} - \hat{J}_{\mu,2} + \hat{J}_{\mu,3} - \hat{J}_{\mu,4}) , \\
\hat{J}_{\mu,2}^{F_2} &= \frac{1}{2} (\hat{J}_{\mu,1} - \hat{J}_{\mu,2} - \hat{J}_{\mu,3} + \hat{J}_{\mu,4}) , \\
\hat{J}_{\mu,3}^{F_2} &= \frac{1}{2} (\hat{J}_{\mu,1} + \hat{J}_{\mu,2} - \hat{J}_{\mu,3} - \hat{J}_{\mu,4}) ,
\end{aligned} \tag{III.35}$$

mientras que para los modos de flexión tienen la misma forma que (II.77), (II.78) y (II.79)

$$\begin{aligned}
\hat{J}_{\mu,1}^{a_1} &= \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{i=5}^{10} \hat{J}_{\mu,i} , \\
\hat{J}_{\mu,1}^e &= \frac{1}{2\sqrt{3}} (\hat{J}_{\mu,5} + \hat{J}_{\mu,6} - 2\hat{J}_{\mu,7} + \hat{J}_{\mu,8} - 2\hat{J}_{\mu,9} + \hat{J}_{\mu,10}) , \\
\hat{J}_{\mu,2}^e &= \frac{1}{2} (\hat{J}_{\mu,5} - \hat{J}_{\mu,6} - \hat{J}_{\mu,8} + \hat{J}_{\mu,10}) , \\
\hat{J}_{\mu,1}^{f_2} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{J}_{\mu,5} - \hat{J}_{\mu,10}) , \\
\hat{J}_{\mu,2}^{f_2} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{J}_{\mu,6} - \hat{J}_{\mu,8}) , \\
\hat{J}_{\mu,3}^{f_2} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{J}_{\mu,7} - \hat{J}_{\mu,9}) .
\end{aligned} \tag{III.36}$$

El Hamiltoniano en primer orden, una vez que eliminamos la contribución espúrea, es

$$\begin{aligned}
\hat{H}_{AB_4}^I &= \alpha_1 \hat{\mathcal{H}}_{A_1} + \alpha_2 \hat{\mathcal{H}}_e + \alpha_3 \hat{\mathcal{H}}_{F_2} + \alpha_4 \hat{\mathcal{H}}_{f_2} + \alpha_{34} \hat{\mathcal{H}}_{F_2 f_2} \\
&+ \beta_1 \hat{\mathcal{V}}_e + \beta_2 \hat{\mathcal{V}}_{F_2} + \beta_3 \hat{\mathcal{V}}_{f_2} + \beta_{34} \hat{\mathcal{V}}_{F_2 f_2} ,
\end{aligned} \tag{III.37}$$

formado por los operadores $\hat{\mathcal{H}}_\Gamma$ y $\hat{\mathcal{V}}_\Gamma$ definidos en (II.50) y (II.52).

Siguiendo la referencia [28] podemos construir un Hamiltoniano más completo que permita un ajuste fino al espectro experimental. Este Hamiltoniano es (tras efectuar las pruebas que permiten descartar los parámetros que no resulten relevantes en el ajuste)

$$\hat{H}_{AB_4}^{II} = \alpha_1 \hat{\mathcal{H}}_{A_1} + \alpha_2 \hat{\mathcal{H}}_e + \alpha_3 \hat{\mathcal{H}}_{F_2} + \alpha_4 \hat{\mathcal{H}}_{f_2} + \beta_2 \hat{\mathcal{V}}_{F_2}$$

$$\begin{aligned}
 & +\alpha_{11}^{[2]} \left(\hat{\mathcal{H}}_{A_1}^{[2]} \right)^2 + \alpha_{22}^{[2]} \left(\hat{\mathcal{H}}_e^{[2]} \right)^2 + \alpha_{33}^{[2]} \left(\hat{\mathcal{H}}_{F_2}^{[2]} \right)^2 + \alpha_{44}^{[2]} \left(\hat{\mathcal{H}}_{f_2}^{[2]} \right)^2 \\
 & +\alpha_{12}^{[2]} \left(\hat{\mathcal{H}}_{A_1 e}^{[2]} \right) + \alpha_{14}^{[2]} \left(\hat{\mathcal{H}}_{A_1 f_2}^{[2]} \right) \\
 & +\alpha_{23}^{[2]} \left(\hat{\mathcal{H}}_{e F_2}^{[2]} \right) + \alpha_{24}^{[2]} \left(\hat{\mathcal{H}}_{e f_2}^{[2]} \right) + \alpha_{34}^{[2]} \left(\hat{\mathcal{H}}_{F_2 f_2}^{[2]} \right) \\
 & +\gamma_{22} \left(\hat{l}^{a_2} \right)^2 + \gamma_{33} \sum_{\gamma} \hat{l}_{\gamma}^{F_1} \hat{l}_{\gamma}^{F_1} + \gamma_{44} \sum_{\gamma} \hat{l}_{b,\gamma}^{f_1} \hat{l}_{\gamma}^{f_1} + \gamma_{34} \sum_{\gamma} \hat{l}_{\gamma}^{F_1} \hat{l}_{\gamma}^{f_1} \\
 & +\tau_{33} \hat{\mathcal{O}}_{tt} + \tau_{44} \hat{\mathcal{O}}_{ff} + \tau_{34} \hat{\mathcal{O}}_{tf} + \tau_{23} \hat{\mathcal{O}}_{2t} + \tau_{24} \hat{\mathcal{O}}_{2f} \quad . \quad (III.38)
 \end{aligned}$$

Los operadores anarmónicos añadidos, aparte de los productos de operadores $\hat{\mathcal{H}}_{\Gamma}$, son los relacionados con los momentos angulares vibracionales de los modos degenerados, que podemos construir como

$$\begin{aligned}
 \hat{l}^{a_2} & = -i \sqrt{2} \frac{1}{N_f} [\hat{T}_-^e \times \hat{T}_+^e]^{a_2} \quad , \\
 \hat{l}_{\gamma}^{F_1} & = +i \sqrt{2} \frac{1}{N_t} [\hat{T}_-^{F_2} \times \hat{T}_+^{F_2}]_{\gamma}^{F_1} \quad , \\
 \hat{l}_{x,\gamma}^{f_1} & = +i \sqrt{2} \frac{1}{N_f} [\hat{T}_-^{f_2} \times \hat{T}_+^{f_2}]_{\gamma}^{f_1} \quad . \quad (III.39)
 \end{aligned}$$

Siguiendo [28] podemos traducir los operadores $\hat{\mathcal{O}}_{xy}$ a acoplamientos de nuestros operadores tensoriales como hicimos en (III.30)

$$\begin{aligned}
 \hat{\mathcal{O}}_{xy} & = \frac{1}{N_x N_y} \left(6 \sum_{\gamma} [\hat{T}_-^{F_2,x} \times \hat{T}_-^{F_2,y}]_{\gamma}^E [\hat{T}_+^{F_2,y} \times \hat{T}_+^{F_2,x}]_{\gamma}^E \right. \\
 & \quad \left. - 4 \sum_{\gamma} [\hat{T}_-^{F_2,x} \times \hat{T}_-^{F_2,y}]_{\gamma}^{F_2} [\hat{T}_+^{F_2,y} \times \hat{T}_+^{F_2,x}]_{\gamma}^{F_2} \right) \\
 \hat{\mathcal{O}}_{2x} & = \frac{1}{N_f N_x} \left(8 \sum_{\gamma} [\hat{T}_-^e \times \hat{T}_-^{F_2,x}]_{\gamma}^{F_1} [\hat{T}_+^e \times \hat{T}_+^{F_2,x}]_{\gamma}^{F_1} \right. \\
 & \quad \left. - 8 \sum_{\gamma} [\hat{T}_-^e \times \hat{T}_-^{F_2,x}]_{\gamma}^{F_2} [\hat{T}_+^e \times \hat{T}_+^{F_2,x}]_{\gamma}^{F_2} \right) \quad . \quad (III.41)
 \end{aligned}$$

Este Hamiltoniano consta de veintitrés parámetros asociados a interacciones y los parámetros N_t y N_f . El primero de estos dos se puede estimar utilizando en (I.95) y (I.96) los parámetros espectroscópicos de la molécula CH . De esta forma se obtiene que $N_t = 43$. La flexión es más armónica, por lo que se toma $N_f = 150$. Se han ajustado 44 niveles de energía, de uno a cuatro cuantos, llevándose a cabo diferentes cálculos [84]. En la tabla III.20 se encuentran los parámetros que dan un mejor ajuste, con una rms de

Parámetros	Ajuste 1	Ajuste 2	Parámetros	Ajuste 1	Ajuste 2
N_t	43	∞	N_f	150	∞
α_1	2977	2967	α_2	1554.8	1558.4
α_3	3076.5	3081	α_4	1332.2	1337.5
β_3	582.9	–	$\alpha_{11}^{[2]}$	3.7	–21.3
$\alpha_{22}^{[2]}$	1.30	–1.2	$\alpha_{33}^{[2]}$	5.4	–10.8
$\alpha_{44}^{[2]}$	–3.47	–6.26	$\alpha_{12}^{[2]}$	–3.60	–3.4
$\alpha_{13}^{[2]}$	–	–	$\alpha_{14}^{[2]}$	–2.9	–3.1
$\alpha_{23}^{[2]}$	–11.1	–8	$\alpha_{24}^{[2]}$	1.00	–5.4
$\alpha_{34}^{[2]}$	–5.6	–3.5	γ_{22}	–0.5	0.4
γ_{33}	0.2	–4.4	γ_{44}	4.1	5.0
γ_{34}	–0.65	–0.74	τ_{33}	0.40	–1.2
τ_{44}	1.0	0.6	τ_{34}	0.2	0.2
τ_{23}	–0.39	–0.4	τ_{24}	0.1	0.9
			rms	1.16	20.42

Tabla III.20: *Parámetros en cm^{-1} obtenidos en los ajustes al espectro vibracional del CH_4 .*

1.16 cm^{-1} . También se incluyen en esta tabla el mejor ajuste que se puede llevar a cabo utilizando el límite armónico del Hamiltoniano (III.38), aumentando la rms a 20.4 cm^{-1} . Esto demuestra lo adecuado de la anarmonicidad que conlleva la aproximación algebraica al problema. Es de especial importancia el operador asociado al parámetro β_2 ; si se elimina éste del Hamiltoniano al ajustar la rms aumenta a 4.49 cm^{-1} [84]. En la tabla III.21 se incluye el espectro vibracional completo del metano hasta tres cuantos, comparando con los niveles conocidos. Las energías experimentales se toman de [85, 86, 89, 91]. Resulta destacable la calidad del ajuste frente a otras aproximaciones a esta molécula como [82] y [88], que obtienen como rms 12.16 cm^{-1} y 11.61 cm^{-1} para diecinueve energías. El trabajo presentado en [30] presenta resultados de calidad similar, ajustando 39 energías con un número comparable de parámetros. Lo similar de estos resultados es comprensible si tenemos en cuenta la relación que existe entre el modelo utilizado en [30] y el modelo AOSM, analizadas en las secciones I.1 y II.3. Este punto se estudia detalladamente en [84].

Γ	$(\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4)$	E_{cal}	E_{exp}	ΔE	Γ	$(\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4)$	E_{cal}	E_{exp}	ΔE
A_1	(1000)	2916.32	2916.48	-0.16	E	(0100)	1533.46	1533.33	0.13
F_2	(0001)	1309.86	1310.76	-0.90		(0010)	3018.09	3019.49	-1.40
	(0200)	3063.66	3063.65	0.01	A_1	(0002)	2587.77	2587.04	0.73
	(2000)	5790.13	5790	0.13		(0011)	4323.81	4322.72	1.09
	(0020)	5966.57	5968.1	-1.53	F_1	(0003)	3920.46	3920.50	-0.04
E	(0002)	2624.14	2624.62	-0.48		(0102)	4128.38	4128.57	-0.19
	(0200)	3065.22	3065.14	0.08		(0201)	4364.39	4363.31	1.08
	(1100)	4446.41	4446.41	0.00		(0011)	4323.09	4322.15	0.94
F_1	(0101)	2845.35	2846.08	-0.73		(0020)	6045.03	6043.8	1.23
	(0110)	4537.57	4537.57	0.00		(0011)	4323.15	4322.58	0.57
	(0101)	2830.61	2830.32	0.29	F_2	(0002)	2612.93	2614.26	-1.33
	(0011)	4321.02	4319.21	1.81		(1001)	4223.46	4223.46	0.00
	(0030)	8947.65	8947.95	-0.30		(0110)	4543.76	4543.76	0.00
	(0020)	6003.65	6004.65	-1.00	F_2	(0003)	3871.29	3870.49	0.80
A_1	(0003)	3909.20	3909.18	0.02		(0003)	3931.36	3930.92	0.44
	(0102)	4131.92	4132.99	-1.07		(0102)	4143.09	4142.86	0.23
	(0300)	4595.26	4595.55	-0.29		(0201)	4349.01	4348.77	0.24
	(0030)	8975.64	8975.34	0.30		(0201)	4378.38	4379.10	-0.72
	(0300)	4595.28	4595.32	-0.04	A_2	(0012)	5594.92	5597.14	-2.22
	(0102)	4152.15	4151.22	0.93		(0102)	4161.52	4161.87	-0.35
	(0030)	8907.91	8906.78	1.13	E	(0102)	4105.22	4105.15	0.07
						(0300)	4592.13	4592.03	0.10
						(0030)	9045.36	9045.92	-0.56

Tabla III.21: Resultados del ajuste al espectro vibracional del CH_4 utilizando el Hamiltoniano (III.38) y los parámetros de la tabla III.20.

Capítulo IV

Aplicaciones AOSM (II)

Resulta de gran interés estudiar aplicaciones en las que se utilicen las funciones de onda resultantes de la diagonalización del Hamiltoniano algebraico. Estas autofunciones permiten el cálculo de valores de expectación de observables de interés. Analizaremos dos ejemplos: las transiciones dipolares y el cálculo de factores de Franck-Condon (FFC).

Las transiciones infrarrojas (IR) o dipolares y las Raman o cuadrupolares son las transiciones más frecuentemente medidas entre estados vibracionales que pertenecen a un mismo estado electrónico. A diferencia de este caso, los factores FFC son de importancia en experimentos de fluorescencia, donde se miden transiciones entre estados vibracionales que pertenecen a diferentes estados electrónicos (transiciones vibrónicas). En los dos ejemplos presentados utilizaremos modelos que simplifican mucho el problema, pues son monodimensionales y excluyen las rotaciones. Sin embargo, las intensidades de transición vibracionales se miden sumando las diferentes contribuciones rotacionales dentro de una banda vibracional. Esto hace necesario considerar la interacción vibración-rotación, de forma que la información obtenida a través de un modelo puramente vibracional es necesariamente incompleta. Aún así puede resultar de ayuda en experimentos que no posean una resolución lo suficientemente elevada para distinguir la estructura rotacional. Y no sólo en estos casos, pues, a diferencia de las energías, las transiciones poseen un rango de variación de varios órdenes de magnitud que dificulta su cálculo y hace necesarios modelos sencillos que den una estimación, al menos cualitativa, de las mismas.

IV.1 Transiciones dipolares infrarrojas

En este caso tenemos que calcular la intensidad de transición como

$$\mathcal{I}_{i \rightarrow f} \propto |\langle \psi_f | \hat{D} | \psi_i \rangle|^2 \quad , \quad (\text{IV.1})$$

donde \hat{D} es el operador dipolar eléctrico [3]. En principio sería necesario, para una molécula dada, buscar la forma en coordenadas del operador dipolar eléctrico y traducirla a operadores algebraicos. Esta tarea resulta muy compleja y para evitarla es posible utilizar un método diferente y más simple. En este método será necesario ajustar un determinado número de parámetros a valores experimentales, como ocurrió en el Hamiltoniano, para obtener nuestros resultados. En los cálculos de esta primera sección seguiremos el formalismo desarrollado por F. Iachello *et al.* [16, 17, 37] y lo aplicaremos utilizando como funciones de onda las obtenidas para el agua en la sección III.2. Buscamos un buen ajuste a las intensidades experimentales de la referencia [76].

La aproximación de Born–Oppenheimer [25] implica que el operador momento dipolar no venga dado directamente por la expresión en coordenadas del momento dipolar eléctrico. Para tener en cuenta los efectos de la separación de grados de libertad eléctricos y nucleares se expresa a través de un desarrollo en potencias de las coordenadas internas. En el caso de un molécula diatómica resultará

$$D(r) = \sum_{i=1}^{\infty} a_i (r - r_e)^i \quad , \quad (\text{IV.2})$$

que puede desarrollarse también en función de la coordenada de Morse $y = 1 - \exp[-\alpha(r - r_e)]$, más apropiada por la naturaleza anarmónica del problema. Una forma funcional que resulta muy adecuada para el operador momento dipolar es

$$D(r) = D_0 (r - r_e) \exp(-\gamma(r - r_e)) \quad . \quad (\text{IV.3})$$

En el formalismo algebraico reescribimos el operador dipolar asociado a cada coordenada interna de forma que sea sencillo calcular los elementos de matriz de este operador con las autofunciones del Hamiltoniano, que son combinaciones lineales de la base local. Además,

es necesario que este operador no sólo reproduzca la dependencia con la coordenada, sino también las reglas de selección entre diferentes estados.

Una primera posibilidad, usando el álgebra $u(2)$, sería considerar los operadores \hat{J}_\pm , que conectan estados $v \rightarrow v \mp 1$. Sin embargo, estos operadores tienen reglas de selección equivalentes a las armónicas, y no permiten tener en cuenta el efecto de la anarmonicidad en las intensidades [41].

Una aproximación algo mejor sería utilizar el operador [37]

$$D(r) = D_0 \left(\exp \left[-\beta(\hat{J}_+ + \hat{J}_-) \right] - 1 \right) \quad , \quad (\text{IV.4})$$

cuyos elementos de matriz pueden calcularse de forma explícita. De hecho, el cálculo de los elementos de matriz del operador (IV.4) es trivial pues coincide con el de las matrices de momento angular [92]. El operador (IV.4) implica una rotación en el espacio $u(2)$ cuyo ángulo está relacionado con el valor del parámetro β . ésto permite que las reglas de selección no sean tan estrictas como las armónicas y estados con $\Delta v = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ tengan elementos de matriz diferentes de cero, lo que resulta más cercano a los resultados experimentales.

Una buena aproximación a los elementos de matriz del potencial dipolar resulta ser

$$\langle [N]; v | \hat{D} | [N]; v' \rangle \approx D_0 \exp [-\beta(v - v')] \quad , \quad (\text{IV.5})$$

pues reproduce fielmente el decaimiento exponencial en la intensidad a medida que se avanza en una banda [16]. Aplicaremos esta aproximación a cada uno de los modos locales (o álgebras $u(2)$) de nuestro modelo con lo que tendremos

$$\langle [N_1] \dots [N_\eta]; v_1 \dots v_\eta | \hat{d}_i | [N_1] \dots [N_\eta]; v'_1 \dots v'_\eta \rangle = \exp [-\beta_i(v_i - v'_i)] \quad , \quad (\text{IV.6})$$

donde hemos eliminado el factor D_0 . Para el ejemplo que nos interesa y, en general, para moléculas ABA no lineales tenemos que considerar tres diferentes operadores locales \hat{d}_i : dos de ellos equivalentes y relacionados con los modos locales de tensión y el tercero con el modo de flexión.

Una vez que con (IV.6) tenemos la forma de los operadores dipolares locales hemos de combinarlos de manera que obtengamos el momento dipolar total de la molécula. Al ser

el momento dipolar un vector (tensor de rango uno), tiene propiedades de transformación bien definidas bajo el grupo de simetría molecular que permiten que pueda construirse como combinación lineal, en primera aproximación, de los operadores locales (IV.6)

$$\hat{D}_\varepsilon = \sum_{i=1}^{\eta} \alpha_i^\varepsilon \hat{d}_i \quad ; \quad \varepsilon = x, y, z \quad . \quad (\text{IV.7})$$

En las tablas de caracteres (Ver apéndice C) se indican las representaciones irreducibles portadas por las coordenadas cartesianas $\{x, y, z\}$, que son también las que porta el momento dipolar. Una vez construido el operador momento dipolar, las intensidades de transición se calculan según (IV.1) como

$$\mathcal{I}_{i \rightarrow f} \propto \sum_{\varepsilon} |\langle \psi_f | \hat{D}_\varepsilon | \psi_i \rangle|^2 \quad , \quad (\text{IV.8})$$

donde los estados inicial y final se han obtenido como resultado de la diagonalización del Hamiltoniano algebraico. Estas autofunciones se pueden expresar en función de la base adaptada por simetría o de la base local

$$|\psi_k\rangle = \sum_{i=1}^{dloc} a_i^k |[N_1] \dots [N_\eta]; \{v_i\}; V\rangle \quad . \quad (\text{IV.9})$$

Al igual que ocurre en el Hamiltoniano, no todos los parámetros β_i son independientes, la simetría del problema impone ciertas condiciones sobre ellos.

Por ejemplo, en el caso del agua y en primera aproximación, podemos construir las componentes del operador momento dipolar combinando los operadores locales $\{\hat{d}_1, \hat{d}_2, \hat{d}_3\}$ con el resultado

$$\hat{D}_x^B = \kappa_1 (\hat{d}_1 - \hat{d}_2) \quad (\text{IV.10})$$

$$\hat{D}_y^A = \kappa_2 (\hat{d}_1 + \hat{d}_2) + \kappa_3 \hat{d}_3 \quad , \quad (\text{IV.11})$$

donde podemos ignorar la componente perpendicular al plano molecular. Además, al ser $u^1(2)$ y $u^2(2)$ equivalentes, $\beta_1 = \beta_2$.

La expresión (IV.7) es una primera aproximación al operador dipolar. En caso de que no sea suficiente para reproducir el patrón de intensidades experimental, pueden añadirse términos cuadráticos y de orden superior [37]. También puede ampliarse el método con

la adición de operadores que tengan en cuenta posible transiciones entre niveles excitados (“combination bands”) o transiciones Raman [17, 37].

Este formalismo, presentado en [16], ha sido aplicado a diferentes casos en el modelo $u(2)$ como moléculas triatómicas [78] o benceno [10].

Para lograr un buen acuerdo con los datos experimentales es necesario añadir a (IV.10) y (IV.11) términos de segundo orden, con lo que tendremos

$$\hat{D}_x^B = \kappa_1 (\hat{d}_1 - \hat{d}_2) + \kappa_{12} (\hat{d}_1 - \hat{d}_2) (\hat{d}_1 + \hat{d}_2) + \kappa_{13} (\hat{d}_1 - \hat{d}_2) \hat{d}_3 \quad (IV.12)$$

$$\hat{D}_y^A = \kappa_2 (\hat{d}_1 + \hat{d}_2) + \kappa_3 \hat{d}_3 + \kappa_{11} (\hat{d}_1 - \hat{d}_2) (\hat{d}_1 - \hat{d}_2) + \kappa_{22} (\hat{d}_1 + \hat{d}_2) (\hat{d}_1 + \hat{d}_2) + \kappa_{23} (\hat{d}_1 + \hat{d}_2) \hat{d}_3 + \kappa_{33} \hat{d}_3 \hat{d}_3 \quad (IV.13)$$

Las funciones de onda de V cuantos y simetría Γ , $|^V \psi_i^\Gamma\rangle$, resultantes de diagonalizar el Hamiltoniano algebraico del agua, se obtienen en la sección III.2 en la base adaptada por simetría, que escribimos con etiquetas ν_i (II.19)

$$|^V \psi_i^\Gamma\rangle = \sum_{j=1}^{n_{V,\Gamma}} \alpha_{ij} |(\nu_1 \nu_2 \nu_3)_j^\Gamma\rangle \quad (IV.14)$$

donde $n_{V,\Gamma}$ es el número estados de V cuantos con simetría Γ . Para calcular los elementos de matriz del operador dipolar hemos de pasar a la base local,

$$|^V \psi_i^\Gamma\rangle = \sum_{l=1}^{dloc_V} \gamma_{il} |^V \gamma_{il} | [N_1][N_1][N_3]; (v_1 v_2 v_3)_l; V \rangle \quad (IV.15)$$

siendo γ_{il} la matriz producto de la matriz α_{ij} por la matriz que relaciona la base local y la base adaptada por simetría, calculada en (II.19).

Nos interesan las transiciones del estado fundamental $|((000))\rangle$ a los diferentes estados excitados, por lo que tendremos que calcular los elementos de matriz de las componentes del operador dipolar

$$\langle((000))| \hat{D}_\mu^\Gamma |^V \psi_i^\Gamma\rangle = \sum_{l=1}^{dloc_V} \gamma_{il} \langle((000))| \hat{D}_\mu^\Gamma |(v_1 v_2 v_3)_l\rangle \quad (IV.16)$$

y finalmente

$$\mathcal{I}_{0 \rightarrow i} = \left| \langle((000))| \hat{D}_x^B |^V \psi_i^\Gamma\rangle \right|^2 + \left| \langle((000))| \hat{D}_y^A |^V \psi_i^\Gamma\rangle \right|^2 \quad (IV.17)$$

Si tenemos en cuenta (IV.15) podemos reescribir la intensidad en función de los elementos de la base local

$$\mathcal{I}_{0 \rightarrow i} = \left| \sum_{l=1}^{dlocv} \nu \gamma_{il}^{\Gamma} \langle (000) | \hat{D}_x^B | (v_1 v_2 v_3)_l \rangle \right|^2 + \left| \sum_{l=1}^{dlocv} \nu \gamma_{il}^{\Gamma} \langle (000) | \hat{D}_y^A | (v_1 v_2 v_3)_l \rangle \right|^2, \quad (\text{IV.18})$$

donde sólo tenemos que calcular los elementos de matriz del operador dipolar en la base local siguiendo (IV.6), (IV.12) y (IV.13). Los datos experimentales vienen dados en forma adimensional, como intensidades de oscilador (“oscillator strengths”) que, para una transición del estado fundamental a un estado vibracional excitado dentro del mismo estado electrónico, se definen como [93]

$$f_{0 \rightarrow v} = \frac{4\pi m_e}{3e^2 \hbar} \omega_v |\mu_{0,v}|^2, \quad (\text{IV.19})$$

donde ν_v es la energía del estado vibracional excitado. Si expresamos la energía en cm^{-1} y el momento dipolar en Debye (D) y damos valores a las constantes la expresión anterior queda como

$$f_{0 \rightarrow v} = 4.701810^{-7} \left[\frac{1}{cm^{-1} D^2} \right] \omega_v |\mu_{0,v}|^2. \quad (\text{IV.20})$$

Por tanto, además de las funciones de onda resultantes de la diagonalización del Hamiltoniano hemos de incluir las energías vibracionales calculadas (ω_v).

Variando los parámetros κ de (IV.12) y (IV.13) obtenemos los valores de la tabla IV.1, con los que se llega a las intensidades de la tabla IV.2. El número de cifras significativas dadas en esta tabla puede no ser el más apropiado pues hay que tener en cuenta que las intensidades se extienden en unos diez órdenes de magnitud, lo que dificulta su cálculo y a veces se dispone de muy pocas líneas rotacionales que sumar para calcular la intensidad vibracional. Esto hace que los datos experimentales también estén afectados de cierta incertidumbre. En la tabla IV.2 hemos eliminado los datos experimentales para los que se incluían en la suma menos de diez líneas rotacionales.

Al ser no lineal la dependencia en los parámetros κ , no puede emplearse el mismo método de optimización que en el caso de las energías (Ver Apéndice B), y resulta más dificultoso su cálculo. El procedimiento que se ha seguido para su estimación ha sido utilizar las intensidades de transición a los primeros niveles excitados para dar a los

β_1	1.29	β_2	2.98	β_3	1.29
κ_1	0.1223	κ_2	0.0380	κ_3	2.105
κ_{11}	0.01034	κ_{12}	0.1888	κ_{13}	0.8100
κ_{22}	0.0201	κ_{23}	0.1760	κ_{33}	0.000045

Tabla IV.1: Parámetros usados en el cálculo de las intensidades $\mathcal{I}_{(000) \rightarrow (\nu_1 \nu_2 \nu_3)}$ del agua. Todos expresados en Debye (Ver texto).

parámetros un valor inicial que reproduzca aproximadamente estos datos y, luego, predecir los restantes.

A pesar de la simplicidad del método usado para estimar los parámetros los resultados de la tabla IV.2 mejoran los conseguidos en [43, 78], donde se usa un menor número de intensidades experimentales, y se reproducen cualitativamente los datos experimentales correspondientes a los estados excitados. Sería necesario mejorar el procedimiento de ajuste llevado a cabo antes de comparar con cálculos más complicados. Aún así los resultados obtenidos se aproximan a los de la referencia [79]. En este último trabajo se calculan las intensidades de transición utilizando un operador momento dipolar obtenido mediante cálculos *ab initio* mientras que para la estructura vibracional se comparan dos modelos diferentes. En el primero se utiliza un cálculo variacional muy completo, donde se incluye la forma exacta de la energía cinética y un muy buen potencial para la molécula de agua. El segundo modelo utilizado es el ya citado HCAO (Ver sección II.3) [57]. Estos cálculos, más completos (y complejos) que los descritos en esta sección, obtienen mejores resultados. De cualquier forma es interesante apreciar que existe, como es de esperar después de lo expuesto en la sección II.3, cierto paralelismo entre los resultados del AOSM y del HCAO.

$(\nu_1 \nu_2 \nu_3)$	I_{exp} [76]	I_{calc}	$(\nu_1 \nu_2 \nu_3)$	I_{exp} [76]	I_{calc}	$(\nu_1 \nu_2 \nu_3)$	I_{exp} [76]	I_{calc}
(0 1 0)	1.2(5)	1.2(5)	(1 0 0)	5.6(7)	5.6(7)	(0 0 1)	8.13(6)	8.13(6)
(0 2 0)	8.55(8)	8.56(8)	(1 1 0)	4.2(8)	4.2(8)	(2 0 0)	6.91(8)	6.98(8)
(0 0 2)	4.13(9)	7.27(10)	(0 1 1)	9.09(7)	9.00(7)	(1 0 1)	6.36(7)	7.31(7)
(0 3 0)	4.47(10)	4.58(10)	(1 2 0)	2.79(9)	1.94(10)	(2 1 0)	1.64(9)	4.37(9)
(0 1 2)	8.48(10)	9.42(10)	(3 0 0)	2.38(9)	7.91(9)	(1 0 2)	6.49(10)	2.10(9)
(0 2 1)	4.3(8)	4.19(9)	(1 1 1)	4.01(8)	1.13(7)	(2 0 1)	1.93(8)	6.72(8)
(0 0 3)	2.15(9)	2.09(9)						
(0 4 0)	2.03(11)	2.17(12)	(1 3 0)	4.67(10)	8.59(13)	(2 2 0)	1.41(10)	1.85(11)
(0 2 2)	4.16(11)	3.98(12)	(3 1 0)	5.46(11)	5.04(10)	(1 1 2)	5.38(11)	5.21(11)
(2 0 2)	4.48(11)	7.50(10)	(4 0 0)	9.56(11)	1.15(10)	(0 0 4)	3.01(12)	6.82(12)
(0 3 1)	1.41(9)	1.84(11)	(1 2 1)	2.44(9)	4.77(10)	(2 1 1)	1.36(9)	1.14(8)
(0 1 3)	1.01(10)	3.55(10)	(3 0 1)	1.21(9)	6.34(9)	(1 0 3)	2.24(10)	1.90(10)
(0 5 0)	–	9.69(15)	(1 4 0)	–	3.65(15)	(2 3 0)	–	7.65(14)
(0 3 2)	–	1.64(14)	(3 2 0)	6.59(12)	2.05(12)	(1 2 2)	3.75(12)	2.11(13)
(2 1 2)	1.64(11)	5.12(11)	(4 1 0)	1.45(12)	1.95(12)	(0 1 4)	–	1.33(13)
(3 0 2)	2.28(11)	6.68(11)	(5 0 0)	4.29(12)	1.68(11)	(1 0 4)	–	4.72(12)
(0 4 1)	3.45(11)	7.80(14)	(1 3 1)	4.26(11)	1.97(12)	(2 2 1)	1.85(10)	4.64(11)
(0 2 3)	8.83(12)	1.43(12)	(3 1 1)	9.98(11)	1.10(9)	(1 1 3)	1.76(11)	3.27(11)
(2 0 3)	1.97(11)	5.84(10)	(4 0 1)	9.89(11)	1.28(11)	(0 0 5)	–	7.36(14)

Tabla IV.2: Ajuste a las intensidades experimentales $\mathcal{I}_{000 \rightarrow \nu_1 \nu_2 \nu_3}$ del H_2O . ($x(y) = x10^{-y}$)

IV.2 Factores de Franck-Condon

En esta sección haremos uso de las energías y funciones de onda vibracionales de los estados electrónicos \tilde{X}^1A' (fundamental) y \tilde{C}^1A' de la molécula S_2O , obtenidas en el capítulo III, para el cálculo de los factores de Franck-Condon e intensidades de transición vibrónicas. El análisis experimental [64] permite medir, mediante fluorescencia inducida por láser de alta resolución (“High resolution Laser-Induced Fluorescency” (LIF)), la excitación de niveles vibracionales de las bandas 2_0^{ν} ($\nu = 0, 1, 2$) del espectro de absorción¹ del S_2O ($\tilde{C}^1A' \leftarrow \tilde{X}^1A'$). El tratamiento algebraico nos permite obtener, además del espectro vibracional de ambos estados electrónicos (véase la sección III.1), los factores de Franck-Condon ($S_{\nu',\nu}$) [93] de los que dependen las intensidades de transición vibrónicas. Por añadidura, nuestros cálculos nos permitirán estimar la configuración geométrica de equilibrio del estado \tilde{C}^1A' del S_2O y deducir si su estructura vibracional posee un carácter local o normal. Resulta de especial interés la posibilidad de refinar el cálculo del espectro vibracional a través de los resultados para las intensidades. Como señalábamos en la sección III.1, en el caso del estado excitado \tilde{C}^1A' el número de datos experimentales resulta insuficiente para escoger sin ambigüedad un Hamiltoniano vibracional. En esta sección veremos que el cálculo de las intensidades permite estimar el acoplamiento existente entre los modos locales del estado electrónico excitado y determinar los operadores que darán lugar a las funciones de onda con un apropiado comportamiento físico [65].

Como a lo largo de toda la tesis, en esta sección suponemos válida la aproximación de Born–Oppenheimer. Esto nos permite separar grados de libertad electrónicos y nucleares. Además supondremos, siguiendo la aproximación de Condon, que el momento dipolar electrónico depende débilmente de la distancia internuclear [93].

Se llaman factores de Franck-Condon, $S_{\nu',\nu}$, al cuadrado de las integrales de solapamiento entre estados vibracionales pertenecientes a diferentes estados electrónicos. Es,

¹La notación $1_{\nu'_1}^{\nu_1} 2_{\nu'_2}^{\nu_2} 3_{\nu'_3}^{\nu_3}$ indica que se lleva a cabo una transición vibrónica entre el nivel vibracional ($\nu_1\nu_2\nu_3$) del estado electrónico excitado al ($\nu'_1\nu'_2\nu'_3$) del estado electrónico fundamental. Si $\nu'_i = \nu_i = 0$ se omite el término correspondiente.

por tanto, el caso más simple de integral de dos centros y, en nuestro ejemplo, se reduce a

$$S_{v',v} = S_{\tilde{C}^1 A' v', \tilde{X}^1 A' v} = \left[\int \tilde{C}^1 \Psi_{v'}^*(\vec{R}_e) \tilde{X}^1 \Psi_v(\vec{R}) d\Omega \right]^2, \quad (\text{IV.21})$$

donde el subíndice e indica coordenadas del estado excitado y v' , v etiquetan estados vibracionales del estado electrónico $\tilde{C}^1 A'$ y $\tilde{X}^1 A'$ respectivamente. El cálculo de FFC para moléculas diatómicas resulta relativamente simple [41] y existen aproximaciones algebraicas al mismo [94]. La situación se vuelve harto más complicada para moléculas poliatómicas. La naturaleza multidimensional del problema complica el tratamiento tradicional. Esto hace que la aproximación algebraica al problema resulte una alternativa especialmente interesante [65]. Todas las aproximaciones tradicionales al problema poliatómico comienzan por asumir que la dinámica de los núcleos es armónica [95]. Sin embargo, en el formalismo algebraico que presentamos se incorpora la anarmonicidad desde el principio al considerar las álgebras $u(2)$ (y, por tanto, osciladores de Morse) como base del modelo.

El esquema de la aproximación seguida sería el siguiente:

- Cálculo algebraico mediante el formalismo presentado a lo largo de esta tesis del espectro y autofunciones de los estados vibracionales asociados a los diferentes estados electrónicos implicados en la transición. Este punto ha sido examinado previamente en la sección III.1.
- Aplicación de las transformaciones geométricas pertinentes a los estados obtenidos. Éstas habrán de ser compatibles con las estructuras de equilibrio de los estados electrónicos.
- Cálculo de las intensidades de transición y comparación con las experimentales.

Como ya hemos señalado, el último paso es de especial interés ya que nos permite juzgar de forma muy sensible si las funciones de onda calculadas en el primer punto son correctas. Si no es así, nos indica como modificar el Hamiltoniano para conseguir las funciones de onda adecuadas.

Las autofunciones del S_2O en los dos estados electrónicos se obtienen mediante la

diagonalización de los Hamiltonianos (III.5) y (III.6) y podemos escribirlas como

$$|E; (\nu_1 \nu_2 \nu_3)\rangle = \sum_{\{v\}}^E \alpha_{\{v\}}^{(\nu_1 \nu_2 \nu_3)} |E; v_{SO} v_{SS} v_{SSO}\rangle \quad ; \quad E = \tilde{X}^1, \tilde{C}^1 \quad , \quad (IV.22)$$

empleando la notación del capítulo III. Podemos escribir los FFC definidos en (IV.21) como

$$S_{\tilde{C}^1 A' V', \tilde{X}^1 A' V} = \langle \tilde{C}^1; (\nu'_1 \nu'_2 \nu'_3) | \tilde{X}^1; (\nu_1 \nu_2 \nu_3) \rangle^2 \quad . \quad (IV.23)$$

Teniendo en cuenta (IV.22) podemos escribir el solapamiento entre las autofunciones en términos de la base local para los dos estados electrónicos implicados

$$\begin{aligned} \langle \tilde{C}^1; (\nu'_1 \nu'_2 \nu'_3) | \tilde{X}^1; (\nu_1 \nu_2 \nu_3) \rangle &= \sum_{\{v\}, \{v'\}} \tilde{X}^1 \alpha_{\{v\}}^{(\nu_1 \nu_2 \nu_3)} \tilde{C}^1 \alpha_{\{v'\}}^{(\nu'_1 \nu'_2 \nu'_3)} \\ &\times \langle \tilde{C}^1; v'_{SO} v'_{SS} v'_{SSO} | \tilde{X}^1; v_{SO} v_{SS} v_{SSO} \rangle \quad . \quad (IV.24) \end{aligned}$$

Los parámetros $\alpha_{\{v\}}^{(\nu_1 \nu_2 \nu_3)}$ ($E = \tilde{X}^1, \tilde{C}^1$) se obtienen mediante la diagonalización del Hamiltoniano por lo que sólo nos resta calcular los solapamientos

$$\langle \tilde{C}^1; v'_{SO} v'_{SS} v'_{SSO} | \tilde{X}^1; v_{SO} v_{SS} v_{SSO} \rangle = \langle v'_{SO} | v_{SO} \rangle \langle v'_{SS} | v_{SS} \rangle \langle v'_{SSO} | v_{SSO} \rangle \quad , \quad (IV.25)$$

donde se hace patente la naturaleza tensorial de la base local. En este paso, resulta importante haber conservado la naturaleza local de la base a través de su relación con las coordenadas internas (Véase sección I.1, en especial I.1.4). Si hubiéramos construido el modelo basándonos en coordenadas normales podríamos tener problemas a la hora de conectar con las etiquetas locales, lo que en este caso se consigue de forma inmediata.

Únicamente nos queda por calcular el valor de los solapamientos monodimensionales de cada uno de los osciladores anarmónicos de la base local para los diferentes estados electrónicos: $\langle v' | v \rangle$. éstos se pueden evaluar numéricamente mediante el uso de las autofunciones del potencial de Morse o Pöschl-Teller (Véase Apéndice A) o mediante métodos analíticos. Hemos escogido la última opción pues, además de resultar muy sencilla de implementar y ser más elegante, se halla más próxima a la metofología seguida a lo largo de toda la tesis. Suponemos que los osciladores anarmónicos locales del estado $\tilde{X}^1 A'$ y $\tilde{C}^1 A'$ vienen caracterizados respectivamente por los parámetros ω_e , ωx_e y ω'_e , $\omega x'_e$ y la

traslación relativa $\Delta x_0 = x_0 - x'_0$ siendo x_0 y x'_0 las posiciones de los mínimos de cada potencial.

El cálculo analítico del solapamiento de las autofunciones del potencial de Morse resulta complicado, por lo que partiremos de la expresión analítica del solapamiento de dos autofunciones de oscilador armónico, sobre la que realizaremos las correcciones perturbativas apropiadas. Los altos valores de N_i empleados en el ajuste del espectro vibracional del S_2O (Véase tabla III.1) indican que esta aproximación resulta razonable.

El cálculo del solapamiento de autofunciones de potenciales armónicos, caracterizados por frecuencias ω_e y ω'_e y sometidos a la traslación relativa Δx_0 , ha sido estudiado detalladamente por su implicación en el análisis de FFC para moléculas diatómicas. Existen diferentes formas de resolver el problema que llevan a las llamadas *relaciones de recurrencia de Ansbacher* [96]. Una posibilidad es calcular de forma algebraica el solapamiento [94] mediante la introducción de los operadores de traslación y dilatación adecuados en (IV.21), el paso a segunda cuantización y el cálculo de la expresión resultante haciendo uso de la relación BCH (Baker-Campbell-Hausdorff) [56]. Existe otra posibilidad, paralela en cierto modo a la anterior y que resulta de gran simplicidad. Consiste en partir de los operadores en segunda cuantización para los dos osciladores armónicos diferentes, someterlos a la traslación requerida y calcular el solapamiento resultante. Esta aproximación es muy atractiva pues permite introducir la anarmonicidad de una forma similar a la expuesta en el capítulo II para los operadores, mediante el paso de operadores armónicos a operadores de $su(2)$.

Resulta de interés el tratamiento presentado en la referencia [97], siendo además el primero que llega a una fórmula cerrada para el solapamiento de dos autofunciones de oscilador armónico monodimensional de diferentes frecuencias y trasladados una respecto de la otra

$$\begin{aligned} \langle v|\bar{v}' \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_v^*(\alpha x) \psi_{v'}(\alpha'(x - \Delta)) \\ &= e^{\frac{-(\alpha\alpha'\Delta)^2}{2(\alpha^2 + \alpha'^2)}} \left(\frac{\alpha\alpha'v!v!}{2^{v+v'} \alpha^2 + \alpha'^2} \right)^{1/2} \left(\frac{1}{\alpha^2 + \alpha'^2} \right)^{\frac{v+v'}{2}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \times \sum_{l=0}^{\min v, v'} \frac{1}{l! \left(-\frac{(\alpha\alpha'\Delta)^2}{\alpha^2 + \alpha'^2} \right)^2} \\ & \times \sum_{v \geq j \geq l} ' \sum_{v' \geq j' \geq l} ' \frac{(\alpha^2 - \alpha'^2)^{\frac{v-j}{2}} (\alpha'^2 - \alpha^2)^{\frac{v'-j'}{2}} \alpha^j \alpha'^{j'} (\alpha'^2)^j (-\alpha^2)^{j'} (2\Delta)^{j+j'}}{(\alpha^2 + \alpha'^2)^{\frac{j+j'}{2}} \left(\frac{v-j}{2} \right)! \left(\frac{v'-j'}{2} \right)! (j-l)! (j'-l)!} \end{aligned} \quad (IV.26)$$

donde $\sum'_{v \geq j \geq l}$ indica que $v = v, v-2, v-4, \dots, l+1$ ó l . El parámetro Δ es la traslación relativa, y los parámetros α y α' están relacionados con las frecuencias de los osciladores. Para tener en cuenta, en primer orden, la anarmonicidad podemos hacer en la expresión anterior

$$\alpha = \alpha_0(1 - \xi v) \quad ; \quad \alpha' = \alpha'_0(1 - \xi' v') \quad ; \quad \Delta = \Delta_0 - \eta v + \eta' v' \quad , \quad (IV.27)$$

con parámetros α , ξ y η que a su vez pueden relacionarse con los parámetros del potencial de Morse $V(x) = D_e[1 - \exp[-a(r - r_0)]]^2$ siendo $D_e = \omega_e^2/4\omega x_e$

$$\begin{aligned} \alpha_0 &= a \sqrt{\frac{\omega_e}{2\omega x_e}} \quad , \quad \alpha'_0 = a' \sqrt{\frac{\omega'_e}{2\omega x'_e}} \\ \xi &= \frac{5\omega x_e}{6\omega_e} \quad , \quad \xi' = \frac{5\omega x'_e}{6\omega'_e} \\ \eta &= \frac{2\omega x_e}{a\omega_e} \quad , \quad \eta' = \frac{2\omega x'_e}{a'\omega'_e} \end{aligned} \quad (IV.28)$$

El solapamiento es especialmente sensible al valor del cociente entre las frecuencias ω_e/ω'_e y a la traslación relativa Δ_0 , parámetros que pueden determinarse mediante el análisis de las intensidades experimentales. El cociente de las frecuencias está relacionado con el cociente α_0/α'_0 , que es diferente de la unidad cuando los dos osciladores poseen diferentes concavidades.

La intensidad se relaciona con los FFC a través de

$$\mathcal{I}_{\tilde{C}^1 v' \leftarrow A^1 v} \propto \nu^4 S_{\tilde{C}^1 A' v', \tilde{X}^1 A' v} \quad , \quad (IV.29)$$

donde el factor ν^4 engloba la dependencia en ν^3 de la probabilidad espontánea de emisión y un factor extra ν relacionado con la respuesta del detector [65]. Las intensidades (IV.29) resultan muy sensibles a la variación de los parámetros antes señalados y a la forma de

$\Delta_0^{SO}(\text{Å})$	0.03	$\Delta_0^{SS}(\text{Å})$	0.25	$\Delta_0^{SSO}(\text{Å})$	0.07
$(\alpha_0/\alpha'_0)^{SO}$	1.0	$(\alpha_0/\alpha'_0)^{SS}$	1.093	$(\alpha_0/\alpha'_0)^{SSO}$	1.16

Tabla IV.3: *Parámetros usados en el cálculo de los FFC del S_2O .*

las funciones de onda, lo que aprovechamos para fijar estos parámetros y juzgar si las autofunciones resultado de la diagonalización de los Hamiltonianos algebraicos (III.5) y (III.6) resultan apropiadas.

En las gráficas IV.1, IV.2 y IV.3 presentamos la comparación de nuestros cálculos (señalados por una línea continua) con los datos experimentales (marcados por cuadrados). En la figura IV.1 se presentan las progresiones 2_v^0 , $2_v^0 3_1^0$ y $1_1^0 2_v^0$ de la banda 2_0^0 , en la figura IV.2 presentamos las progresiones 2_v^1 , $2_v^1 3_1^0$ y $1_1^0 2_v^1$ de la banda 2_0^1 y, finalmente, en la figura IV.3 se incluyen las progresiones 2_v^2 , $2_v^2 3_1^0$ y $1_1^0 2_v^2$ de la banda 2_0^2 .

Para el cálculo de las intensidades hemos empleado los parámetros de la tabla IV.3.

La asignación de valores a estos parámetros se ha realizado de diferentes formas. Los valores de Δ_0 y de los cocientes α_0/α'_0 se han conseguido mediante la comparación de las intensidades calculadas con las experimentales, en especial para la banda 2_0^0 (Figura IV.1). En concreto la posición del máximo fija el parámetro Δ_0 y la forma de la curva fija el cociente α_0/α'_0 . En este caso los parámetros asociados con la tensión $S - S$ están bien determinados por la abundancia de datos experimentales. Ocurre lo contrario con los asociados con la tensión $S - O$, donde la escasez de datos experimentales (Ver sección III.1) no permite determinar el cociente α_0/α'_0 .

Los parámetros ξ y η sólo se han utilizado para la tensión $S - S$, donde se concentran la inmensa mayoría de datos experimentales y son más importantes las correcciones introducidas por la anarmonicidad. Sus valores se han estimado a partir de las relaciones (IV.28) y los parámetros del Morse local asociado a la tensión $S - S$ que pueden deducirse de la tabla III.1. De esta forma se ha llegado a $\xi^{SS} = 0.0033$ y $\eta^{SS} = 0.0049\text{Å}$.

Además de los parámetros reseñados en cada una de las bandas se ha introducido la constante de proporcionalidad de (IV.29) normalizando los resultados teóricos a los experimentales en el máximo de la progresión 2_v^i ; $i = 0, 1, 2$.

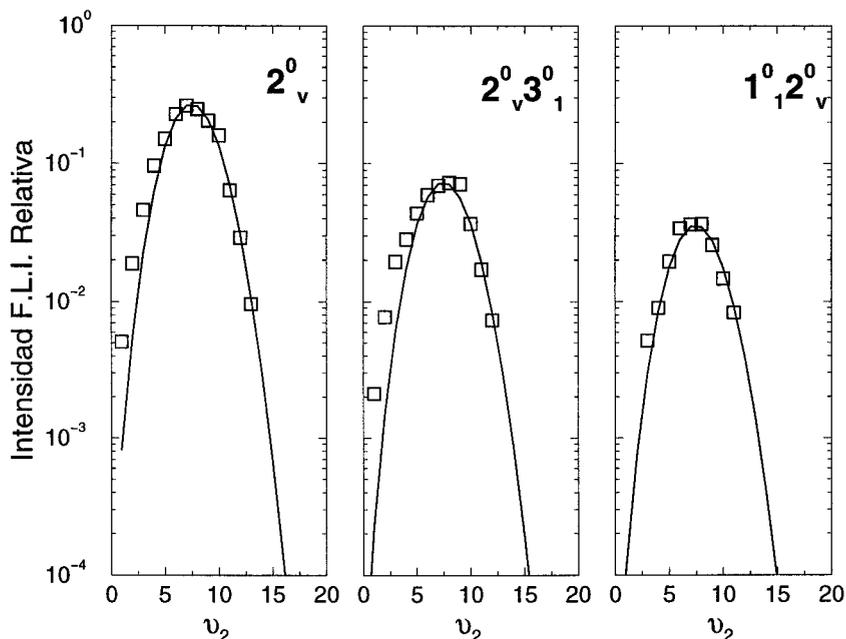


Figura IV.1: Comparación entre los resultados experimentales (cuadrados) y teóricos para la intensidad relativa de fluorescencia en tres diferentes progresiones de la banda 2_0^0 de la molécula S_2O .

La forma de la progresión $1_1^0 2_0^1$ de la banda 2_0^1 en la figura IV.2 permite determinar de forma bastante clara la mezcla existente en el estado electrónico $\tilde{C}^1 A'$ entre la tensión $S - S$ y la tensión $S - O$. ésto nos indica la necesidad de incluir el operador \hat{V}_{12} en el Hamiltoniano (III.6), permitiéndonos incluso estimar el valor del parámetro que le afecta. Aprovechamos que la forma del patrón de intensidades es completamente diferente en este caso si no existe la mezcla adecuada entre las funciones de onda del estado electrónico excitado. De igual modo, el análisis de los resultados de IV.2 y IV.3 hacen necesaria la introducción de un acoplamiento (menor que el anterior) entre al tensión $S - S$ y la flexión \widehat{SSO} que viene dada por el operador \hat{V}_{23} en (III.6). Esto fundamenta lo comentado en la sección III.1: el espectro vibracional asociado al estado electrónico fundamental es de tipo local, con una clara diferenciación entre la tensión $S - O$, la tensión $S - S$ y la flexión SSO , manteniéndose este comportamiento en estados altamente excitados. A diferencia del estado fundamental, el estado electrónico excitado $\tilde{C}^1 A'$ presenta un

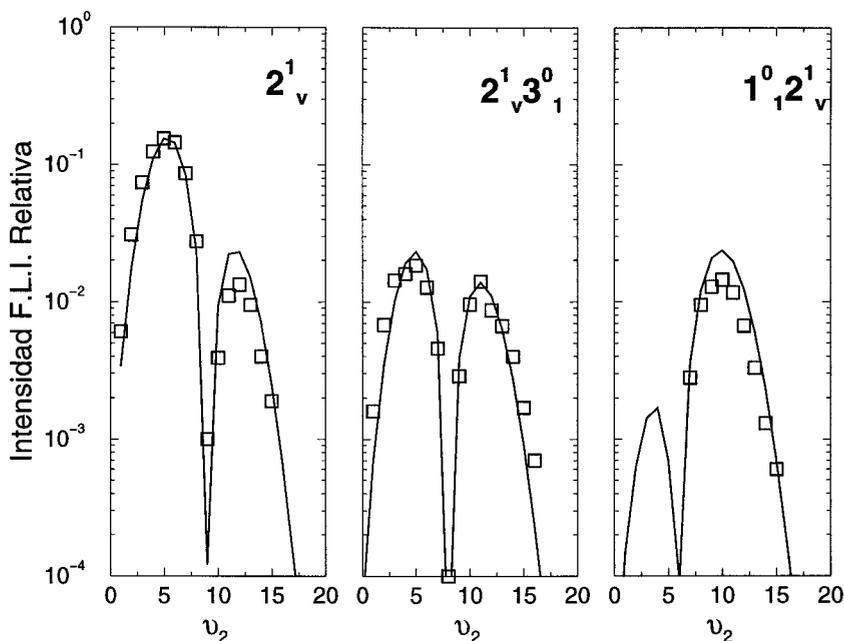


Figura IV.2: Comparación entre los resultados experimentales (cuadrados) y teóricos para la intensidad relativa de fluorescencia en tres diferentes progresiones de la banda 2_0^1 de la molécula S_2O .

espectro vibracional con un sensible acoplamiento entre las tensiones $S-O$ y $S-S$. Este resultado no podría haberse deducido utilizando únicamente los valores de las energías experimentales del espectro vibracional, pues proporcionan una información insuficiente (sólo once estados excitados). El análisis presentado para las intensidades vibrónicas nos permite compensar esta falta de datos experimentales.

Es importante destacar en los resultados presentados el máximo que aparece en la progresión $1_1^0 2_v^1$ en la figura IV.2, prácticamente en el límite de precisión de las medidas experimentales realizadas y sería un espaldarazo al modelo su detección en experimentos más precisos.

Los parámetros de la tabla IV.3 no sólo nos permiten predecir las intensidades de transición, sino también la estructura geométrica del estado electrónico excitado. De esta manera, según los valores de la tabla IV.3, se predice para la longitud de los enlaces $S-O$ y $S-S$ unos incrementos respectivos de 0.03 \AA y 0.25 \AA , que están de acuerdo con los

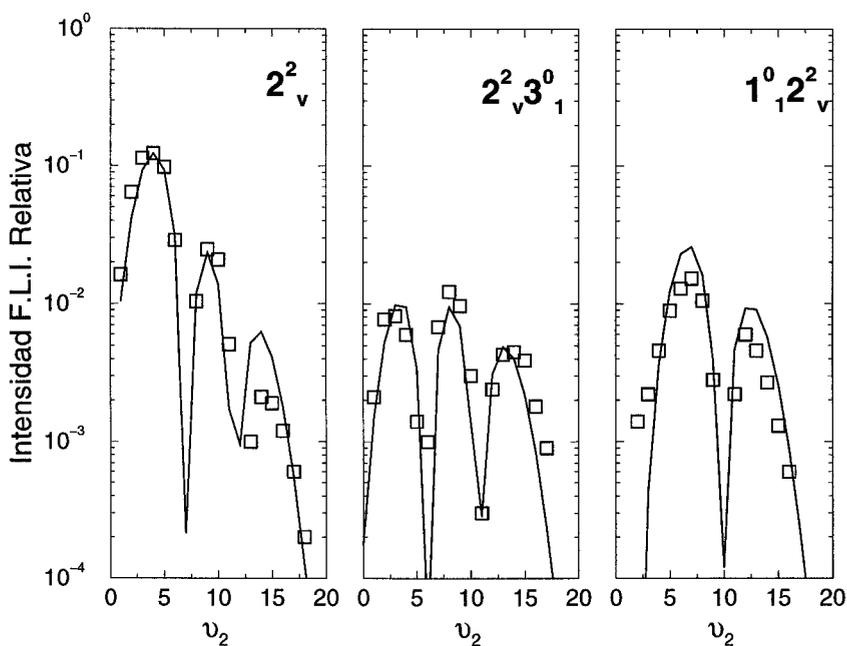


Figura IV.3: Comparación entre los resultados experimentales (cuadrados) y teóricos para la intensidad relativa de fluorescencia en tres diferentes progresiones de la banda 2^2_0 de la molécula S_2O .

resultados la referencia [98]. En este trabajo se predice un enlace $S - O$ inalterado y un incremento de 0.26 \AA para el enlace $S - S$ mediante el análisis de la estructura rotacional de la molécula S_2O . El caso del modo de flexión resulta algo más delicado de tratar. Si lo consideramos un Morse, en pie de igualdad con los modos de tensión y siguiendo la línea presentada en la tesis, llegamos a que el ángulo \widehat{SSO} disminuye en 9.8° . Este resultado también está en acuerdo con lo presentado en [98], donde se calcula una disminución de $\sim 9^\circ$. La separación del comportamiento armónico del modo de flexión de una molécula triatómica no lineal ha sido puesto de relieve en otras situaciones como en [99], donde un potencial *ab initio* asociado a la flexión se aproxima al potencial de Morse, o la referencia [79] donde, desde una aproximación diferente a la algebraica, se destaca la importancia de tratar los modos de flexión (en el caso del agua) como osciladores de Morse.

Para cerrar este capítulo, y a modo de conclusión, podemos decir que los resultados del estudio de las intensidades mediante métodos algebraicos proporcionan una estimación

de estas magnitudes de gran valor experimental. En el caso de las transiciones dipolares, tratado en la primera sección los resultados son pobres, siendo además necesaria la inclusión de un elevado número de parámetros (doce) que no consiguen más que un acuerdo cualitativo con los datos experimentales. Una posible vía de mejora es la optimización del método de ajuste, pero más fundamental sería conseguir una mejor expresión del operador momento dipolar en el marco del modelo algebraico presentado.

La situación es mejor en el caso del cálculo de FFC. Los resultados presentados permiten reproducir cualitativamente los espectros vibrónicos del S_2O , proporcionando en la mayoría de los casos información cuantitativa. El número de parámetros no es tan elevado (6) y además existe una conexión entre estos parámetros y la estructura del estado excitado. Esto hace que el método presentado resulte de interés. Es de destacar el buen acuerdo logrado medidas experimentales que cubren un rango de varias ordenes de magnitud.

El modelo presentado para el cálculo de FFC de moléculas poliatómicas es fácilmente generalizable para ser empleado en otras situaciones. Esto le permitiría enfrentarse, con variaciones mínimas a otras moléculas, y en especial a moléculas más complejas que pueden resultar inabordables siguiendo aproximaciones tradicionales. Esto marca una vía para el posible desarrollo de futuros trabajos..

El método presentado es poco exigente desde el punto de vista del cálculo, por lo que podría ser de ayuda al experimentador para analizar sus resultados. Esto plantea otra interesante tarea, de tipo más numérico: tratar de implementar de forma conjunta y sencilla de tratar a energías y FFC. Resaltando las conexiones entre estos dos aspectos se conseguiría una valiosa herramienta para el análisis de datos experimentales, que iría más allá de la simple aproximación armónica y a la vez sería sencilla y computacionalmente poco costosa.

Capítulo V

Dispersión de electrones por moléculas polares

En este capítulo vamos a pasar del estudio de la estructura molecular al de la dispersión de electrones por moléculas polares. La dispersión de electrones resulta un proceso fundamental en campos muy diferentes como la física atmosférica y ambiental, la biofísica, la astrofísica o la física de plasmas. Nos mantendremos sólo relativamente dentro del espíritu de los tratamientos algebraicos. Los métodos presentados son diferentes a los empleados en una formulación puramente algebraica de la dispersión [46, 100]. En estos tratamientos algebraicos se aprovecha la posibilidad de introducir grupos no compactos para etiquetar los estados del continuo y construir la matriz de dispersión mediante las adecuadas relaciones entre generadores del álgebra asociada al problema. Sin embargo, coincidimos con estos tratamientos al tratar de obtener aproximaciones analíticas a problemas complejos.

En el caso que nos ocupa, la dispersión inelástica de electrones, imponemos aproximaciones razonables que nos eviten resolver las ecuaciones de Schrödinger en canales acoplados. La resolución de estas ecuaciones es complicada para moléculas polares debido al largo alcance de la interacción dipolar. ésto hace necesaria la inclusión de muchas ondas parciales para obtener una solución fiable, en especial para ángulos pequeños de dispersión. Un primer paso hacia un tratamiento analítico del problema sería considerar la aproximación de Born de onda plana, suponiendo la molécula un dipolo puntual. Al ser un

tratamiento a primer orden, los resultados obtenidos son relativamente pobres al tratar la dispersión por un potencial de largo alcance. Los resultados del tratamiento presentado conseguirán mejorar esta primera aproximación, recuperándola en el límite de ángulos pequeños [101].

Este capítulo abre una interesante perspectiva en la tesis. El fin último de la aproximación que describimos a continuación sería conectar la descripción de la estructura molecular proporcionada por el modelo AOSM y los problemas de dispersión vibracional inelástica. De esta forma conseguiríamos algo similar a lo realizado con el modelo de vibrones en la referencia [102]. Sería interesante aprovechar las ventajas que proporciona el AOSM a la hora de tratar moléculas poliatómicas, y al mismo tiempo evitar los inconvenientes que acarrea la aproximación de fase estacionaria asumida en [102]. Estos inconvenientes se ven agravados por dejar fuera del rango de validez del modelo dos zonas que revisten gran interés en estos problemas, la de ángulos de dispersión próximos a 0° y a 180° .

La estructura de este capítulo es la siguiente: En una primera sección presentamos el problema de la dispersión y buscamos la base más adecuada para llevar a cabo nuestros cálculos, en la segunda sección estudiamos las aproximaciones que hemos de llevar a cabo para obtener expresiones analíticas de los observables de interés y, por último, en la tercera sección mostramos los resultados de la aplicación del trabajo presentado a diferentes sistemas.

V.1 Planteamiento del problema y bases utilizadas

El tratamiento que presentamos en este capítulo es aplicable a la dispersión de electrones por cualquier tipo de moléculas polares. Para simplificar la presentación del problema vamos a considerar, sin pérdida de generalidad, que estudiamos la dispersión de electrones por una molécula polar diatómica. Ésta vendrá caracterizada por la distancia interatómica, que llamaremos $\vec{\xi}$. Si suponemos que la interacción entre grados de libertad vibracionales y rotacionales es despreciable, la función de onda de la molécula es factorizable en una

parte vibracional y otra angular

$$\Psi_{KIM}(\vec{\xi}) = \Phi_K(\xi) Y_{IM}(\hat{\xi}) \quad , \quad (\text{V.1})$$

donde K es el número cuántico vibracional, I es el momento angular de la molécula y M su proyección sobre un eje.

Al ser polar la molécula, podemos escribir el potencial dipolar entre la molécula y el electrón como

$$V(\vec{r}, \vec{\xi}) = \frac{4\pi}{3} \frac{\xi e_{ef} e}{r^2} \sum_{\mu} Y_{1\mu}^*(\hat{r}) Y_{1\mu}(\hat{\xi}) \quad , \quad (\text{V.2})$$

dependiente de las coordenadas internas de la molécula a través de $\vec{\xi}$ y de la posición relativa electrón–molécula mediante \vec{r} . Llamamos e_{ef} a la carga efectiva molecular.

Si una molécula es polar, generalmente la interacción dominante entre el electrón y la molécula es la interacción dipolar eléctrica. Podemos suponer que el potencial (V.2) es el que describe la interacción molécula–electrón, despreciando multipolaridades de orden superior y otras contribuciones como términos de intercambio.

Una primera base donde es posible tratar este problema viene dada por los estados $\{|K I L J M_J\rangle\}$, siendo L el momento angular del electrón respecto la molécula y J, M_J las etiquetas asociadas al momento angular total. Los elementos de matriz del potencial (V.2) en esta base son

$$\begin{aligned} \langle K I L J M_J | V(\vec{r}, \vec{\xi}) | K' I' L' J' M_J \rangle &= \frac{4\pi}{3} \frac{e_{ef} e}{r^2} W(IL I' L'; J1) (L \| Y_1 \| L') \\ &\times (I \| Y_1 \| I') (-1)^{L'+I+J} \int d\xi \Phi_K^*(\xi) \xi \Phi_{K'}(\xi) \quad . \end{aligned} \quad (\text{V.3})$$

A continuación reescribimos la parte vibracional de (V.3). Para ello tenemos en cuenta que la distancia promedio entre los núcleos en el estado fundamental vibracional se define como

$$\xi_0 = \int d\xi \Phi_0^*(\xi) \xi \Phi_0(\xi) \quad , \quad (\text{V.4})$$

de manera que podemos reescribir integral de (V.3) como

$$\begin{aligned} \int d\xi \Phi_K^*(\xi) \xi \Phi_{K'}(\xi) &= \int d\xi \Phi_K^*(\xi) \xi_0 \Phi_{K'}(\xi) + \int d\xi \Phi_K^*(\xi) (\xi - \xi_0) \Phi_{K'}(\xi) \\ &= \xi_0 \delta_{KK'} + \xi_{KK'} \quad . \end{aligned} \quad (\text{V.5})$$

En general $\xi_{KK'} \ll \xi_0$, a menos que tratemos con estados vibracionales a muy alta energía. Si suponemos que la molécula se comporta como un oscilador armónico se cumpliría

$$\xi_{KK'} = \delta_{KK'\pm 1} \sqrt{\max(K, K')} a_0/\sqrt{2} \quad , \quad (\text{V.6})$$

donde $a_0 = \sqrt{\hbar/\mu\omega}$ es la amplitud del oscilador armónico.

Llamamos d_0 al momento dipolar estático de la molécula, $d_0 = \xi_0 e_{ef}$, y $d_{KK'} = \xi_{KK'} e_{ef}$ a los elementos de matriz del operador momento dipolar entre diferentes estados vibracionales. A partir de aquí podemos olvidar la suposición de que la molécula es diatómica y generalizar el tratamiento a una molécula cualquiera. Sólo tenemos que calcular estas dos últimas magnitudes teniendo en cuenta la estructura vibracional y el momento dipolar de la molécula correspondiente.

A continuación buscamos una base que haga diagonal la interacción (V.2). Más adelante nos preocuparemos de la forma que toman la energía cinética y el resto de términos de la ecuación de Schrödinger en esta base. Una diagonalización parcial puede llevarse a cabo usando la base de espín de marea ("Tidal Spin") [103]

$$|K I N J M_J\rangle = \sum_L (-1)^{I-N} \frac{\hat{I}}{\hat{J}} \langle I N L 0 | J N \rangle |K I L J M_J\rangle \quad . \quad (\text{V.7})$$

El uso de esta base hace que (V.3) se diagonalice parcialmente, convirtiéndose en

$$\begin{aligned} \langle K I N J M_J | V(\vec{r}, \vec{\xi}) | K' I' N' J M_J \rangle &= \delta_{NN'} \frac{e (d_0 \delta_{KK'} + d_{KK'})}{r^2} \\ &\times \frac{\hat{I}}{\hat{I}'} \langle I 0 1 0 | I' 0 \rangle \langle I N 1 0 | I' N \rangle \quad . \end{aligned} \quad (\text{V.8})$$

Ahora llevamos a cabo un nuevo cambio de base, substituyendo el número cuántico discreto I por otro continuo que llamaremos x . Este cambio permite diagonalizar totalmente al potencial [104]. La nueva base se define como

$$|K x N J M_J\rangle = \sum_I \frac{\hat{I}}{\sqrt{2}} d_{N0}^I(\cos x) |K I N J M_J\rangle \quad , \quad (\text{V.9})$$

donde el dominio de la variable continua x es $[-1, 1]$. Esta etiqueta x tiene una clara interpretación geométrica, pudiendo identificarse con el coseno del ángulo que forman los

vectores $\vec{\xi}$ y \vec{r} . Antes de continuar vamos a demostrar la ortogonalidad de los estados de (V.9). Si llevamos (V.9) a la relación de cierre o clausura de los armónicos esféricos

$$\sum_{IM} Y_{IM}(\theta, \phi) Y_{IM}^*(\theta', \phi') = \sin^{-1} \theta \delta(\theta - \theta') \delta(\phi - \phi') \quad , \quad (V.10)$$

llegamos a

$$\sum_{IM} \frac{\hat{I}^2}{4\pi} d_{M0}^I(\theta) e^{iM\phi} d_{M0}^I(\theta') e^{-iM\phi'} = \sin^{-1} \theta \delta(\theta - \theta') \delta(\phi - \phi') \quad . \quad (V.11)$$

Al multiplicar esta expresión por $\exp[-iN(\phi - \phi')]$ e integrarla respecto a $(\phi - \phi')$ entre 0 y 2π , solamente sobrevive el término con $M = N$ (utilizando las propiedades de la función delta de Dirac) por lo que nos queda

$$\sum_I \frac{\hat{I}^2}{2} d_{N0}^I(\theta) d_{N0}^I(\theta') = \sin^{-1} \theta \delta(\theta - \theta') = \delta(\cos \theta - \cos \theta') \quad , \quad (V.12)$$

que, si usamos la relación entre las variables x y θ , se reduce a

$$\sum_I \frac{\hat{I}^2}{2} d_{N0}^I(\cos x) d_{N0}^I(\cos x') = \delta(x - x') \quad , \quad (V.13)$$

con lo que hemos llegado a la condición de ortogonalidad buscada

$$\langle K x N J M_J | K x' N J M_J \rangle = \delta(x - x') \quad . \quad (V.14)$$

Una vez establecida la ortogonalidad de la base (V.9), podemos calcular los elementos de matriz del potencial en la misma

$$\begin{aligned} \langle K x N J M_J | V(\vec{r}, \vec{\xi}) | K' x' N' J M_J \rangle &= \delta_{NN'} \frac{e (d_0 \delta_{KK'} + d_{KK'})}{r^2} \\ &\times \sum_{I'} \frac{\hat{I}^2}{2} \langle I 0 1 0 | I' 0 \rangle \langle I N 1 0 | I' N \rangle d_{N0}^I(\cos x) d_{N0}^{I'}(\cos x') \quad . \end{aligned} \quad (V.15)$$

Sumando con respecto a I' en el último factor y aprovechando las propiedades de las matrices d [92] se obtiene

$$\sum_{I'} \langle I 0 1 0 | I' 0 \rangle \langle I N 1 0 | I' N \rangle d_{N0}^{I'}(\cos x') = d_{00}^I(\cos x') d_{N0}^I(\cos x') \quad , \quad (V.16)$$

por lo que, finalmente, obtenemos

$$\langle K x N J M_J | V(\vec{r}, \vec{\xi}) | K' x' N' J M_J \rangle = \delta_{NN'} \frac{e (d_0 \delta_{KK'} + d_{KK'})}{r^2} x \delta(x - x') \quad , \quad (V.17)$$

donde hemos tenido en cuenta que $d_{00}^1(\beta) = \cos \beta$. Los autovalores del potencial dipolar, debido a la naturaleza del número cuántico x , forman un continuo. Este comportamiento difiere del mostrado en [102], lo que se debe a que en ese trabajo se partió de una base finita, mientras que en (V.9) tomamos en cuenta todos los valores posibles de I .

Como habíamos comentado, al formular las ecuaciones en canales acoplados del sistema es necesario calcular no sólo los elementos de matriz del potencial sino también los de la energía cinética y el Hamiltoniano molecular. A diferencia del potencial, estos operadores no resultan diagonales en la base (V.9). Vamos a realizar dos aproximaciones que conseguirán hacerlos diagonales: la *aproximación isocentrífuga* y la *rotacional repentina*. La primera de estas dos aproximaciones substituye el potencial centrífugo, $\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \hat{L}^2$, por su valor promedio $\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \bar{L}(\bar{L} + 1)$ donde $\bar{L} = \frac{L_i + L_f}{2}$. De este modo hacemos que N siga siendo un buen número cuántico. Esta aproximación requiere la inclusión en el potencial dipolar de un factor $2/\pi$ [105, 106].

La segunda aproximación consiste en ignorar las energías de excitación rotacionales de la molécula. Esto implica que el electrón es lo suficientemente rápido para “ver” estática a la molécula durante su paso por la zona de interacción.

Teniendo en cuenta estas dos aproximaciones, las ecuaciones en canales acoplados pueden reescribirse como

$$\begin{aligned} & \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\bar{L}(\bar{L} + 1)}{r^2} + \frac{2}{\pi} \frac{ed_0}{r^2} x + \epsilon_K - E \right] \phi_K^{\bar{L}N^x}(r) \\ & + \sum_{K'} \frac{2}{\pi} \frac{ed_{KK'}}{r^2} x \phi_{K'}^{\bar{L}N^x}(r) = 0 \quad , \end{aligned} \quad (\text{V.18})$$

donde el número de ecuaciones viene dado por los estados vibracionales que tengamos en consideración. Sin embargo, es de esperar que las excitaciones rotacionales tengan una mayor importancia que las vibracionales pues $d_0 \gg d_{KK'}$, hecho que tomaremos en cuenta más adelante. El comportamiento asintótico de las soluciones de (V.18) viene dado por

$$\phi_K^{\bar{L}N^x}(r) = h_{\bar{L}}^{(-)}(k_K r) + \sum_{K'} S_{KK'}^{\bar{L}x} h_{\bar{L}}^{(+)}(k_{K'} r) \sqrt{\frac{k_{K'}}{k_K}} \quad . \quad (\text{V.19})$$

Aprovechando la común dependencia en r^{-2} del potencial dipolar y el centrífugo, podemos

definir

$$\frac{\hbar^2}{2\mu} \bar{L}(\bar{L} + 1) + \frac{2}{\pi} e d_0 x = \frac{\hbar^2}{2\mu} \Gamma(\Gamma + 1), \quad (\text{V.20})$$

con lo que (V.18) se puede reescribir como

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 \Gamma(\Gamma + 1)}{2\mu r^2} + \epsilon_K - E \right] \phi_K^{\bar{L}N^x}(r) + \sum_{K'} \frac{2 e d_{KK'}}{\pi r^2} x \phi_{K'}^{\bar{L}N^x}(r) = 0 \quad . \quad (\text{V.21})$$

Examinando el comportamiento asintótico de las soluciones de (V.21) observamos que

$$\phi_K^{\bar{L}N^x}(r) = h_{\Gamma}^{(-)}(k_K r) + \sum_{K'} \tilde{S}_{KK'}^{\Gamma x} h_{\Gamma}^{(+)}(k_{K'} r) \sqrt{\frac{k_{K'}}{k_K}}, \quad (\text{V.22})$$

donde $\tilde{S}_{KK'}^{\Gamma x}$, no depende más que del potencial. Si comparamos las expresiones (V.19) y (V.22) podemos obtener la relación entre $\tilde{S}_{KK'}^{\Gamma x}$ y $S_{KK'}^{\bar{L}x}$,

$$S_{KK'}^{\bar{L}x} = \exp[2 i (\Gamma - \bar{L}) \frac{\pi}{2}] \tilde{S}_{KK'}^{\Gamma x}, \quad (\text{V.23})$$

donde podemos apreciar que los efectos rotacionales aparecen en la exponencial, mientras que la dependencia vibracional se concentra en $\tilde{S}_{KK'}^{\Gamma x}$.

El cálculo de la matriz de dispersión $\tilde{S}_{KK'}^{\Gamma x}$, resolviendo el sistema de ecuaciones acopladas (V.21) con las condiciones de contorno (V.22) permite obtener la probabilidad de excitación a cualquier estado vibracional y, por consiguiente, la sección eficaz vibracional inelástica. Para solucionar este problema es necesario introducir la estructura vibracional de la molécula en dos términos: en ϵ_K , la energía del estado vibracional K y en $d_{KK'}$, los elementos de matriz del operador dipolar entre estados vibrationales. Estos ingredientes son los que debemos calcular a partir de una correcta aproximación a la estructura vibracional como puede ser el AOSM. Si se ignoran las energías vibrationales, como se hizo en [102], es posible diagonalizar el sistema de ecuaciones acopladas y encontrar una solución analítica. Sin embargo despreciar las energías vibrationales en el cálculo de la dispersión vibracional inelástica es una aproximación demasiado radical.

A continuación vamos a restringirnos a la dispersión vibracional elástica, aunque queda planteado para futuros desarrollos el camino a seguir para la inclusión de la dinámicaámica vibracional en el problema. Una vez incluida la estructura vibracional puede resolverse el problema numéricamente o buscar una solución analítica a las ecuaciones planteadas.

Para eliminar los efectos de la estructura vibracional vamos a suponer que nuestra molécula es rígida. ésto hace que $d_{KK'} = 0$ y $\tilde{S}_{KK'}^{\Gamma x} = \delta_{KK'}$ y equivale a que sólo estaría poblado el estado fundamental vibracional ($K = 0$). Si definimos el parámetro adimensional C como

$$C = \frac{2\mu}{\hbar^2} e d_0 \quad , \quad (\text{V.24})$$

entonces $S_{00}^{\bar{L}x} = \exp [i\pi(\Gamma - \bar{L})]$ y

$$(\Gamma - \bar{L}) = \sqrt{(\bar{L} + 1/2)^2 + \frac{2Cx}{\pi}} - (\bar{L} + 1/2) \quad , \quad (\text{V.25})$$

de modo que llegamos a una expresión analítica para la matriz S en la base (V.9). En la siguiente sección buscaremos expresiones adecuadas para los observables de interés en este problema.

V.2 Cálculo de amplitudes de dispersión y secciones eficaces

La amplitud de dispersión, una vez conocida la matriz S , viene dada por la serie

$$A(Cx, \theta) = \frac{1}{2ik} \sum_L (2L + 1) P_L(\cos \theta) (S^L - 1) \quad . \quad (\text{V.26})$$

El cálculo de la amplitud de dispersión sumando la serie (V.26) resulta dificultoso: la serie es oscilante y converge lentamente con L , siendo necesario tener en cuenta un elevado número de ondas parciales. Para evitar esto llevamos a cabo las siguientes aproximaciones

$$P_L(\cos \theta) \approx J_0(\lambda \theta) \frac{\theta/2}{\sin \theta/2} \quad , \quad (\text{V.27})$$

$$S^{Lx} \approx \exp \left[i \frac{Cx}{\lambda} \right] \quad , \quad (\text{V.28})$$

$$\sum_{L=0}^{\infty} \approx \int_0^{\infty} d\lambda \quad , \quad (\text{V.29})$$

donde $\lambda = \bar{L} + 1/2$ es una variable continua. La aproximación (V.27) difiere de la más familiar $P_L(\cos \theta) \approx J_0(\lambda \theta)$ [107], pero, como se puede observar en la figura V.1, (V.27) resulta una buena aproximación hasta valores relativamente altos del ángulo θ .

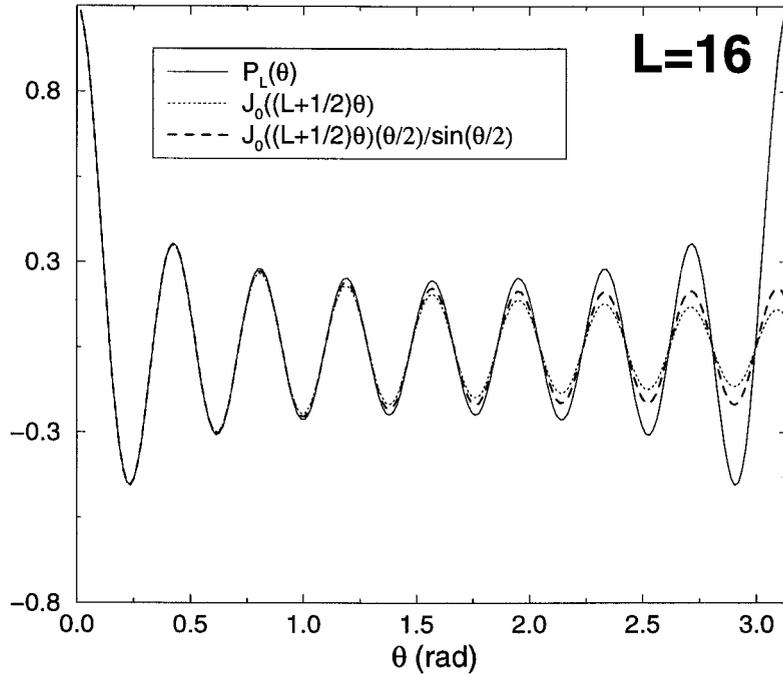


Figura V.1: Resultado de la aproximación (V.27) para $L = 16$.

Las aproximaciones anteriores convierten a (V.26) en

$$A(Cx, \theta) \approx \frac{1}{2ik} \int_0^\infty 2\lambda J_0(\lambda \theta) \frac{\theta/2}{\sin \theta/2} (\exp[i \frac{Cx}{\lambda}] - 1) d\lambda \quad , \quad (V.30)$$

que podemos reescribir como

$$\begin{aligned} A(Cx, \theta) &\approx \frac{1}{2ik \theta \sin \theta/2} \int_0^\infty t J_0(t) \left(\exp[i \frac{C x \theta}{t}] - 1 \right) dt \\ &= \frac{C x}{2 k \sin \theta/2} I(C x \theta) \quad , \end{aligned} \quad (V.31)$$

donde $I(z)$ es una función que toma valor 1 en $z = 0$ y que cumple

$$(i z I(z))'' = - \int_0^\infty J_0(t) \exp i \frac{z}{t} \frac{dt}{t} \quad . \quad (V.32)$$

Esta integral puede resolverse en términos de funciones de Bessel [108]

$$(i z I(z))'' = -2 J_0 \left(\sqrt{2z} \exp \left[-i \frac{\pi}{4} \right] \right) K_0(\sqrt{2z} \exp \left[-i \frac{\pi}{4} \right]) \quad . \quad (V.33)$$

Empleando las relaciones de recurrencia para las funciones de Bessel se llega a que la forma de $I(z)$ es

$$I(z) = 2 J_1 \left(\sqrt{2z} \exp \left[-i \frac{\pi}{4} \right] \right) K_1 \left(\sqrt{2z} \exp \left[-i \frac{\pi}{4} \right] \right)$$

$$= 2i \left[\text{ber}_1(\sqrt{2z}) + i \text{bei}_1(\sqrt{2z}) \right] \left[\text{ker}_1(\sqrt{2z}) - i \text{kei}_1(\sqrt{2z}) \right] \quad . \quad (\text{V.34})$$

Para comprobar la validez de las aproximaciones realizadas en (V.27-V.29) representamos en la figura V.2 el cociente entre el módulo de la amplitud de dispersión calculada según las expresiones (V.26) y (V.30). Se puede comprobar que las aproximaciones consideradas dan un buen resultado, especialmente para ángulos pequeños. Existen dos límites de

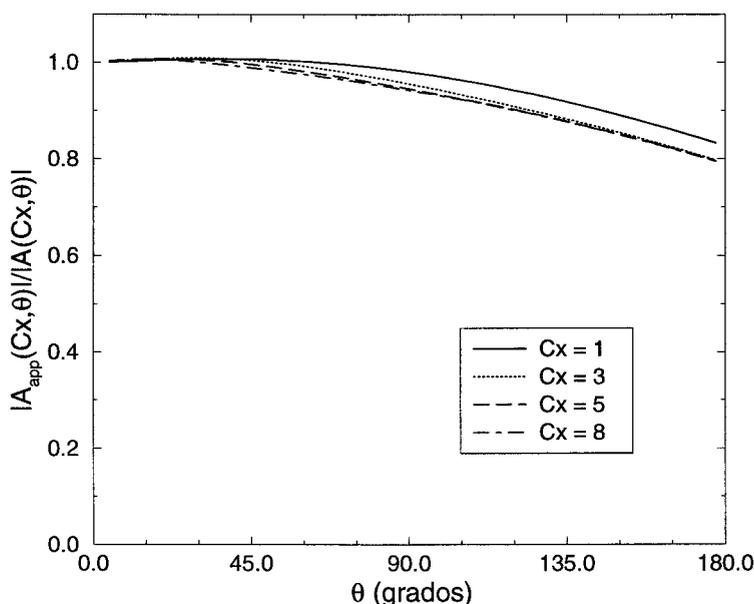


Figura V.2: *Cociente entre el módulo de la amplitud de dispersión calculada según (V.26) y según la aproximación (V.30).*

interés para $I(z)$, el primero corresponde a la aproximación de Born, que implica ángulos θ pequeños y se consigue para $z \ll 1$, mientras que el otro es el de fase estacionaria e implica $z \gg 1$. En el límite de Born tenemos $I^{(AB)}(z) = 1$ mientras que en el de fase estacionaria $I^{(SPA)}(z) = -i\sqrt{\frac{1}{2z}} \exp(2i\sqrt{z})$. En la figura V.3 mostramos el comportamiento de ambos límites para $Cx = 3$, observándose un comportamiento similar para otros valores de Cx . La amplitud de dispersión depende de la orientación molecular respecto a la trayectoria de electrón a través de x y del espín de marea N al usar la base (V.9). Para obtener la amplitud de dispersión entre dos estados moleculares con momento angular,

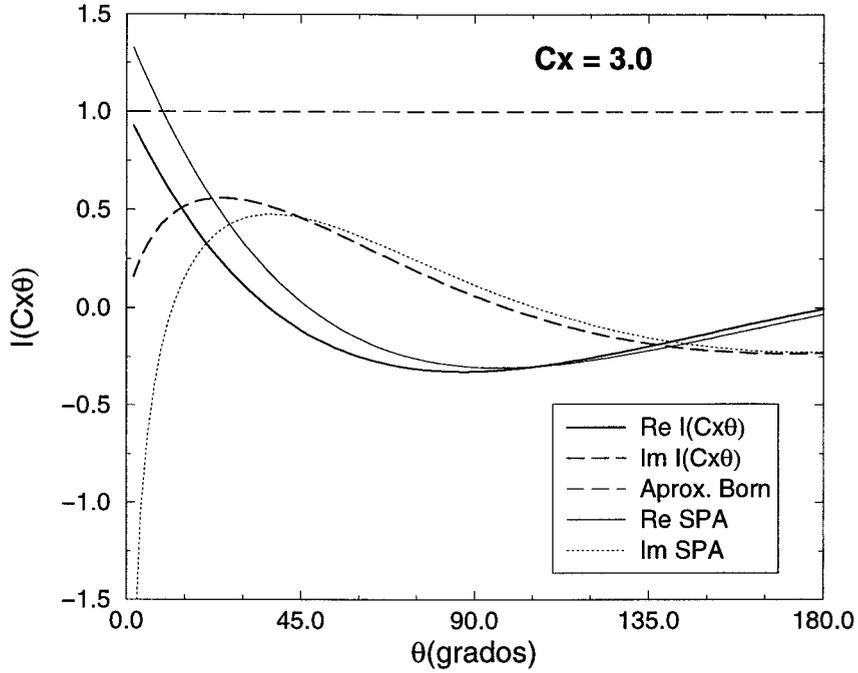


Figura V.3: Partes real e imaginaria de las funciones $I(Cx\theta)$ (V.34), $I^{(AB)}(Cx\theta)$ e $I^{(SPA)}(Cx\theta)$.

$|I M\rangle$ y $|I' M'\rangle$ seguimos el procedimiento presentado en [103]. Según esto tendremos

$$\langle I' M' | A(\theta) | I M \rangle = \sum_N d_{M'N}^{I'}\left(\frac{\pi + \theta}{2}\right) \langle I' N | A(\theta) | I N \rangle d_{MN}^I\left(\frac{\pi + \theta}{2}\right) \quad . \quad (V.35)$$

Podemos evaluar el elemento de matriz $\langle I' N | A(\theta) | I N \rangle$ que resulta ser

$$\langle I' N | A(\theta) | I N \rangle = \frac{\hat{I} \hat{I}'}{2} \int_{-1}^1 dx d_{N0}^I(\cos x) d_{N0}^{I'}(\cos x) A(Cx, \theta) \quad . \quad (V.36)$$

Usando las propiedades de las matrices d de rotación podemos reescribir el producto de las matrices $d_{N0}^I(\cos x) d_{N0}^{I'}(\cos x)$ como [92]

$$d_{N0}^I(\cos x) d_{N0}^{I'}(\cos x) = \sum_{\lambda} d_{00}^{\lambda}(\cos x) (-1)^N \langle I N I' - N | \lambda 0 \rangle \langle I 0 I' 0 | \lambda 0 \rangle \quad . \quad (V.37)$$

Si definimos

$$I_{\lambda}(C \theta) = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 dx P_{\lambda}(x) x I(C \theta x) \quad , \quad (V.38)$$

podemos calcular la amplitud de dispersión (V.35) como

$$\langle I' M' | A(\theta) | I M \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \sum_N d_{M'N}^{I'}\left(\frac{\pi + \theta}{2}\right) \langle I N I' - N | \lambda 0 \rangle (-1)^N$$

$$\times d_{MN}^I\left(\frac{\pi+\theta}{2}\right) \hat{I} \hat{I}' \langle I 0 I' 0 | \lambda 0 \rangle \frac{C}{k \sin(\theta/2)} I_\lambda(C \theta) \quad (\text{V.39})$$

usando de nuevo que $d_{00}^\lambda(\cos x) = P_\lambda(x)$.

Aprovechando de nuevo las propiedades de las matrices de rotación [92] obtenemos

$$\begin{aligned} \langle I' M' | A(\theta) | I M \rangle &= \frac{1}{2} \sum_{\lambda\mu} d_{\mu 0}^\lambda\left(\frac{\pi+\theta}{2}\right) (-1)^{M'} \hat{I} \hat{I}' \langle I 0 I' 0 | \lambda 0 \rangle \\ &\times \langle I M I' - M' | \lambda \mu \rangle \frac{C}{k \sin(\theta/2)} I_\lambda(C \theta) \quad . \quad (\text{V.40}) \end{aligned}$$

Esta última expresión nos permite calcular la sección eficaz entre estados no polarizados promediando sobre las proyecciones del momento angular M y M' .

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma_{I \rightarrow I'}}{d\Omega} &= \frac{1}{2I+1} \sum_{MM'} |\langle I' M' | A(\theta) | I M \rangle|^2 \\ &= \frac{1}{2I+1} \frac{C^2}{4 k^2 \sin^2(\theta/2)} \sum_{\lambda} \hat{I}^2 \hat{I}'^2 \langle I 0 I' 0 | \lambda 0 \rangle^2 |I_\lambda(C \theta)|^2 \quad . \quad (\text{V.41}) \end{aligned}$$

Como ya vimos, para ángulos o momentos dipolares pequeños podemos aproximar la función $I(C \theta x)$ por la unidad, lo que implica en (V.38) que únicamente no se anula $I_\lambda(C \theta)$ para $\lambda = 1$. Así $I_\lambda = 1/3$ si $\lambda = 1$ y cero si $\lambda \neq 1$. En este caso la sección eficaz diferencial toma la forma

$$\frac{d\sigma_{I \rightarrow I'}}{d\Omega} \approx \frac{C^2}{36 k^2 \sin^2(\theta/2)} \hat{I}'^2 \langle I 0 I' 0 | 1 0 \rangle^2 \quad , \quad (\text{V.42})$$

que corresponde a la aproximación de Born de onda plana en el límite repentino.

V.3 Aplicaciones

En esta sección aplicaremos los resultados obtenidos a diferentes moléculas, tanto diatómicas (LiF y KI) como poliatómicas (H_2O y NH_3), con momentos dipolares que van desde $d_0 = 1.471D$ para el agua hasta $d_0 = 10.82D$ para el yoduro de potasio. La resolución experimental no permite discriminar las transiciones en el interior de una banda rotacional, por lo que la magnitud que se mide la sección eficaz diferencial para todos los estados dentro de una misma banda rotacional, o sea, la sección eficaz diferencial

cuasielástica $\frac{d\sigma^{QE}}{d\Omega}$. Esta magnitud puede calcularse sumando para toda I la sección eficaz diferencial (V.41)

$$\frac{d\sigma^{QE}}{d\Omega} = \sum_{I'} \frac{d\sigma_{I \rightarrow I'}}{d\Omega} = \frac{C^2}{4 k^2 \sin^2(\theta/2)} \sum_{\lambda} \hat{\lambda}^2 |I_{\lambda}(C \theta)|^2 \quad . \quad (V.43)$$

Hay que destacar que la sección eficaz $\frac{d\sigma^{QE}}{d\Omega}$ es independiente del momento angular inicial de la molécula I . Podemos definir

$$F(C\theta) = \sum_{\lambda} \hat{\lambda}^2 |I_{\lambda}(C \theta)|^2 = \int_0^1 |I(yx)|^2 x^2 dx \quad , \quad (V.44)$$

donde $I(z)$ es la función definida en (V.34). Al ser x el coseno del ángulo formado por la posición del electrón y el momento dipolar de la molécula, (V.44) indica que la sección eficaz diferencial cuasielástica está relacionada con el promedio de las secciones eficaces diferenciales para las diferentes orientaciones moleculares. En la figura (V.4) puede observarse el peso de las contribuciones de diferente multipolaridad en $F(C\theta)$ mientras que en (V.5) se puede apreciar como para un número de términos relativamente pequeño la serie (V.44) es una buena aproximación al valor exacto de la integral, sobre todo para ángulos pequeños. En las dos figuras, especialmente en (V.4), es patente que para valores de $C\theta$ pequeños son dominantes las contribuciones de baja multipolaridad y que, conforme aumenta $C\theta$, otras contribuciones de multipolaridad más elevada adquieren importancia. En [102] se obtiene un resultado similar desde la aproximación de fase estacionaria. Si calculamos la sección eficaz diferencial cuasielástica a partir de la aproximación de Born (V.42) llegamos a que $F(C\theta) = 1/3$ y

$$\frac{d\sigma_{AB}^{QE}}{d\Omega} = \frac{C^2}{12 k^2 \sin^2(\theta/2)} \quad . \quad (V.45)$$

La aproximación presentada depende de forma muy simple de la energía de los electrones. La sección eficaz cuasielástica varía como $1/E$. Por otra parte, toda la dependencia del momento dipolar molecular se encuentra en el parámetro adimensional C (V.24). La aproximación de Born se recupera para ángulos pequeños, pero la diferencia entre las dos aproximaciones se incrementa rápidamente a medida que crece θ .

En las figuras V.6, V.7 y V.8 se comparan los resultados de la aproximación presentada a resultados experimentales [109, 110] y teóricos [111] para las moléculas diatómicas LiF y

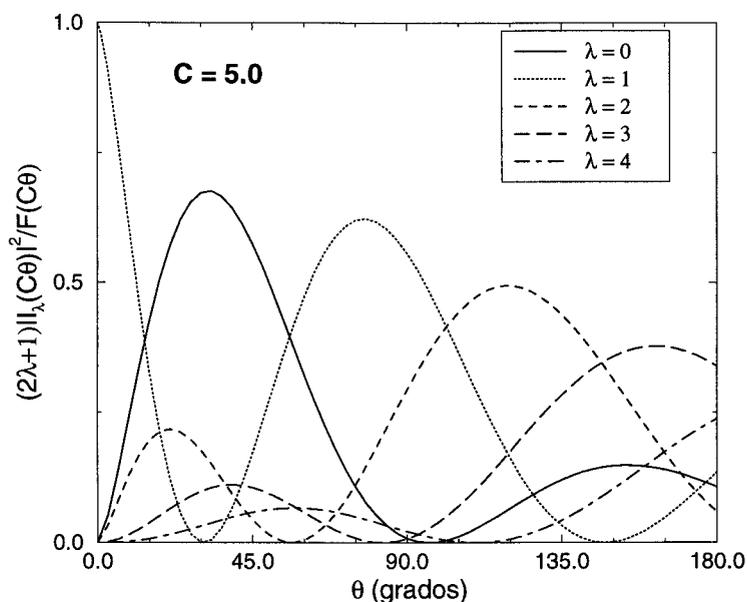


Figura V.4: Contribuciones relativas de diferente multipolaridad ($\lambda = 0, \dots, 4$) a la función $F(C\theta)$.

KI. Los datos experimentales presentados en V.6.a, V.7.a y V.8.a han sido normalizados a nuestros resultados a $\theta = 40^\circ$, y se presentan junto a los resultados de este trabajo y de la aproximación de Born. En las figuras V.6.b, V.7.b y V.8.b junto a los datos experimentales se presentan los resultados de diferentes cálculos, manteniéndose la normalización de los datos utilizada en [111]. Los cálculos marcados como *SE* son cálculos de canales acoplados que incorporan una interacción realista y un potencial de intercambio local que supone que los electrones en la molécula forman un gas libre de Fermi [111]. La etiqueta *DCO* indica cálculos de canales acoplados con un factor de forma que depende de r como $\frac{1}{r^2}(1 - \exp(-(\frac{r}{r_0})^6))$, tomando $r_0 = 0.5a_0$ para el *LiF* y $r_0 = 0.9a_0, 1.35a_0$ para el *KI* [111].

Para ambas moléculas diatómicas se observa un buen acuerdo de los resultados con los datos experimentales y con los cálculos de canales acoplados. Salvo para ángulos próximos a 0° y a 180° , para los que falla la aproximación de fase estacionaria, también existe un buen acuerdo con los resultados de Gómez-Camacho *et al* [102]. Los resultados para moléculas poliatómicas (H_2O y NH_3) se presentan en la figura V.9. Al igual que en el caso anterior aquí también existe un buen acuerdo con los datos experimentales,

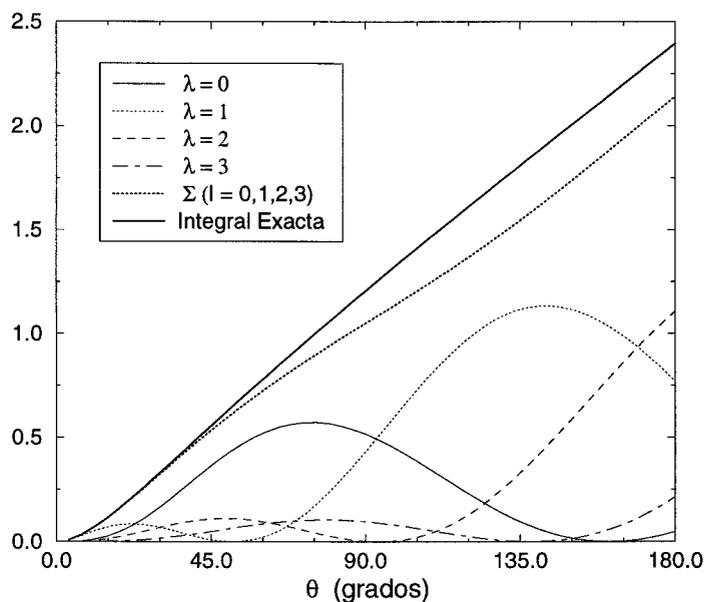


Figura V.5: Valor exacto de $F(C\theta)$ frente a la suma de componentes de diversa multipolaridad (hasta $\lambda = 3$) para $C = 5$.

siendo destacable el caso del amoniaco. Los datos experimentales [112, 113] no han sido renormalizados y se incluyen los resultados de cálculos variacionales [114, 115].

La aproximación presentada coincide con la aproximación de Born cuando θ es muy pequeño, pero el cálculo presentado corrige en parte la sobreestimación que conlleva la aproximación de Born conforme el ángulo crece. Sin embargo, el acuerdo con los datos experimentales es menor a medida que θ toma valores elevados. ésto se debe a que en la región de ángulos grandes es necesario tener en cuenta potenciales de intercambio y otras interacciones diferentes del potencial dipolar que hemos considerado.

Un punto que hay que aclarar para las moléculas diatómicas y el amoniaco es que, para valores pequeños de θ , los cálculos de canales acoplados se acercan más a la aproximación de Born que a nuestros resultados. Esto entra en contradicción con la supuesta mejoría que presentan nuestros resultados frente a la aproximación de Born. Esta situación anómala tiene lugar porque los cálculos de canales acoplados se hacen muy dificultosos cuando tratan con ángulos de dispersión pequeños pues éstos obligan a introducir un gran número de ondas parciales. Para evitar esta dificultad en [111] y [115] para valores de θ pequeños

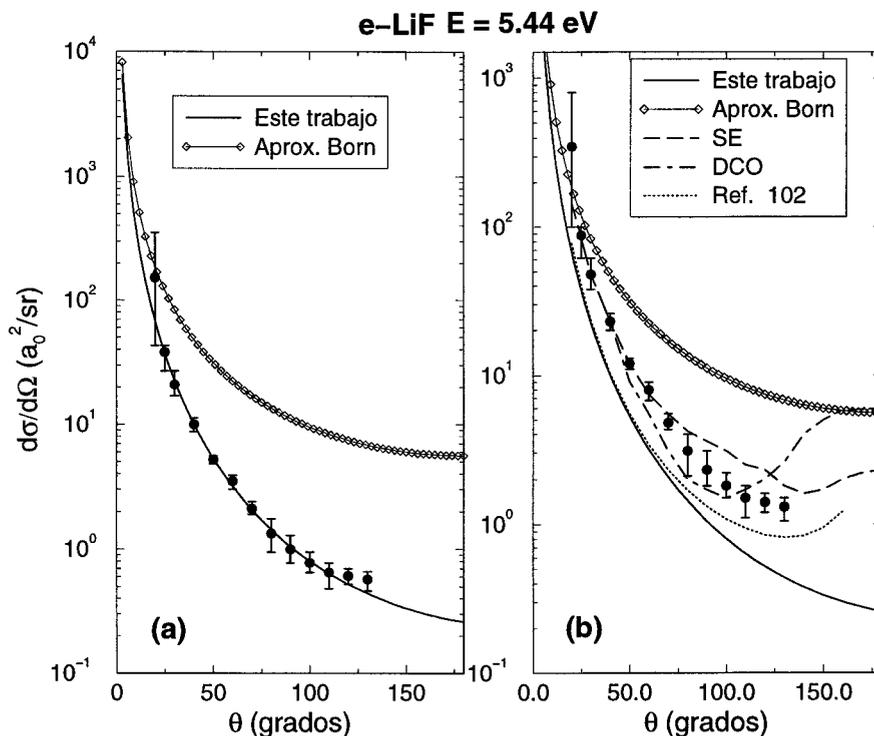


Figura V.6: *Resultados para la dispersión de electrones de 5.44eV por LiF ($d_0 = 6.58D$)*

se substituye la matriz de dispersión por el resultado de la aproximación de Born. De ahí proviene la identificación de ambos cálculos en esta región. En el caso del H_2O no se incluyeron ondas parciales suficientes en [114] para calcular la sección eficaz para ángulos pequeños (Véase la figura V.9).

Un punto interesante que podrá plantearse a raíz de estos resultados sería substituir la aproximación de Born por nuestro cálculo para modelar ángulos pequeños (o, lo que es lo mismo, ondas parciales grandes) en los cálculos de canales acoplados. Este modelo híbrido debería dar un mejor resultado para la región de θ pequeño que un modelo como los presentados en [111] y [115].

Si tratamos de integrar (V.43) para hallar la sección eficaz total llegamos a una integral divergente. Esto es consecuencia de la aproximación repentina para los estados rotacionales. Sin embargo existe otra magnitud experimental de interés para la que no se plantea este problema: la *sección eficaz de momento transferido* (σ_m , “momentum transfer

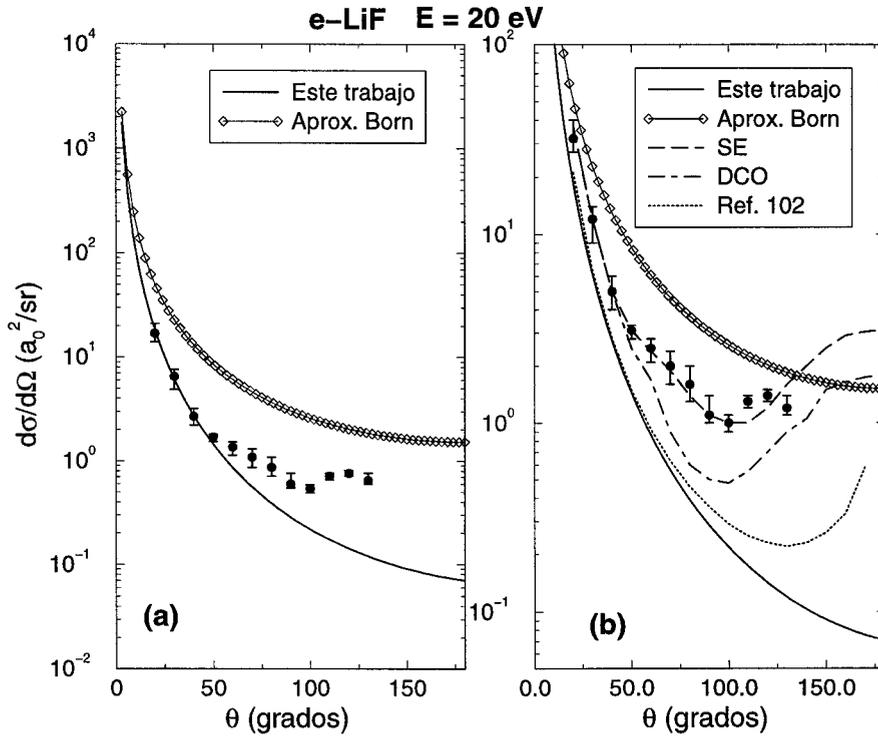


Figura V.7: Resultados para la dispersión de electrones de 20eV por LiF ($d_0 = 6.58D$)

cross section”), definida como

$$\sigma_m = \int \left(\frac{d\sigma^{QE}}{d\Omega} \right) (2 \sin^2 \theta/2) d\Omega \quad . \quad (V.46)$$

Si llevamos a cabo este cálculo teniendo en cuenta (V.43) resulta

$$\sigma_m = \frac{2\pi C^2}{4k^2} \int_0^\pi 2 \sin \theta F(C\theta) d\theta \quad . \quad (V.47)$$

En cambio, si nos mantenemos en la aproximación de Born (V.45), llegamos a

$$\sigma_m^{AB} = \frac{2\pi}{3k^2} C^2 \quad . \quad (V.48)$$

En ambos casos la dependencia con la energía continúa siendo E^{-1} . El producto $\sigma_m E$ sólo depende del momento dipolar a través del parámetro C . En la figura V.10 representamos $\sigma_m E$ frente al momento dipolar d_0 comparando datos experimentales, nuestros resultados y los de la aproximación de Born. Los datos experimentales marcados por triángulos y círculos huecos provienen de medidas de fluctuaciones de energía térmica [116]. Los

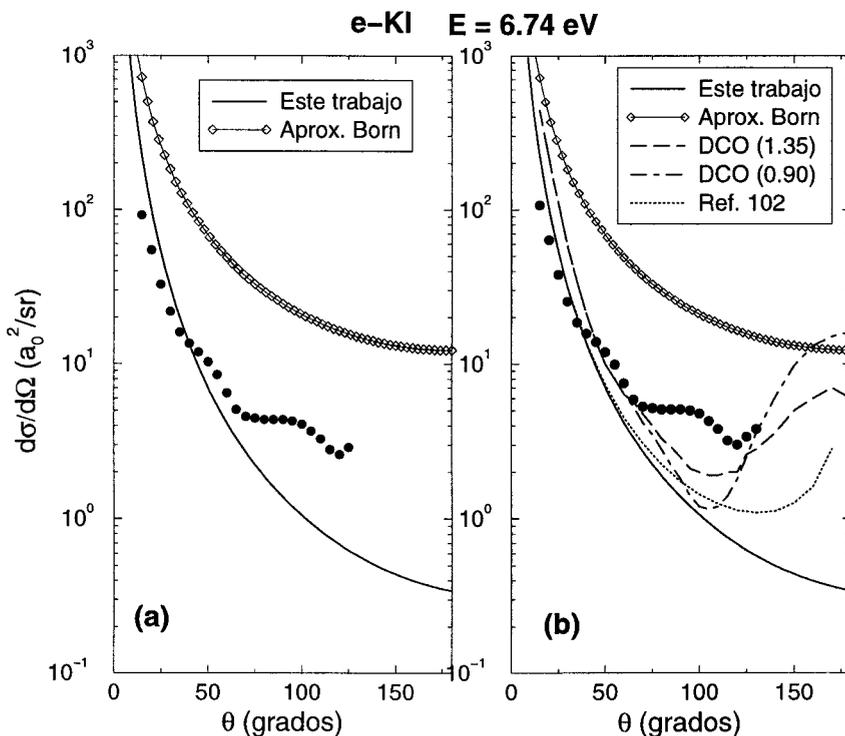


Figura V.8: *Resultados para la dispersión de electrones de 6.74eV por KI ($d_0 = 10.82D$)*

círculos negros corresponden con medidas experimentales de la dispersión frente a las moléculas tratadas, LiF , KI , NH_3 y H_2O , para las energías presentadas en este trabajo [109, 110, 112, 113].

Como puede apreciarse por la figura V.10, el acuerdo de nuestros cálculos con los datos experimentales para la sección eficaz de momento transferido resulta razonable, mejorando sensiblemente el resultado de la aproximación de Born. En general, nuestro cálculo subestima los valores experimentales, al igual que ocurriría con la sección eficaz diferencial para ángulos grandes. La explicación es la misma que en el caso de la sección eficaz diferencial: al tener en cuenta sólo la interacción dipolar coulombiana despreciamos la contribución a la sección eficaz de otras interacciones como podrían ser la de intercambio o interacciones coulombianas de más alta multipolaridad.

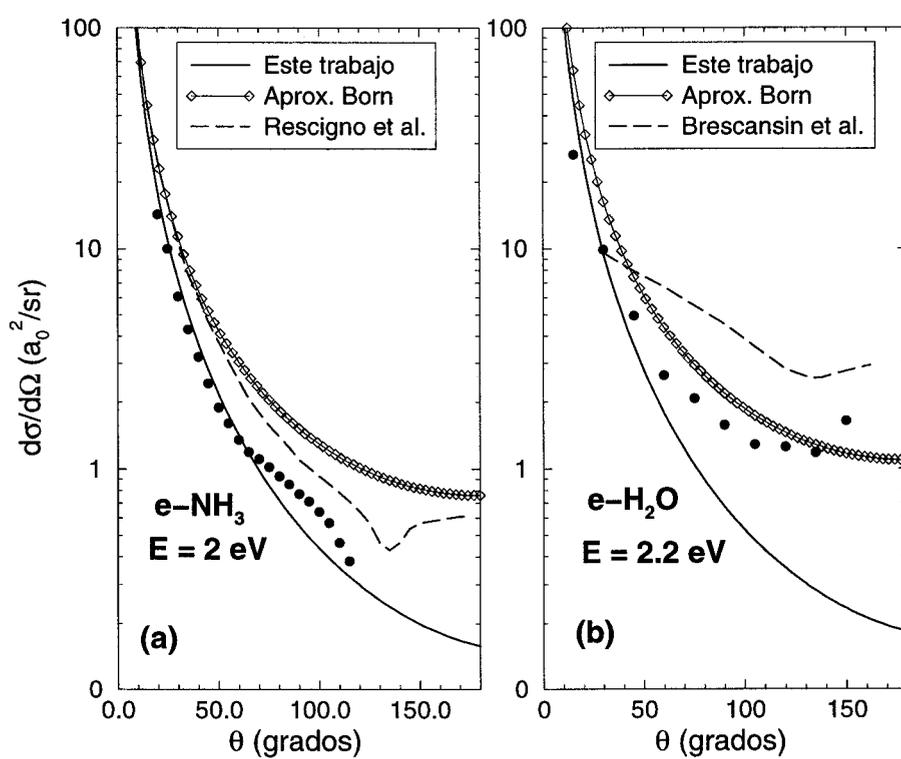


Figura V.9: Resultados para la dispersión de electrones de (a) 2.2eV por H_2O ($d_0 = 1.471D$) (b) 2eV por NH_3 ($d_0 = 1.844D$).

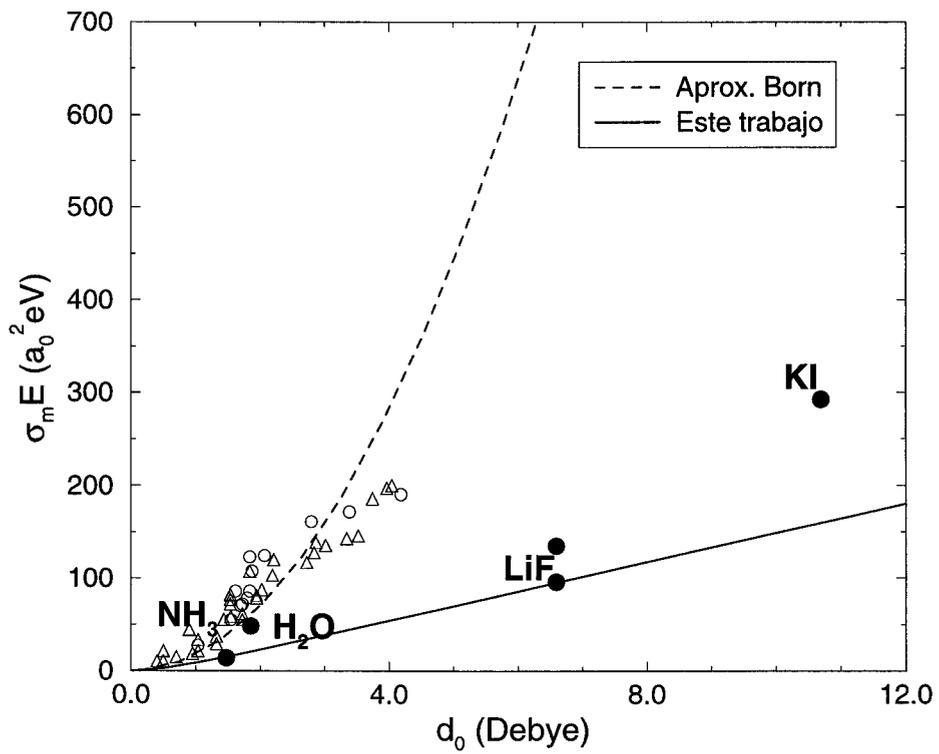


Figura V.10: $\sigma_m E$ frente d_0 para: diferentes sistemas experimentales (Ver texto), la aproximación de Born (V.48) y nuestros resultados (V.47).

Capítulo VI

Conclusiones

De la presente memoria de tesis doctoral podemos extraer las siguientes conclusiones:

- Se presenta el Modelo de Osciladores Anarmónicos Simetrizados (AOSM) como una alternativa a otros métodos para el estudio de la estructura vibracional molecular y se desarrollan las diferentes técnicas necesarias para la aplicación de este modelo.
- Se argumentan las ventajas que proporciona utilizar una base adaptada por simetría frente a la base local no simetrizada y se describe un método de construcción de esta base basado en el *Método de Autofunciones*.
- Se introducen generadores del álgebra dinámica adaptados por simetría. Éstos permiten establecer fácilmente el límite armónico del modelo y realizar la conexión del AOSM con otras aproximaciones, de diferente naturaleza, al estudio de la estructura vibracional. Estos operadores permiten, mediante su acoplamiento tensorial, la generación sistemática de todas las interacciones posibles hasta un orden dado. También facilitan la inclusión en el Hamiltoniano de operadores necesarios para lograr ajustes de calidad espectroscópica, por ejemplo, los correspondientes al momento angular vibracional.
- Se desarrolla un procedimiento para solucionar el problema de la aparición de grados de libertad espúreos. El procedimiento se basa en la eliminación de contribuciones

espúreas de la base y de los generadores adaptados por simetría. Se ilustran los resultados de este método aplicándolo al modo espúreo totalmente simétrico de flexión de una molécula AB_4 tetraédrica. Se comparan los resultados obtenidos con los de otro método existente en la literatura. Más adelante, el método desarrollado se emplea en el cálculo del espectro vibracional del metano.

- Utilizando el modelo AOSM, se presenta un formalismo para el tratamiento de moléculas planas con vibraciones fuera del plano y moléculas no rígidas. En ambos casos el tratamiento se basa en la posibilidad de extraer la información física de configuraciones a las que se ha aumentado artificialmente el número de grados de libertad. La consideración de las simetrías puntuales del problema original y del problema ampliado permite simplificar los cálculos necesarios.
- Se han llevado a cabo ajustes a los resultados de cálculos *ab initio* para los sistemas Na_3^+ , Be_3 , H_3^+ (Simetría \mathcal{D}_{3h}) y Be_4 (Simetría \mathcal{T}_d). En los tres primeros casos se ha demostrado la capacidad del modelo de enfrentarse a situaciones con niveles muy diferentes de anarmonicidad y la adecuada inclusión en el tratamiento de los operadores, como el momento vibracional angular, asociados a niveles doblemente degenerados. El H_3^+ marca el límite de aplicabilidad del modelo pues en este ión la fuerte interacción vibración-rotación hace que sea necesario incluir los grados de libertad rotacionales para conseguir un ajuste fino. En el último caso se ha estudiado la aplicabilidad a un sistema con simetría tetraédrica, que conlleva degeneraciones tridimensionales y una variada gama de operadores en el Hamiltoniano. La conexión con el límite armónico es muy importante para el análisis de estos nuevos operadores.
- Se han ajustado los espectros vibracionales experimentales de las moléculas S_2O (Simetría \mathcal{C}_1), O_3 , SO_2 , H_2O (Simetría \mathcal{C}_{2v}) y CH_4 (Simetría \mathcal{T}_d), aplicando de este modo el modelo a situaciones de carácter y simetría diferentes. En todos los casos es destacable la calidad de los ajustes presentados, similar o mejor a la de los ajustes existentes en la literatura especializada.

- Se ha introducido el estudio de sustituciones isotópicas en el modelo mediante el análisis de los espectros de las especies $^{16}\text{O}_3$ y $^{18}\text{O}_3$, obteniéndose como resultado la posibilidad de predecir razonablemente el espectro de la segunda especie a partir de los resultados para la primera.
- Se ha aprovechado el gran número de datos experimentales existentes en el caso del SO_2 para estudiar la capacidad predictiva del modelo frente a la que tendría un desarrollo de Dunham que utilizara el mismo número de parámetros, obteniéndose resultados satisfactorios.
- Utilizando las autofunciones que resultan de la aplicación del AOSM se han calculado las intensidades de transición dipolares del H_2O . Los resultados muestran un acuerdo cualitativo con los datos experimentales y son de mejor calidad a los obtenidos con otras aproximaciones sencillas a este problema.
- Se ha desarrollado un método que permite el cálculo de los factores de Franck-Condon para moléculas poliatómicas. Se ha aplicado a la transición $\tilde{\text{C}}^1\text{A}' \leftarrow \tilde{\text{X}}^1\text{A}'$ del S_2O , obteniéndose un buen acuerdo con los datos experimentales. Con los parámetros resultantes del ajuste de intensidades se ha predicho la geometría del estado electrónico excitado, con resultados compatibles a los obtenidos a través de métodos diferentes. Además, se plantea la posibilidad de extraer información de las intensidades para resolver posibles ambigüedades en la construcción del Hamiltoniano, al ser éstas muy sensibles a la forma de las autofunciones de este operador.
- Se han planteado las aproximaciones y ecuaciones necesarias para el estudio de la dispersión vibracional inelástica de electrones por moléculas polares. Se han obtenido expresiones analíticas para la sección eficaz diferencial y otros observables relevantes en el problema de la dispersión vibracional elástica de electrones por moléculas polares. Se ha demostrado la limitada validez de la aproximación de Born y el mejor comportamiento de nuestros resultados en el rango angular en que la interacción dipolar eléctrica es dominante.

- Se han realizado cálculos de la sección eficaz diferencial cuasielástica y de la sección eficaz de momento transferido para la dispersión de electrones lentos por las moléculas LiF , KI , NH_3 y H_2O , que abarcan un amplio rango de valores del momento dipolar estático. Se obtiene un buen acuerdo con los datos experimentales y un rango de validez para el método que amplía el rango de la aproximación de Born, recuperándose esta última para valores muy pequeños del ángulo de dispersión. Se encuentran discrepancias con los datos experimentales y cálculos más sofisticados para ángulos crecientes que se explican por la aparición de canales de interacción diferentes al dipolar eléctrico que no han sido tenidos en cuenta en este tratamiento.

Para terminar, como conclusiones generales a esta memoria de tesis, podemos decir que se ha presentado un modelo algebraico para el estudio de la estructura vibracional molecular que permite tratar una variada gama de situaciones experimentales de manera sencilla a la vez que potente y una aproximación analítica a la dispersión de moléculas por electrones polares que mejora sensiblemente los resultados de la aproximación de Born.

Existen diferentes continuaciones al trabajo presentado. Pasamos a citar las más inmediatas:

Si nos centramos en el campo de la estructura vibracional, una importante tarea es finalizar el análisis completo del espectro de fluorescencia del S_2O , incluyendo todas las bandas observadas. En el caso de las intensidades IR es prioritario explorar la posibilidad de realizaciones algebraicas del operador momento dipolar diferentes a la utilizada. El análisis de intensidades es importante pues, una vez que las energías pueden ser reproducidas satisfactoriamente, constituyen el siguiente examen al modelo.

También podría realizarse el ajuste del espectro experimental del formaldehído, recientemente medido de forma muy precisa, mediante el formalismo presentado para moléculas planas.

Por último, la realización de un código informático que unificara los hasta ahora existentes facilitaría la tarea de ajuste y haría más atractivo el uso del modelo.

-

En el caso de la dispersión, la continuación natural del trabajo presentado sería el análisis de la dispersión vibracional inelástica, utilizando los resultados del modelo AOSM para introducir la estructura vibracional molecular en el problema.

Otro trabajo que podría llevar a resultados de cierta relevancia tendría como propósito sustituir la aproximación de Born por el tratamiento presentado en aquellos cálculos de canales acoplados que utilicen la aproximación de Born para la región de ángulos pequeños.

Apéndice A: Isomorfismo entre álgebra $u(2)$ y osciladores de Morse y Pöschl–Teller monodimensionales

En este apéndice se estudia el isomorfismo existente entre los potenciales de Morse y Pöschl–Teller en una dimensión y el álgebra de Lie $u(2)$. En primer lugar daremos una breve introducción al álgebra $u(2)$, tras ella presentaremos las principales características de los potenciales que nos interesan y, por último, estableceremos el isomorfismo entre ambos potenciales y la aproximación algebraica. Este apéndice es de especial interés al conectar el tratamiento algebraico con el tratamiento en el espacio de coordenadas, lo que no siempre es posible.

A.1 El álgebra $u(2)$

Como pusimos de manifiesto en el prólogo, $u(2)$ es el álgebra de Lie naturalmente indicada para actuar como álgebra dinámica en problemas monodimensionales [37]. Posee cuatro generadores y su realización de Jordan, en términos de productos bilineales de dos operadores de creación–aniquilación bosónicos a y b , viene dada por [17, 36, 46, 47]

$$u(2) \Rightarrow \{b^\dagger b, a^\dagger a, a^\dagger b, b^\dagger a\} \quad , \quad (\text{A.1})$$

donde a y b cumplen

$$[a, a^\dagger] = [b, b^\dagger] = 1 \quad , \quad (\text{A.2})$$

siendo nulos el resto de conmutadores posibles. El álgebra $u(2)$ es isomórfica a $su(2) \oplus u(1)$, lo que se pone de manifiesto si reescribimos los generadores como

$$\begin{aligned} su(2) \oplus u(1) \Rightarrow \left\{ \hat{J}_x = \frac{a^\dagger b + b^\dagger a}{2}, \hat{J}_y = \frac{a^\dagger b - b^\dagger a}{2i}, \hat{J}_z = \frac{a^\dagger a - b^\dagger b}{2} \right\} \\ \oplus \left\{ \hat{N} = \hat{n}_b + \hat{n}_a = b^\dagger b + a^\dagger a \right\} . \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

El operador \hat{N} es el operador invariante de $u(2)$ lineal en los generadores y los operadores \hat{J}_i cumplen las relaciones de conmutación del momento angular, formando la representación de Schwinger de $su(2)$.

Las posibles subálgebras de $u(2)$ son $u(1)$ y $so(2)$, pero al ser isomórficas ambas cadenas están relacionadas entre sí [36]. Trataremos brevemente los dos casos.

A.1.1 Límite $u(1)$

En este caso nos interesa la cadena $u(2) \supset u(1)$. El álgebra $u(1)$ posee un solo generador, $\hat{n}_a = a^\dagger a$. Por tanto este generador es también su único operador de Casimir y tenemos¹

$$\begin{aligned} u(2) \supset u(1) \\ \hat{N} \quad \hat{n}_a \\ |[N] \quad , \quad n_a \rangle \quad , \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

donde podemos definir la base $|[N], n_a \rangle$ como

$$|[N], n_a \rangle = \frac{1}{\sqrt{(N - n_a)! n_a!}} b^{\dagger N - n_a} a^{\dagger n_a} |0 \rangle . \quad (\text{A.5})$$

Los elementos de matriz de \hat{N} y \hat{n}_a en esta base son

$$\hat{N} |[N], n_a \rangle = N |[N], n_a \rangle , \quad (\text{A.6})$$

$$\hat{n}_a |[N], n_a \rangle = n_a |[N], n_a \rangle . \quad (\text{A.7})$$

¹En general son necesarios dos parámetros para definir una representación irreducible de $u(2)$, pero al tratar con operadores bosónicos las representaciones irreducibles empleadas son totalmente simétricas. Éstas se denotan como $[N0]$ y basta con un único parámetro N al ser el segundo siempre cero.

A.1.2 Límite $so(2)$

Como hemos señalado anteriormente $u(2) \approx su(2) \oplus u(1)$. En este caso la descomposición de $u(2)$ que nos interesa es

$$\begin{aligned} u(2) &\approx su(2) \oplus u(1) \supset so(2) \\ \hat{N} &\quad \hat{J}^2 & \quad \hat{J}_y \end{aligned} \quad , \quad (\text{A.8})$$

donde incluimos los operadores de Casimir de las álgebras de interés. Hemos escogido la subálgebra $so(2)$ con generador \hat{J}_y . Puede demostrarse de manera trivial que $\hat{J}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2 = \hat{N}(\hat{N} + 2)/4$ y, por tanto, se cumple que $N = 2j$. Si llamamos σ a la etiqueta de $so(2)$, entonces por las reglas de ramificación de $u(n) \supset so(n)$ se cumple que $\sigma = \pm N, \pm N \mp 2, \dots, 1$ ó 0 (ya sea N impar o par). Si tenemos en cuenta que $j = N/2$ y llamamos $m_y = \sigma/2$ obtenemos para m los valores permitidos en el álgebra de momento angular: $m_y = j, j - 1, \dots, -j + 1, -j$. En este caso se cumple

$$\hat{N} |[N], m_y\rangle = N |[N], m_y\rangle \quad (\text{A.9})$$

$$\hat{J}_y |[N], m_y\rangle = m_y |[N], m_y\rangle \quad . \quad (\text{A.10})$$

El desarrollo de la base $|[N], m_y\rangle$ en términos de los operadores b^\dagger y a^\dagger es algo más complejo que (A.5). Para llegar a ello es suficiente tener en cuenta que la base $|[N], m_z\rangle$ es idéntica a la del límite $u(1)$ por ser los operadores \hat{n}_a y \hat{n}_b diagonales en esta base. Así

$$\begin{aligned} \hat{J}_z |[N], n_a\rangle &= \frac{1}{2}(\hat{n}_a - \hat{n}_b) |[N], n_a\rangle \\ &= (2n_a - N)/2 |[N], n_a\rangle \\ &= m_z |[N], n_a\rangle \quad . \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

Según esto $m_z = n_a - j$ y, por tanto, teniendo en cuenta (A.5) los autoestados de \hat{J}_z pueden escribirse como

$$|j, m_z\rangle = \frac{1}{\sqrt{(j + m_z)!(j - m_z)!}} b^{\dagger j - m_z} a^{\dagger j + m_z} |0\rangle \quad . \quad (\text{A.12})$$

Para hallar la expresión de los autoestados de \hat{J}_y , una vez conocidos los de \hat{J}_z basta efectuar una rotación en el espacio de los $\{a^\dagger, b^\dagger\}$ que transforme \hat{J}_z en \hat{J}_y [36]. Esto lleva

a

$$|j, m_y\rangle = \frac{1}{2^j \sqrt{(j+m_y)!(j-m_y)!}} (a^\dagger - ib^\dagger)^{j-m_z} (a^\dagger + ib^\dagger)^{j+m_z} |0\rangle . \quad (\text{A.13})$$

A continuación demostramos que $u(2)$ es el álgebra de simetría del oscilador armónico bidimensional², esto es, que el Hamiltoniano del oscilador armónico bidimensional se puede escribir en términos del operador de Casimir \hat{N} de $u(2)$. Escogiendo las unidades adecuadas, con $\hbar = \omega = 1$ el Hamiltoniano de un oscilador armónico en dos dimensiones resulta ser

$$\hat{H} = (P_X^2 + P_Y^2 + X^2 + Y^2) / 2 . \quad (\text{A.14})$$

La conexión clásica entre operadores bosónicos de creación y aniquilación y el espacio de coordenadas es la siguiente

$$a = (X + iP_X) / \sqrt{2} , \quad a^\dagger = (X - iP_X) / \sqrt{2} \quad (\text{A.15})$$

$$b = (Y + iP_Y) / \sqrt{2} , \quad a^\dagger = (Y - iP_Y) / \sqrt{2} . \quad (\text{A.16})$$

Llevando esto a (A.14) de forma trivial se demuestra que el Hamiltoniano en función de los operadores bosónicos se escribe

$$\hat{H} = a^\dagger a + b^\dagger b + 1 = \hat{N} + 1 . \quad (\text{A.17})$$

Hay que destacar la diferencia entre los conceptos de álgebra dinámica y álgebra de simetría. El álgebra $u(2)$ será el álgebra dinámica de potenciales monodimensionales como los potenciales de Morse y Pöschl-Teller que estudiaremos más adelante. Sin embargo en el caso del oscilador armónico bidimensional es su álgebra de simetría. En este caso, si fijamos una representación irreducible de $u(2)$ dando un valor al parámetro N , la base que generamos está formada por estados degenerados, con un mismo valor de la energía $E = N + 1$. La acción de los generadores (A.1) permite pasar de un estado a otro dentro de este conjunto de estados degenerados. Sin embargo, en el problema monodimensional, la base construida a partir de un valor de N está formada por estados no degenerados, constituyendo sus integrantes todo el espacio de estados ligados del potencial. En este

²En general $u(n)$ es el álgebra de simetría de un oscilador armónico n-dimensional.

caso los generadores del álgebra conectan estados a diferentes energías. Esto es lo que hace necesario tratar problemas monodimensionales con un álgebra que en principio es apropiada para problemas bidimensionales. Como veremos más adelante, y es norma en este tipo de problemas, al pasar a la aproximación algebraica es necesario añadir un grado extra de libertad a los físicos [17, 23].

A.2 Potenciales de Morse y Pöschl-Teller

Los potenciales que nos interesan son tales que permiten una solución analítica de la ecuación de Schrödinger en una dimensión. Forman parte de lo que se ha dado en llamar problemas exactamente solubles. La implicación de las álgebras de Lie en estos problemas exactamente solubles es mucho más profunda de lo que vamos a tratar aquí, permitiendo una clasificación sistemática y exhaustiva de estos problemas [118]. Los potenciales de Morse y Pöschl-Teller son isoespectrales, poseen el mismo espectro de energías. En la figura A.2 se muestra la forma de ambos potenciales y las energías de los estados ligados para $\sqrt{2\mu V_0}/a\hbar = 7.5$. El tratamiento clásico de los mismos puede encontrarse en [40, 117, 119].

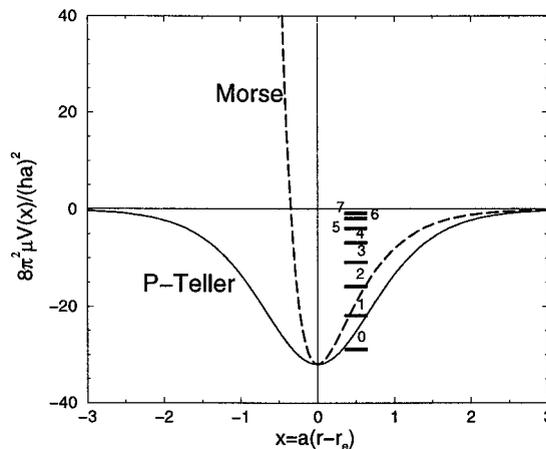


Figura A.1: Potenciales de Morse y Pöschl-Teller y energías de los estados ligados.

El potencial de Morse es una buena aproximación al potencial internuclear en una molécula diatómica. A diferencia del oscilador armónico su valor asintótico cuando la

separación de los núcleos tiende a infinito es constante. Esto permite la aparición de un continuo de estados no ligados. Estamos interesados únicamente en la descripción de los estados ligados aunque utilizando álgebras de Lie no compactas es posible tomar en cuenta también los estados del continuo [46, 47]. En la figura A.2 se muestra la forma del potencial de Morse

$$V_M(x) = V_0 \left(e^{-2ax} - 2e^{-ax} \right) \quad , \quad (\text{A.18})$$

donde para una molécula diatómica $x = r - r_e$, siendo r la distancia entre los núcleos y r_e la distancia de equilibrio. La ecuación de Schrödinger en este caso es

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left[E - V_0 \left(e^{-2ax} - 2e^{-ax} \right) \right] \psi(x) = 0 \quad , \quad (\text{A.19})$$

siendo μ la masa reducida del sistema. Las funciones $\psi(x)$ soluciones de esta ecuación tienen la forma [119]

$$\psi_n(x) = \sqrt{2d\mathcal{N}_n} e^{-de^{-ax}} \left(2de^{-ax} \right)^{(2d-2n-1)/2} L_n^{2d-2n-1} (2de^{-dx}) \quad , \quad (\text{A.20})$$

siendo $d = \sqrt{2\mu V_0}/a\hbar$, L_n^k polinomios asociados de Laguerre, \mathcal{N}_n la constante de normalización y $n = 0, 1, 2, \dots, n < d - 1/2$. El espectro asociado a este potencial es

$$E_n = -V_0 + a\hbar \sqrt{\frac{2V_0}{\mu}} (n + 1/2) - \frac{a^2 \hbar^2}{2\mu} (n + 1/2)^2 \quad , \quad (\text{A.21})$$

que tiene la forma de los primeros términos de la expansión de Dunham (Véase [27]) con $\omega = a\hbar \sqrt{\frac{2V_0}{\mu}}$ y $\omega x = \frac{a^2 \hbar^2}{2\mu}$. Es interesante tener en cuenta que esta solución deja de ser exacta para el problema tridimensional, incluso para los casos de momento angular cero. En el caso monodimensional se cumplen exactamente las condiciones de contorno $\psi(\pm\infty) = 0$, sin embargo para el caso tridimensional tendríamos que exigir que se anulara $x\psi(x)$ para $x = 0$. Pero $x\psi(x) \neq 0$ en $x = 0$ debido a que $V_M(0) \neq \infty$. De cualquier modo para los parámetros de interés $V_M(0) \gg E$ con lo que la solución (A.21) es una muy buena aproximación. Si el momento angular es diferente a cero, no existen soluciones analíticas debido a la presencia del término centrífugo, incluso bajo la aproximación anterior. En el caso de suponer la molécula un rotor rígido ($r = r_e$ en término centrífugo) la corrección a (A.21) resulta ser el término centrífugo $\hbar^2/(2\mu r_e^2) l(l+1) = B_e l(l+1)$.

El segundo potencial del que nos ocuparemos, el potencial de Pöschl-Teller tiene la forma funcional (Ver figura A.2)

$$V_P(x) = -\frac{V_0}{\cosh ax^2} \quad . \quad (\text{A.22})$$

Este potencial no ha sido tan profusamente empleado en el campo de las vibraciones moleculares como el potencial de Morse. Ha cobrado importancia a la hora de modelar ciertos fenómenos de flexión para los que es más adecuado un potencial con un comportamiento simétrico [17]. En este caso la ecuación de Schrödinger es

$$\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left[E + \frac{V_0}{\cosh ax^2} \right] \psi(x) = 0 \quad . \quad (\text{A.23})$$

Las funciones de onda solución de este problema son

$$\psi_n(x) = \mathcal{N} P_j^m(\tanh ax) \quad (\text{A.24})$$

donde $P_j^m(x)$ son las funciones asociadas de Legendre, que hacen $\psi(x)$ nula si $x \rightarrow \infty$ [119]. La energía E_n asociada a la función $\psi_n(x)$ tiene la misma forma que (A.21).

A.3 Conexión con el espacio de coordenadas

Para realizar la conexión de la aproximación algebraica con el espacio de coordenadas recurrimos a (A.15). Nos ocupamos en primer lugar del potencial de Morse. Si escribimos en términos de las variables X e Y los operadores \hat{N} y \hat{J}_y tenemos que

$$\hat{N} = \frac{1}{2} \left(X^2 + Y^2 - \frac{\partial^2}{\partial X^2} - \frac{\partial^2}{\partial Y^2} - 2 \right) \quad (\text{A.25})$$

$$\hat{J}_y = -\frac{i}{2} \left(X \frac{\partial}{\partial Y} - Y \frac{\partial}{\partial X} \right) \quad , \quad (\text{A.26})$$

y si pasamos a variables polares

$$X = r \cos \phi \quad ; \quad 0 \leq r < \infty \quad (\text{A.27})$$

$$Y = r \sin \phi \quad ; \quad 0 \leq \phi < 2\pi \quad , \quad (\text{A.28})$$

entonces (A.25) y (A.26) se convierten en

$$\hat{N} = \frac{1}{2} \left(-\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + r^2 \right) - 1 \quad (\text{A.29})$$

$$\hat{J}_y = -\frac{i}{2} \frac{\partial}{\partial \phi} \quad . \quad (\text{A.30})$$

La ecuación (A.29) es la parte radial de Hamiltoniano del ascilador armónico bidimensional. La solución en coordenadas polares del oscilador armónico bidimensional se relaciona con el límite $u(2) \supset so(2)$, mientras que la solución en coordenadas cartesianas lo hace con el límite $u(2) \supset u(1)$. Si traducimos las ecuaciones (A.9) a coordenadas utilizando (A.29) podemos separar variables haciendo $\psi_{N_m}(r, \phi) = R_{N,m}(r)e^{2im\phi}$ con lo que la primera ecuación en (A.9) se convierte en

$$\frac{1}{2} \left(-\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial}{\partial r} + \frac{4m_y^2}{r^2} + r^2 \right) R_{N,m_y}(r) = (N+1)R_{N,m_y}(r) \quad . \quad (\text{A.31})$$

Si ahora hacemos $r^2 = (N+1)e^{-\rho}$ en (A.31) llegamos a

$$\left[-\frac{d^2}{d\rho^2} + \left(\frac{N+1}{2} \right)^2 (e^{-2\rho} - 2e^{-\rho}) \right] R_{N,m_y}(\rho) = -m_y^2 R_{N,m_y}(\rho) \quad . \quad (\text{A.32})$$

Esta es la ecuación de Schrödinger para el potencial de Morse monodimensional. Para pasar a la forma (A.19) basta con identificar

$$\begin{aligned} x &= \rho/a \quad , \\ N+1 &= \sqrt{\frac{8\mu V_0}{a^2 \hbar^2}} \quad , \\ E &= -\frac{\hbar^2 a^2}{2\mu} M^2 \quad . \end{aligned} \quad (\text{A.33})$$

El parámetro N , llamado anarmonicidad reducida del problema, está directamente ligado a V_0 , la profundidad del potencial de Morse. A mayor N mayor V_0 y nos encontraremos más cerca del límite armónico.

Incluyendo el problema monodimensional en uno bidimensional hemos logrado una conexión entre las autofunciones del potencial de Morse y las representaciones del álgebra $u(2)$. La tercera ecuación de (A.33) nos indica que el Hamiltoniano algebraico del potencial de Morse puede escribirse como

$$\hat{H} = -A\hat{J}_z^2 = -A\hat{C}_2[so(2)] \quad , \quad (\text{A.34})$$

donde queda de manifiesto que la simetría dinámica del problema es $u(2) \supset so(2)$. Si definimos $v = (N - m_y)/2$ y escogemos en (A.9) los estados con $M > 0$ para no reproducir dos veces el espectro del oscilador de Morse, los autoestados del potencial de Morse pueden escribirse como

$$|[N], v\rangle = \sqrt{\frac{(N-v)!}{N!v!}} \hat{J}_-^v |[N], 0\rangle \quad ; \quad v = 0, 1, \dots, N/2 - 1 \quad , \quad (A.35)$$

donde v es el número de cuantos de excitación en el oscilador anarmónico y \hat{J}_- el operador que cumple $\hat{J}_- |[N], m_y\rangle = |[N], m_y - 1\rangle$. Usando v la energía queda

$$E_M = -AM^2 = -\frac{A}{2}(N+1/2) + A(N+1)(v+1/2) - A(v+1/2)^2 \quad , \quad (A.36)$$

con lo que teniendo en cuenta (A.21) tenemos

$$\omega = A(N+1) = a\hbar\sqrt{\frac{2V_0}{\mu}} \quad , \quad (A.37)$$

$$\omega x = A = \frac{a^2\hbar^2}{2\mu} \quad . \quad (A.38)$$

La conexión en el caso del oscilador de Pöschl-Teller se realiza de manera diferente. En vez de (A.26) utilizamos la realización de los generadores de $su(2)$, los operadores de momento angular, en coordenadas esféricas [46]

$$\begin{aligned} \hat{J}_0 &= -i\frac{\partial}{\partial\phi} \quad , \\ \hat{J}_\pm &= e^{\pm i\phi} \left(\pm\frac{\partial}{\partial\theta} + i\cot\phi\frac{\partial}{\partial\phi} \right) \quad , \\ \hat{J}^2 &= \left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right] \quad . \end{aligned} \quad (A.39)$$

Buscamos Ξ_{jm} , autofunciones de \hat{J}^2 y \hat{J}_z .

$$\hat{J}^2\Xi_{jm} = j(j+1)\Xi_{jm} \quad , \quad (A.40)$$

$$\hat{J}_0\Xi_{jm} = m\Xi_{jm} \quad . \quad (A.41)$$

Separando de nuevo variables, las soluciones de (A.40) son de la forma $\Xi_{jm} = u_{jm}(\theta)e^{im\phi}$, con lo que nos queda

$$\left[-\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{m^2}{\sin^2\theta} \right] u_{jm}(\theta) = j(j+1)u_{jm}(\theta) \quad , \quad (A.42)$$

y si hacemos el cambio $\cos \theta = \tanh \rho$, $-\infty < \rho < +\infty$ llegamos a

$$\left[-\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{j(j+1)^2}{\cosh \rho} \right] u_{jm}(\rho) = -m^2 u_{jm}(\rho) \quad . \quad (\text{A.43})$$

Hemos llegado a la ecuación de Schrödinger para el potencial de Pöschl-Teller en su forma adimensional. Para relacionarla con (A.23) basta con hacer

$$\begin{aligned} \rho &= ax \quad , \\ j(j+1) &= \frac{2\mu V_0}{\hbar^2} \quad , \\ m^2 &= -\frac{2\mu}{\hbar^2} E \quad . \end{aligned} \quad (\text{A.44})$$

Como ocurrió antes el parámetro j (o lo que es lo mismo N) se relaciona con V_0 la profundidad del potencial de modo que mientras más profundo sea el potencial mayor es el valor de N . El espectro viene dado por $E = \alpha m^2$, siendo α una constante, por lo que el Hamiltoniano algebraico puede escribirse como

$$\hat{H}_{PT} = \alpha \hat{J}_0^2 \quad , \quad (\text{A.45})$$

y por tanto estamos en el mismo límite $u(2) \supset so(2)$ que en el caso del Morse, y llegaremos la misma expresión (A.36), con un término lineal y otro cuadrático en $v = j - m$.

Es interesante destacar que los potenciales de Morse y Pöschl-Teller dejan de ser isoenergéticos para los estados del continuo y para el caso tridimensional. Además, en el caso tridimensional el álgebra dinámica sería $u(4)$, pero no se puede establecer la conexión como hemos realizado a lo largo de este apéndice.

Apéndice B: El método de ajuste

B.1 Algoritmo de ajuste

Hemos de resolver el conocido como *problema inverso de autovalores*. Nuestro punto de partida lo forman un Hamiltoniano que depende linealmente de n_p parámetros y un conjunto de n_e energías experimentales ($n_e > n_p$). Buscamos el conjunto de parámetros X_k en el Hamiltoniano

$$\hat{H} = \sum_{k=1}^{n_p} X_k \hat{C}_k \quad , \quad (\text{B.1})$$

que hagan mínima la diferencia entre las energías experimentales y las que resulten de diagonalizar \hat{H} [120, 121]. A pesar de la dependencia lineal de \hat{H} en X_k , el problema es no lineal. Las energías teóricas se obtienen como resultado de la diagonalización del Hamiltoniano y salvo los casos triviales en los que la base en la que se diagonalice \hat{H} sea monodimensional o el Hamiltoniano sea directamente diagonal, esto hace que las energías dependan de manera no lineal de los parámetros X_k . Es necesario, por tanto, llevar a cabo un proceso de mínimos cuadrados iterativo.

En este proceso seguimos el esquema de la figura B.1. En primer lugar se definen unos parámetros iniciales X^0 , normalmente por consideraciones físicas. Una vez construido y diagonalizado el Hamiltoniano asociado a los parámetros X^0 , se comparan las energías obtenidas y las experimentales. Según los resultados de esta comparación se calcula un nuevo conjunto de parámetros con los que llevar a cabo la diagonalización. Una vez que los parámetros calculados de esta forma converjan, el procedimiento termina y obtenemos la

mejor aproximación posible a las energías experimentales. A continuación describimos con detalle como se lleva a cabo este proceso de ajuste. Supongamos que la base ortonormal

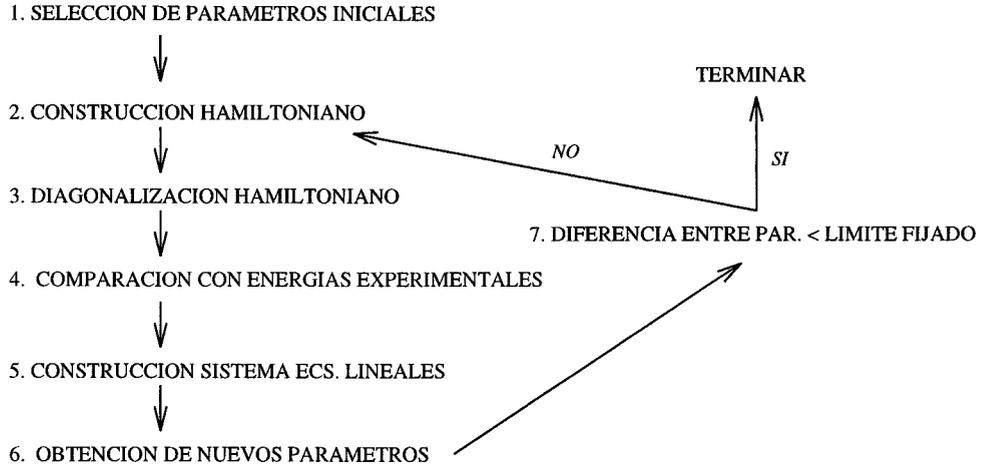


Figura B.1: Esquema del proceso iterativo de ajuste.

en la que se lleva a cabo la diagonalización de \hat{H} es $\{|j\rangle, j = 1, \dots, D\}$ siendo D su dimensión para los parámetros iniciales X^0 . Una vez resuelto el problema de autovalores obtenemos las funciones propias $|\Psi_j\rangle$ y valores propios E_j de \hat{H} tales que

$$\hat{H} |\Psi_j\rangle = E_j |\Psi_j\rangle \quad ; \quad j = 1, \dots, D \quad , \quad (\text{B.2})$$

donde

$$|\Psi_j\rangle = \sum_{i=1}^D a_{ij} |i\rangle \quad . \quad (\text{B.3})$$

Si reescribimos (B.2) esto en notación matricial nos queda $A^{-1}HA = A^tHA = E^1$ donde $[A]_{ij} = a_{ij}$, $[H]_{ij} = \langle i | \hat{H} | j \rangle$ y $[E]_{ij} = E_i \delta_{ij}$. Utilizando la forma del Hamiltoniano (B.1) tenemos

$$[H]_{ij} = [H]_{ji} = \sum_{k=1}^{n_p} X_k [C_k]_{ij} \quad , \quad (\text{B.4})$$

y entonces

$$\langle \Psi_p | \hat{H} | \Psi_{p'} \rangle = \sum_{i=1}^D \sum_{j=1}^D a_{ip} a_{jp'} \sum_{k=1}^{n_p} X_k [C_k]_{ij} = E_p \delta_{pp'} \quad . \quad (\text{B.5})$$

¹Suponemos que \hat{H} es un operador hermítico y real, luego la matriz $[H]_{ij}$ es simétrica y la matriz cambio de base $|j\rangle$ a $|\Psi_j\rangle$ es ortogonal ($A^{-1} = A^t$).

Si definimos la matriz $[B]$ de dimensión $n_p \times D$ como

$$[B]_{l_1 l_2} \equiv b_{l_1 l_2} = \sum_{i,j=1}^d a_{i l_2} a_{j l_1} [C_{l_1}]_{ij} \quad , \quad (\text{B.6})$$

y la introducimos en (B.5) obtenemos

$$\sum_{k=1}^{n_p} b_{kp} X_k = E_p \quad ; \quad p = 1, \dots, D \quad . \quad (\text{B.7})$$

Si llamamos $\{E_i^e\}_{i=1}^{n_e}$ al conjunto de n_e energías experimentales y tenemos en cuenta que $D \geq n_e > n_p$, entonces buscamos que se cumpla

$$\sum_{k=1}^{n_p} b_{kp} X_k = E_p^e \quad ; \quad l = 1, \dots, n_e \quad . \quad (\text{B.8})$$

Supondremos de ahora en adelante que la energía del estado fundamental es nula, lo que es frecuente a la hora de trabajar con datos espectroscópicos. Si no fuese así y $E_0^e \neq 0$ entonces redefiniríamos (B.8) como

$$\sum_{k=1}^{n_p} (b_{kl} - b_{k0}) X_k = E_l^e - E_0^e \quad ; \quad l = 1, \dots, n_e \quad . \quad (\text{B.9})$$

Hemos llegado a un sistema de n_e ecuaciones lineales con n_p incógnitas, por lo tanto es un problema sobredeterminado. Llevamos a cabo un proceso de mínimos cuadrados que nos permita hacer mínima la diferencia entre energías experimentales y calculadas. Definimos $\epsilon_i = E_i - E_i^e$ para $i = 1, \dots, n_e$ y minimizamos la función

$$Q^2(X_1, \dots, X_{n_p}) = \sum_{i=1}^{n_e} \epsilon_i^2 = \sum_{i=1}^{n_e} (E_i - E_i^e)^2 \quad . \quad (\text{B.10})$$

Esta forma de la función Q^2 implica que todos los datos experimentales están afectados del mismo error. En caso de que se tenga acceso a los errores experimentales éstos se tienen en cuenta redefiniendo ϵ_i como $\epsilon_i = (E_i - E_i^e)/\sigma_i^e$ con lo que la función Q^2 queda como

$$Q^2(X_1, \dots, X_{n_p}) = \sum_{i=1}^{n_e} \left(\frac{E_i - E_i^e}{\sigma_i^e} \right)^2 \quad . \quad (\text{B.11})$$

A continuación seguiremos analizando el caso (B.10) para simplificar la notación, aunque el proceso es exactamente el mismo para (B.11).

La condición de mínimo $\frac{\partial Q^2}{\partial X_k} = 0 \quad k = 1, \dots, n_p$ nos lleva a

$$\begin{aligned} \frac{\partial Q^2}{\partial X_k} &= \frac{\partial}{\partial X_k} \sum_{i=1}^{n_e} \left(\sum_{j=1}^{n_p} b_{ji} X_j - E_i^e \right)^2 \\ &= \sum_{i=1}^{n_e} 2 \left(\sum_{j=1}^{n_p} b_{ji} X_j - E_i^e \right) b_{ki} = 0 \quad ; \quad k = 1, \dots, n_p \quad , \end{aligned} \quad (\text{B.12})$$

donde limitamos la matriz B a tener dimensión $n_p \times n_e$ eliminando las columnas cuyos autovalores correspondientes no tengan asociados niveles medidos experimentalmente. Reescribiendo (B.12) llegamos al siguiente sistema de ecuaciones lineales con n_p ecuaciones y n_p incógnitas, para determinar los nuevos valores para los parámetros X_j

$$\sum_{j=1}^{n_p} \sum_{i=1}^{n_e} b_{ki} b_{ji} X_j = \sum_{i=1}^{n_e} E_i^e b_{ki} \quad ; \quad k = 1, \dots, n_p \quad , \quad (\text{B.13})$$

que en notación matricial queda como

$$BB^t X = BE^e \quad , \quad (\text{B.14})$$

siendo X el vector de los parámetros, de dimensión n_p , y E^e el vector de dimensión n_e de las energías experimentales. La solución de este sistema nos proporciona un nuevo conjunto de parámetros, que llamaremos X^1 , con los que construir un nuevo Hamiltoniano supuestamente mejorado. Diagonalizamos este Hamiltoniano y el proceso recomienza de nuevo hasta que los parámetros converjan, o sea, $|X^n - X^{n-1}| \leq \epsilon$ siendo ϵ un límite de convergencia arbitrario (Ver figura B.1).

El número de iteraciones necesarias hasta llegar a la convergencia, incluso la existencia de convergencia, depende fuertemente de los parámetros iniciales X^0 . Para unos parámetros iniciales alejados de los óptimos es probable que el método se pierda con facilidad en mínimos locales y adolece de convergencia. También puede ocurrir que la falta de convergencia se deba a que el conjunto de datos experimentales suministrado no consiga determinar el valor de ciertos parámetros. Esto hace que estos parámetros no determinados varíen sensiblemente a lo largo del proceso de ajuste. Asimismo podría ocurrir que no fuese posible variar ciertos parámetros simultáneamente por estar correlacionados entre sí. Una posible solución a estas situaciones es hacer constantes durante el proceso

de ajuste los parámetros que sean problemáticos, generalmente en valores indicados por la física del problema. Otra herramienta de gran ayuda y que es trivial incorporar al algoritmo presentado es la congelación de parámetros. Si suponemos que congelamos los n_c parámetros $X_{n_p-n_c+1}, X_{n_p-n_c+2}, \dots, X_{n_p}$ simplemente tenemos que reescribir (B.13) como

$$\sum_{j=1}^{n_p-n_c} \sum_{i=1}^{n_e} b_{ki} b_{ji} X_j = \sum_{i=1}^{n_e} \left(E_i^e b_{ki} - \sum_{j=n_p-n_c+1}^{n_p} b_{ki} b_{ji} X_j \right) \quad ; \quad k = 1, \dots, n_p - n_c \quad , \quad (\text{B.15})$$

resolviendo el sistema como lo hicimos en (B.13). Además de congelar los parámetros se puede restringir su variación, buscando una mayor sensibilidad en el método y tratando de evitar la oscilación alrededor de valores extremos. Existen dos formas de llevar esto a cabo. La primera consiste en reescalar la variación del parámetro que resulta del algoritmo de ajuste. Si definimos Ω como factor de reescalado, y suponemos que el resultado de la n -ésima iteración es $X^n \rightarrow X^{n+1} = X^n + \Delta X$, se procede a reescalar ΔX a $\Delta X' = \Delta X/\Omega$ y se toma $X^{n+1} = X^n + \Delta X'$.

La segunda opción es más útil y resulta especialmente adecuada cuando el modelo reproduce cualitativamente la estructura del espectro experimental, pero no sus detalles más finos. Consiste en añadir al sistema inicial de ecuaciones (B.8) las n_p ecuaciones

$$X_j^n = X_j^{n-1} \quad ; \quad j = 1, \dots, n_p \quad , \quad (\text{B.16})$$

y es trivial demostrar que finalmente se llega en vez de (B.14) al sistema

$$(BB^t + I) X^n = BE^e + X^{n-1} \quad . \quad (\text{B.17})$$

En (B.17) hemos supuesto que aplicamos (B.16) a todos los parámetros, aunque en general es posible restringirse sólo a algunos parámetros. Si usando esta fórmula, tras n iteraciones, los parámetros en (B.16) son cercanos a sus valores iniciales entonces es muy probable que los valores iniciales sean muy cercanos a los óptimos o que los datos experimentales no determinen apropiadamente los parámetros.

La calidad del ajuste se mide con dos parámetros, la desviación estándar y, especialmente, la desviación estándar pesada con el número de parámetros ajustados que se

definen como

$$\sigma = \sqrt{\sum_{i=1}^{n_e} \frac{(E_i - E_i^e)^2}{n_e}} \quad (\text{B.18})$$

$$rms = \sqrt{\sum_{i=1}^{n_e} \frac{(E_i - E_i^e)^2}{n_e - n_p}} \quad (\text{B.19})$$

B.2 Matriz de Correlación

La matriz de correlación nos proporciona el grado de correlación entre diferentes parámetros. Permite conocer si existen parámetros irrelevantes o conjuntos de parámetros que deberían aparecer como una determinada combinación lineal.

Definimos la matriz de correlación F como

$$F = BB^t \quad ; \quad [F]_{ij} = \sum_{k=1}^{n_e} b_{ik}b_{jk} \quad , \quad (\text{B.20})$$

y, por tanto, es una matriz simétrica de dimensión $n_p \times n_p$. Esta es la misma matriz del sistema de ecuaciones lineales que tenemos que resolver en el método de mínimos cuadrados (B.14). Diagonalizamos F , obteniendo sus autovalores f_k y autovectores V^k

$$FV^k = f_k V^k \quad ; \quad k = 1, \dots, n_p \quad . \quad (\text{B.21})$$

Los autovectores de F cumplen

$$\sum_{k_1, k_2}^{n_p} V_{k_1}^i V_{k_2}^j [F]_{k_1 k_2} = f_i \delta_{ij} \quad ; \quad \sum_k^{n_p} V_k^i V_k^j = \delta_{ij} = \sum_k^{n_p} V_i^k V_j^k \quad . \quad (\text{B.22})$$

Esto nos permite transformar la ecuación (B.13) de la siguiente manera

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^{n_p} \sum_{i=1}^{n_e} b_{ki} b_{ji} X_j &= \sum_j^{n_p} [F]_{kj} X_j \\ \sum_{j=1}^{n_p} [F]_{kj} \sum_i^{n_p} \delta_{ji} X_i &= \sum_{j=1}^{n_p} [F]_{kj} \sum_{i,l}^{n_p} V_i^l V_j^l X_i \\ &= \sum_{i,j,l}^{n_p} [F]_{kj} V_i^l V_j^l X_i \quad ; \quad k = 1, \dots, n_p \quad . \end{aligned}$$

Multiplicando los dos miembros de (B.13) por $\sum_k V_k^m$ tenemos

$$\sum_{i,j,k,l}^{n_p} V_k^m [F]_{kj} V_i^l V_j^l X_i = f_m \sum_i V_i^m X_i = f_m Y_m \quad . \quad (\text{B.23})$$

Hemos obtenido Y_m ; $m = 1, \dots, n_p$, donde cada Y_m es una combinación de los parámetros X_k . Esto conlleva una reparametrización del Hamiltoniano, aunque resulta trivial pasar de unos parámetros a los otros. La matriz de correlación de los parámetros Y es diagonal, es decir, son parámetros no correlacionados. El parámetro Y_k que corresponde al mayor autovalor f_k es el parámetro mejor determinado y así hasta el que corresponde al autovalor f_k mínimo que es el peor determinado por el conjunto de datos experimentales disponibles.

A este respecto es importante procurar que el conjunto de datos experimentales sea lo más amplio posible, para evitar parámetros indeterminados o que niveles sin cabida en el modelo destruyan el ajuste.

B.3 Estimación de errores de los parámetros ajustables

Es importante contar con una estimación de la incertidumbre aparejada a los diferentes parámetros hallados tras la convergencia del proceso de ajuste. Esto nos dará información acerca de cuáles parámetros están mejor determinados. Partiendo de la función Q^2 definida en (B.10) y tras minimizarla llegamos al sistema (B.14) que podemos reescribir como

$$FX = T \quad , \quad (\text{B.24})$$

siendo $F = BB^t$ la matriz de correlación lineal definida en la sección anterior y $T = BE^e$ el término independiente. Hemos llamado respectivamente f_k y V^k a autovalores y autovectores de la matriz F . Si ahora reescribimos (B.10) en función de F y T quedará

$$Q^2 = \sum_{i,j}^{n_p} X_i X_j [F]_{ij} - 2 \sum_i^{n_p} T_i X_i + \sum_i^{n_e} E_i^{e2} \quad . \quad (\text{B.25})$$

Utilizamos la notación introducida en la sección anterior llamando $Y_k = \sum_i V_i^k X_i$ a los parámetros no correlacionados. Si reescribimos los parámetros X en función de los

parámetros no correlacionados obtenemos

$$Y = V^t X \Rightarrow VY = (VV^t)X = X \Rightarrow X = VY \quad , \quad (\text{B.26})$$

con

$$X_i = \sum_j^{n_p} V_i^j Y_j \quad . \quad (\text{B.27})$$

Expresando Q^2 en función de los parámetros Y obtenemos

$$Q^2(Y) = \sum_{i,j,k,l}^{n_p} Y_k Y_l V_i^k V_j^l [F]_{ij} - 2 \sum_{i,k}^{n_p} T_i V_i^k Y_k + \sum_i^{n_e} E_i^{e2} \quad . \quad (\text{B.28})$$

Teniendo en cuenta (B.22) tenemos que

$$Q^2(Y) = \sum_k^{n_p} Y_k^2 f_k - 2 \sum_{i,k}^{n_p} T_i V_i^k Y_k + \sum_i^{n_e} E_i^{e2} \quad , \quad (\text{B.29})$$

donde no existen términos cruzados como era de esperar al ser Y_k los parámetros no correlacionados. Los parámetros Y son la solución del sistema (B.24) pues teniendo en cuenta que V , la matriz de autovectores de F , es una matriz ortogonal tenemos que

$$\begin{aligned} FX = T &\quad \rightarrow \quad FVV^t X = T \quad \rightarrow \quad FVY = T \\ V^t FVY = V^t T &\quad \rightarrow \quad fY = V^t T \quad \rightarrow \quad Y = f^{-1} V^t T \quad . \end{aligned} \quad (\text{B.30})$$

Substituyendo esta expresión para Y en (B.29) obtenemos el valor Q_{min}^2

$$\begin{aligned} Q_{min}^2 &= \sum_k^{n_p} f_k^{-1} \left(\sum_j^{n_p} V_j^k T_j \right)^2 - 2 \sum_{i,k}^{n_p} T_i V_i^k f_k^{-1} \sum_j^{n_p} V_j^k T_j + \sum_i^{n_e} E_i^{e2} \\ &= - \sum_k^{n_p} f_k^{-1} \sum_j^{n_p} (V_j^k T_j)^2 + \sum_i^{n_e} E_i^{e2} \quad . \end{aligned} \quad (\text{B.31})$$

Si variáramos los parámetros no correlacionados en (B.29) haciendo $Y_k \rightarrow Y_k + \delta Y_k$ entonces

$$\begin{aligned} Q^2(Y + \delta Y) &= \sum_k^{n_p} (Y_k + \delta Y_k)^2 f_k - 2 \sum_{i,k}^{n_p} T_i V_i^k (Y_k + \delta Y_k) + \sum_i^{n_e} E_i^{e2} \\ &= - \sum_k^{n_p} f_k (Y_k)^2 + \sum_k^{n_p} f_k (\delta Y_k)^2 + \sum_i^{n_e} E_i^{e2} \\ &= Q_{min}^2 + \sum_k^{n_p} f_k (\delta Y_k)^2 \quad , \end{aligned} \quad (\text{B.32})$$

donde hemos utilizado la relación (B.30). Para la estimación de errores en los parámetros se impone la condición $Q^2 \leq (1 + \Delta)Q_{min}^2$, siendo Δ el parámetro que fija la variación relativa de Q_{min}^2 que permitiremos. Calculamos a continuación la variación en los parámetros ajustados X que da lugar a una variación en Q_{min}^2 como la fijada por Δ . Así, por ejemplo, si se varía un parámetro correlacionado X_i en $X_i \rightarrow X_i + \delta X_i$, manteniéndose constantes el resto, entonces

$$\delta Y_i = V_j^i \delta Y_j \quad , \quad (B.33)$$

y así

$$\Delta Q^2 = Q^2(Y + \delta Y) - Q_{min}^2(Y) = \sum_k^{n_p} (\delta Y_k)^2 f_k = \sum_k^{n_p} f_k (V_i^k)^2 (\delta X_i)^2 \quad . \quad (B.34)$$

Ya podemos calcular δX_i , la variación máxima permitida del parámetro X_i siendo el resto de parámetros constantes sin que Q^2 salga del límite marcado por Δ . Resulta ser

$$\delta X_i = \Delta^{1/2} Q_{min}^2 \left(\sum_k^{n_p} f_k V_i^k \right)^{-1/2} \quad . \quad (B.35)$$

Definimos de esta forma el llamado error δ , que implica una variación independiente de cada parámetro. Otro tipo de error que nos interesa es el llamado error ϵ . A diferencia del error δ , en este caso se exige que

$$\epsilon X_i = \sum_k^{n_p} V_i^k \delta Y_k \quad (B.36)$$

sea máximo bajo la ligadura

$$\epsilon \sum_k^{n_p} (\delta Y_k)^2 f_k = \Delta Q_{min}^2 \quad . \quad (B.37)$$

si imponemos esta última condición bajo la forma de un multiplicador de Lagrange tendremos que para $i = 1, \dots, n_p$, tiene que cumplirse

$$\frac{\partial}{\partial Y_k} \left\{ \left(\sum_l^{n_p} V_i^l \delta Y_l \right) - \lambda \left(\sum_l^{n_p} (\delta Y_l)^2 f_l - \Delta Q_{min}^2 \right) \right\} = 0 \quad . \quad (B.38)$$

Esto hace que

$$V_i^j = 2\lambda f_j \delta Y_j \Rightarrow \delta Y_j = \frac{V_i^j}{2\lambda f_j} \quad . \quad (B.39)$$

Llevando este valor de δY_j a (B.37) podemos calcular el valor de λ

$$\sum_k f_k \frac{(V_i^k)^2}{4\lambda^2 f_k^2} = \Delta Q_{min}^2 \Rightarrow 4\lambda^2 = \frac{1}{\Delta Q_{min}^2} \sum_k \frac{(V_i^k)^2}{f_k}$$

$$\lambda = \frac{1}{2(\Delta Q^2)_{min}^{1/2}} \left[\frac{(V_i^k)^2}{f_k} \right]^{-1/2},$$

y llegamos a que el error ϵ asociado a cada parámetro es

$$\epsilon X_i = \sum_k^{n_p} V_i^k \delta Y_k = (\Delta Q_{min}^2)^{1/2} \left[\frac{(V_i^k)^2}{f_k} \right]^{1/2}. \quad (B.40)$$

Los únicos parámetros para los que coinciden los errores ϵ y δ son los no correlacionados, Y . Generalmente el error ϵ es mayor que el error δ , al permitir el primero la variación simultánea de todos los parámetros. Así si X_i varía en ϵX_i , entonces el resto de los parámetros, X_j variarán en $[X_j - \epsilon X_j, X_j + \epsilon X_j]$ de forma que la variación de Q^2 permanezca en los límites establecidos. La variación del parámetro X_i bajo la condición de que X_j cambie en ϵX_j se llama $\text{corr}(ij)\epsilon X_j$ donde $\text{corr}(ij)$ es el coeficiente de correlación entre X_i y X_j . Si usamos (B.36) y tenemos en cuenta que $\delta Y_k = V_i^k / (2\lambda f_k)$ entonces la variación en X_j será $\sum_k V_j^k V_i^k / (2\lambda f_k)$. Substituyendo el valor de λ obtenido en (B.40) y suponiendo que la variación de X_j toma la forma $\text{corr}(ij)\epsilon X_j$ llegamos a que

$$\text{corr}(ij) = \frac{\sum_k f_k^{-1} V_i^k V_j^k}{\left(\sum_k f_k^{-1} (V_i^k)^2 \right)^{1/2} \left(\sum_k f_k^{-1} (V_j^k)^2 \right)^{1/2}}. \quad (B.41)$$

Hay que apuntar que lo ideal sería conocer directamente los errores de las magnitudes experimentales, lo que permite una asignación realista de errores. Aún cuando no sea así, los errores y magnitudes que hemos definido permiten asignar una incertidumbre a los parámetros calculados. Estos errores cumplen un importante papel al facilitar la tarea de ajuste. Además de dar una idea de la bondad del modelo, permiten discriminar los parámetros que afectan a operadores relevantes a la hora de construir el Hamiltoniano. En los ajustes incluidos se proporcionan los parámetros con el número de cifras significativas que indica el error δ que tuvieron asignado. A la hora de descartar un parámetro, o mejor

dicho, su operador asociado, es más importante tener en cuenta el error ϵ y descartar un parámetro cuando el valor de este error es superior a su valor.

Apéndice C: Tablas de los grupos de simetría utilizados

En este apéndice se incluye información de interés acerca de los grupos de simetría empleados a lo largo de la tesis.

C_s	E	σ		
A'	1	1	y, z, \mathcal{R}_x	x^2, y^2, z^2, yz
A''	1	-1	$x, \mathcal{R}_y, \mathcal{R}_z$	xy, xz

Tabla C.1: *Tabla de caracteres del grupo de simetría C_s .*

C_{2v}	E	C_2	σ_v^1	σ_v^2		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	\mathcal{R}_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, \mathcal{R}_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, \mathcal{R}_x	yz

Tabla C.2: Tabla de caracteres del grupo de simetría C_{2v} .

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	-1	\mathcal{R}_z	
E	2	-1	0	$(x, y), (\mathcal{R}_x, \mathcal{R}_y)$	$(x^2 - y^2, xy), (xz, yz)$

Tabla C.3: Tabla de caracteres del grupo de simetría C_{3v} .

\mathcal{T}_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1		
E	2	-1	2	0	0		$(-x^2 - y^2 + 2z^2, x^2 - y^2)$
F_1	3	0	-1	1	-1	$(\mathcal{R}_x, \mathcal{R}_y, \mathcal{R}_z)$	
F_2	3	0	-1	-1	1	(x, y, z)	(xy, xz, yz)

Tabla C.4: Tabla de caracteres del grupo de simetría \mathcal{T}_d .

Γ	$D^\Gamma(C_3)$	$D^\Gamma(\sigma)$
E	$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$

Tabla C.5: Forma explícita de la representación irreducible E del grupo C_{3v} .

Γ	$D^\Gamma(C_3^I)$	$D^\Gamma(C_3^{II})$	$D^\Gamma(\sigma_d)$
E	$\begin{bmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$
F_1	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$
F_2	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$

Tabla C.6: Forma explícita de las representaciones irreducibles de dimensión mayor que uno del grupo T_d .

C_s	A'	A''
A'	A'	A''
A''	-	A'

Tabla C.7: Productos directos del grupo de simetría C_s .

C_{2v}	A_1	A_2	B_1	B_2
A_1	A_1	A_2	B_1	B_2
A_2	-	A_1	B_2	B_1
B_1	-	-	A_1	A_2
B_2	-	-	-	A_1

Tabla C.8: Productos directos del grupo de simetría C_{2v} .

C_{3v}	A_1	A_2	E
A_1	A_1	A_2	E
A_2	-	A_1	E
E	-	-	$A_1 \oplus E \oplus \{A_2\}$

Tabla C.9: Productos directos del grupo de simetría C_{3v} .

\mathcal{T}_d	A_1	A_2	E	F_1	F_2
A_1	A_1	A_2	E	F_1	F_2
A_2	-	A_1	E	F_2	F_1
E	-	-	$A_1 \oplus E \oplus \{A_2\}$	$F_1 \oplus F_2$	$F_1 \oplus F_2$
F_1	-	-	-	$A_1 \oplus E \oplus F_1 \oplus \{F_2\}$	$A_2 \oplus E \oplus F_1 \oplus F_2$
F_2	-	-	-	-	$A_1 \oplus E \oplus F_2 \oplus \{F_1\}$

Tabla C.10: *Productos directos del grupo de simetría \mathcal{T}_d .*

$\mu \times \nu$	(ij)	$A_2 \times E$	
Γ_γ	$\langle \Gamma_\gamma; \mu i \nu j \rangle$	(11)	(12)
		E_1	0
		E_2	-1
		1	0
$E \times E$	(11)	(12)	(21)
A_1	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0
A_2	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$
E_1	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0
E_2	0	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$
			(22)
			$\frac{1}{\sqrt{2}}$
			0
			$-\frac{1}{\sqrt{2}}$
			0

Tabla C.11: *Coefficientes de Clebsch-Gordan $C(\mu\nu\Gamma; ij\gamma)$ del grupo C_{3v} .*

$\mu \times \nu$ Γ_γ	(ij) $\langle \Gamma_\gamma; \mu i \nu j \rangle$	$A_2 \times E$			$E \times E$				
		(11)	(12)		(11)	(12)	(21)	(22)	
		E_1	0	1	A_1	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$
		E_2	-1	0	A_2	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	0
				E_1	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	
				E_2	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	
		$E \times F_1$			$E \times F_2$				
		(11)	(12)	(13)	(21)	(22)	(23)		
	$F_{1,1}$	$\frac{1}{2}$	0	0	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	0	0		
	$F_{1,2}$	0	$\frac{1}{2}$	0	0	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	0		
	$F_{1,3}$	0	0	-1	0	0	0		
	$F_{2,1}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	0	0	$-\frac{1}{2}$	0	0		
	$F_{2,2}$	0	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	0	0	$-\frac{1}{2}$	0		
	$F_{2,3}$	0	0	0	0	0	1		
	$F_{1,1}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	0	0	$\frac{1}{2}$	0	0		
	$F_{1,2}$	0	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	0	0	$-\frac{1}{2}$	0		
	$F_{1,3}$	0	0	0	0	0	1		
	$F_{2,1}$	$\frac{1}{2}$	0	0	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	0	0		
	$F_{2,2}$	0	$\frac{1}{2}$	0	0	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	0		
	$F_{2,3}$	0	0	-1	0	0	0		

Tabla C.12: Coeficientes de Clebsch-Gordan $C(\mu\nu\Gamma; ij\gamma)$ del grupo T_d .

$F_1 \times F_1$	(11)	(12)	(13)	(21)	(22)	(23)	(31)	(32)	(33)
A_1	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	0	0	0	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	0	0	0	$\frac{1}{\sqrt{3}}$
E_1	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	0	0	0	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	0	0	0	$-\frac{\sqrt{2}}{3}$
E_2	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0	0	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0	0	0
$F_{1,1}$	0	0	0	0	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	0
$F_{1,2}$	0	0	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0
$F_{1,3}$	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0	0	0	0
$F_{2,1}$	0	0	0	0	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0
$F_{2,2}$	0	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0
$F_{2,3}$	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0	0	0	0
$F_1 \times F_2$	(11)	(12)	(13)	(21)	(22)	(23)	(31)	(32)	(33)
A_2	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	0	0	0	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	0	0	0	$\frac{1}{\sqrt{3}}$
E_1	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0	0	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0	0	0
E_2	$-\frac{1}{\sqrt{6}}$	0	0	0	$-\frac{1}{\sqrt{6}}$	0	0	0	$\frac{\sqrt{2}}{3}$
$F_{1,1}$	0	0	0	0	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0
$F_{1,2}$	0	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0	0	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0
$F_{1,3}$	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0	0	0	0
$F_{2,1}$	0	0	0	0	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	0
$F_{2,2}$	0	0	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0
$F_{2,3}$	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0	0	0	0
$F_2 \times F_2$	(11)	(12)	(13)	(21)	(22)	(23)	(31)	(32)	(33)
A_1	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	0	0	0	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	0	0	0	$\frac{1}{\sqrt{3}}$
E_1	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	0	0	0	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	0	0	0	$-\frac{\sqrt{2}}{3}$
E_2	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0	0	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0	0	0
$F_{1,1}$	0	0	0	0	0	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0
$F_{1,2}$	0	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0	0	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0
$F_{1,3}$	0	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0	0	0	0
$F_{2,1}$	0	0	0	0	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0
$F_{2,2}$	0	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0
$F_{2,3}$	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0	0	0	0

Tabla C.12: Coeficientes de Clebsch-Gordan $C(\mu\nu\Gamma; ij\gamma)$ del grupo T_d (Continuación).

Apéndice D: Espectros vibracionales calculados

En este apéndice se presentan los espectros vibracionales completos, calculados mediante el modelo AOSM, de las moléculas analizadas a lo largo de la tesis. No se incluyen los espectros de los casos en los que se ha comparado con cálculos *ab initio*, pues la predicción no resulta tan interesante como cuando el ajuste se basa en la información experimental.

El formato de las tablas es similar al de las presentadas en el capítulo III, con las energías calculadas y la diferencia entre ellas. Además también se da la mejor asignación para cada energía en la base adaptada por simetría junto con el peso del estado en la autofunción correspondiente. Finalmente se proporcionan los parámetros utilizados para calcular el Hamiltoniano, el residual, la desviación estándar y la rms.

Molécula S₂O X¹A' (II)

.266 (0 4 12)	6796.63	.608 (4 1 5)	7018.73	.517 (4 2 5)	7652.59
.442 (0 3 14)		.378 (4 0 7)		.456 (4 1 7)	
.566 (0 6 8)	6803.99	.997 (3 5 1)	7108.13	.996 (3 6 1)	7737.22
.257 (0 5 10)	6820.88	.974 (3 4 3)	7156.85	.981 (3 0 13)	7749.15
.306 (0 4 12)		.963 (3 0 11)	7161.05	.969 (3 5 3)	7786.51
.464 (0 5 10)	6839.75	.504 (3 3 5)	7183.69	.907 (3 1 11)	7792.86
.418 (0 4 12)		.370 (3 3 5)	7188.66	.531 (3 4 5)	7813.62
Polyad # 21	Ecalc	.583 (3 1 9)		.269 (3 3 7)	
1.000 (5 0 1)	6174.37	.733 (3 2 7)	7201.95	.344 (3 4 5)	7820.24
.998 (4 2 1)	6325.42	.997 (2 7 1)	7253.09	.559 (3 2 9)	
.982 (4 1 3)	6361.96	.981 (2 0 15)	7280.82	.683 (3 3 7)	7834.50
.984 (4 0 5)	6379.82	.981 (2 6 3)	7314.32	.986 (2 0 17)	7844.74
.997 (3 4 1)	6474.62	.918 (2 1 13)	7331.74	.997 (2 8 1)	7880.09
.980 (3 3 3)	6522.83	.863 (2 5 5)	7354.82	.949 (2 1 15)	7912.59
.466 (3 2 5)	6549.70	.655 (2 2 11)	7363.74	.988 (1 0 21)	7916.57
.324 (3 0 9)		.986 (1 0 19)	7375.50	.978 (2 7 3)	7942.08
.413 (3 2 5)	6552.82	.548 (2 4 7)	7376.58	.867 (2 2 13)	7962.82
.580 (3 0 9)		.320 (2 4 7)	7391.35	.989 (0 2 25)	7967.14
.798 (3 1 7)	6564.96	.582 (2 3 9)		.847 (2 6 5)	7983.13
.998 (2 6 1)	6621.59	.998 (1 9 1)	7395.22	.280 (2 4 9)	7993.73
.983 (2 5 3)	6682.12	.988 (0 0 23)	7447.70	.546 (2 3 11)	
.969 (2 0 13)	6696.42	.949 (1 1 17)	7450.09	.547 (2 5 7)	8006.69
.885 (2 4 5)	6722.13	.985 (1 8 3)	7469.51	.960 (1 1 19)	8007.34
.774 (2 1 11)	6729.42	.876 (1 2 15)	7507.29	.997 (1 10 1)	8019.89
.544 (2 3 7)	6742.30	.928 (1 7 5)	7523.11	.290 (2 5 7)	8022.79
.253 (2 2 9)		.998 (0 11 1)	7534.12	.585 (2 4 9)	
.354 (2 3 7)	6755.46	.959 (0 1 21)	7544.84	.965 (0 1 23)	8079.82
.575 (2 2 9)		.613 (1 3 13)	7545.48	.916 (1 2 17)	8081.26
.998 (1 8 1)	6765.95	.611 (1 6 7)	7555.31	.983 (1 9 3)	8095.12
.982 (1 0 17)	6814.70	.376 (1 4 11)	7570.03	.828 (1 3 15)	8137.67
.986 (1 7 3)	6839.37	.510 (1 5 9)	7587.89	.922 (1 8 5)	8149.53
.924 (1 1 15)	6872.63	.380 (1 4 11)		.998 (0 12 1)	8156.24
.935 (1 6 5)	6892.19	.988 (0 10 3)	7622.03	.273 (1 5 11)	8174.40
.998 (0 10 1)	6907.31	.916 (0 2 19)	7625.28	.484 (1 4 13)	
.986 (0 0 21)	6909.22	.836 (0 3 17)	7688.43	.933 (0 2 21)	8176.23
.730 (1 2 13)	6912.03	.950 (0 9 5)	7689.06	.594 (1 7 7)	8183.06
.619 (1 5 7)	6923.41	.510 (0 4 15)	7732.64	.312 (1 5 11)	8199.32
.446 (1 3 11)	6936.38	.683 (0 8 7)	7735.10	.472 (1 6 9)	8218.15
.550 (1 4 9)	6953.16	.389 (0 6 11)	7755.76	.410 (1 5 11)	
.345 (1 3 11)		.451 (0 7 9)	7771.04	.987 (0 11 3)	8245.25
.949 (0 1 19)	6990.40	.388 (0 5 13)		.882 (0 3 19)	8255.88
.988 (0 9 3)	6994.18	.555 (0 6 11)	7791.81	.947 (0 10 5)	8313.30
.882 (0 2 17)	7054.39	Polyad # 24	Ecalc	.788 (0 4 17)	8318.13
.954 (0 8 5)	7060.24	1.000 (6 0 0)	6962.89	.589 (0 9 7)	8359.25
.695 (0 3 15)	7100.03	.999 (5 2 0)	7107.89	.464 (0 5 15)	8362.09
.789 (0 7 7)	7105.16	.988 (5 1 2)	7143.31	.377 (0 7 11)	8382.79
.388 (0 5 11)	7124.33	.989 (5 0 4)	7159.92	.429 (0 8 9)	8399.24
.473 (0 6 9)	7138.44	.999 (4 4 0)	7250.75	.373 (0 6 13)	
.390 (0 4 13)		.987 (4 3 2)	7297.72	.536 (0 7 11)	8420.90
.571 (0 5 11)	7158.24	.686 (4 0 8)	7322.31	.266 (0 6 13)	
Polyad # 22	Ecalc	.723 (4 2 4)	7325.23	Polyad # 26	Ecalc
1.000 (5 1 0)	6473.30	.824 (4 1 6)	7336.60	.999 (6 1 0)	7594.79
1.000 (5 0 2)	6508.52	.999 (3 6 0)	7391.12	.999 (6 0 2)	7619.49
.999 (4 3 0)	6617.85	.990 (3 5 2)	7450.26	.999 (5 3 0)	7738.22
.991 (4 2 2)	6664.40	.975 (3 0 12)	7457.74	.977 (5 2 2)	7773.89
.905 (4 1 4)	6691.14	.889 (3 4 4)	7488.94	.276 (5 1 4)	7786.94
.913 (4 0 6)	6700.70	.826 (3 1 10)	7492.51	.714 (5 0 6)	
.999 (3 5 0)	6760.14	.519 (3 3 6)	7506.92	.703 (5 1 4)	7792.88
.992 (3 4 2)	6818.67	.329 (3 2 8)		.285 (5 0 6)	
.911 (3 3 4)	6856.97	.402 (3 3 6)	7518.64	.999 (4 5 0)	7879.30
.916 (3 0 10)	6859.00	.543 (3 2 8)		.972 (4 0 10)	7925.82
.491 (3 2 6)	6873.95	.999 (2 8 0)	7528.64	.984 (4 4 2)	7926.74
.419 (3 1 8)		.984 (2 0 16)	7565.31	.304 (4 3 4)	7951.66
.450 (3 2 6)	6883.79	.992 (2 7 2)	7600.52	.444 (4 1 8)	
.515 (3 1 8)		.938 (2 1 14)	7624.77	.575 (4 3 4)	7955.51
.999 (2 7 0)	6899.79	.987 (2 0 20)	7648.47	.406 (4 1 8)	
.993 (2 6 2)	6970.89	.950 (2 6 4)	7651.85	.768 (4 2 6)	7968.07
.977 (2 0 14)	6991.21	.999 (1 10 0)	7662.94	.999 (3 7 0)	8017.66
.956 (2 5 4)	7021.56	.800 (2 2 12)	7666.09	.985 (3 0 14)	8035.38
.877 (2 1 12)	7033.35	.599 (2 5 6)	7681.18	.988 (3 6 2)	8077.46
.999 (1 9 0)	7036.44	.262 (2 4 8)		.935 (3 1 12)	8087.79
.595 (2 4 6)	7050.35	.274 (2 5 6)	7691.71	.874 (3 5 4)	8116.58
.260 (2 3 8)		.498 (2 3 10)		.988 (2 0 18)	8119.18
.277 (2 4 6)	7059.10	.596 (2 4 8)	7707.65	.738 (3 2 10)	8121.77
.560 (2 2 10)		.300 (2 3 10)		.538 (3 4 6)	8135.80
.641 (2 3 8)	7074.01	.989 (0 0 24)	7709.77	.254 (3 3 8)	
.256 (2 2 10)		.956 (0 1 18)	7731.21	.363 (3 4 6)	8149.05
.984 (1 0 18)	7097.59	.993 (1 9 2)	7748.10	.561 (3 3 8)	
.994 (1 8 2)	7120.66	.999 (0 12 0)	7793.62	.999 (2 9 0)	8152.96
.939 (1 1 16)	7163.92	.901 (1 2 16)	7796.84	.989 (1 0 22)	8179.84
.999 (0 11 0)	7169.71	.965 (1 8 4)	7812.50	.957 (2 1 16)	8195.28
.987 (0 0 22)	7180.87	.963 (0 1 22)	7814.73	.990 (0 0 26)	8219.85
.968 (1 7 4)	7184.20	.767 (1 3 14)	7844.50	.991 (2 8 2)	8225.66
.833 (1 2 14)	7212.45	.815 (1 7 6)	7855.73	.898 (2 2 14)	8254.11
.829 (1 6 6)	7226.74	.367 (1 5 10)	7871.59	.945 (2 7 4)	8277.71
.334 (1 4 10)	7240.92	.324 (1 4 12)		.964 (1 1 20)	8278.54
.428 (1 3 12)		.511 (1 6 8)	7884.96	.999 (1 11 0)	8284.80
.527 (1 5 8)	7253.59	.352 (1 4 12)		.718 (2 3 12)	8294.51
.317 (1 3 12)		.994 (0 11 2)	7892.62	.607 (2 6 6)	8307.79
.995 (0 10 2)	7267.61	.925 (0 2 20)	7903.21	.254 (2 5 8)	
.955 (0 1 20)	7270.08	.582 (1 5 10)	7903.58	.267 (2 6 6)	8320.00
.256 (1 5 8)	7271.09	.974 (0 10 4)	7970.60	.439 (2 4 10)	
.589 (1 4 10)		.863 (0 3 18)	7974.69	.557 (2 5 8)	8336.86
.902 (0 2 18)	7342.36	.878 (0 9 6)	8027.59	.337 (2 4 10)	
.976 (0 9 4)	7344.56	.718 (0 4 16)	8028.35	.968 (0 1 24)	8340.16
.791 (0 3 16)	7396.97	.425 (0 8 8)	8058.90	.927 (1 2 18)	8360.61
.904 (0 8 6)	7400.63	.317 (0 5 14)	8067.03	.993 (1 10 2)	8370.95
.271 (0 5 12)	7430.16	.318 (0 7 10)	8085.97	.999 (0 13 0)	8412.81
.279 (0 4 14)		.261 (0 5 14)		.861 (1 3 16)	8425.50
.498 (0 7 8)	7437.53	.393 (0 7 10)	8106.91	.963 (1 9 4)	8436.26
.281 (0 4 14)		.463 (0 6 12)		.938 (0 2 22)	8444.39
.289 (0 6 10)	7455.63	Polyad # 25	Ecalc	.695 (1 4 14)	8472.17
.427 (0 6 10)	7475.58	1.000 (6 0 1)	7294.04	.804 (1 8 6)	8480.29
.443 (0 5 12)		.996 (5 2 1)	7443.82	.385 (1 6 10)	8497.88
Polyad # 23	Ecalc	.916 (5 1 3)	7469.43	.492 (1 7 8)	8512.02
.998 (5 1 1)	6811.20	.920 (5 0 5)	7477.59	.371 (1 5 12)	
.998 (5 0 3)	6837.00	.996 (4 4 1)	7591.68	.994 (0 12 2)	8512.96
.997 (4 3 1)	6960.71	.939 (4 0 9)	7627.05	.571 (1 6 10)	8531.63
.965 (4 2 3)	6997.51	.941 (4 3 3)	7628.82	.896 (0 3 20)	8532.09
.361 (4 1 5)	7012.23	.438 (4 2 5)	7643.93	.972 (0 11 4)	8592.02
.621 (4 0 7)		.497 (4 1 7)		.824 (0 4 18)	8602.70

Molécula S₂O X¹A' (III)

.892 (0 10 6)	8650.01	.987 (3 7 2)	8700.25	.271 (1 6 13)	
.670 (0 5 16)	8655.30	.991 (0 0 28)	8711.51	.879 (0 4 21)	9426.27
.320 (0 9 8)	8682.92	.894 (3 2 12)	8713.66	.311 (1 8 9)	9444.77
.278 (0 8 10)		.862 (3 6 4)	8739.90	.404 (1 8 9)	9465.37
.364 (0 9 8)	8692.35	.966 (2 1 18)	8745.58	.455 (1 7 11)	
.311 (0 6 14)		.650 (3 3 10)	8746.76	.986 (0 13 3)	9477.69
.345 (0 8 10)	8711.90	.550 (3 5 6)	8760.53	.814 (0 5 19)	9504.18
.289 (0 6 14)		.999 (2 10 0)	8772.72	.943 (0 12 5)	9547.93
.360 (0 8 10)	8733.75	.330 (3 5 6)	8775.06	.691 (0 6 17)	9564.45
.478 (0 7 12)		.572 (3 4 8)		.728 (0 11 7)	9596.18
Polyad # 27	Ecalc	.969 (1 1 22)	8806.40	.319 (0 8 13)	9605.27
.994 (6 1 1)	7923.91	.929 (2 2 16)	8821.08	.381 (0 7 15)	
.994 (6 0 3)	7939.33	.990 (2 9 2)	8846.29	.313 (0 10 9)	9623.61
.994 (5 3 1)	8072.19	.971 (0 1 26)	8846.78	.320 (0 9 11)	
.885 (5 0 7)	8093.84	.858 (2 3 14)	8879.21	.385 (0 10 9)	9642.39
.862 (5 2 3)	8098.09	.940 (2 8 4)	8899.12	.313 (0 8 13)	
.848 (5 1 5)	8107.99	.999 (1 12 0)	8902.02	.494 (0 9 11)	9665.63
.995 (4 5 1)	8218.31	.941 (1 2 20)	8904.44	.324 (0 8 13)	
.981 (4 0 11)	8219.20	.629 (2 4 12)	8918.55	Polyad # 30	Ecalc
.257 (4 4 3)	8255.25	.614 (2 7 6)	8930.16	.998 (7 1 0)	8703.52
.614 (4 1 9)		.256 (2 7 6)	8943.95	.998 (7 0 2)	8717.84
.681 (4 4 3)	8256.05	.382 (2 5 10)		.998 (6 3 0)	8845.99
.273 (4 1 9)		.520 (2 6 8)	8961.68	.947 (6 0 6)	8864.54
.481 (4 3 5)	8271.67	.370 (2 5 10)		.900 (6 2 2)	8870.69
.409 (4 2 7)		.947 (0 2 24)	8966.36	.874 (6 1 4)	8878.89
.460 (4 3 5)	8281.97	.898 (1 3 18)	8985.79	.985 (5 0 10)	8980.60
.498 (4 2 7)		.992 (1 11 2)	8989.21	.998 (5 5 0)	8986.01
.987 (3 0 15)	8316.48	.999 (0 14 0)	9027.26	.916 (5 1 8)	9018.32
.996 (3 7 1)	8361.89	.821 (1 4 16)	9049.88	.955 (5 4 2)	9022.37
.949 (3 1 13)	8377.41	.960 (1 10 4)	9055.48	.427 (5 3 4)	9036.31
.989 (2 0 19)	8388.67	.914 (0 3 22)	9069.82	.497 (5 2 6)	
.964 (3 6 3)	8411.80	.608 (1 5 14)	9095.42	.532 (5 3 4)	9045.24
.849 (3 2 11)	8420.46	.787 (1 9 6)	9100.44	.437 (5 2 6)	
.990 (1 0 23)	8438.35	.391 (1 7 10)	9119.75	.989 (4 0 14)	9068.02
.555 (3 5 5)	8439.38	.994 (0 13 2)	9128.61	.999 (4 7 0)	9123.25
.275 (3 4 7)		.472 (1 8 8)	9134.75	.990 (3 0 18)	9129.63
.323 (3 5 5)	8447.54	.376 (1 6 12)		.959 (4 1 12)	9130.36
.526 (3 3 9)		.558 (1 7 10)	9155.24	.991 (2 0 22)	9168.05
.642 (3 4 7)	8462.67	.866 (0 4 20)	9156.68	.977 (4 6 2)	9171.81
.253 (3 3 9)		.971 (0 12 4)	9208.80	.886 (4 2 10)	9174.99
.991 (0 0 27)	8467.96	.784 (0 5 18)	9226.38	.992 (0 0 26)	9185.18
.962 (2 1 17)	8472.93	.888 (0 11 6)	9267.84	.991 (1 0 30)	9185.78
.997 (2 9 1)	8502.56	.606 (0 6 16)	9277.84	.463 (4 5 4)	9197.66
.917 (2 2 15)	8540.16	.381 (0 10 8)	9302.28	.281 (4 4 6)	
.967 (1 1 21)	8544.88	.294 (0 9 10)		.418 (4 5 4)	9203.72
.976 (2 8 3)	8565.36	.321 (0 10 8)	9313.39	.502 (4 3 8)	
.814 (2 3 13)	8589.64	.275 (0 7 14)		.967 (3 1 16)	9215.36
.970 (0 1 25)	8595.79	.368 (0 9 10)	9333.41	.688 (4 4 6)	9217.99
.835 (2 7 5)	8607.05	.310 (0 7 14)	9356.12	.999 (3 9 0)	9257.33
.324 (2 5 9)	8619.38	.329 (0 9 10)		.971 (2 1 20)	9276.13
.445 (2 4 11)		.489 (0 8 12)		.930 (3 2 14)	9284.13
.541 (2 6 7)	8632.57	Polyad # 29	Ecalc	.973 (1 1 24)	9315.20
.293 (2 4 11)		1.000 (7 0 1)	8400.99	.985 (3 8 2)	9318.60
.935 (1 2 19)	8634.99	.987 (6 2 1)	8549.60	.973 (0 1 28)	9335.02
.997 (1 11 1)	8639.95	.810 (6 0 5)	8560.96	.852 (3 3 12)	9335.31
.263 (2 6 7)	8649.82	.802 (6 1 3)	8566.58	.855 (3 7 4)	9358.85
.585 (2 5 9)		.980 (5 0 9)	8690.45	.265 (3 5 8)	9367.45
.943 (0 2 23)	8707.75	.992 (5 4 1)	8696.29	.564 (3 4 10)	
.883 (1 3 17)	8708.18	.723 (5 1 7)	8718.70	.943 (2 2 18)	9367.83
.982 (1 10 3)	8716.15	.789 (5 3 3)	8722.82	.556 (3 6 6)	9381.05
.778 (1 4 15)	8763.74	.802 (5 2 5)	8734.06	.999 (2 11 0)	9387.90
.917 (1 9 5)	8771.45	.987 (4 0 13)	8790.23	.300 (3 6 6)	9396.71
.998 (0 13 1)	8773.66	.994 (4 6 1)	8840.58	.580 (3 5 8)	
.290 (1 6 11)	8798.69	.949 (4 1 11)	8844.06	.949 (1 2 22)	9428.80
.348 (1 5 13)		.990 (3 0 17)	8863.55	.900 (2 3 16)	9442.68
.906 (0 3 21)	8803.38	.783 (4 5 3)	8878.33	.989 (2 10 2)	9462.41
.556 (1 8 7)	8806.67	.720 (4 2 9)	8879.91	.952 (0 2 26)	9469.56
.279 (1 7 9)	8824.24	.512 (4 4 5)	8895.34	.817 (2 4 14)	9500.05
.252 (1 6 11)		.335 (4 3 7)		.999 (1 13 0)	9514.57
.438 (1 7 9)	8843.98	.415 (4 4 5)	8906.99	.936 (2 9 4)	9516.07
.435 (1 6 11)		.527 (4 3 7)		.917 (1 3 20)	9526.14
.986 (0 12 3)	8863.81	.991 (2 0 21)	8913.06	.266 (2 6 10)	9538.18
.848 (0 4 19)	8882.19	.963 (3 1 15)	8941.13	.531 (2 5 12)	
.945 (0 11 5)	8932.92	.991 (1 0 25)	8941.26	.615 (2 8 6)	9548.29
.740 (0 5 17)	8943.48	.991 (0 0 29)	8950.57	.326 (2 6 10)	9563.56
.705 (0 10 7)	8980.08	.996 (3 8 1)	8982.10	.485 (2 7 8)	9582.10
.280 (0 7 13)	8985.86	.917 (3 2 13)	9001.50	.399 (2 6 10)	
.453 (0 6 15)		.969 (2 1 19)	9013.29	.925 (0 3 24)	9588.36
.280 (0 9 9)	9005.41	.960 (3 7 3)	9032.69	.992 (1 12 2)	9602.85
.354 (0 8 11)		.788 (3 6 5)	9043.84	.665 (1 4 18)	9606.72
.407 (0 9 9)	9023.03	.577 (3 6 5)	9060.91	.999 (0 15 0)	9636.95
.347 (0 7 13)		.272 (3 5 7)		.780 (1 5 16)	9669.95
.516 (0 8 11)	9045.50	.971 (1 1 23)	9063.16	.958 (1 11 4)	9670.14
.295 (0 7 13)		.304 (3 6 5)	9070.56	.889 (0 4 22)	9691.00
Polyad # 28	Ecalc	.487 (3 4 9)		.416 (1 6 14)	9713.95
1.000 (7 0 0)	8078.49	.605 (3 5 7)	9086.47	.649 (1 10 6)	9716.42
.998 (6 2 0)	8222.49	.290 (3 4 9)		.385 (1 8 10)	9737.20
.930 (6 1 2)	8247.06	.972 (0 1 27)	9093.17	.993 (0 14 2)	9739.54
.931 (6 0 4)	8253.87	.937 (2 2 17)	9096.95	.450 (1 9 8)	9753.11
.998 (5 4 0)	8364.27	.996 (2 10 1)	9120.50	.369 (1 7 12)	
.967 (5 0 8)	8394.95	.884 (2 3 15)	9163.51	.543 (1 8 10)	9774.41
.966 (5 3 2)	8400.24	.945 (1 2 21)	9169.03	.256 (1 7 12)	
.369 (5 2 4)	8413.62	.974 (2 9 3)	9184.16	.835 (0 5 20)	9776.98
.586 (5 1 6)		.760 (2 4 13)	9212.17	.970 (0 13 4)	9820.92
.599 (5 2 4)	8421.23	.950 (0 2 25)	9220.28	.743 (0 6 18)	9845.71
.380 (5 1 6)		.827 (2 8 5)	9226.57	.885 (0 12 6)	9881.06
.999 (4 6 0)	8503.47	.357 (2 6 9)	9240.66	.266 (0 8 14)	9895.92
.985 (4 0 12)	8507.32	.353 (2 5 11)		.539 (0 7 16)	
.980 (4 5 2)	8551.44	.530 (2 7 7)	9254.18	.429 (0 11 8)	9917.05
.929 (4 1 10)	8552.49	.327 (2 5 11)		.298 (0 10 10)	
.397 (4 4 4)	8576.77	.997 (1 12 1)	9255.37	.290 (0 11 8)	9930.05
.267 (4 3 6)		.909 (1 3 19)	9258.42	.279 (0 9 12)	
.302 (4 2 8)		.581 (2 6 9)	9272.44	.387 (0 10 10)	9950.50
.481 (4 4 4)	8581.70	.849 (1 4 17)	9330.83	.326 (0 8 14)	
.478 (4 2 8)		.920 (0 3 23)	9331.46	.299 (0 10 10)	9974.02
.988 (3 0 16)	8592.52	.981 (1 11 3)	9332.61	.496 (0 9 12)	
.988 (3 0 16)	8592.52	.726 (1 5 15)	9385.47	Polyad # 31	Ecalc
.725 (4 3 6)	8595.19	.998 (0 14 1)	9386.35	.948 (7 1 1)	9023.81
.999 (3 8 0)	8639.74	.912 (1 10 5)	9388.85	.948 (7 0 3)	9029.29
.990 (2 0 20)	8653.28	.277 (1 7 11)	9418.25	.978 (6 0 7)	9162.37
.958 (3 1 14)	8661.83	.496 (1 9 7)	9426.21	.981 (6 3 1)	9171.10

Molécula S₂O X¹A' (V)

.875 (3 4 14)	10516.19	.941 (0 3 29)	10803.65	.267 (4 7 6)	
.983 (3 10 2)	10541.95	.995 (3 11 1)	10815.89	.306 (4 8 4)	11044.42
.936 (1 3 24)	10548.95	.816 (3 5 13)	10848.55	.453 (4 6 8)	
.764 (3 5 12)	10565.90	.906 (2 4 19)	10862.26	.903 (3 4 16)	11059.07
.938 (0 3 28)	10569.65	.951 (3 10 3)	10868.83	.591 (4 7 6)	11060.58
.847 (3 9 4)	10583.63	.250 (3 7 9)	10888.06	.309 (4 6 8)	
.341 (3 7 8)	10595.81	.581 (3 6 11)		.999 (3 12 0)	11083.05
.397 (3 6 10)		.633 (3 9 5)	10899.86	.913 (2 4 20)	11119.86
.898 (2 4 18)	10599.80	.914 (1 4 23)	10912.69	.846 (3 5 14)	11125.92
.999 (2 13 0)	10604.48	.251 (3 9 5)	10913.79	.982 (3 11 2)	11146.91
.553 (3 8 6)	10609.36	.348 (3 7 9)		.918 (1 4 24)	11159.60
.297 (3 6 10)		.503 (3 8 7)	10931.80	.717 (3 6 12)	11174.79
.584 (3 7 8)	10626.96	.386 (3 7 9)		.921 (0 4 28)	11180.72
.908 (1 4 22)	10661.09	.861 (2 5 17)	10943.83	.846 (3 10 4)	11189.40
.842 (2 5 16)	10673.19	.918 (0 4 27)	10943.91	.367 (3 8 8)	11203.43
.988 (2 12 2)	10680.99	.996 (2 13 1)	10946.88	.319 (3 7 10)	
.914 (0 4 26)	10702.58	.781 (2 6 15)	11008.07	.999 (2 14 0)	11205.84
.999 (1 15 0)	10725.61	.970 (2 12 3)	11013.44	.875 (2 5 18)	11209.49
.731 (2 6 14)	10728.89	.879 (1 5 21)	11016.29	.543 (3 9 6)	11217.11
.929 (2 11 4)	10736.48	.561 (2 7 13)	11053.68	.324 (3 7 10)	
.869 (1 5 20)	10756.86	.803 (2 11 5)	11058.58	.581 (3 8 8)	11235.55
.298 (2 8 10)	10763.79	.889 (0 5 25)	11068.54	.888 (1 5 22)	11270.93
.304 (2 7 12)		.997 (1 15 1)	11073.69	.813 (2 6 16)	11282.07
.568 (2 10 6)	10771.92	.391 (2 9 9)	11078.03	.988 (2 13 2)	11283.43
.304 (2 9 8)	10789.71	.475 (2 10 7)	11093.22	.894 (0 5 26)	11324.07
.419 (2 9 8)	10809.76	.363 (2 8 11)		.999 (1 16 0)	11324.78
.447 (2 8 10)		.829 (1 6 19)	11103.26	.685 (2 7 14)	11336.83
.991 (1 14 2)	10816.21	.552 (2 9 9)	11113.94	.927 (2 12 4)	11339.92
.882 (0 5 24)	10819.69	.979 (1 14 3)	11154.31	.845 (1 6 20)	11365.85
.808 (1 6 18)	10835.76	.744 (1 7 17)	11173.01	.276 (2 9 10)	11369.56
.999 (0 17 0)	10842.00	.851 (0 6 23)	11177.12	.505 (2 11 6)	11377.54
.955 (1 13 4)	10885.69	.997 (0 17 1)	11195.91	.258 (2 8 12)	
.696 (1 7 16)	10897.09	.904 (1 13 5)	11213.70	.337 (2 10 8)	11396.23
.839 (0 6 22)	10920.54	.254 (1 9 13)	11224.44	.257 (2 8 12)	
.729 (1 12 6)	10933.12	.562 (1 8 15)		.991 (1 15 2)	11415.90
.299 (1 9 12)	10939.36	.410 (1 12 7)	11248.49	.387 (2 10 8)	11417.00
.410 (1 8 14)		.290 (1 11 9)		.466 (2 9 10)	
.993 (0 16 2)	10947.23	.318 (1 12 7)	11259.85	.860 (0 6 24)	11428.98
.306 (1 11 8)	10958.81	.795 (0 7 21)	11269.16	.999 (0 18 0)	11437.32
.341 (1 10 10)		.389 (1 11 9)	11279.99	.777 (1 7 18)	11443.83
.403 (1 11 8)	10976.70	.314 (1 9 13)		.954 (1 14 4)	11486.55
.324 (1 9 12)		.984 (0 16 3)	11291.12	.651 (1 8 16)	11504.11
.505 (1 10 10)	10999.44	.311 (1 11 9)	11302.92	.813 (0 7 22)	11528.86
.313 (1 9 12)		.495 (1 10 11)		.755 (1 13 6)	11535.17
.773 (0 7 20)	11004.61	.706 (0 8 19)	11344.08	.993 (0 17 2)	11543.94
.968 (0 15 4)	11031.13	.938 (0 15 5)	11365.03	.332 (1 10 12)	11544.80
.658 (0 8 18)	11071.22	.264 (0 10 15)	11400.83	.344 (1 9 14)	
.880 (0 14 6)	11093.64	.532 (0 9 17)		.303 (1 11 10)	11562.96
.317 (0 10 14)	11118.52	.748 (0 14 7)	11416.88	.279 (1 12 8)	11581.89
.393 (0 9 16)		.344 (0 11 13)	11435.95	.290 (1 10 12)	
.498 (0 13 8)	11132.90	.382 (0 13 9)	11451.85	.483 (1 11 10)	11605.29
.278 (0 12 10)		.314 (0 13 9)	11473.81	.340 (1 10 12)	
.252 (0 13 8)	11150.01	.255 (0 10 15)		.741 (0 8 20)	11611.91
.340 (0 11 12)		.417 (0 12 11)	11499.15	.968 (0 16 4)	11629.17
.410 (0 12 10)	11171.35	.397 (0 11 13)		.614 (0 9 18)	11677.35
.334 (0 10 14)				.879 (0 15 6)	11692.96
.499 (0 11 12)	11196.36			.327 (0 11 14)	11722.86
Polyad # 35	Ecalc	1.000 (9 0 0)	10271.23	.309 (0 10 16)	
.954 (8 0 3)	10105.98	.986 (8 0 4)	10403.24	.516 (0 14 8)	11734.09
.954 (8 1 1)	10111.82	.955 (8 2 0)	10413.54	.350 (0 12 12)	11753.25
.990 (7 0 7)	10218.40	.943 (8 1 2)	10418.33	.413 (0 13 10)	11775.11
.933 (7 1 5)	10249.74	.993 (0 0 36)	10502.18	.327 (0 11 14)	
.912 (7 3 1)	10257.34	.963 (7 1 6)	10542.61	.494 (0 12 12)	11800.81
.874 (7 2 3)	10264.72	.990 (7 4 0)	10553.70		
.993 (0 0 35)	10293.22	.993 (1 0 32)	10558.89	Polyad # 37	Ecalc
.992 (6 0 11)	10299.96	.251 (7 3 2)	10564.13	1.000 (9 0 1)	10576.72
.993 (1 0 31)	10340.97	.721 (7 2 4)		.991 (8 0 5)	10694.97
.992 (5 0 15)	10353.56	.740 (7 2 4)	10570.82	.993 (0 0 37)	10707.04
.969 (6 1 9)	10356.42	.993 (7 2 4)		.901 (8 1 3)	10718.37
.993 (2 0 27)	10373.20	.993 (6 0 12)	10571.31	.910 (8 2 1)	10724.35
.993 (4 0 19)	10381.92	.993 (2 0 28)	10600.62	.993 (1 0 33)	10772.55
.993 (3 0 23)	10387.64	.993 (5 0 16)	10613.00	.993 (7 0 9)	10780.98
.909 (6 2 7)	10395.08	.993 (3 0 24)	10625.13	.993 (2 0 29)	10823.63
.970 (6 5 1)	10401.48	.993 (4 0 20)	10630.08	.993 (7 1 7)	10830.02
.405 (6 4 3)	10414.74	.974 (6 1 10)	10636.29	.993 (6 0 13)	10837.57
.525 (6 3 5)		.937 (6 2 8)	10683.77	.993 (3 0 25)	10858.05
.565 (6 4 3)	10422.76	.996 (6 6 0)	10691.05	.890 (7 2 5)	10861.01
.408 (6 3 5)		.978 (0 1 34)	10693.57	.993 (5 0 17)	10867.52
.974 (5 1 13)	10433.92	.976 (5 1 14)	10701.54	.905 (7 4 1)	10867.97
.977 (0 1 33)	10477.91	.677 (6 3 6)	10712.46	.993 (4 0 21)	10873.50
.976 (4 1 17)	10485.10	.804 (6 5 2)	10717.25	.851 (7 3 3)	10876.22
.946 (5 2 11)	10497.21	.781 (6 4 4)	10728.67	.978 (0 1 35)	10905.03
.977 (1 1 29)	10506.65	.978 (1 1 30)	10731.54	.977 (6 1 11)	10910.95
.977 (3 1 21)	10512.62	.977 (4 1 18)	10741.13	.978 (1 1 31)	10952.09
.977 (2 1 25)	10518.99	.978 (2 1 26)	10753.67	.978 (5 1 15)	10964.14
.275 (5 7 1)	10542.79	.978 (3 1 22)	10757.67	.950 (6 2 9)	10967.07
.633 (5 3 9)		.953 (5 2 12)	10773.22	.979 (2 1 27)	10983.85
.712 (5 7 1)	10542.86	.997 (5 8 0)	10825.29	.979 (4 1 19)	10992.30
.379 (5 6 3)	10567.53	.909 (5 3 10)	10827.52	.979 (3 1 23)	10998.04
.282 (5 5 5)		.958 (4 2 16)	10835.88	.872 (6 3 7)	11005.28
.294 (5 4 7)		.613 (5 7 2)	10862.70	.966 (6 6 3)	11010.32
.954 (4 2 15)	10571.80	.541 (5 4 8)	10863.93	.452 (6 5 3)	11023.79
.514 (5 6 3)	10572.84	.328 (5 7 2)		.459 (6 4 5)	
.432 (5 4 7)		.541 (5 4 8)	10870.71	.514 (6 5 3)	11033.07
.705 (5 5 5)	10586.69	.961 (0 2 32)	10874.46	.450 (6 4 5)	
.957 (3 2 19)	10621.66	.960 (3 2 20)	10874.46	.958 (5 2 13)	11044.10
.920 (4 3 13)	10641.53	.535 (5 6 4)	10879.63	.962 (0 2 33)	11088.96
.960 (0 2 31)	10648.18	.300 (5 5 6)		.960 (4 2 17)	11095.02
.959 (2 2 23)	10649.38	.961 (1 2 28)	10889.49	.924 (5 3 3)	11106.92
.960 (1 2 27)	10657.44	.961 (2 2 24)	10891.51	.962 (1 2 29)	11117.09
.992 (4 9 1)	10681.09	.397 (5 6 4)	10891.61	.962 (3 2 21)	11122.49
.849 (4 4 11)	10693.71	.536 (5 5 6)		.962 (2 2 25)	11129.04
.931 (3 3 17)	10714.33	.929 (4 3 14)	10913.89	.985 (5 8 1)	11149.71
.869 (4 8 3)	10720.63	.998 (4 10 0)	10956.08	.845 (5 4 9)	11151.97
.596 (4 5 9)	10727.12	.878 (4 4 12)	10974.64	.458 (5 7 3)	11175.20
.569 (4 7 5)	10741.25	.936 (3 3 18)	10975.08	.285 (5 6 5)	
.312 (4 7 5)	10756.12	.971 (4 9 2)	11006.70	.936 (4 3 15)	11181.20
.576 (4 6 7)		.940 (2 3 22)	11013.72	.441 (5 7 3)	
.937 (2 3 21)	10763.95	.743 (4 5 10)	11017.26	.465 (5 5 7)	
.891 (3 4 15)	10790.16	.942 (1 3 26)	11032.31	.677 (5 6 5)	11195.73
.939 (1 3 25)	10792.92	.943 (0 3 30)	11033.23	.940 (3 3 19)	11220.95
		.591 (4 8 4)	11034.74	.896 (4 4 13)	11250.36

Molécula S₂O X¹A' (VI)

.944 (0 3 31)	11258.44	.963 (1 2 30)	11340.31	.980 (6 1 13)	11444.87
.943 (2 3 23)	11258.78	.963 (4 2 18)	11349.26	.980 (3 1 25)	11464.98
.944 (1 3 27)	11267.16	.963 (2 2 26)	11362.01	.842 (7 3 5)	11468.17
.992 (4 10 1)	11285.76	.963 (3 2 22)	11365.79	.897 (7 5 1)	11474.47
.814 (4 5 11)	11301.88	.934 (5 3 10)	11381.13	.980 (5 1 17)	11474.48
.912 (3 4 17)	11323.00	.997 (5 9 0)	11429.66	.980 (4 1 21)	11480.33
.871 (4 9 3)	11326.02	.882 (5 4 10)	11434.90	.832 (7 4 3)	11483.58
.281 (4 7 7)	11334.31	.941 (4 3 16)	11443.50	.964 (0 2 35)	11512.81
.526 (4 6 9)		.843 (5 8 2)	11467.87	.962 (6 2 11)	11517.91
.578 (4 8 5)	11348.11	.667 (5 5 8)	11470.42	.964 (1 2 31)	11559.18
.283 (4 8 5)	11363.88	.946 (0 3 32)	11479.32	.964 (5 2 15)	11570.69
.584 (4 7 7)		.944 (3 3 20)	11482.00	.930 (6 3 9)	11573.64
.918 (2 4 21)	11372.66	.561 (5 7 4)	11485.69	.964 (2 2 27)	11590.48
.867 (3 5 15)	11398.14	.946 (1 3 28)	11497.52	.964 (4 2 19)	11598.66
.922 (1 4 25)	11401.88	.361 (5 7 4)	11498.55	.965 (3 2 23)	11604.43
.924 (0 4 29)	11413.07	.557 (5 6 6)		.829 (6 4 7)	11611.33
.994 (3 12 1)	11418.14	.945 (2 3 24)	11499.19	.960 (6 7 1)	11614.92
.780 (3 6 13)	11455.76	.909 (4 4 14)	11520.95	.493 (6 6 3)	11629.17
.885 (2 5 19)	11470.23	.998 (4 11 0)	11558.12	.398 (6 5 5)	
.949 (3 11 3)	11471.98	.850 (4 5 12)	11581.07	.468 (6 6 3)	11639.18
.280 (3 8 9)	11494.07	.918 (3 4 18)	11582.00	.487 (6 5 5)	
.496 (3 7 11)		.969 (4 10 2)	11609.53	.941 (5 3 13)	11650.20
.640 (3 10 5)	11504.26	.923 (2 4 22)	11620.71	.947 (0 3 33)	11695.93
.259 (3 9 7)	11519.55	.690 (4 6 10)	11622.86	.945 (4 3 17)	11700.86
.298 (3 8 9)		.622 (4 9 4)	11638.50	.902 (5 4 11)	11712.52
.894 (1 5 23)	11520.84	.251 (4 8 6)		.947 (1 3 29)	11723.46
.470 (3 9 7)	11538.21	.925 (1 4 26)	11639.58	.946 (3 3 21)	11728.29
.413 (3 8 9)		.926 (0 4 30)	11641.00	.947 (2 3 25)	11735.01
.996 (2 14 1)	11546.48	.280 (4 9 4)	11649.46	.985 (5 9 1)	11752.23
.835 (2 6 17)	11551.00	.417 (4 7 8)		.809 (5 5 9)	11756.96
.899 (0 5 27)	11552.46	.881 (3 5 16)	11665.31	.525 (5 8 3)	11778.57
.969 (2 13 3)	11614.10	.559 (4 8 6)	11666.17	.278 (5 7 5)	
.744 (2 7 15)	11614.36	.340 (4 7 8)		.381 (5 8 3)	11785.54
.857 (1 6 21)	11623.59	.999 (3 13 0)	11682.54	.474 (5 6 7)	
.367 (2 8 13)	11658.38	.893 (2 5 20)	11726.11	.917 (4 4 15)	11786.48
.638 (2 12 5)	11660.70	.817 (3 6 14)	11731.41	.648 (5 7 5)	11800.51
.997 (1 16 1)	11670.41	.982 (3 12 2)	11747.36	.256 (5 6 7)	
.868 (0 6 25)	11676.18	.900 (1 5 24)	11766.07	.923 (3 4 19)	11836.13
.256 (2 11 7)	11681.62	.668 (3 7 12)	11779.37	.873 (4 5 13)	11855.02
.380 (2 10 9)		.903 (0 5 28)	11787.62	.926 (2 4 23)	11864.06
.452 (2 11 7)	11697.56	.846 (3 11 4)	11790.75	.928 (0 4 31)	11864.57
.354 (2 9 11)		.999 (2 15 0)	11802.56	.928 (1 4 27)	11872.75
.802 (1 7 19)	11709.66	.385 (3 9 8)	11806.64	.991 (4 11 1)	11885.99
.537 (2 10 9)	11718.97	.851 (2 6 18)	11814.95	.777 (4 6 11)	11905.82
.272 (2 9 11)		.528 (3 10 6)	11820.57	.873 (4 10 3)	11927.02
.978 (1 15 3)	11752.27	.343 (3 8 10)		.892 (3 5 17)	11927.50
.707 (1 8 17)	11778.41	.574 (3 9 8)	11839.79	.317 (4 8 7)	11937.18
.827 (0 7 23)	11783.79	.867 (1 6 22)	11876.55	.454 (4 7 9)	
.997 (0 18 1)	11789.53	.987 (2 14 2)	11881.27	.581 (4 9 5)	11950.70
.902 (1 14 5)	11812.81	.782 (2 7 16)	11886.67	.262 (4 7 9)	
.281 (1 10 13)	11828.58	.999 (1 17 0)	11917.79	.256 (4 9 5)	11967.33
.502 (1 9 15)		.875 (0 6 26)	11918.76	.588 (4 8 7)	
.463 (1 13 7)	11849.24	.920 (2 13 4)	11938.81	.900 (2 5 21)	11977.20
.289 (1 12 9)		.637 (2 8 14)	11940.43	.841 (3 6 15)	12001.91
.284 (1 13 7)	11862.45	.290 (2 12 6)	11970.55	.904 (1 5 25)	12006.67
.297 (1 11 11)		.255 (2 11 8)		.994 (3 13 1)	12015.85
.767 (0 8 21)	11874.81	.820 (1 7 20)	11970.57	.907 (0 5 29)	12018.33
.407 (1 12 9)	11882.92	.430 (2 12 6)	11979.06	.743 (3 7 13)	12058.69
.325 (1 10 13)		.276 (2 9 12)		.948 (3 12 3)	12070.64
.984 (0 17 3)	11886.13	.367 (2 11 8)	11998.37	.864 (2 6 19)	12073.98
.282 (1 12 9)	11906.55	.279 (2 9 12)		.300 (3 9 9)	12095.58
.501 (1 11 11)		.991 (1 16 2)	12010.91	.400 (3 8 11)	
.668 (0 9 19)	11948.61	.356 (2 11 8)	12019.83	.632 (3 11 5)	12104.40
.937 (0 16 5)	11961.37	.482 (2 10 10)		.297 (3 10 7)	12120.97
.288 (0 11 15)	12004.02	.999 (0 19 0)	12027.82	.875 (1 6 23)	12124.78
.475 (0 10 17)		.838 (0 7 24)	12034.00	.438 (3 10 7)	12140.26
.752 (0 15 7)	12014.54	.745 (1 8 18)	12047.58	.437 (3 9 9)	
.254 (0 13 11)	12036.77	.953 (1 15 4)	12082.78	.996 (2 15 1)	12141.46
.320 (0 12 13)		.605 (1 9 16)	12106.74	.808 (2 7 17)	12153.91
.388 (0 14 9)	12052.53	.767 (1 14 6)	12132.61	.881 (0 6 27)	12156.79
.290 (0 14 9)	12075.36	.787 (0 8 22)	12132.87	.968 (2 14 3)	12210.20
.276 (0 11 15)		.993 (0 18 2)	12135.86	.707 (2 8 15)	12216.33
.390 (0 13 11)	12101.35	.350 (1 11 12)	12145.70	.834 (1 7 21)	12226.64
.417 (0 12 13)		.271 (1 10 14)		.679 (2 13 5)	12256.77
		.372 (1 13 8)	12162.70	.254 (2 10 11)	12260.17
Polyad # 38	Ecalc	.257 (1 12 10)		.418 (2 9 13)	
.987 (9 0 2)	10876.54	.353 (1 13 8)	12182.67	.997 (1 17 1)	12262.43
.987 (9 1 0)	10882.89	.252 (1 11 12)		.848 (0 7 25)	12279.55
.993 (0 0 38)	10907.85	.458 (1 12 10)	12206.71	.298 (2 12 7)	12280.75
.993 (8 0 6)	10981.27	.365 (1 11 12)		.360 (2 11 9)	
.993 (1 0 34)	10982.00	.707 (0 9 20)	12214.82	.426 (2 12 7)	12297.55
.965 (8 1 4)	11013.79	.967 (0 17 4)	12222.49	.335 (2 10 11)	
.947 (8 3 0)	11023.57	.568 (0 10 18)	12279.05	.773 (1 8 19)	12311.74
.922 (8 2 2)	11028.94	.879 (0 16 6)	12287.61	.519 (2 11 9)	12319.61
.993 (2 0 30)	11042.27	.308 (0 12 14)	12322.30	.300 (2 10 11)	
.994 (7 0 10)	11054.40	.505 (0 15 8)	12330.99	.978 (1 16 3)	12345.56
.993 (3 0 26)	11086.44	.347 (0 13 12)	12351.97	.997 (0 19 1)	12378.35
.994 (6 0 14)	11098.78	.411 (0 14 10)	12374.41	.669 (1 9 17)	12379.44
.977 (7 1 8)	11112.07	.311 (0 12 14)		.803 (0 8 23)	12386.15
.993 (4 0 22)	11112.21	.485 (0 13 12)	12400.77	.902 (1 15 5)	12407.32
.978 (0 1 36)	11112.35	.263 (0 12 14)		.305 (1 11 13)	12428.22
.994 (5 0 18)	11117.17			.438 (1 10 15)	
.990 (7 2 6)	11152.06			.506 (1 14 7)	12445.41
.988 (7 5 0)	11162.08	Polyad # 39	Ecalc	.279 (1 13 9)	
.979 (1 1 32)	11168.33	.993 (0 0 39)	11104.65	.259 (1 14 7)	12460.6
.310 (7 4 2)	11173.05	.994 (9 0 3)	11170.87	.330 (1 12 11)	
.649 (7 3 4)		.994 (9 1 1)	11186.45	.737 (0 9 21)	12476.10
.678 (7 4 2)	11180.21	.993 (1 0 35)	11187.30	.984 (0 18 3)	12476.38
.307 (7 3 4)		.993 (2 0 31)	11256.60	.419 (1 13 9)	12481.42
.979 (6 1 12)	11180.46	.994 (8 0 7)	11262.21	.330 (1 11 13)	
.979 (2 1 28)	11209.56	.976 (8 1 5)	11303.63	.254 (1 13 9)	12505.74
.979 (5 1 16)	11221.76	.994 (3 0 27)	11310.35	.503 (1 12 11)	
.979 (3 1 24)	11233.80	.979 (0 1 37)	11315.58	.629 (0 10 19)	12548.73
.979 (4 1 20)	11238.69	.994 (7 0 11)	11322.64	.937 (0 17 5)	12553.01
.957 (6 2 10)	11245.09	.849 (8 2 3)	11326.72	.306 (0 12 15)	12602.63
.912 (6 3 8)	11292.16	.865 (8 3 1)	11332.82	.407 (0 11 17)	
.995 (6 7 0)	11297.54	.994 (4 0 23)	11346.29	.747 (0 16 7)	12607.61
.963 (0 2 34)	11302.97	.994 (6 0 15)	11355.00	.292 (0 14 11)	12632.81
.961 (5 2 14)	11309.90	.994 (5 0 19)	11362.01	.280 (0 13 13)	
.558 (6 4 6)	11320.00	.979 (1 1 33)	11380.33	.386 (0 15 9)	12648.85
.739 (6 6 2)	11324.59	.980 (7 1 9)	11388.85	.265 (0 15 9)	12672.43
.758 (6 5 4)	11336.86	.980 (2 1 29)	11430.87		
		.955 (7 2 7)	11437.61		

Molécula $S_2O X^1A'$ (VII)

.252	(0 14 11)		.360	(2 13 6)	12576.42	.381	(4 8 9)	
.293	(0 12 15)		.264	(2 10 12)		.577	(4 10 5)	12549.04
.361	(0 14 11)	12699.07	.392	(2 12 8)	12596.12	.291	(4 8 9)	
.434	(0 13 13)		.298	(2 10 12)		.589	(4 9 7)	12566.47
Polyad #	40	Ecalc	.990	(1 17 2)	12601.21	.882	(2 6 21)	12577.56
.993	(0 0 40)	11297.49	.999	(0 20 0)	12613.48	.815	(3 7 15)	12601.44
1.000	(10 0 0)	11348.36	.325	(2 12 8)	12618.27	.887	(1 6 25)	12607.28
.993	(1 0 36)	11388.49	.494	(2 11 10)		.994	(3 14 1)	12609.01
.995	(9 0 4)	11459.71	.816	(0 8 24)	12634.72	.890	(0 6 29)	12619.39
.993	(2 0 32)	11466.66	.713	(1 9 18)	12646.98	.705	(3 8 13)	12657.33
.969	(9 1 2)	11484.27	.953	(1 16 4)	12674.36	.947	(3 13 3)	12664.80
.974	(9 2 0)	11490.53	.251	(1 11 14)	12704.95	.842	(2 7 19)	12673.51
.979	(0 1 38)	11514.77	.557	(1 10 16)		.301	(3 10 9)	12692.48
.994	(3 0 28)	11529.84	.993	(0 19 2)	12723.02	.292	(3 9 11)	
.995	(8 0 8)	11537.86	.775	(1 15 6)	12725.45	.595	(3 12 5)	12700.34
.994	(4 0 24)	11575.77	.760	(0 9 22)	12732.53	.333	(3 11 7)	12718.03
.994	(7 0 12)	11585.78	.353	(1 12 12)	12741.99	.855	(1 7 23)	12724.49
.981	(8 1 6)	11588.03	.395	(1 14 8)	12758.04	.995	(2 16 1)	12731.79
.980	(1 1 34)	11588.13	.328	(1 14 8)	12779.01	.405	(3 11 7)	12737.95
.994	(5 0 20)	11602.08	.432	(1 13 10)	12803.67	.459	(3 10 9)	
.994	(6 0 16)	11606.28	.389	(1 12 12)		.781	(2 8 17)	12752.54
.943	(8 2 4)	11620.32	.967	(0 18 4)	12811.07	.862	(0 7 27)	12756.90
.943	(8 4 0)	11629.50	.674	(0 10 20)	12813.34	.968	(2 15 3)	12801.70
.906	(8 3 2)	11635.47	.263	(0 12 16)	12876.27	.668	(2 9 15)	12813.95
.980	(2 1 30)	11647.82	.519	(0 11 18)		.811	(1 8 21)	12825.40
.981	(7 1 10)	11660.40	.876	(0 17 6)	12877.57	.771	(2 14 5)	12849.59
.980	(3 1 26)	11691.64			12916.44	.997	(1 18 1)	12849.70
.981	(6 1 14)	11704.25	.427	(0 16 8)	12923.96	.312	(2 11 11)	12856.22
.981	(4 1 22)	11717.29	.330	(0 14 12)	12946.16	.391	(2 10 13)	
.962	(7 2 8)	11717.80	.403	(0 15 10)	12969.24	.339	(2 13 7)	12875.44
.964	(0 2 36)	11718.50	.287	(0 13 14)		.329	(2 12 9)	
.981	(5 1 18)	11722.33	.473	(0 14 12)	12996.24	.826	(0 8 25)	12878.64
.916	(7 3 6)	11757.44	.290	(0 13 14)		.399	(2 13 7)	12893.16
.987	(7 6 0)	11766.25	Polyad #	41	Ecalc	.308	(2 11 11)	
.965	(1 2 32)	11773.77	.993	(0 0 41)	11486.42	.745	(1 9 19)	12909.50
.364	(7 5 2)	11777.84	.993	(1 0 37)	11585.62	.498	(2 12 9)	12915.83
.582	(7 4 4)		1.000	(10 0 1)	11645.50	.327	(2 11 11)	
.622	(7 5 2)	11785.47	.994	(2 0 33)	11672.51	.978	(1 17 3)	12934.16
.359	(7 4 4)		.979	(0 1 39)	11709.96	.997	(0 20 1)	12962.35
.965	(6 2 12)	11785.59	.996	(9 0 5)	11743.11	.630	(1 10 17)	12976.08
.965	(2 2 28)	11814.50	.994	(3 0 29)	11744.96	.778	(0 9 23)	12984.19
.966	(5 2 16)	11826.52	.983	(9 1 3)	11776.68	.901	(1 16 5)	12997.19
.966	(3 2 24)	11838.45	.980	(1 1 35)	11791.79	.324	(1 12 13)	13023.31
.966	(4 2 20)	11843.28	.988	(9 2 1)	11792.17	.368	(1 11 15)	
.940	(6 3 10)	11849.84	.994	(4 0 25)	11800.72	.538	(1 15 7)	13037.03
.886	(6 4 8)	11896.44	.995	(8 0 9)	11808.26	.261	(1 14 9)	
.995	(6 8 0)	11899.72	.994	(5 0 21)	11837.45	.350	(1 13 11)	13054.32
.948	(0 3 34)	11908.32	.995	(7 0 13)	11843.85	.983	(0 19 3)	13061.86
.946	(5 3 14)	11914.21	.994	(6 0 17)	11852.69	.707	(0 10 21)	13073.01
.256	(6 7 2)	11923.25	.980	(2 1 31)	11860.47	.424	(1 14 9)	13075.50
.263	(6 6 4)		.983	(8 1 7)	11867.08	.328	(1 12 13)	
.432	(6 5 6)		.961	(8 2 5)	11908.27	.500	(1 13 11)	13100.48
.652	(6 7 2)	11927.84	.981	(3 1 27)	11913.84	.936	(0 18 5)	13139.92
.320	(6 5 6)		.965	(0 2 37)	11920.12	.589	(0 11 19)	13144.42
.734	(6 6 4)	11940.84	.983	(7 1 11)	11926.79	.559	(0 17 7)	13195.36
.949	(1 3 30)	11945.01	.795	(8 3 3)	11930.99	.252	(0 13 15)	13197.35
.948	(4 3 18)	11953.34	.818	(8 4 1)	11937.20	.290	(0 12 17)	
.949	(2 3 26)	11966.28	.981	(4 1 23)	11949.61	.320	(0 15 11)	13224.07
.949	(3 3 22)	11969.86	.982	(6 1 15)	11958.65	.375	(0 16 9)	13240.81
.915	(5 4 12)	11984.93	.982	(5 1 19)	11965.38	.286	(0 15 11)	13265.03
.997	(5 10 0)	12029.65	.965	(1 2 33)	11984.12	.306	(0 13 15)	
.855	(5 5 10)	12038.13	.966	(7 2 9)	11992.72	.332	(0 15 11)	13292.29
.924	(4 4 16)	12047.52	.966	(2 2 29)	12034.12	.447	(0 14 13)	
.884	(5 9 2)	12068.07	.937	(7 3 7)	12041.15			
.638	(5 6 8)	12072.82	.967	(6 2 13)	12048.18	A1=	1198.951214	
.930	(0 4 32)	12083.82	.967	(3 2 25)	12067.92	A2=	676.958199	
.928	(3 4 20)	12085.44	.786	(7 4 5)	12071.21	A3=	388.139457	
.583	(5 8 4)	12087.52	.885	(7 6 1)	12076.83	B1=	.000000	
.328	(5 8 4)	12101.22	.967	(5 2 17)	12077.44	B2=	.000000	
.573	(5 7 6)		.967	(4 2 21)	12083.17	B3=	.000000	
.930	(1 4 28)	12101.45	.814	(7 5 3)	12086.78	QUADRATIC CASIMIRS		
.929	(2 4 24)	12102.77	.949	(0 3 35)	12116.53	A11=	.000000	
.888	(4 5 14)	12123.85	.946	(6 3 11)	12120.83	A12=	-7.396975	
.998	(4 12 0)	12155.68	.950	(1 3 31)	12162.23	A22=	.401202	
.822	(4 6 12)	12183.28	.949	(5 3 15)	12173.20	A13=	-9.317894	
.900	(3 5 18)	12184.76	.909	(6 4 9)	12176.12	A23=	-1.961790	
.968	(4 11 2)	12207.94	.950	(2 3 27)	12193.06	A33=	-2.127518	
.905	(2 5 22)	12223.54	.950	(4 3 19)	12200.98	VF1=	.000000	
.632	(4 7 10)	12224.16	.950	(3 3 23)	12206.77	VF2=	.500000	
.649	(4 10 4)	12237.94	.765	(6 5 7)	12213.19			
.908	(1 5 26)	12242.70	.935	(6 8 1)	12215.26	Residual =	686203D+04	
.910	(0 5 30)	12244.62	.930	(6 7 3)	12230.35	Stand. Dev. =	7.971	
.257	(4 10 4)	12250.20	.342	(6 6 5)		RMS =	8.284	
.376	(4 8 8)		.425	(6 7 3)	12241.07			
.859	(3 6 16)	12257.35	.518	(6 6 5)				
.527	(4 8 8)	12267.45	.924	(5 4 13)	12252.21			
.370	(4 8 8)		.932	(0 4 33)	12298.81			
.998	(3 14 0)	12277.47	.929	(4 4 17)	12302.62			
.874	(2 6 20)	12328.17	.880	(5 5 11)	12313.97			
.787	(3 7 14)	12332.65	.932	(1 4 29)	12325.73			
.981	(3 13 2)	12343.30	.931	(3 4 21)	12330.00			
.881	(1 6 24)	12368.34	.932	(2 4 25)	12336.90			
.613	(3 8 12)	12379.60	.984	(5 10 1)	12350.38			
.846	(3 12 4)	12387.67	.770	(5 6 9)	12357.73			
.885	(0 6 28)	12390.32	.580	(5 9 3)	12377.60			
.999	(2 16 0)	12394.63	.265	(5 8 5)				
.392	(3 10 8)	12405.41	.332	(5 9 3)	12385.59			
.827	(2 7 18)	12416.16	.465	(5 7 7)				
.507	(3 11 6)	12419.74	.899	(4 5 15)	12387.63			
.353	(3 9 10)		.619	(5 8 5)	12401.03			
.564	(3 10 8)	12439.66	.287	(5 7 7)				
.987	(2 15 2)	12474.51	.906	(3 5 19)	12437.17			
.846	(1 7 22)	12477.92	.848	(4 6 13)	12455.50			
.750	(2 8 16)	12486.98	.910	(2 5 23)	12465.20			
.999	(1 18 0)	12506.76	.912	(0 5 31)	12466.56			
.855	(0 7 26)	12520.50	.912	(1 5 27)	12474.22			
.924	(2 14 4)	12533.16	.991	(4 12 1)	12481.76			
.590	(2 9 14)	12539.64	.739	(4 7 11)	12505.51			
.380	(2 13 6)	12566.78	.876	(4 11 3)	12521.62			
.276	(2 12 8)		.871	(3 6 17)	12527.82			
.795	(1 8 20)	12570.99	.348	(4 9 7)	12535.68			

Molécula S₂O C¹A' (I)

N1 = 187		N2 = 158		N3 = 400	
BENT A-B-B MOLECULE					
1 QUANTA					
v1	v2	Eobs	Ecal	Eo-Ec	
		253.78	253.09	.69	
.951	(0 0 1)	410.56	408.74	1.82	
.692	(0 1 0)	1033.88	1034.82	-.94	
.731	(1 0 0)				
YPAR = .12E+01					
v1	v2	Ecalc			
		253.09			
.951	(0 0 1)	408.74			
.260	(1 0 0)	1034.82			
.692	(0 1 0)				
.731	(1 0 0)				
.268	(0 1 0)				
2 QUANTA					
v1	v2	Eobs	Ecal	Eo-Ec	
		661.98	661.43	.55	
.587	(0 1 1)	817.33	814.68	2.65	
.481	(0 2 0)	1438.02	1437.21	.80	
.199	(1 1 0)				
YPAR = .16E+01					
v1	v2	Ecalc			
		505.03			
.906	(0 0 2)	661.43			
.587	(0 1 1)	814.68			
.355	(1 1 0)	1287.63			
.481	(0 2 0)	1437.21			
.697	(1 0 1)	2062.76			
.384	(2 0 0)				
.365	(0 2 0)				
.530	(2 0 0)				
.396	(1 1 0)				
3 QUANTA					
v1	v2	Eobs	Ecal	Eo-Ec	
		1066.90	1066.92	-.03	
.358	(0 2 1)	1220.23	1217.80	2.43	
.335	(0 3 0)				
YPAR = .17E+01					
v1	v2	Ecalc			
		755.81			
.864	(0 0 3)	912.96			
.498	(0 1 2)	1066.92			
.273	(1 1 1)	1217.80			
.358	(0 2 1)				
.364	(1 2 0)				
.335	(0 3 0)				
.665	(1 0 2)	1539.30			
.333	(2 0 1)	1689.59			
.298	(0 2 1)	1836.85			
.346	(2 1 0)				
.374	(0 3 0)				
.507	(2 0 1)	2315.27			
.368	(1 1 1)	2458.78			
.421	(3 0 0)				
.355	(1 2 0)	3083.86			
.381	(3 0 0)				
.436	(2 1 0)				
4 QUANTA					
v1	v2	Eobs	Ecal	Eo-Ec	
		1468.43	1469.58	-1.15	
.216	(0 3 1)	1618.92	1618.09	.83	
.235	(0 4 0)				
YPAR = .10E+01					
v1	v2	Ecalc			
		1005.43			
.826	(0 0 4)	1163.35			
.421	(0 1 3)	1318.04			
.264	(0 2 2)	1469.58			

.334	(1 3 0)	1618.09			
.636	(1 0 3)	1789.82			
.290	(2 0 2)	1940.84			
.261	(2 1 1)	2088.77			
.265	(0 3 1)	2233.74			
.342	(0 4 0)	2566.64			
.485	(2 0 2)	2710.83			
.342	(1 1 2)	2852.11			
.363	(3 0 1)	3336.03			
.288	(1 2 1)	3473.49			
.365	(3 0 1)	4098.13			
.405	(2 1 1)	4272.11			
.407	(4 0 0)	4981.13			
.272	(4 0 0)				
.422	(3 1 0)				
5 QUANTA					
v1	v2	Eobs	Ecal	Eo-Ec	
		2012.44	2015.57	-3.13	
.165	(0 5 0)				
YPAR = .31E+01					
v1	v2	Ecalc			
		1253.89			
.790	(0 0 5)	1412.60			
.356	(0 1 4)	1568.02			
		1720.25			
		1869.39			
		2015.57			
.288	(1 4 0)	2039.19			
.609	(1 0 4)	2190.94			
.252	(2 0 3)	2339.57			
		2485.17			
		2627.87			
.294	(0 5 0)	2816.88			
.465	(2 0 3)				
.319	(1 1 3)	2961.75			
.314	(3 0 2)	3103.67			
		3242.74			
		3587.08			
.350	(3 0 2)				
.377	(2 1 2)	3725.17			
.348	(4 0 1)	3860.49			
.270	(5 0 0)	4349.94			
.261	(4 0 1)				
.393	(3 1 1)	4481.37			
.365	(5 0 0)				
.265	(2 3 0)	5105.61			
.380	(4 1 0)				
.293	(3 2 0)				
A1=	870.038976				
A2=	573.758519				
A3=	261.793833				
B1=	.000000				
B2=	.000000				
B3=	.000000				
VL1=	280.000000				
VL2=	.000000				
VL3=	-39.000000				
Residual =	.303710E+02				
Stand. Dev. =	1.662				
RMS =	1.948				

Molécula O₃ (I)

ITERACION N. 3 N1=86 N3 68				
BASE LOCAL	BASE NORMAL	Eexp	Ecalc	Ee-Ec
(0 0+ 1)	(0 1 0)	701.0	700.5	0.47
(1 0- 0)	(0 0 1)	1042.0	1042.8	-0.80
(0 1+ 0)	(1 0 0)	1102.0	1102.9	-0.90
YPAR = 0.75D+00				
BASE LOCAL	BASE NORMAL	Eexp	Ecalc	Ee-Ec
(0 0+ 2)	(0 2 0)	1399.0	1399.5	-0.53
(0 1- 1)	(0 1 1)	1726.0	1726.2	-0.24
(1 0+ 1)	(1 1 0)	1796.0	1795.9	0.13
(0 2+ 0)	(0 0 2)	2058.0	2059.6	-1.55
(2 0- 0)	(1 0 1)	2110.0	2106.8	3.23
(1 1+ 0)	(2 0 0)	2201.0	2202.0	-1.01
YPAR = 0.15D+01				
BASE LOCAL	BASE NORMAL	Eexp	Ecalc	Ee-Ec
(0 0+ 3)	(0 3 0)	0.0	2097.0	0.00
(0 1- 2)	(0 2 1)	2408.0	2408.5	-0.45
(1 0+ 2)	(1 2 0)	2487.0	2487.3	-0.32
(2 0+ 1)	(0 1 2)	2726.0	2726.7	-0.74
(0 2- 1)	(1 1 1)	2785.0	2782.7	2.34
(1 1+ 1)	(2 1 0)	2886.0	2886.7	-0.70
(0 3- 0)	(2 0 1)	3046.0	3046.8	-0.83
(3 0+ 0)	(1 0 2)	3083.0	3078.1	4.92
(1 2- 0)	(0 0 3)	3185.0	3183.3	1.70
(1 2+ 0)	(3 0 0)	3290.0	3291.3	-1.29
YPAR = 0.20D+01				
BASE LOCAL	BASE NORMAL	Eexp	Ecalc	Ee-Ec
(0 0+ 4)	(0 4 0)	0.0	2793.0	0.00
(0 1- 3)	(0 3 1)	0.0	3089.4	0.00
(0 1+ 3)	(1 3 0)	0.0	3177.3	0.00
(1 1+ 2)	(0 2 2)	0.0	3392.8	0.00
(2 0- 2)	(1 2 1)	3458.0	3457.3	0.69
(1 1+ 2)	(2 2 0)	0.0	3570.0	0.00
(3 0- 1)	(2 1 1)	3698.0	3699.1	-1.15
(3 0+ 1)	(1 1 2)	3739.0	3738.0	1.01
(1 2- 1)	(0 1 3)	3849.0	3848.9	0.09
(2 1+ 1)	(3 1 0)	0.0	3968.1	0.00
(0 4+ 0)	(2 0 2)	4000.0	3998.4	1.62
(4 0- 0)	(1 0 3)	4009.0	4014.8	-5.84
(2 2+ 0)	(2 0 2)	4139.0	4141.0	-1.96
(3 1- 0)	(3 0 1)	4238.0	4245.3	-7.25
(2 2+ 0)	(4 0 0)	4371.0	4371.8	-0.75
YPAR = 0.33D+01				
BASE LOCAL	BASE NORMAL	Eexp	Ecalc	Ee-Ec
(0 0+ 5)	(0 5 0)	0.0	3487.5	0.00
(0 1- 4)	(0 4 1)	0.0	3769.2	0.00
(1 0+ 4)	(1 4 0)	0.0	3865.7	0.00
(1 1+ 3)	(0 3 2)	0.0	4057.8	0.00
(2 0- 3)	(1 3 1)	0.0	4130.7	0.00
(1 1+ 3)	(2 3 0)	0.0	4252.0	0.00
(0 3- 2)	(2 2 1)	0.0	4350.2	0.00
(3 0+ 2)	(1 2 2)	0.0	4396.8	0.00
(2 1- 2)	(0 2 3)	0.0	4513.9	0.00
(0 4+ 1)	(2 1 2)	0.0	4637.9	0.00
(2 1+ 2)	(3 2 0)	0.0	4643.7	0.00
(4 0- 1)	(1 1 3)	0.0	4659.9	0.00
(2 2+ 1)	(2 1 2)	0.0	4787.1	0.00
(1 3- 1)	(3 1 1)	0.0	4903.0	0.00
(0 5- 0)	(2 0 3)	0.0	4907.7	0.00
(5 0+ 0)	(3 0 2)	4922.0	4914.6	7.42
(2 2+ 1)	(4 1 0)	0.0	5040.7	0.00
(2 3- 0)	(0 0 5)	0.0	5079.5	0.00
(1 4+ 0)	(1 0 4)	5170.0	5168.6	1.40
(4 1- 0)	(0 0 5)	0.0	5302.6	0.00
(2 3+ 0)	(5 0 0)	5443.0	5442.7	0.35
YPAR = 0.44D+01				
BASE LOCAL	BASE NORMAL	Eexp	Ecalc	Ee-Ec
(0 0+ 6)	(0 6 0)	0.0	4180.4	0.00
(1 0- 5)	(0 5 1)	0.0	4447.7	0.00
(0 1+ 5)	(1 5 0)	0.0	4552.6	0.00
(1 1+ 4)	(0 4 2)	0.0	4721.8	0.00
(2 0- 4)	(1 4 1)	0.0	4802.9	0.00
(1 1+ 4)	(2 4 0)	0.0	4932.5	0.00
(0 3- 3)	(2 3 1)	0.0	5000.2	0.00
(3 0+ 3)	(1 3 2)	0.0	5054.5	0.00
(2 1- 3)	(0 3 3)	0.0	5178.1	0.00
(0 4+ 2)	(2 2 2)	0.0	5275.7	0.00
(0 4- 2)	(1 2 3)	0.0	5303.8	0.00
(2 1+ 3)	(3 3 0)	0.0	5317.8	0.00
(2 2+ 2)	(2 2 2)	0.0	5433.2	0.00
(5 0- 1)	(2 1 3)	0.0	5535.9	0.00
(0 5+ 1)	(3 1 2)	0.0	5545.7	0.00
(1 3- 2)	(3 2 1)	0.0	5560.0	0.00
(3 2- 1)	(0 1 5)	0.0	5706.3	0.00
(2 2+ 2)	(4 2 0)	0.0	5708.3	0.00
(6 0+ 0)	(2 0 4)	5767.0	5772.7	-5.73
(0 6- 0)	(3 0 3)	0.0	5775.1	0.00
(1 4+ 1)	(1 1 4)	0.0	5808.3	0.00
(1 4- 1)	(4 1 1)	0.0	5951.6	0.00
(2 4+ 0)	(0 0 6)	5997.0	5997.1	-0.05
(5 1- 0)	(1 0 5)	0.0	6062.3	0.00
(3 2+ 1)	(5 1 0)	0.0	6103.7	0.00
(3 3+ 0)	(0 0 6)	6204.0	6204.1	-0.06
(4 2- 0)	(5 0 1)	0.0	6350.4	0.00
(3 3+ 0)	(6 0 0)	6506.0	6504.0	1.98
YPAR = 0.30D+01				
BASE LOCAL	BASE NORMAL	Eexp	Ecalc	Ee-Ec
(0 0+ 7)	(0 7 0)	0.0	4871.8	0.00
(0 1- 6)	(0 6 1)	0.0	5125.0	0.00
(1 0+ 6)	(1 6 0)	0.0	5238.0	0.00
(1 1+ 5)	(0 5 2)	0.0	5384.8	0.00
(2 0- 5)	(1 5 1)	0.0	5473.9	0.00
(1 1+ 5)	(2 5 0)	0.0	5611.5	0.00
(3 0- 4)	(2 4 1)	0.0	5649.1	0.00
(3 0+ 4)	(1 4 2)	0.0	5711.2	0.00
(2 1- 4)	(0 4 3)	0.0	5841.3	0.00
(4 0+ 3)	(2 3 2)	0.0	5912.2	0.00
(0 4- 3)	(1 3 3)	0.0	5946.7	0.00
(2 1+ 4)	(3 4 0)	0.0	5990.5	0.00
(2 2+ 3)	(2 3 2)	0.0	6079.3	0.00
(0 5- 2)	(2 2 3)	0.0	6162.2	0.00

(5 0+ 2)	(3 2 2)	0.0	6175.7	0.00
(3 1- 3)	(3 3 1)	0.0	6216.2	0.00
(2 3- 2)	(0 2 5)	0.0	6333.3	0.00
(2 2+ 3)	(4 3 0)	0.0	6374.6	0.00
(6 0+ 1)	(2 1 4)	0.0	6389.4	0.00
(0 6- 1)	(3 1 3)	0.0	6393.1	0.00
(4 1+ 2)	(1 2 4)	0.0	6447.5	0.00
(7 0- 0)	(4 0 3)	0.0	6594.3	0.00
(0 7+ 0)	(3 0 4)	0.0	6595.0	0.00
(1 4- 2)	(4 2 1)	0.0	6600.1	0.00
(3 3+ 1)	(0 1 6)	0.0	6606.5	0.00
(1 5- 1)	(3 1 3)	0.0	6684.8	0.00
(3 2+ 2)	(5 2 0)	0.0	6763.5	0.00
(3 3+ 1)	(0 1 6)	0.0	6833.6	0.00
(1 6- 0)	(0 0 7)	0.0	6885.7	0.00
(6 1+ 0)	(3 0 4)	6927.0	6925.0	2.03
(4 2- 1)	(5 1 1)	0.0	6991.2	0.00
(4 3- 0)	(0 0 7)	0.0	7082.7	0.00
(3 3+ 1)	(6 1 0)	0.0	7157.2	0.00
(5 2+ 0)	(7 0 0)	7227.0	7225.9	1.11
(2 5- 0)	(0 0 7)	0.0	7390.0	0.00
(4 3+ 0)	(7 0 0)	7555.0	7555.7	-0.69
YPAR = 0.14D+01				
BASE LOCAL	BASE NORMAL	Eexp	Ecalc	Ee-Ec
(0 0+ 8)	(0 8 0)	0.0	5561.8	0.00
(0 1- 7)	(0 7 1)	0.0	5801.0	0.00
(1 0+ 7)	(1 7 0)	0.0	5921.9	0.00
(1 1+ 6)	(0 6 2)	0.0	6046.7	0.00
(2 0- 6)	(1 6 1)	0.0	6143.6	0.00
(1 1+ 6)	(2 6 0)	0.0	6289.1	0.00
(1 2- 5)	(0 5 3)	0.0	6297.1	0.00
(3 0+ 5)	(1 5 2)	0.0	6366.8	0.00
(0 3- 5)	(2 5 1)	0.0	6503.6	0.00
(0 4+ 4)	(2 4 2)	0.0	6547.4	0.00
(4 0- 4)	(1 4 3)	0.0	6588.6	0.00
(2 1+ 5)	(3 5 0)	0.0	6661.8	0.00
(2 2+ 4)	(2 4 2)	0.0	6725.1	0.00
(0 5- 3)	(2 3 3)	0.0	6787.0	0.00
(5 0+ 3)	(3 3 2)	0.0	6804.6	0.00
(3 1- 4)	(3 4 1)	0.0	6871.4	0.00
(3 2- 3)	(0 3 5)	0.0	6960.7	0.00
(6 0+ 2)	(2 2 4)	0.0	7004.7	0.00
(0 6- 2)	(3 2 3)	0.0	7009.9	0.00
(2 2+ 4)	(4 4 0)	0.0	7039.5	0.00
(1 4+ 3)	(1 3 4)	0.0	7086.2	0.00
(0 7- 1)	(4 1 3)	0.0	7199.0	0.00
(7 0+ 1)	(3 1 4)	0.0	7200.2	0.00
(3 3+ 2)	(0 2 6)	0.0	7215.8	0.00
(1 4- 3)	(4 3 1)	0.0	7247.8	0.00
(5 1- 2)	(3 2 3)	0.0	7306.9	0.00
(8 0+ 0)	(4 0 4)	0.0	7373.3	0.00
(0 8- 0)	(3 0 5)	0.0	7373.6	0.00
(3 2+ 3)	(5 3 0)	0.0	7422.0	0.00
(5 1+ 2)	(0 2 6)	0.0	7463.1	0.00
(2 5- 1)	(0 1 7)	0.0	7481.1	0.00
(6 1+ 1)	(3 1 4)	0.0	7531.5	0.00
(4 2- 2)	(5 2 1)	0.0	7631.5	0.00
(1 6- 1)	(0 1 7)	0.0	7691.8	0.00
(7 1+ 0)	(4 0 4)	0.0	7735.1	0.00
(7 1- 0)	(1 0 7)	0.0	7753.9	0.00
(3 3+ 2)	(6 2 0)	0.0	7809.2	0.00
(2 5+ 1)	(7 1 0)	0.0	7847.5	0.00
(4 4+ 0)	(0 0 8)	0.0	7945.1	0.00
(2 5- 1)	(0 1 7)	0.0	8022.5	0.00
(2 6- 0)	(7 0 1)	0.0	8072.6	0.00
(4 3+ 1)	(7 1 0)	0.0	8201.1	0.00
(6 2+ 0)	(0 0 8)	0.0	8242.8	0.00
(3 5- 0)	(7 0 1)	0.0	8420.5	0.00
(4 4+ 0)	(8 0 0)	8598.0	8597.6	0.37
YPAR = 0.37D+00				
BASE LOCAL	BASE NORMAL	Eexp	Ecalc	Ee-Ec
(0 0+ 9)	(0 9 0)	0.0	6250.2	0.00
(0 1- 8)	(0 8 1)	0.0	6475.8	0.00
(1 0+ 8)	(1 8 0)	0.0	6604.2	0.00
(1 1+ 7)	(0 7 2)	0.0	6707.7	0.00
(0 2- 7)	(1 7 1)	0.0	6812.1	0.00
(1 2- 6)	(0 6 3)	0.0	6944.3	0.00
(1 1+ 7)	(2 7 0)	0.0	6965.2	0.00
(3 0+ 6)	(1 6 2)	0.0	7021.4	0.00
(0 3- 6)	(2 6 1)	0.0	7164.8	0.00
(0 4+ 5)	(2 5 2)	0.0	7181.6	0.00
(0 4- 5)	(1 5 3)	0.0	7229.6	0.00
(2 1+ 6)	(3 6 0)	0.0	7331.6	0.00
(2 2+ 5)	(2 5 2)	0.0	7370.4	0.00
(0 5- 4)	(2 4 3)	0.0	7410.3	0.00
(5 0+ 4)	(3 4 2)	0.0	7432.7	0.00
(1 3- 5)	(3 5 1)	0.0	7525.6	0.00
(3 2- 4)	(0 4 5)	0.0	7588.3	0.00
(6 0+ 3)	(2 3 4)	0.0	7618.4	0.00
(0 6- 3)	(3 3 3)	0.0	7625.7	0.00
(2 2+ 5)	(4 5 0)	0.0	7703.0	0.00
(1 4+ 4)	(1 4 4)	0.0	7724.3	0.00
(0 7- 2)	(4 2 3)	0.0	7802.6	0.00
(7 0+ 2)	(3 2 4)	0.0	7804.4	0.00
(3 3+ 3)	(0 3 6)	0.0	7825.3	0.00
(4 1- 4)	(4 4 1)	0.0	7894.7	0.00
(5 1- 3)	(3 3 3)	0.0	7928.7	0.00
(8 0+ 1)	(4 1 4)	0.0	7965.8	0.00
(0 8- 1)	(3 1 5)	0.0	7966.2	0.00
(5 2- 2)	(0 2 7)	0.0	8075.6	0.00
(2 3+ 4)	(5 4 0)	0.0	8079.1	0.00
(1 5+ 3)	(0 3 6)	0.0	8092.6	0.00
(0 9+ 0)	(4 0 5)	0.0	8110.5	0.00
(9 0+ 0)	(5 0 4)	0.0	8110.5	0.00
(6 1+ 2)	(3 2 4)	0.0	8137.6	0.00
(4 2- 3)	(5 3 1)	0.0	8271.0	0.00
(1 6- 2)	(0 2 7)	0.0	8302.0	0.00
(1 7+ 1)	(4 1 4)	0.0	8319.7	0.00
(7 1- 1)	(1 1 7)	0.0	8345.8	0.00
(3 3+ 3)	(6 3 0)	0.0	8459.9	0.00
(5 2+ 2)	(7 2 0)	0.0	8468.9	0.00

Molécula O₃ (II)

(4 4+ 1)	(0 1 8)	0.0	8533.1	0.00
(4 1- 0)	(4 0 5)	0.0	8538.8	0.00
(1 8+ 0)	(5 0 4)	0.0	8546.1	0.00
(2 5- 2)	(0 2 7)	0.0	8554.4	0.00
(2 6- 1)	(7 1 1)	0.0	8675.2	0.00
(4 5- 0)	(0 0 9)	0.0	8792.8	0.00
(4 3+ 2)	(7 2 0)	0.0	8845.2	0.00
(6 2+ 1)	(0 1 8)	0.0	8855.5	0.00
(2 7+ 0)	(1 0 8)	0.0	8891.9	0.00
(5 3- 1)	(7 1 1)	0.0	9044.7	0.00
(7 2- 0)	(0 0 9)	0.0	9068.0	0.00
(4 4+ 1)	(8 1 0)	0.0	9235.2	0.00
(3 6+ 0)	(9 0 0)	0.0	9250.3	0.00
(6 3- 0)	(0 0 9)	0.0	9441.9	0.00
(4 5+ 0)	(9 0 0)	9632.0	9629.8	2.22
YPAR = 0.22D+01				
BASE LOCAL BASE NORMAL				
(0 0+10)	(010 0)	0.0	6937.0	0.00
(0 1- 9)	(0 9 1)	0.0	7149.4	0.00
(0 1+ 9)	(1 9 0)	0.0	7285.1	0.00
(1 1+ 8)	(0 8 2)	0.0	7367.7	0.00
(2 0- 8)	(1 8 1)	0.0	7479.4	0.00
(1 2- 7)	(0 7 3)	0.0	7590.7	0.00
(1 1+ 8)	(2 8 0)	0.0	7639.9	0.00
(3 0+ 7)	(1 7 2)	0.0	7675.0	0.00
(4 0+ 6)	(2 6 2)	0.0	7815.0	0.00
(0 3- 7)	(2 7 1)	0.0	7825.0	0.00
(0 4- 6)	(1 6 3)	0.0	7869.7	0.00
(2 1+ 7)	(3 7 0)	0.0	8000.0	0.00
(2 2+ 6)	(2 6 2)	0.0	8015.2	0.00
(0 5- 5)	(2 5 3)	0.0	8032.4	0.00
(5 0+ 5)	(3 5 2)	0.0	8059.8	0.00
(3 1- 6)	(3 6 1)	0.0	8178.8	0.00
(2 3- 5)	(0 5 5)	0.0	8216.0	0.00
(6 0+ 4)	(2 4 4)	0.0	8230.9	0.00
(0 6- 4)	(3 4 3)	0.0	8240.6	0.00
(1 4+ 5)	(1 5 4)	0.0	8361.8	0.00
(2 2+ 6)	(4 6 0)	0.0	8365.0	0.00
(0 7- 3)	(4 3 3)	0.0	8405.1	0.00
(7 0+ 3)	(3 3 4)	0.0	8407.6	0.00
(3 3+ 4)	(0 4 6)	0.0	8435.1	0.00
(4 1- 5)	(4 5 1)	0.0	8540.7	0.00
(5 1- 4)	(3 4 3)	0.0	8550.2	0.00
(0 8+ 2)	(4 2 4)	0.0	8557.4	0.00
(8 0- 2)	(3 2 5)	0.0	8557.9	0.00
(2 5- 3)	(0 3 7)	0.0	8669.7	0.00
(9 0- 1)	(4 1 5)	0.0	8690.5	0.00
(9 0+ 1)	(5 1 4)	0.0	8690.6	0.00
(5 1+ 4)	(0 4 6)	0.0	8721.8	0.00
(2 3+ 5)	(5 5 0)	0.0	8734.8	0.00
(6 1+ 3)	(3 3 4)	0.0	8743.4	0.00
(010+ 0)	(4 0 6)	0.0	8805.8	0.00
(10 0- 0)	(5 0 5)	0.0	8805.8	0.00
(7 1+ 2)	(4 2 4)	0.0	8902.7	0.00
(2 4- 4)	(5 4 1)	0.0	8909.8	0.00
(6 1- 3)	(0 3 7)	0.0	8912.7	0.00
(7 1- 2)	(1 2 7)	0.0	8937.2	0.00
(5 2+ 3)	(7 3 0)	0.0	9090.1	0.00
(3 3+ 4)	(6 4 0)	0.0	9109.2	0.00
(8 1- 1)	(4 1 5)	0.0	9113.7	0.00
(4 4+ 2)	(0 2 8)	0.0	9122.7	0.00
(1 8+ 1)	(5 1 4)	0.0	9124.5	0.00
(1 7- 2)	(7 2 1)	0.0	9278.6	0.00
(2 5- 3)	(0 3 7)	0.0	9285.8	0.00
(1 9+ 0)	(2 0 8)	0.0	9296.5	0.00
(9 1- 0)	(5 0 5)	0.0	9299.0	0.00
(5 4- 1)	(0 1 9)	0.0	9361.1	0.00
(6 2+ 2)	(0 2 8)	0.0	9468.2	0.00
(3 6+ 1)	(1 1 8)	0.0	9476.9	0.00
(3 4+ 3)	(7 3 0)	0.0	9488.1	0.00
(3 7+ 0)	(0 010)	0.0	9618.3	0.00
(2 7- 1)	(0 1 9)	0.0	9660.9	0.00
(3 5- 2)	(7 2 1)	5.2	9668.5	0.00
(8 2- 0)	(1 0 9)	0.0	9682.9	0.00
(7 2+ 1)	(9 1 0)	0.0	9854.6	0.00
(4 4+ 2)	(8 2 0)	0.0	9871.6	0.00
(2 8+ 0)	(0 010)	0.0	9871.6	0.00
(8 2- 0)	(9 0 1)	0.0	10050.3	0.00
(3 6- 1)	(0 1 9)	0.0	10057.9	0.00
(3 7+ 0)	(0 010)	0.0	10249.8	0.00
(5 4+ 1)	(9 1 0)	0.0	10259.6	0.00
(6 4- 0)	(9 0 1)	0.0	10454.0	0.00
(5 5+ 0)	(10 0 0)	10650.0	10652.1	-2.11
YPAR = 0.21D+01				
AN1= 0.1930728D+04				
AN2= -0.2888782D+03				
W1= 0.1099909D+04				
W2= 0.7012833D+03				
W3= -0.1045111D+04				
LAM2= 0.0000000D+00				
X33= -0.5295527D+01				
X11= 0.0000000D+00				
X12= 0.0000000D+00				
X22= 0.0000000D+00				
X13= 0.0000000D+00				
X23= 0.9672905D+01				
A111= 0.0000000D+00				
PA2= 0.0000000D+00				
RMS = 2.539				

Molécula SO₂ (II)

.940	(2 1 7)	11903.99
.824	(5 0 5)	12038.54
.988	(0 1 9)	12356.60
.882	(3 0 7)	12461.56
.963	(1 0 9)	12908.35
11 CUANTOS		
SIMETRIA A		
ESTADO		
		Ecalc
1.000	(0 11 0)	5639.49
1.000	(1 10 0)	6252.62
1.000	(2 9 0)	6863.20
1.000	(0 9 2)	7272.09
.999	(3 8 0)	7471.29
.999	(1 8 2)	7867.00
.997	(4 7 0)	8076.94
.995	(2 7 2)	8459.23
.995	(5 6 0)	8680.22
.998	(0 7 4)	8884.84
.987	(3 6 2)	9048.81
.991	(6 5 0)	9281.18
.992	(1 6 4)	9463.92
.975	(4 5 2)	9635.77
.987	(7 4 0)	9879.86
.978	(2 5 4)	10040.41
.959	(5 4 2)	10220.11
.981	(8 3 0)	10476.30
.994	(0 5 6)	10478.80
.955	(3 4 4)	10614.30
.937	(6 3 2)	10801.84
.983	(1 4 6)	11044.27
.974	(9 2 0)	11070.55
.921	(4 3 4)	11185.62
.910	(7 2 2)	11380.97
.954	(2 3 6)	11607.29
.964	(10 1 0)	11662.62
.875	(5 2 4)	11754.38
.876	(8 1 2)	11957.51
.990	(0 3 8)	12055.08
.909	(3 2 6)	12167.89
.952	(11 0 0)	12252.53
.819	(6 1 4)	12320.59
.834	(9 0 2)	12531.45
.970	(1 2 8)	12608.97
.846	(4 1 6)	12726.09
.751	(7 0 4)	12884.28
.924	(2 1 8)	13160.64
.767	(5 0 6)	13281.88
.985	(0 1 10)	13614.78
.854	(3 0 8)	13710.10
.955	(1 0 10)	14159.05
SIMETRIA B		
ESTADO		
		Ecalc
1.000	(0 10 1)	6458.34
1.000	(1 9 1)	7062.04
.999	(2 8 1)	7663.10
.999	(0 8 3)	8080.88
.996	(3 7 1)	8261.54
.996	(1 7 3)	8667.59
.991	(4 6 1)	8857.41
.988	(2 6 3)	9251.65
.985	(5 5 1)	9450.72
.996	(0 6 5)	9684.10
.973	(3 5 3)	9833.06
.976	(6 4 1)	10041.50
.988	(1 5 5)	10256.11
.951	(4 4 3)	10411.86
.964	(7 3 1)	10629.75
.967	(2 4 5)	10825.59
.921	(5 3 3)	10988.05
.950	(8 2 1)	11215.46
.992	(0 4 7)	11269.09
.933	(3 3 5)	11392.56
.883	(6 2 3)	11561.64
.931	(9 1 1)	11798.62
.977	(1 3 7)	11828.51
.885	(4 2 5)	11957.02
.836	(7 1 3)	12137.65
.909	(10 0 1)	12379.20
.940	(2 2 7)	12385.61
.823	(5 1 5)	12519.00
.780	(8 0 3)	12701.08
.988	(0 2 9)	12836.94
.882	(3 1 7)	12940.38
.748	(6 0 5)	13078.52
.963	(1 1 9)	13385.78
.804	(4 0 7)	13492.85
.907	(2 0 9)	13932.52
.982	(0 0 11)	14388.75
12 CUANTOS		
SIMETRIA A		
ESTADO		
		Ecalc
1.000	(0 12 0)	6143.76
1.000	(1 11 0)	6755.47
1.000	(2 10 0)	7364.51
1.000	(0 10 2)	7771.78
.999	(3 9 0)	7970.94
.999	(1 9 2)	8364.97
.997	(4 8 0)	8574.82
.995	(2 8 2)	8955.37
.995	(5 7 0)	9176.21
.998	(0 8 4)	9379.45
.987	(3 7 2)	9543.01
.991	(6 6 0)	9775.16
.992	(1 7 4)	9956.52
.975	(4 6 2)	10127.91
.987	(7 5 0)	10371.72
.978	(2 6 4)	10530.88
.959	(5 5 2)	10710.07
.981	(8 4 0)	10965.93
.994	(0 6 6)	10967.84
.955	(3 5 4)	11102.54

.937	(6 4 2)	11289.51
.983	(1 5 6)	11530.98
.974	(9 3 0)	11557.82
.920	(4 4 4)	11671.50
.909	(7 3 2)	11866.23
.954	(2 4 6)	12091.58
.964	(10 2 0)	12147.42
.875	(5 3 4)	12237.80
.875	(8 2 2)	12440.24
.990	(0 4 8)	12538.04
.909	(3 3 6)	12649.65
.952	(11 1 0)	12734.72
.818	(6 2 4)	12801.43
.833	(9 1 2)	13011.53
.970	(1 3 8)	13089.30
.846	(4 2 6)	13205.19
.936	(12 0 0)	13319.73
.750	(7 1 4)	13362.42
.783	(10 0 2)	13580.11
.924	(2 2 8)	13638.23
.767	(5 1 6)	13758.23
.672	(8 0 4)	13920.80
.985	(0 2 10)	14091.15
.854	(3 1 8)	14184.85
.674	(6 0 6)	14308.79
.955	(1 1 10)	14632.47
.760	(4 0 8)	14729.16
.890	(2 0 10)	15171.71
.979	(0 0 12)	15628.27
SIMETRIA B		
ESTADO		
		Ecalc
1.000	(0 11 1)	6960.38
1.000	(1 10 1)	7562.51
.999	(2 9 1)	8161.88
.999	(0 9 3)	8578.09
.996	(3 8 1)	8758.53
.996	(1 8 3)	9162.94
.991	(4 7 1)	9352.48
.988	(2 7 3)	9745.02
.985	(5 6 1)	9943.76
.996	(0 7 5)	10175.99
.973	(3 6 3)	10324.35
.976	(6 5 1)	10532.39
.988	(1 6 5)	10745.83
.951	(4 5 3)	10900.94
.964	(7 4 1)	11118.37
.967	(2 5 5)	11313.04
.921	(5 4 3)	11474.81
.950	(8 3 1)	11701.69
.992	(0 5 7)	11755.14
.933	(3 4 5)	11877.62
.883	(6 3 3)	12045.96
.931	(9 2 1)	12282.34
.977	(1 4 7)	12312.10
.885	(4 3 5)	12439.58
.835	(7 2 3)	12614.41
.908	(10 1 1)	12860.30
.940	(2 3 7)	12866.61
.823	(5 2 5)	12998.95
.779	(8 1 3)	13180.17
.988	(0 3 9)	13316.66
.882	(3 2 7)	13418.70
.881	(11 0 1)	13435.49
.748	(6 1 5)	13555.74
.712	(9 0 3)	13743.26
.963	(1 2 9)	13862.71
.804	(4 1 7)	13968.36
.660	(7 0 5)	14109.98
.907	(2 1 9)	14406.56
.708	(5 0 7)	14515.64
.982	(0 1 11)	14861.64
.823	(3 0 9)	14948.21
.947	(1 0 11)	15398.70
13 CUANTOS		
SIMETRIA A		
ESTADO		
		Ecalc
1.000	(0 13 0)	6646.26
1.000	(1 12 0)	7256.66
1.000	(2 11 0)	7864.27
1.000	(0 11 2)	8269.95
.999	(3 10 0)	8469.16
.999	(1 10 2)	8861.53
.997	(4 9 0)	9071.38
.995	(2 9 2)	9450.21
.995	(5 8 0)	9671.00
.998	(0 9 4)	9872.77
.987	(3 8 2)	10036.02
.991	(6 7 0)	10268.05
.992	(1 8 4)	10447.94
.975	(4 7 2)	10618.96
.987	(7 6 0)	10862.60
.978	(2 7 4)	11020.29
.959	(5 6 2)	11199.06
.981	(8 5 0)	11454.68
.994	(0 7 6)	11455.82
.955	(3 6 4)	11589.82
.937	(6 5 2)	11776.32
.983	(1 6 6)	12016.76
.973	(9 4 0)	12044.33
.920	(4 5 4)	12156.55
.909	(7 4 2)	12350.75
.954	(2 5 6)	12575.05
.964	(10 3 0)	12631.56
.875	(5 4 4)	12720.49
.874	(8 3 2)	12922.34
.990	(0 5 8)	13020.18
.909	(3 4 6)	13130.69
.951	(11 2 0)	13216.39
.818	(6 3 4)	13281.66
.832	(9 2 2)	13491.10

.970	(1 4 8)	13568.92
.846	(4 3 6)	13683.70
.935	(12 1 0)	13798.79
.750	(7 2 4)	13840.07
.782	(10 1 2)	14057.03
.924	(2 3 8)	14115.24
.766	(5 2 6)	14234.10
.915	(13 0 0)	14378.73
.671	(8 1 4)	14395.75
.985	(0 3 10)	14566.95
.722	(11 0 2)	14620.14
.854	(3 2 8)	14659.13
.673	(6 1 6)	14781.91
.583	(9 0 4)	14948.72
.955	(1 2 10)	15105.44
.760	(4 1 8)	15200.61
.569	(7 0 6)	15327.15
.890	(2 1 10)	15641.74
.648	(5 0 8)	15739.70
.979	(0 1 12)	16097.22
.792	(3 0 10)	16175.86
.938	(1 0 12)	16627.32
SIMETRIA B		
ESTADO		
		Ecalc
1.000	(0 12 1)	7460.78
1.000	(1 11 1)	8061.45
.999	(2 10 1)	8659.25
.999	(0 10 3)	9073.90
.996	(3 9 1)	9254.21
.996	(1 9 3)	9656.99
.991	(4 8 1)	9846.35
.988	(2 8 3)	10237.21
.985	(5 7 1)	10435.71
.996	(0 8 5)	10666.70
.973	(3 7 3)	10814.55
.976	(6 6 1)	11022.30
.988	(1 7 5)	11234.50
.951	(4 6 3)	11389.05
.964	(7 5 1)	11606.12
.967	(2 6 5)	11799.54
.921	(5 5 3)	11960.71
.949	(8 4 1)	12187.17
.992	(0 6 7)	12240.27
.933	(3 5 5)	12361.84
.882	(6 4 3)	12529.55
.931	(9 3 1)	12765.43
.977	(1 5 7)	12794.86
.885	(4 4 5)	12921.43
.835	(7 3 3)	13095.56
.908	(10 2 1)	13340.87
.940	(2 4 7)	13346.91
.823	(5 3 5)	13478.30
.778	(8 2 3)	13658.77
.988	(0 4 9)	13795.70
.882	(3 3 7)	13896.42
.880	(11 1 1)	13913.42
.747	(6 2 5)	14032.48
.711	(9 1 3)	14219.19
.963	(1 3 9)	14339.07
.804	(4 2 7)	14443.41
.847	(12 0 1)	14483.02
.659	(7 1 5)	14584.00
.635	(10 0 3)	14776.83
.907	(2 2 9)	14880.14
.708	(5 1 7)	14987.89
.563	(8 0 5)	15132.87
.982	(0 2 11)	15334.08
.823	(3 1 9)	15418.91
.598	(6 0 7)	15529.89
.947	(1 1 11)	15868.14
.715	(4 0 9)	15955.38
.871	(2 0 11)	16400.14
.976	(0 0 13)	16856.52
14 CUANTOS		
ESTADO		
		Ecalc
1.000	(0 14 0)	7146.92
1.000	(1 13 0)	7756.12
1.000	(2 12 0)	8362.41
1.000	(0 12 2)	8766.50
.999	(3 11 0)	8965.86
.999	(1 11 2)	9356.59
.997	(4 10 0)	9566.54
.994	(2 10 2)	9943.66
.995	(5 9 0)	10164.48
.998	(0 10 4)	10364.72
.987	(3 9 2)	10527.75
.991	(6 8 0)	10759.76
.992	(1 9 4)	10938.10
.975	(4 8 2)	11108.85
.987	(7 7 0)	11352.41
.978	(2 8 4)	11508.54
.959	(5 7 2)	11687.00
.981	(8 6 0)	11942.48
.994	(0 8 6)	11942.66
.954	(3 7 4)	12076.06
.937	(6 6 2)	12262.19
.982	(1 7 6)	12501.51
.973	(9 5 0)	12530.00
.920	(4 6 4)	12640.67
.909	(7 5 2)	12834.43
.954	(2 6 6)	13057.60
.963	(10 4 0)	13114.98
.874	(5 5 4)	13202.37
.874	(8 4 2)	13403.73
.990	(0 6 8)	13501.42
.909	(3 5 6)	13610.93
.951	(11 3 0)	13697.43
.817	(6 4 4)	13761.19
.831	(9 3 2)	13970.07
.970	(1 5 8)	14047.76
.846	(4 4 6)	14161.53

Molécula SO₂ (IV)

.315	(10 0 6)	
.938	(1 3 12)	18022.55
.668	(4 2 10)	18097.85
.298	(9 1 6)	18196.84
.394	(7 1 8)	
.251	(5 1 10)	
.344	(12 0 4)	18330.55
.318	(8 0 8)	
.852	(2 2 12)	18541.64
.258	(7 1 8)	18618.62
.528	(5 1 10)	
.338	(10 0 6)	18719.85
.271	(8 0 8)	
.298	(6 0 10)	
.973	(0 2 14)	18995.53
.726	(3 1 12)	19058.51
.309	(8 0 8)	19136.94
.383	(6 0 10)	
.919	(1 1 14)	19509.29
.575	(4 0 12)	19573.14
.810	(2 0 14)	20021.08
.966	(0 0 16)	20474.02
SIMETRIA B		
ESTADO		
1.000	(0 15 1)	8951.29
1.000	(1 14 1)	9548.24
.999	(2 13 1)	10141.97
.999	(0 13 3)	10552.03
.996	(3 12 1)	10732.52
.996	(1 12 3)	11130.53
.991	(4 11 1)	11319.92
.987	(2 11 3)	11705.81
.985	(5 10 1)	11904.18
.996	(0 11 5)	12130.97
.973	(3 10 3)	12277.89
.976	(6 9 1)	12485.33
.988	(1 10 5)	12693.28
.950	(4 9 3)	12846.78
.964	(7 8 1)	13063.35
.967	(2 9 5)	13252.51
.920	(5 8 3)	13412.50
.949	(8 7 1)	13638.25
.992	(0 9 7)	13689.18
.933	(3 8 5)	13808.67
.881	(6 7 3)	13975.04
.930	(9 6 1)	14210.01
.977	(1 8 7)	14237.38
.884	(4 7 5)	14361.78
.833	(7 6 3)	14534.42
.906	(10 5 1)	14778.58
.940	(2 7 7)	14782.71
.821	(5 6 5)	14911.85
.775	(8 5 3)	15090.65
.988	(0 7 9)	15227.76
.882	(3 6 7)	15325.19
.877	(11 4 1)	15343.90
.745	(6 5 5)	15458.89
.707	(9 4 3)	15643.75
.963	(1 6 9)	15763.81
.803	(4 5 7)	15864.82
.843	(12 3 1)	15905.88
.657	(7 4 5)	16002.93
.630	(10 3 3)	16193.73
.908	(2 5 9)	16297.24
.707	(5 4 7)	16401.62
.802	(13 2 1)	16464.40
.559	(8 3 5)	16544.00
.544	(11 2 3)	16740.62
.982	(0 5 11)	16747.81
.823	(3 4 9)	16828.06
.596	(6 3 7)	16935.62
.754	(14 1 1)	17019.31
.255	(11 2 3)	17082.12
.455	(9 2 5)	
.253	(7 2 7)	
.947	(1 4 11)	17273.58
.452	(12 1 3)	17284.47
.277	(10 1 5)	
.714	(4 3 9)	17356.28
.262	(9 2 5)	17466.84
.477	(7 2 7)	
.698	(15 0 1)	17570.40
.257	(13 0 3)	
.228	(12 1 3)	17617.35
.350	(10 1 5)	
.291	(8 1 7)	
.871	(2 3 11)	17797.00
.271	(15 0 1)	17825.33
.356	(13 0 3)	
.305	(11 0 5)	
.587	(5 2 9)	17881.91
.307	(10 1 5)	17995.32
.358	(8 1 7)	
.273	(6 1 9)	
.337	(13 0 3)	18149.73
.319	(9 0 7)	
.976	(0 3 13)	18250.43
.760	(3 2 11)	18318.06
.282	(8 1 7)	18404.97
.451	(6 1 9)	
.344	(11 0 5)	18521.10
.311	(7 0 9)	
.929	(1 2 13)	18767.74
.622	(4 1 11)	18836.77
.326	(9 0 7)	18925.51
.317	(7 0 9)	
.275	(5 0 11)	
.831	(2 1 13)	19282.96
.283	(7 0 9)	19353.13
.470	(5 0 11)	
.969	(0 1 15)	19736.68

.692	(3 0 13)	19796.07
.909	(1 0 15)	20247.34
17 CUANTOS		
SIMETRIA A		
ESTADO		
1.000	(0 17 0)	Ecalc 8637.08
1.000	(1 16 0)	9243.30
1.000	(2 15 0)	9846.27
1.000	(0 15 2)	10245.70
.999	(3 14 0)	10446.07
.999	(1 14 2)	10831.96
.997	(4 13 0)	11042.75
.994	(2 13 2)	11414.86
.994	(5 12 0)	11636.36
.998	(0 13 4)	11831.49
.987	(3 12 2)	11994.44
.991	(6 11 0)	12226.96
.992	(1 12 4)	12400.17
.975	(4 11 2)	12570.70
.987	(7 10 0)	12814.58
.978	(2 11 4)	12965.57
.958	(5 10 2)	13143.65
.994	(0 11 6)	13395.52
.980	(8 9 0)	13399.27
.954	(3 10 4)	13527.72
.936	(6 9 2)	13713.31
.982	(1 10 6)	13948.77
.973	(9 8 0)	13981.06
.919	(4 9 4)	14086.62
.907	(7 8 2)	14279.67
.954	(2 9 6)	14498.93
.963	(10 7 0)	14559.97
.873	(5 8 4)	14642.28
.872	(8 7 2)	14842.73
.990	(0 9 8)	14938.88
.908	(3 8 6)	15046.02
.950	(11 6 0)	15135.99
.816	(6 7 4)	15194.73
.829	(9 6 2)	15402.50
.970	(1 8 8)	15478.71
.845	(4 7 6)	15590.04
.933	(12 5 0)	15709.10
.746	(7 6 4)	15743.96
.776	(10 5 2)	15958.97
.924	(2 7 8)	16015.69
.765	(5 6 6)	16131.01
.911	(13 4 0)	16279.26
.666	(8 5 4)	16290.01
.985	(0 7 10)	16462.68
.715	(11 4 2)	16512.15
.853	(3 6 8)	16549.82
.670	(6 5 6)	16668.95
.577	(9 4 4)	16832.91
.882	(14 3 0)	16846.35
.955	(1 6 10)	16990.98
.642	(12 3 2)	17062.06
.759	(4 5 8)	17081.13
.565	(7 4 6)	17203.89
.481	(10 3 4)	17372.67
.253	(8 3 6)	
.845	(15 2 0)	17410.20
.890	(2 5 10)	17516.70
.559	(13 2 2)	17608.80
.254	(11 2 4)	
.647	(5 4 8)	17609.62
.265	(10 3 4)	17735.87
.453	(8 3 6)	
.274	(13 2 2)	17909.35
.382	(11 2 4)	
.289	(9 2 6)	
.980	(0 5 12)	17967.99
.795	(16 1 0)	17970.51
.792	(3 4 10)	18039.84
.251	(8 3 6)	18135.32
.522	(6 3 8)	
.465	(14 1 2)	18152.49
.283	(12 1 4)	
.308	(11 2 4)	18264.90
.341	(9 2 6)	
.286	(7 2 8)	
.317	(14 1 2)	18443.01
.283	(12 1 4)	
.316	(10 1 6)	
.938	(1 4 12)	18486.61
.728	(17 0 0)	18526.86
.668	(4 3 10)	18560.39
.299	(9 2 6)	18658.26
.393	(7 2 8)	
.251	(5 2 10)	
.361	(15 0 2)	18693.41
.301	(13 0 4)	
.345	(12 1 4)	18791.06
.318	(8 1 8)	
.358	(15 0 2)	18973.72
.329	(11 0 6)	
.852	(2 3 12)	19002.91
.258	(7 2 8)	19078.39
.528	(5 2 10)	
.338	(10 1 6)	19178.47
.270	(8 1 8)	
.298	(6 1 10)	
.372	(13 0 4)	19314.39
.334	(9 0 8)	
.973	(0 3 14)	19455.91
.727	(3 2 12)	19516.89
.309	(8 1 8)	19593.84
.383	(6 1 10)	
.364	(11 0 6)	19696.00
.919	(7 0 10)	
.919	(1 2 14)	19966.64
.575	(4 1 12)	20028.54

.346	(9 0 8)	20106.78
.296	(5 0 12)	
.810	(2 1 14)	20475.32
.304	(7 0 10)	20537.88
.414	(5 0 12)	
.966	(0 1 16)	20927.53
.658	(3 0 14)	20981.91
.898	(1 0 16)	21432.15
SIMETRIA B		
ESTADO		
1.000	(0 16 1)	Ecalc 9444.31
1.000	(1 15 1)	10040.23
.999	(2 14 1)	10632.82
.999	(0 14 3)	11041.38
.996	(3 13 1)	11222.12
.996	(1 13 3)	11618.57
.991	(4 12 1)	11808.15
.987	(2 12 3)	12192.42
.985	(5 11 1)	12390.94
.996	(0 12 5)	12616.16
.972	(3 11 3)	12762.97
.976	(6 10 1)	12970.48
.988	(1 11 5)	13176.86
.950	(4 10 3)	13330.21
.964	(7 9 1)	13546.80
.967	(2 10 5)	13734.38
.920	(5 9 3)	13894.16
.948	(8 8 1)	14119.88
.992	(0 10 7)	14169.72
.933	(3 9 5)	14288.71
.881	(6 8 3)	14454.83
.929	(9 7 1)	14689.69
.976	(1 9 7)	14716.01
.884	(4 8 5)	14839.89
.832	(7 7 3)	15012.23
.905	(10 6 1)	15256.19
.940	(2 8 7)	15259.33
.821	(5 7 5)	15387.91
.774	(8 6 3)	15566.36
.988	(0 8 9)	15703.16
.882	(3 7 7)	15799.69
.877	(11 5 1)	15819.32
.745	(6 6 5)	15932.80
.706	(9 5 3)	16117.24
.963	(1 7 9)	16236.99
.803	(4 6 7)	16337.10
.842	(12 4 1)	16378.99
.656	(7 5 5)	16474.58
.628	(10 4 3)	16664.89
.908	(2 6 9)	16768.10
.706	(5 5 7)	16871.57
.801	(13 3 1)	16935.07
.557	(8 4 5)	17013.27
.542	(11 3 3)	17209.34
.983	(0 6 11)	17217.57
.823	(3 5 9)	17296.50
.596	(6 4 7)	17403.13
.752	(14 2 1)	17487.41
.256	(11 3 3)	17548.91
.253	(7 3 7)	
.947	(1 5 11)	17740.81
.449	(12 2 3)	17750.63
.278	(10 2 5)	
.714	(4 4 9)	17822.20
.263	(9 3 5)	17931.80
.477	(7 3 7)	
.696	(15 1 1)	18035.80
.254	(13 1 3)	
.299	(12 2 3)	18081.55
.348	(10 2 5)	
.291	(8 2 7)	
.871	(2 4 11)	18261.60
.273	(15 1 1)	18288.83
.353	(13 1 3)	
.306	(11 1 5)	
.587	(5 3 9)	18345.20
.307	(10 2 5)	18457.63
.356	(8 2 7)	
.273	(6 2 9)	
.632	(16 0 1)	18579.98
.292	(14 0 3)	
.338	(13 1 3)	18611.23
.320	(9 1 7)	
.976	(0 4 13)	18714.06
.760	(3 3 11)	18779.93
.322	(16 0 1)	18824.00
.258	(14 0 3)	
.322	(12 0 5)	
.283	(8 2 7)	18865.54
.451	(6 2 9)	
.344	(11 1 5)	18980.65
.312	(7 1 9)	
.370	(14 0 3)	19138.01
.333	(10 0 7)	
.929	(1 3 13)	19228.51
.622	(4 2 11)	19295.81
.327	(9 1 7)	19383.24
.316	(7 1 9)	
.275	(5 1 11)	
.369	(12 0 5)	19500.91
.333	(8 0 9)	
.831	(2 2 13)	19740.78
.283	(7 1 9)	19809.25
.470	(5 1 11)	
.356	(10 0 7)	19898.34
.317	(6 0 11)	
.969	(0 2 15)	20193.69
.693	(3 1 13)	20250.85
.329	(8 0 9)	20320.27

Molécula SO₂ (VI)

.277	(13 4 2)	18838.18
.377	(11 4 4)	
.290	(9 4 6)	
.980	(0 7 12)	18899.11
.788	(16 3 0)	18902.42
.792	(3 6 10)	18968.20
.251	(8 5 6)	19061.76
.521	(6 5 8)	
.456	(14 3 2)	19080.33
.284	(12 3 4)	
.310	(11 4 4)	19189.91
.338	(9 4 6)	
.287	(7 4 8)	
.321	(14 3 2)	19366.82
.278	(12 3 4)	
.317	(10 3 6)	
.938	(1 6 12)	19412.69
.718	(17 2 0)	19453.39
.668	(4 5 10)	19483.76
.300	(9 4 6)	19579.66
.392	(7 4 8)	
.252	(5 4 10)	
.259	(17 2 0)	19616.12
.350	(15 2 2)	
.301	(13 2 4)	
.347	(12 3 4)	19710.95
.319	(8 3 8)	
.361	(15 2 2)	19892.28
.329	(11 2 6)	
.852	(2 5 12)	19923.76
.258	(7 4 8)	19996.55
.528	(5 4 10)	
.627	(18 1 0)	19999.33
.270	(16 1 2)	
.339	(10 3 6)	20094.63
.268	(8 3 8)	
.298	(6 3 10)	
.339	(18 1 0)	20149.45
.301	(14 1 4)	
.373	(13 2 4)	20228.95
.334	(9 2 8)	
.973	(0 5 14)	20375.00
.396	(16 1 2)	20414.68
.325	(12 1 6)	
.309	(8 3 8)	20506.60
.382	(6 3 10)	
.514	(19 0 0)	20539.24
.317	(17 0 2)	
.364	(11 2 6)	20606.72
.328	(7 2 10)	
.434	(19 0 0)	20680.99
.277	(15 0 4)	
.386	(14 1 4)	20743.98
.330	(10 1 8)	
.920	(1 4 14)	20880.02
.420	(17 0 2)	20934.16
.302	(13 0 6)	
.576	(4 3 12)	20938.35
.346	(9 2 8)	21013.92
.296	(5 2 12)	
.371	(12 1 5)	21115.30
.337	(8 1 10)	
.382	(15 0 4)	21256.13
.305	(11 0 8)	
.811	(2 3 14)	21382.81
.304	(7 2 10)	21441.88
.414	(5 2 12)	
.363	(10 1 8)	21518.57
.330	(6 1 12)	
.358	(13 0 6)	21622.43
.321	(9 0 10)	
.966	(0 3 16)	21833.59
.659	(3 2 14)	21883.35
.344	(8 1 10)	21942.91
.261	(6 1 12)	
.281	(4 1 14)	
.355	(11 0 8)	22020.58
.337	(7 0 12)	
.899	(1 2 16)	22331.83
.286	(6 1 12)	22381.61
.484	(4 1 14)	
.358	(9 0 10)	22441.47
.325	(5 0 14)	
.767	(2 1 16)	22828.07
.334	(7 0 12)	22877.60
.310	(5 0 14)	
.958	(0 1 18)	23275.98
.253	(5 0 14)	23322.29
.589	(3 0 16)	
.876	(1 0 18)	23769.18
SIMETRIA B		
ESTADO		
1.000	(0 18 1)	Ecalc 10424.14
1.000	(1 17 1)	11018.33
.999	(2 16 1)	11608.96
.999	(0 16 3)	12014.56
.996	(3 15 1)	12196.08
.996	(1 15 3)	12589.44

.991	(4 14 1)	12779.70
.987	(2 14 3)	13160.77
.985	(5 13 1)	13359.85
.996	(0 14 5)	13581.70
.972	(3 13 3)	13728.57
.975	(6 12 1)	13936.53
.988	(1 13 5)	14139.52
.950	(4 12 3)	14292.84
.963	(7 11 1)	14509.76
.967	(2 12 5)	14693.93
.919	(5 11 3)	14853.60
.948	(8 10 1)	15079.51
.992	(0 12 7)	15126.65
.932	(3 11 5)	15244.95
.880	(6 10 3)	15410.85
.928	(9 9 1)	15645.76
.976	(1 11 7)	15669.46
.884	(4 10 5)	15792.59
.831	(7 9 3)	15964.61
.904	(10 8 1)	16208.46
.940	(2 10 7)	16209.09
.820	(5 9 5)	16336.86
.772	(8 8 3)	16514.87
.988	(0 10 9)	16650.50
.882	(3 9 7)	16745.54
.875	(11 7 1)	16767.55
.743	(6 8 5)	16877.77
.703	(9 7 3)	17061.66
.963	(1 9 9)	17180.24
.803	(4 8 7)	17278.84
.840	(12 6 1)	17322.94
.654	(7 7 5)	17415.36
.624	(10 6 3)	17605.00
.908	(2 8 9)	17707.06
.706	(5 7 7)	17808.98
.797	(13 5 1)	17874.48
.555	(8 6 5)	17949.65
.537	(11 5 3)	18144.90
.983	(0 8 11)	18154.35
.823	(3 7 9)	18230.96
.594	(6 6 7)	18336.01
.748	(14 4 1)	18422.01
.258	(11 5 3)	18480.66
.450	(9 5 5)	
.254	(7 5 7)	
.947	(1 7 11)	18672.86
.443	(12 4 3)	18681.42
.264	(9 5 5)	18859.93
.475	(7 5 7)	
.690	(15 3 1)	18965.31
.258	(13 3 3)	
.301	(12 4 3)	19008.45
.344	(10 4 5)	
.292	(8 4 7)	
.871	(2 6 11)	19188.73
.278	(15 3 1)	19214.62
.346	(13 3 3)	
.307	(11 3 5)	
.586	(5 5 9)	19270.04
.309	(10 4 5)	19380.80
.354	(8 4 7)	
.274	(6 4 9)	
.625	(16 2 1)	19504.13
.296	(14 2 3)	
.340	(13 3 3)	19533.06
.320	(9 3 7)	
.976	(0 6 13)	19639.28
.760	(3 5 11)	19701.95
.328	(16 2 1)	19744.58
.322	(12 2 5)	
.283	(8 4 7)	19785.27
.450	(6 4 9)	
.345	(11 3 5)	19898.64
.312	(7 3 9)	
.552	(17 1 1)	20038.14
.332	(15 1 3)	
.373	(14 2 3)	20054.56
.333	(10 2 7)	
.929	(1 5 13)	20148.36
.622	(4 4 11)	20212.53
.380	(17 1 1)	20271.39
.323	(13 1 5)	
.327	(9 3 7)	20297.65
.315	(7 3 9)	
.275	(5 3 11)	
.370	(12 2 5)	20413.52
.333	(8 2 9)	
.475	(18 0 1)	20567.00
.361	(16 0 3)	
.394	(15 1 3)	20573.04
.327	(11 1 7)	
.832	(2 4 13)	20655.07
.283	(7 3 9)	20720.46
.470	(5 3 11)	
.430	(18 0 1)	20795.13
.305	(14 0 5)	
.357	(10 2 7)	20807.23
.317	(6 2 11)	
.378	(13 1 5)	20925.49
.334	(9 1 9)	
.401	(16 0 3)	21088.59
.302	(12 0 7)	
.970	(0 4 15)	21106.39
.693	(3 3 13)	21159.40
.330	(8 2 9)	21225.79
.319	(6 2 11)	
.262	(4 2 13)	
.367	(11 1 7)	21314.04
.337	(7 1 11)	
.367	(14 0 5)	21434.63
.311	(10 0 9)	

.910	(1 3 15)	21607.80
.267	(6 2 11)	21661.34
.530	(4 2 13)	
.356	(9 1 9)	21728.51
.312	(5 1 13)	
.355	(12 0 7)	21818.15
.330	(8 0 11)	
.789	(2 2 15)	22107.10
.321	(7 1 11)	22160.89
.361	(5 1 13)	
.357	(10 0 9)	22228.68
.337	(6 0 13)	
.962	(0 2 17)	22556.75
.624	(3 1 15)	22604.27
.351	(8 0 11)	22658.06
.297	(4 0 15)	
.888	(1 1 17)	23052.24
.302	(6 0 13)	23099.27
.439	(4 0 15)	
.744	(2 0 17)	23545.86
.953	(0 0 19)	23991.42
20 CUANTOS		
SIMETRIA A		
ESTADO		
1.000	(0 20 0)	Ecalc 10107.84
1.000	(1 19 0)	10712.04
1.000	(2 18 0)	11312.66
1.000	(0 18 2)	11707.55
.999	(3 17 0)	11909.76
.999	(1 17 2)	12290.94
.997	(4 16 0)	12503.41
.994	(2 16 2)	12870.64
.994	(5 15 0)	13093.65
.998	(0 16 4)	13282.96
.987	(3 15 2)	13446.68
.991	(6 14 0)	13680.54
.992	(1 15 4)	13847.91
.975	(4 14 2)	14019.07
.986	(7 13 0)	14264.11
.978	(2 14 4)	14409.26
.958	(5 13 2)	14587.81
.994	(0 14 6)	14835.15
.980	(8 12 0)	14844.41
.954	(3 13 4)	14967.02
.935	(6 12 2)	15152.92
.982	(1 13 6)	15383.79
.972	(9 11 0)	15421.47
.919	(4 12 4)	15521.20
.906	(7 11 2)	15714.40
.954	(2 12 6)	15929.02
.962	(10 10 0)	15995.29
.872	(5 11 4)	16071.83
.870	(8 10 2)	16272.23
.990	(0 12 8)	16365.21
.908	(3 11 6)	16470.86
.948	(11 9 0)	16565.87
.814	(6 10 4)	16618.89
.826	(9 9 2)	16826.42
.970	(1 11 8)	16899.52
.844	(4 10 6)	17009.31
.931	(12 8 0)	17133.19
.744	(7 9 4)	17162.43
.772	(10 8 2)	17376.97
.924	(2 10 8)	17430.68
.764	(5 9 6)	17544.39
.908	(13 7 0)	17697.18
.663	(8 8 4)	17702.44
.985	(0 10 10)	17874.23
.709	(11 7 2)	17923.89
.853	(3 9 8)	17958.68
.668	(6 8 6)	18076.12
.572	(9 7 4)	18238.96
.878	(14 6 0)	18257.72
.955	(1 9 10)	18396.10
.634	(12 6 2)	18467.21
.759	(4 8 8)	18483.54
.562	(7 7 6)	18604.53
.475	(10 6 4)	18772.02
.838	(15 5 0)	18814.62
.890	(2 8 10)	18915.08
.646	(5 7 8)	19005.28
.548	(13 5 2)	19007.01
.257	(11 5 4)	
.267	(10 6 4)	19129.64
.449	(8 6 6)	
.279	(13 5 2)	19301.66
.374	(11 5 4)	
.291	(9 5 6)	
.980	(0 8 12)	19363.31
.784	(16 4 0)	19367.54
.792	(3 7 10)	19431.18
.252	(8 6 6)	19523.92
.520	(6 6 8)	
.451	(14 4 2)	19543.46
.285	(12 4 4)	
.311	(11 5 4)	19651.50
.336	(9 5 6)	
.287	(7 5 8)	
.323	(14 4 2)	19827.96
.275	(12 4 4)	
.317	(10 4 6)	
.938	(1 7 12)	19874.53
.713	(17 3 0)	19915.99
.668	(4 6 10)	19944.40
.300	(9 5 6)	20039.48
.391	(7 5 8)	
.252	(5 5 10)	
.264	(17 3 0)	20076.87
.344	(15 3 2)	
.302	(13 3 4)	

Molécula SO₂ (VII)

.347 (12 4 4)	20170.16	.976 (1 12 7)	16144.12	.336 (15 0 5)	22388.56
.319 (8 4 8)		.883 (4 11 5)	16267.01	.266 (11 0 9)	
.363 (15 3 2)	20350.97	.830 (7 10 3)	16439.01	.790 (2 3 15)	22556.84
.329 (11 3 6)		.940 (2 11 7)	16682.06	.321 (7 2 11)	22608.83
.852 (2 6 12)	20383.16	.904 (10 9 1)	16682.96	.361 (5 2 13)	
.258 (7 5 8)	20454.76	.820 (5 10 5)	16809.57	.357 (10 1 9)	22675.27
.527 (5 5 10)		.771 (8 9 3)	16987.51	.337 (6 1 13)	
.620 (18 2 0)	20459.21	.988 (0 11 9)	17122.28	.320 (13 0 7)	22765.12
.274 (16 2 2)		.881 (3 10 7)	17216.73	.297 (9 0 11)	
.339 (10 4 6)	20552.00	.874 (11 8 1)	17240.20	.962 (0 3 17)	23005.87
.267 (8 4 8)		.743 (6 9 5)	17348.67	.625 (3 2 15)	23050.99
.298 (6 4 10)		.701 (9 8 3)	17532.42	.352 (8 1 11)	23103.02
.345 (18 2 0)	20607.73	.963 (1 10 9)	17650.14	.296 (4 1 15)	
.300 (14 2 4)		.803 (4 9 7)	17748.13	.332 (11 0 9)	23169.95
.374 (13 3 4)	20685.66	.838 (12 7 1)	17793.60	.330 (7 0 13)	
.334 (9 3 8)		.653 (7 8 5)	17884.33	.888 (1 2 17)	23498.17
.973 (0 6 14)	20833.53	.622 (10 7 3)	18073.76	.302 (6 1 13)	23542.89
.397 (16 2 2)	20870.82	.908 (2 9 9)	18174.98	.440 (4 1 15)	
.324 (12 2 6)		.705 (5 8 7)	18276.29	.351 (9 0 11)	23594.76
.727 (3 5 12)	20889.17	.796 (13 6 1)	18343.04	.333 (5 0 15)	
.310 (8 4 8)	20962.28	.554 (8 7 5)	18416.57	.744 (2 1 17)	23988.52
.382 (6 4 10)		.534 (11 6 3)	18611.56	.343 (7 0 13)	24032.54
.505 (19 1 0)	20996.20	.983 (0 9 11)	18621.20	.263 (5 0 15)	
.321 (17 1 2)		.823 (3 8 9)	18696.80	.265 (3 0 17)	
.365 (11 3 6)	21061.53	.594 (6 7 7)	18801.21	.954 (0 1 19)	24433.65
.328 (7 3 10)		.745 (14 5 1)	18888.33	.268 (5 0 15)	24476.86
.442 (19 1 0)	21136.76	.259 (11 6 3)	18945.44	.555 (3 0 17)	
.274 (15 1 4)		.448 (9 6 5)		.865 (1 0 19)	24921.46
.386 (14 2 4)	21198.09	.254 (7 6 7)			
.329 (10 2 8)		.947 (1 8 11)	19137.52	BS1=	.0000000E+01
.920 (1 5 14)	21335.88	.440 (12 5 3)	19145.87	BS2=	.0000000E+01
.421 (17 1 2)	21387.63	.280 (10 5 5)		W1=	.1151180E+04
.300 (13 1 6)		.714 (4 7 9)	19215.60	W2=	.5185200E+03
.576 (4 4 12)	21392.58	.264 (9 6 5)	19322.93	W3=	.1366860E+04
.347 (9 3 8)	21466.97	.474 (7 6 7)		LL13=	.0000000E+01
.296 (5 3 12)		.687 (15 4 1)	19429.26	BS12=	.0000000E+01
.378 (20 0 0)	21525.80	.260 (13 4 3)		BS22=	.0000000E+01
.352 (18 0 2)		.302 (12 5 3)	19470.97	X11=	.4940000E+00
.371 (12 2 6)	21568.11	.342 (10 5 5)		X12=	-.3401000E+01
.337 (8 2 10)		.293 (8 5 7)		X13=	-.1490900E+02
.543 (20 0 0)	21664.71	.872 (2 7 11)	19651.10	X22=	-.1790000E+01
.382 (15 1 4)	21707.53	.280 (15 4 1)	19676.75	X23=	-.4280000E+01
.304 (11 1 8)		.342 (13 4 3)		X33=	-.1047000E+01
.811 (2 4 14)	21835.90	.307 (11 4 5)		Residuales =	.298020E+04
.304 (7 3 10)	21893.38	.586 (5 6 9)	19731.42	Desv. Est. =	3.592
.414 (5 3 12)		.309 (10 5 5)	19841.48	RMS =	3.664
.429 (18 0 2)	21901.60	.353 (8 5 7)			
.257 (14 0 6)		.274 (6 5 9)			
.363 (10 2 8)	21968.89	.621 (16 3 1)	19965.56		
.330 (6 2 12)		.299 (14 3 3)			
.358 (13 1 6)	22071.82	.341 (13 4 3)	19993.22		
.320 (9 1 10)		.320 (9 4 7)			
.359 (16 0 4)	22214.07	.977 (0 7 13)	20100.71		
.258 (12 0 8)		.760 (3 6 11)	20161.93		
.966 (0 4 16)	22285.97	.331 (16 3 1)	20204.27		
.660 (3 3 14)	22333.58	.323 (12 3 5)			
.344 (8 2 10)	22391.58	.283 (8 5 7)	20244.26		
.261 (6 2 12)		.449 (6 5 9)			
.280 (4 2 14)		.346 (11 4 5)	20356.91		
.355 (11 1 8)	22468.07	.312 (7 4 9)			
.337 (7 1 12)		.548 (17 2 1)	20496.30		
.324 (14 0 6)	22572.72	.334 (15 2 3)			
.280 (10 0 10)		.374 (14 3 3)	20512.26		
.899 (1 3 16)	22781.19	.333 (10 3 7)			
.286 (6 2 12)	22828.89	.929 (1 6 13)	20607.27		
.485 (4 2 14)		.622 (4 5 11)	20670.02		
		.383 (17 2 1)	20728.53		
.358 (9 1 10)	22887.22	.322 (13 2 5)			
.325 (5 1 14)		.328 (9 4 7)	20754.15		
		.315 (7 4 9)			
.323 (12 0 8)	22964.56	.275 (5 4 11)			
.314 (8 0 12)		.370 (12 3 5)	20869.27		
.767 (2 2 16)	23274.34	.333 (8 3 9)			
.334 (7 1 12)	23321.85	.470 (18 1 1)	21022.94		
.311 (5 1 14)		.363 (16 1 3)			
.342 (10 0 10)	23380.31	.395 (15 2 3)	21028.14		
.338 (6 0 14)		.326 (11 2 7)			
.958 (0 2 18)	23723.71	.832 (2 5 13)	21111.38		
.252 (5 1 14)	23765.37	.283 (7 4 9)	21175.38		
.590 (3 1 16)		.470 (5 4 11)			
.353 (8 0 12)	23812.44	.433 (18 1 1)	21249.62		
.310 (4 0 16)		.304 (14 1 5)			
.877 (1 1 18)	24211.54	.357 (10 3 7)	21261.14		
.316 (6 0 14)	24254.27	.317 (6 3 11)			
.396 (4 0 16)		.378 (13 2 5)	21378.61		
.721 (2 0 18)	24699.52	.333 (9 2 9)			
.949 (0 0 20)	25141.82	.401 (16 1 3)	21541.02		
		.300 (12 1 7)			
		.390 (19 0 1)	21543.32		
		.380 (17 0 3)			
		.970 (0 5 15)	21561.91		
		.694 (3 4 13)	21613.01		
		.330 (8 3 9)	21678.03		
		.319 (6 3 11)			
		.262 (4 3 13)			
		.367 (11 2 7)	21765.26		
		.337 (7 2 11)			
		.476 (19 0 1)	21767.60		
		.267 (15 0 5)			
		.367 (14 1 5)	21885.01		
		.310 (10 1 9)			
		.390 (17 0 3)	22050.97		
		.256 (13 0 7)			
		.916 (1 4 15)	22060.47		
		.267 (6 3 11)	22112.16		
		.530 (4 3 13)			
		.356 (9 2 9)	22177.98		
		.312 (5 2 13)			
		.355 (12 1 7)	22266.57		
		.330 (8 1 11)			

SIMETRIA B	
ESTADO	
	Ecalc
1.000 (0 19 1)	10910.80
1.000 (1 18 1)	11504.28
.999 (2 17 1)	12094.09
.999 (0 17 3)	12498.22
.996 (3 16 1)	12680.27
.996 (1 16 3)	13072.11
.991 (4 15 1)	13262.85
.987 (2 15 3)	13642.34
.985 (5 14 1)	13841.84
.996 (0 15 5)	14061.89
.972 (3 14 3)	14208.93
.975 (6 13 1)	14417.26
.988 (1 14 5)	14618.43
.950 (4 13 3)	14771.88
.963 (7 12 1)	14989.10
.967 (2 13 5)	15171.45
.919 (5 12 3)	15331.21
.948 (8 11 1)	15557.35
.992 (0 13 7)	15602.88
.932 (3 12 5)	15720.98
.880 (6 11 3)	15886.91
.928 (9 10 1)	16121.99

Molécula H₂O (I)

N1 = 44		N3 = 80	
1 CUANTOS			
SIMETRIA A			
ESTADO	Eexp	Ecal	Ee-Ec
1.000 (0 1 0)	1594.75	1596.06	-1.31
1.000 (1 0 0)	3657.05	3659.02	-1.96
YPAR = .17D+01			
SIMETRIA B			
ESTADO	Eexp	Ecal	Ee-Ec
1.000 (0 0 1)	3755.93	3756.17	-.24
YPAR = .24D+00			
2 CUANTOS			
SIMETRIA A			
ESTADO	Eexp	Ecal	Ee-Ec
1.000 (0 2 0)	3151.63	3152.65	-1.02
1.000 (1 1 0)	5234.98	5235.32	-.34
.879 (2 0 0)	7201.54	7204.60	-3.06
.879 (0 0 2)	7445.07	7445.80	-.73
YPAR = .17D+01			
SIMETRIA B			
ESTADO	Eexp	Ecal	Ee-Ec
1.000 (0 3 0)	4666.79	4669.77	-2.97
1.000 (1 2 0)	6775.10	6772.62	2.48
.879 (2 1 0)	8761.58	8761.57	.01
.879 (0 1 2)	9000.14	9002.77	-2.64
.546 (3 0 0)	10599.69	10601.20	-1.51
.454 (1 0 2)	10868.88	10872.96	-4.08
.454 (3 0 0)			
.546 (1 0 2)			
YPAR = .26D+01			
SIMETRIA B			
ESTADO	Eexp	Ecal	Ee-Ec
1.000 (0 2 1)	6871.51	6869.77	1.73
1.000 (1 1 1)	8807.00	8808.29	-1.29
.881 (2 0 1)	10613.36	10613.98	-.63
.881 (0 0 3)	11032.41	11031.37	1.04
YPAR = .12D+01			
4 CUANTOS			
SIMETRIA A			
ESTADO	Eexp	Ecal	Ee-Ec
1.000 (0 4 0)	6134.03	6147.41	-13.38
1.000 (1 3 0)	8273.98	8270.93	3.04
.879 (2 2 0)	10284.37	10280.02	4.35
.879 (0 2 2)	10524.30	10521.22	3.08
.546 (3 1 0)	12139.20	12139.28	-.08
.454 (1 1 2)	12407.64	12411.04	-3.40
.454 (3 1 0)	13828.28	13828.02	.26
.546 (1 1 2)			
.263 (4 0 0)	14221.16	14224.54	-3.38
.676 (2 0 2)	14536.87	14534.33	2.54
.702 (4 0 0)			
.814 (0 0 4)			
YPAR = .52D+01			
SIMETRIA B			
ESTADO	Eexp	Ecal	Ee-Ec
1.000 (0 3 1)	8373.85	8368.09	5.77
1.000 (1 2 1)	10328.73	10326.73	2.00
.881 (2 1 1)	12151.26	12152.06	-.80
.881 (0 1 3)	12565.00	12569.45	-4.45
.665 (3 0 1)	13830.94	13830.16	.78
.335 (1 0 3)	14318.81	14317.42	1.40
.335 (3 0 1)			
.665 (1 0 3)			
YPAR = .32D+01			
5 CUANTOS			
SIMETRIA A			
ESTADO	Eexp	Ecal	Ee-Ec
.546 (3 2 0)	13642.20	13639.29	2.91
.454 (1 2 2)	13910.90	13911.05	-.15
.454 (3 2 0)	15344.50	15347.64	-3.14
.546 (1 2 2)			
.263 (4 1 0)	15742.79	15744.16	-1.37
.676 (2 1 2)	16898.40	16896.14	2.26
.702 (4 1 0)			

.669 (3 0 2)	17458.35	17453.77	4.58
.641 (5 0 0)			
.359 (1 0 4)	17748.07	17748.07	.00
.330 (3 0 2)			
.434 (1 0 4)			
YPAR = .26D+01			
ESTADO			
	Ecalc		
1.000 (0 5 0)	7585.58		
1.000 (1 4 0)	9730.25		
.879 (2 3 0)	11759.94		
.879 (0 3 2)	12001.14		
.546 (3 2 0)	13639.29		
.454 (1 2 2)	13911.05		
.454 (3 2 0)	15347.64		
.546 (1 2 2)			
.263 (4 1 0)	15744.16		
.676 (2 1 2)	16053.96		
.702 (4 1 0)	16896.14		
.814 (0 1 4)	17453.77		
.669 (3 0 2)			
.641 (5 0 0)			
.359 (1 0 4)	17748.07		
.330 (3 0 2)			
.434 (1 0 4)			
SIMETRIA B			
ESTADO	Eexp	Ecal	Ee-Ec
1.000 (0 4 1)	9833.58	9827.40	6.18
1.000 (1 3 1)	11813.19	11806.65	6.54
.881 (2 2 1)	13652.66	13652.07	.58
.881 (0 2 3)	14066.19	14069.46	-3.26
.665 (3 1 1)	15347.96	15349.78	-1.83
.335 (1 1 3)	15832.76	15837.04	-4.27
.335 (3 1 1)	16898.84	16896.42	2.42
.665 (1 1 3)	17495.53	17486.80	8.73
.446 (4 0 1)			
.520 (2 0 3)			
.518 (4 0 1)			
.316 (2 0 3)			
YPAR = .49D+01			
ESTADO			
	Ecalc		
1.000 (0 4 1)	9827.40		
1.000 (1 3 1)	11806.65		
.881 (2 2 1)	13652.07		
.881 (0 2 3)	14069.46		
.665 (3 1 1)	15349.78		
.335 (1 1 3)	15837.04		
.335 (3 1 1)	16896.42		
.665 (1 1 3)	17486.80		
.446 (4 0 1)			
.520 (2 0 3)			
.518 (4 0 1)			
.316 (2 0 3)			
YPAR = .17939.49			
.800 (0 0 5)			
6 CUANTOS			
SIMETRIA A			
ESTADO	Eexp	Ecal	Ee-Ec
.879 (0 4 2)	13448.00	13442.53	5.47
.546 (3 3 0)	15107.00	15101.23	5.77
.454 (1 3 2)	16825.23	16829.64	-4.41
.263 (4 2 0)	17227.70	17226.16	1.54
.676 (2 2 2)			
.702 (4 2 0)			
YPAR = .46D+01			
ESTADO			
	Ecalc		
1.000 (0 6 0)	8984.28		
1.000 (1 5 0)	11150.57		
.879 (2 4 0)	13201.33		
.879 (0 4 2)	13442.53		
.546 (3 3 0)	15101.23		
.454 (1 3 2)	15372.99		

Molécula H₂O (II)

.454	(3 3 0)			
.546	(1 3 2)			
		16829.64		
.263	(4 2 0)			
.676	(2 2 2)			
		17226.16		
.702	(4 2 0)			
		17535.96		
.814	(0 2 4)			
		18397.74		
.669	(3 1 2)			
		18955.37		
.641	(5 1 0)			
.359	(1 1 4)			
		19249.67		
.330	(3 1 2)			
.434	(1 1 4)			
		19818.75		
.552	(4 0 2)			
.370	(2 0 4)			
		20513.85		
.388	(6 0 0)			
.387	(2 0 4)			
		20901.80		
.536	(6 0 0)			
.264	(4 0 2)			
		21258.55		
.750	(0 0 6)			
SIMETRIA B				
ESTADO				
		Exp	Ecal	Ee-Ec
1.000	(1 4 1)	13256.00	13248.05	7.95
		15119.03	15114.01	5.02
.881	(2 3 1)	16821.63	16831.78	-10.15
		17312.39	17319.04	-6.65
.665	(3 2 1)			
.335	(1 2 3)			
		17312.39	17319.04	-6.65
.335	(3 2 1)			
.665	(1 2 3)			
YPAR = .77D+01				
ESTADO				
		Ecalc		
1.000	(0 5 1)	11247.73		
		13248.05		
1.000	(1 4 1)	15114.01		
		15531.40		
.881	(2 3 1)	16831.78		
		16831.78		
.665	(3 2 1)			
.335	(1 2 3)			
		17319.04		
.335	(3 2 1)			
.665	(1 2 3)			
		18398.02		
.446	(4 1 1)			
.520	(2 1 3)			
		18988.40		
.518	(4 1 1)			
.316	(2 1 3)			
		19441.09		
.800	(0 1 5)			
		19818.78		
.278	(5 0 1)			
.597	(3 0 3)			
		20520.64		
.567	(5 0 1)			
.379	(1 0 5)			
		21030.29		
.348	(3 0 3)			
.497	(1 0 5)			
7 CUANTOS				
SIMETRIA A				
ESTADO				
		Ecalc		
1.000	(0 7 0)	10343.50		
		12531.90		
1.000	(1 6 0)	14604.20		
		14604.20		
.879	(2 5 0)	14845.40		
		16525.10		
.546	(3 4 0)			
.454	(1 4 2)			
		16796.86		
.454	(3 4 0)			
.546	(1 4 2)			
		18274.01		
.263	(4 3 0)			
.676	(2 3 2)			
		18670.54		
.702	(4 3 0)			
		18980.33		
.814	(0 3 4)			
		19862.15		
.669	(3 2 2)			
		20419.78		
.641	(5 2 0)			
.359	(1 2 4)			
		20714.08		
.330	(3 2 2)			
.434	(1 2 4)			
		21302.76		
.552	(4 1 2)			
.370	(2 1 4)			
		21997.86		
.388	(6 1 0)			
.387	(2 1 4)			

.536	(6 1 0)	22385.82		
.264	(4 1 2)	22607.94		
.412	(5 0 2)	22742.56		
.486	(3 0 4)	23407.47		
.750	(0 1 6)	23956.14		
.321	(5 0 2)	24277.05		
.285	(1 0 6)			
.619	(7 0 0)			
.288	(1 0 6)			
.303	(3 0 4)			
.354	(1 0 6)			
SIMETRIA B				
ESTADO				
		Exp	Ecal	Ee-Ec
1.000	(1 5 1)	14640.00	14650.92	-10.92
YPAR = .11D+02				
ESTADO				
		Ecalc		
1.000	(0 6 1)	12629.06		
		14650.92		
1.000	(1 5 1)	16537.89		
.881	(2 4 1)	16955.27		
		18276.16		
.665	(3 3 1)			
.335	(1 3 3)			
		18763.41		
.335	(3 3 1)			
.665	(1 3 3)			
		19862.43		
.446	(4 2 1)			
.520	(2 2 3)			
		20452.81		
.518	(4 2 1)			
.316	(2 2 3)			
		20905.50		
.800	(0 2 5)	21302.79		
.278	(5 1 1)			
.597	(3 1 3)			
		22004.65		
.567	(5 1 1)			
.379	(1 1 5)			
		22514.30		
.348	(3 1 3)			
.497	(1 1 5)			
		22607.95		
.573	(4 0 3)			
.251	(2 0 5)			
		23408.49		
.496	(6 0 1)			
.433	(2 0 5)			
		24009.95		
.320	(6 0 1)			
.357	(4 0 3)			
		24482.46		
.731	(0 0 7)			
Was= .3320019D+04				
Wab= .1152464D+04				
Wbs= .3422068D+04				
Alf= .0000000D+00				
B1= -.9370674D+02 B2= -.8835433D+03				
X11= .000000D+00 X22= .000000D+00				
X33= -.501064D+01 X12= .000000D+00				
X13= .000000D+00 X23= .000000D+00				
BS1= .673434D+03 BS2= .000000D+00				
C1= -.193844D+02				
Residuales = .105532D+04				
Desv. Est. = 4.266				
RMS = 4.594				

Molécula CH_4 (I)

Γ	$(\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4)$	E_{cal}	E_{exp}	ΔE	Γ	$(\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4)$	E_{cal}	E_{exp}	ΔE
A_1	(1000)	2916.32	2916.48	-0.16		(0111)	5844.98		
E	(0100)	1533.46	1533.33	0.13		(1200)	5974.81		
F_2	(0001)	1309.86	1310.76	-0.90		(1011)	7147.49		
	(0010)	3018.09	3019.49	-1.40		(0021)	7303.38		
						(2100)	7315.60		
A_1	(0002)	2587.77	2587.04	0.73		(0120)	7479.48		
	(0200)	3063.66	3063.65	0.01		(0120)	7557.17		
	(0011)	4323.81	4322.72	1.09		(1020)	8833.05		
	(2000)	5790.13	5790	0.13	F_1	(0003)	3920.46	3920.50	-0.04
	(0020)	5966.57	5968.1	-1.53		(0102)	4128.38	4128.57	-0.19
E	(0002)	2624.14	2624.62	-0.48		(0201)	4364.39	4363.31	1.08
	(0200)	3065.22	3065.14	0.08		(0012)	5620.08		
	(0011)	4323.09	4322.15	0.94		(0012)	5630.76		
	(1100)	4446.41	4446.41	0.00		(1101)	5755.58		
	(0020)	6045.03	6043.8	1.23		(0111)	5829.79		
F_1	(0101)	2845.35	2846.08	-0.73		(0111)	5848.94		
	(0011)	4323.15	4322.58	0.57		(0210)	6061.57		
	(0110)	4537.57	4537.57	0.00		(1011)	7147.53		
F_2	(0002)	2612.93	2614.26	-1.33		(0021)	7303.29		
	(0101)	2830.61	2830.32	0.29		(0021)	7343.21		
	(1001)	4223.46	4223.46	0.00		(1110)	7361.79		
	(0011)	4321.02	4319.21	1.81		(0120)	7518.70		
	(0110)	4543.76	4543.76	0.00		(0030)	8947.65	8947.95	-0.30
	(1010)	5845.53			F_2	(0003)	3871.29	3870.49	0.80
	(0020)	6003.65	6004.65	-1.00		(0003)	3931.36	3930.92	0.44
						(0102)	4143.09	4142.86	0.23
A_1	(0003)	3909.20	3909.18	0.02		(0201)	4349.01	4348.77	0.24
	(0102)	4131.92	4132.99	-1.07		(0201)	4378.38	4379.10	-0.72
	(0300)	4595.26	4595.55	-0.29		(1002)	5523.80		
	(1002)	5498.66				(0012)	5594.92	5597.14	-2.22
	(0012)	5617.16				(0012)	5620.68		
	(0111)	5836.11				(0012)	5632.36		
	(1200)	5973.26				(1101)	5740.86		
	(1011)	7147.56				(0111)	5830.28		
	(0021)	7300.85				(0111)	5848.46		
	(0120)	7562.91				(0210)	6054.58		
	(3000)	8583.81				(0210)	6067.03		
	(1020)	8727.97				(2001)	7094.16		
	(0030)	8975.64	8975.34	0.30		(1011)	7145.84		
A_2	(0102)	4161.52	4161.87	-0.35		(0021)	7266.11		
	(0300)	4595.28	4595.32	-0.04		(0021)	7303.38		
	(0111)	5844.61				(0021)	7344.87		
	(0120)	7550.53				(1110)	7365.83		
E	(0102)	4105.22	4105.15	0.07		(0120)	7514.67	7514 [*])	
	(0102)	4152.15	4151.22	0.93		(2010)	8594.90	8604 [*])	
	(0300)	4592.13	4592.03	0.10		(1020)	8786.05	8807 [*])	
	(1002)	5535.04				(0030)	8907.91	8906.78	1.13
	(0012)	5620.36				(0030)	9045.36	9045.92	-0.56
	(0111)	5836.45							

Bibliografía

- [1] M. Quack *Ann. Rev. Phys. Chem.* **41**, 839 (1990);
H. Bitto y J. R. Huber, *Acc. Chem. Res.* **25**, 65 (1992).
- [2] H.-L. Dai y R. W. Field, *Molecular dynamics and spectroscopy by stimulated emission pumping*, World Scientific, Singapur, (1995).
- [3] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure Vol. II, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold, New York, (1950).
- [4] E.B. Wilson, Jr., J.C. Decious y P. Cross, *Molecular Vibrations*, Mc. Graw Hill, (1955). También Dover, New York, (1980).
- [5] R. Mecke, *Z. Physik* **99**, 217 (1936);
W. Siebrand y D. F. Williams, *J. Chem. Phys.* **49**, 1860 (1968).
- [6] M. S. Child y R. T. Lawton, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **71**, 273 (1981);
L. Halonen y M. S. Child, *Mol. Phys.* **46**, 239 (1982);
M. S. Child y L. Halonen, *Adv. Chem. Phys.* **57**, 1 (1984).
- [7] J. E. Baggott, *Mol. Phys.* **65**, 739 (1988).
- [8] O. Krätzschar, H. L. Selzle y E. W. Schlag, *J. Phys. Chem.* **98**, 3501 (1994);
R. Sussmann, R. Neuhauser y H. J. Neusser, *J. Chem. Phys.* **103**, 3315 (1995).
- [9] F. Iachello y S. Oss, *J. Chem. Phys.* **102**, 1141 (1995).
- [10] F. Iachello y S. Oss, *Chem. Phys. Lett.* **187**, 500 (1991);
F. Iachello y S. Oss, *J. Mol. Spectr.* **153**, 225 (1992);

- F. Iachello y S. Oss, *Chem. Phys. Lett.* **205**, 285 (1993);
F. Iachello y S. Oss, *J. Chem. Phys.* **99**, 7337 (1993).
- [11] David J. Nesbitt, *Chem. Rev.* **88**, 843 (1988).
- [12] Quingguo Zhang, Patrick Dupré, Bartosz Grzybowski y Patrick H. Vaccaro, *J. Chem. Phys.* **103**, 67 (1995).
- [13] Tokuei Sako y Kaoru Yamanouchi, *Chem. Phys. Lett.* **264**, 403 (1997).
- [14] F. Iachello y R.D. Levine, *J. Chem. Phys.* **77**, 3046 (1982).
- [15] O. S. Van Roosmalen, F. Iachello, R.D. Levine y A. E. L. Dieperink, *J. Chem. Phys.* **79**, 2515 (1983).
- [16] F. Iachello, A. Leviatan y A. Mengoni, *J. Chem. Phys.* **95**, 1449 (1990).
- [17] F. Iachello y R.D. Levine, *Algebraic Theory of Molecules*, Oxford University Press, (1995).
- [18] R. Bijker, A. E. L. Dieperink y A. Leviatan, *Phys. Rev. A* **52** 2786 (1996).
- [19] F. Pérez-Bernal, R. Bijker, A. Frank, R. Lemus y J.M. Arias, *Chem. Phys. Lett.* **258**, 301 (1996).
- [20] A. Frank, R. Lemus, R. Bijker, F. Pérez-Bernal y J.M. Arias, *Ann. of Phys.* **252**, 211 (1996).
- [21] F. Michelot y J. Moret-Bailly, *J. Physique* **48**, 51 (1987);
C. Leroy y F. Michelot, *J. Mol. Spectr.* **151**, 71 (1992).
- [22] R. Lemus Casillas, *Descripción espectroscópica de moléculas diatómicas mediante métodos algebraicos*, Tesis doctoral. Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), México D.F. (1988).
- [23] A. Arima y F. Iachello, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 1069 (1975); A. Arima y F. Iachello, *Ann. of Phys.* **99**, 253 (1976);
A. Arima y F. Iachello, *Ann. of Phys.* **111**, 201 (1978);
A. Arima y F. Iachello, *Ann. of Phys.* **123**, 468 (1979);

- F. Iachello y A. Arima, *The interacting boson model*, Cambridge University Press, Cambridge, (1987).
- [24] R. Bijker, F. Iachello y A. Leviatan, *Phys. Rev. C* **54**, 1935 (1996).
- [25] Born, Oppenheimer, *Ann. d. Physik* **84**, 457 (1927).
- [26] A. R. Hoy, I. M. Mills y G. Strey, *Mol. Phys.* **24**, 1265, (1972).
- [27] J. L. Dunham, *Phys. Rev.* **41** 721 (1932).
- [28] K. T. Hecht, *J. Mol. Spectr.* **5**, 355 (1960).
- [29] E. Fermi, *Z. Physik* **71**, 250 (1931).
- [30] Lauri Halonen, *J. Chem. Phys.* **106**, 831 (1997).
- [31] I. M. Mills y A. G. Robiette, *Mol. Phys.* **56**, 743 (1985).
- [32] Alan Hinchliffe *Ab initio Determination of Molecular Properties*, Adam Hilger, Bristol (1987).
- [33] Jonathan Tennyson, *Rep. Prog. Phys.* **57**, 421 (1995).
- [34] M. Hammermesh, *Group Theory and Its Applications to Physical Problems*, Addison-Wesley, Reading, MA. (1962).
- [35] B. G. Wybourne, *Classical groups for physicists*, Wiley, New York (1974).
- [36] A. Frank y P. Van Isacker, *Algebraic Methods in Molecular and Nuclear Structure Physics*, Wiley-Interscience, (1994).
- [37] Stefano Oss, *Adv. Chem. Phys.* **XCIII**, 455 (1996).
- [38] M. Moshinsky, *Group Theory and the Many-Body Problem*, Gordon & Breach, New York, (1968).
- [39] A. J. Dragt, *J. Math. Phys.* **6**, 533 (1965).
- [40] Philip M. Morse, *Phys. Rev.* **34** 57 (1929).
- [41] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure Vol. I, Spectra of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold, N.Y. (1966).

- [42] O. S. Van Roosmalen, *Algebraic descriptions of nuclear and molecular rotation-vibration spectra*, Tesis doctoral. Universidad de Rijks, Groningen (1982).
- [43] F. Iachello y S. Oss, *J. Mol. Spectr.* **142**, 85 (1990).
- [44] F. Iachello, S. Oss y R. Lemus *J. Mol. Spectr.* **146**, 56 (1991);
F. Iachello, S. Oss y R. Lemus *J. Mol. Spectr.* **149**, 132 (1991);
F. Iachello, S. Oss y L. Viola *Mol. Phys.* **78**, 561 (1993).
- [45] S. Oss, N. Manini y R. Lemus, *Comp. Phys. Communic.* **74**, 164 (1993).
- [46] Y. Alhassid, F. Gürsey y F. Iachello, *Ann. of Phys.* **148**, 346 (1983).
- [47] M. Berrondo y A. Palma, *J. Phys. A, Math. Gen.* **13**, 773 (1980).
- [48] F. Iachello y S. Oss, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2976 (1991).
- [49] F. Iachello y S. Oss, *J. Chem. Phys.* **104**, 6956 (1996).
- [50] A. Frank y R. Lemus, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 413 (1992).
- [51] E. P. Wigner, *Z. Physik* **43**, 624 (1927).
- [52] Jin-Quan Chen, Francesco Iachello y Jia-Lun Ping, *J. Chem. Phys.* **104**, 815 (1996).
- [53] S.L. Altmann y P. Herzig, *Point Group Theory Tables*, Clarendon Press, Oxford, (1994).
- [54] Jin-Quan Chen, Fan Wang y Mei-Juan Gao, *Acta Phys. Sinica* **26**, 307 (1977)
(Traducido al inglés en *Chinese Phys.* **1**, 533 (1981)).
- [55] Jin-Quan Chen, *Group Representation Theory for Physicists*, World Scientific (1989).
- [56] R. Gilmore, *Lie Groups, Lie Algebras and Some of Their Applications*, Wiley, New York, (1974).
- [57] I. A. Watson, B. R. Henry y I. G. Ross, *Spectrochim. Acta Part A* **37**, 857 (1991).
- [58] K. K. Lehmann, *J. Chem. Phys.* **84**, 6524 (1986).
- [59] M. M. Law y J. L. Duncan, *Mol. Phys.* **83**, 757 (1994).

- [60] R. G. Della Valle, *Mol. Phys.* **63**, 611 (1988).
- [61] P. Ring y P. Schuk, *The nuclear many-body problem*, Springer-Verlag, (1980).
- [62] A. Frank, R. Lemus, F. Pérez-Bernal y R. Bijker, “*Spurious Modes and their Exact Elimination in the Anharmonic Algebraic Model*”, en preparación.
- [63] R. Lemus y A. Frank, “*Algebraic Description of Linear Molecules*”. En preparación.
- [64] T. Müller, P. Dupré y P. H. Vaccaro, resultados pendientes de publicación.
- [65] T. Müller, P. Dupré, P. H. Vaccaro, F. Pérez-Bernal, M. Ibrahim y F. Iachello, *Algebraic Approach for the Calculation of Polyatomic Franck-Condon Factors: Application to the Vibronically-Resolved Emission Spectrum of S₂O*, enviado a *Chemical Physics Letters*; .
- [66] O.S. Van Roosmalen, I. Benjamin y R.D. Levine, *J. Chem. Phys.* **81**, 5986 (1984).
- [67] Michael E. Kellman, *J. Chem. Phys.* **83**, 3843 (1985);
Lin Xiao y Michael E. Kellman, *J. Chem. Phys.* **90**, 6086 (1989).
- [68] Jean Marie Flaud, Claude Camy-Peyret, Curtis P. Rinsland, Mary Ann H. Smith y V. Malathy Devy, *Atlas of Ozone Spectral Parameters From Microwaves to Medium Infrared*, Academic Press, (1990).
- [69] S. Bouazza, S. Mikhailenko, A. Barbe, L. Regalia, Vl. G. Tyuterev y J. J. Plateaux, *J. Mol. Spectr.* **174**, 510 (1995);
A. Barbe, O. Sulakshina, J. J. Plateaux, A. Hamdouni y S. Bouazza, *J. Mol. Spectr.* **170**, 244 (1995);
S. Bouazza, A. Barbe y J. J. Plateaux, *J. Mol. Spectr.* **171**, 86 (1995);
S. Bouazza, A. Barbe, S. Mikhailenko y J. J. Plateaux, *J. Mol. Spectr.* **166**, 365 (1994);
A. Barbe, S. Bouazza, J. J. Plateaux y M. Jacon, *J. Mol. Spectr.* **162**, 335 (1993);
S. Bouazza, A. Barbe, J. J. Plateaux, J. M. Flaud y Claude Camy-Peyret, *J. Mol. Spectr.* **160**, 371 (1993);
A. Perrin, A. – M. Vasserot, J. M. Flaud, Claude Camy-Peyret, V. Malathy Devy,

- Mary Ann H. Smith, Curtis P. Rinsland, A. Barbe, S. Bouazza y J. J. Plateaux, *J. Mol. Spectr.* **149**, 519 (1991);
- Jean Marie Flaud, Claude Camy-Peyret, Curtis P. Rinsland, V. Malathy Devy, Mary Ann H. Smith y Aaron Goldman, *Appl. Optics* **29**, 3667 (1990);
- Curtis P. Rinsland, Mary Ann H. Smith, V. Malathy Devy, Jean Marie Flaud y Claude Camy-Peyret, *J. Mol. Spectr.* **139**, 343 (1990);
- Claude Camy-Peyret, Jean Marie Flaud, Curtis P. Rinsland, Mary Ann H. Smith, V. Malathy Devy y Aaron Goldman, *J. Mol. Spectr.* **139**, 353 (1990);
- F. Ménard-Bourcin, L. Doyennette y J. Ménard, *J. Chem. Phys.* **92**, 4212 (1990);
- D.G. Imre, J.L. Kinsey, R.W. Field y D.H. Katayana, *J. Phys. Chem.* **86**, 2564 (1982);
- Bor Yu Chang *et al.*, *J. Chem. Phys.* **101**, 1914 (1994).
- [70] Timothy J. Lee y Gustavo E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **93**, 489 (1990).
J. D. Watts, J. F. Stanton y R. J. Bartlett, *Chem. Phys. Lett.* **178**, 471 (1991).
P. Borowski, K. Anderson, P. - Å. Malmqvist y B. O. Roos, *J. Chem. Phys.* **97**, 5568 (1992).
K. A. Peterson, R. C. Mayrhofer, E. L. Sibert III y R. C. Woods, *J. Chem. Phys.* **94**, 414 (1991).
- [71] I. Benjamin, R.D. Levine y J.L. Kinsey, *J. Phys. Chem.* **87**, 727 (1983).
- [72] B. T. Darling y D. M. Dennison, *Phys. Rev.* **57**, 128 (1940).
- [73] F. Pérez-Bernal, J.M. Arias, A. Frank, R. Lemus y R. Bijker, *J. Mol. Spectr.* **184**, 1 (1997).
- [74] A. Barbe, C. Secroun y P. Jouve, *J. Mol. Spectr.* **49**, 171 (1974).
- [75] K. Yamanouchi, H. Yamada y S. Tsuchiya, *J. Chem. Phys.* **88**, 4664 (1988);
K. Yamanouchi, S. Takeuchi y S. Tsuchiya, *J. Chem. Phys.* **92**, 4044 (1990);
K. Yamanouchi, N. Ikeda, S. Tsuchiya, D. M. Jonas, J. K. Lundberg, G. W. Adamson y R. W. Field, *J. Chem. Phys.* **95**, 6330 (1991).

- [76] L. S. Rothmann, R. R. Gamache, R. H. Tipping, C. P. Rinsland, M. A. H. Smith, D. Chris Benner, V. Malathy Devi, J.-M. Flaud, C. Camy-Peyret, A Perrin, A Goldman, S. T. Massie, L. R. Brown y R. A. Toth, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **48**, 469 (1992);
L. S. Rothmann, R. R. Gamache, A Goldman, L. R. Brown, R. A. Toth, H. M. Pickett, R. L. Poynter, J.-M. Flaud, C. Camy-Peyret, A. Barbe, N. Husson, C. P. Rinsland y M. A. H. Smith, *Appl. Opt.* **26**, 4058 (1987).
- [77] Xi-Wen Hou, Mi Xie y Zhong-Qi Ma, *Phys. Rev. A* **55**, 3401 (1997).
- [78] J.M. Arias, A. Frank, R. Lemus y F. Pérez-Bernal, *Rev. Mex. Fís.* **41**, 703 (1995).
- [79] Henrik G. Kjaergaard, Brian R. Henry, Hua Wei, Sébastien Lefebvre, Tucker Carrington Jr., O. Sonnich Mortensen y Martin L. Sage, *J. Chem. Phys.* **100**, 6228 (1994).
- [80] A.P. Rendell, T.J. Lee y P.R. Taylor, *J. Chem. Phys.* **92**, 7050 (1990).
- [81] S. Carter y W. Meyer, *J. Chem. Phys.* **93**, 8902 (1990).
- [82] R. Lemus y A. Frank, *J. Chem. Phys.* **101**, 8321 (1994).
- [83] R. Lemus, F. Pérez-Bernal, A. Frank, R. Bijker y J.M. Arias, *Phys. Rev. A* **56**, 4337 (1997).
- [84] R. Lemus, F. Pérez-Bernal, A. Frank, R. Bijker y J.M. Arias, "A General Local Anharmonic Symmetry Adapted Approach to Molecular Vibrational Excitations", en preparación.
- [85] J. C. Hilico, comunicación privada (1996).
- [86] J.P. Champion, *Can. J. Phys.* **55**, 1802 (1977).
J.P. Champion, J.C. Hilico, C. Wenger y L.R. Brown, *J. Mol. Spectr.* **133**, 256 (1989).
- [87] J. P. Champion, M. Loete y G. Pierre, *Spherical top spectra* en *Spectroscopy of the Earth's Atmosphere and Interstellar Medium*. K. N. Rao y A. Weber (eds.), Academic Press Edition (1992).

- [88] Zhong-Qi Ma, Xi-Wen Hou y Mi Xie, *Phys. Rev. A* **53**, 2173 (1996).
- [89] J.C. Hilico, J.P. Champion, S. Toumi, V.G. Tyuterev y S.A. Tashkun, *J. Mol. Spectr.* **168**, 455 (1994).
J.C. Hilico, S. Toumi y L.R. Brown, *Laboratory and Astrophysical High Resolution Spectra, A.S.P. Conf. Ser.* **81**, 322 (1995).
- [90] T. J. Lee, J. M. L. Martin y P. R. Taylor, *J. Chem. Phys.* **102**, 254 (1995).
- [91] M. Chevalier, A. de Martino y F. Michelot, *J. Mol. Spectr.* **131**, 382 (1988).
D. Bermejo y S. Montero, *J. Chem. Phys.* **81**, 3835 (1984).
J.S. Margolis, *Appl. Opt.* **29**, 2295 (1990).
- [92] A. R. Edmonds, *Angular Momentum in Quantum Mechanics*, Princeton University Press (1960).
- [93] P. W. Atkins, *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford University, Oxford (1983).
- [94] L. Sandoval, A. Palma y F. Rivas-Silva, *Int. J. Quantum Chem.* **S23**, 183 (1989);
J. F. Rivas-Silva, G. Campoy y A. Palma, *Int. J. Quantum Chem.* **43**, 747 (1992).
- [95] T. E. Sharp y H. M. Rosentock, *J. Chem. Phys.* **41**, 3453 (1964);
R. Botter, V. H. Dibeler, J. A. Walker y H. M. Rosentock, *J. Chem. Phys.* **44**, 1271 (1966);
A. Warshel, *J. Chem. Phys.* **62**, 214 (1975);
E. V. Doktorov, I. A. Malkin y V. I. Man'ko, *Chem. Phys. Lett.* **46** 183 (1977);
E. V. Doktorov, I. A. Malkin y V. I. Man'ko, *J. Mol. Spectr.* **64** 302 (1977);
E. V. Doktorov, I. A. Malkin y V. I. Man'ko, *J. Mol. Spectr.* **77** 178 (1979);
H. Kupka y P. H. Cribb, *J. Chem. Phys.* **85**, 1303 (1986).
- [96] F. M. Fernández, *Z. Phys.* **D9**, 187 (1988).
- [97] F. Iachello y M. Ibrahim, enviado a *J. Phys. Chem.*
- [98] K. -E. J. Hallin, A. J. Merer y D. J. Milton, *Can. J. Phys.* **55**, 1858 (1977).
- [99] P. R. Stannard, M. L. Elert y W. M. Gelbart, *J. Chem. Phys.* **74**, 6050 (1981).

- [100] A. Frank y K. B. Wolf, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 1737 (1984);
A. Frank, Y. Alhassid y F. Iachello, *Phys. Rev.* **A34**, 677 (1986);
R. Bijker, R. D. Amado y D. A. Sparrow, *Phys. Rev.* **A33**, 871 (1986).
- [101] J. Gómez-Camacho, F. Pérez-Bernal y J. M. Arias, *Scattering of low-energy electrons by polar molecules: an analytic approach*, *Phys. Rev. A*, en prensa.
- [102] J. Gómez-Camacho, J. M. Arias y M. A. Nagarajan, *Phys. Rev.* **A51**, 3799 (1995).
- [103] J. Gómez-Camacho y R.C. Johnson, *J. of Phys.* **G12**, L235 (1986);
J. Gómez-Camacho y R.C. Johnson, *J. of Phys.* **G14**, 605 (1988).
- [104] M. V. Andrés, J. Gómez-Camacho y M.A.Nagarajan, *Phys. Rev.* **C45**, 1339 (1992).
- [105] Y. Alhassid, V. Liu y B. Shao, *Phys. Rev.* **A48**, 2832 (1993).
- [106] M. V. Andrés, J. Gómez-Camacho y M. A. Nagarajan, *Nucl. Phys.* **A579**, 273 (1994).
- [107] M. Abramovitz y I. A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions*, Dover, New York (1972).
- [108] I. S. Gradshteyn y I. M. Ryzhik, *Table of Integrals Series and Products*, Academic Press (1965).
- [109] L. Vuskovic, S. K. Srivastava y S. Trajmar, *J. Phys.* **B11**, 1643 (1983).
- [110] M. R. H. Rudge, S. Trajmar y W. Williams, *Phys. Rev.* **A13**, 2074 (1976).
- [111] L. A. Collins y D. W. Norcross, *Phys. Rev.* **A18**, 467 (1978).
- [112] T. W. Shyn y S. Y. Cho, *Phys. Rev.* **A36**, 5138 (1987).
- [113] D. T. Alle, R. J. Gulley, S. J. Buckman and M. J. Brunger, *J. Phys.* **B25**, 1533 (1992).
- [114] L. M. Brescansin, M. A. P. Lima, T. L. Gibson, V. McKoy and W. M. Huo, *J. Chem. Phys.* **85**, 1854 (1986).

- [115] T. N. Rescigno, B. H. Lengsfeld, C. W. McCurdy y S. D. Parker, *Phys. Rev.* **A45**, 7800 (1992).
- [116] L. G. Christophorou, G. S. Hurst y W. G. Hendrich, *J. Chem. Phys.* **45**, 1081 (1967);
L. G. Christophorou y A. A. Chritodoulides, *J. Phys.* **B2**, 71 (1969);
I. I. Fabrikant, *J. Phys.* **B10**, 1761 (1977).
- [117] G. Pöschl y E. Teller, *Z. Physik* **83**, 143 (1933).
- [118] F. Iachello, *Lie Algebras and Exactly Solvable Problems in Quantum Mechanics en Strings and Symmetries*, Springer, Berlin, 1995.
- [119] P. M. Morse y H. Feshbach, *Methods of theoretical physics*, Vols. I y II. Mc Graw Hill (1953).
- [120] P. J. Brussaard y P. W. M. Glaudemans, *Shell-model applications in Nuclear Spectroscopy*, North-Holland (1977).
- [121] Lex Walters, *The p-shell nuclei in a $(0 + 2)\hbar\omega$ model space*, Tesis doctoral. Universidad de Rijks, Groningen, (1989).

UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Handwritten text, possibly a letter or report, starting with "The following..." and "The results..."

Francisco L. Bell

Alejo J. ...

Handwritten signature or initials

Handwritten signature or initials

Handwritten signature or initials

Handwritten signature or initials