

00583

①

2ej.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

División de estudios de posgrado

*Descripción Espectroscópica de Moléculas Diatómicas  
Mediante  
Métodos Algebraicos*

TESIS

Que para obtener el grado de

DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS (FISICOQUIMICA)

presenta

RENATO LEMUS CASILLAS

1988



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## JURADO

Presidente	Dr. Marcos Moshinsky.
1 <sup>er</sup> vocal	Dr. Elpidio Chacon.
2 <sup>o</sup> vocal	Dr. Peter O. Heß Bechstedt
3 <sup>er</sup> vocal	Dr. José Luis Gazquez Matcos.
Secretario	Dr. Andoni Garriz Ruiz.
Suplente	Dra. María Villa Villa.
Suplente	Dra. Carmen Varea Gilabert.

Asesor del tema: Dr. Alejandro Frank.

Lugar donde se desarrolló el tema:

Instituto de Ciencias Nucleares

UNAM.

Description  
Espectroscópica  
de  
Moléculas Diatómicas  
Mediante  
Métodos Algebraicos

Descripción Espectroscópica  
de  
Moléculas Diatómicas  
Mediante  
Métodos Algebraicos

RENATO LEMUS CASILLAS

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

# Índice

Capítulo 1.	Introducción.	1
Capítulo 2.	Modelo de Vibrones.	6
Capítulo 3.	Descripción Espectroscópica de Moléculas Diatómicas.	20
1.-	Modelo Algebraico.	21
	A.- Estructura del Grupo Dinámico.	21
	B.- Estructura del Hamiltoniano.	25
2.-	Funciones Base.	26
	A.- Etiquetado de Estados.	26
	B.- Simetrías Dinámicas.	37
3.-	Aplicación a la Primera Serie de Hidruros.	49
	A.- Rompimiento de la Simetría $O(4)$ .	49
	B.- Niveles de Energía.	51
4.-	Moléculas Homonucleares.	68

Capítulo 4. Conclusiones y Perspectivas.	75
apendice	81
BIBLIOGRAFÍA	85

## RESUMEN

Se propone un modelo algebraico para la descripción espectroscópica de moléculas diatómicas en forma completa. Se construye una base adecuada para llevar a cabo la contabilidad de estados y se evalúan en forma cerrada los elementos de matriz de los términos de interacción. Se presenta la aplicación de este modelo a la primera serie de hidruros.

## ABSTRACT

A general algebraic description of electronic-rotation-vibration spectra is proposed for diatomic molecules. A complete basis for the united atoms limit is constructed and matrix elements of interaction terms evaluated in closed form. The application of the model to the first hydride series is presented.



# Capítulo 1

## Introducción

La molécula diatómica es el sistema molecular más simple que puede considerarse. Esto no quiere decir, sin embargo, que su estudio pueda llevarse a cabo en forma directa y sencilla. Las moléculas en general consisten en arreglos muy complicados de núcleos y electrones que mutuamente interaccionan, y cuya solución no es posible obtener sin

recurrir a varias aproximaciones. Aún en el caso más simple correspondiente a las moléculas diatómicas ( $H_2^+$ ), el problema a resolver es de tres cuerpos y por lo tanto es imposible obtener su solución en forma cerrada [1].

Tanto la química cuántica como la física molecular están dominadas por la aproximación de Born-Oppenheimer (BO) [2], y por lo tanto por el concepto de superficie de energía potencial derivado de ésta.

En una molécula las velocidades de los núcleos son pequeñas comparadas con las de los electrones. El operador de energía cinética de los primeros puede entonces ser tratado como una perturbación. Dentro de esta aproximación se desacoplan los grados de libertad electrónicos y nucleares, y por lo tanto la función de onda molecular  $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  puede ser expresada como el producto de una función nuclear  $X(\mathbf{R})$  por una función electrónica  $\Psi_{e,r}(\mathbf{r})$ . Se considera entonces el mo

2

vimiento electrónico para una configuración nuclear  $R$  fija, y variando dicha configuración se obtienen los estados de energía electrónicos  $E_e(R)$  como funciones de las distancias nucleares. Es justamente esta función  $E_e(R)$  la que define la superficie de energía potencial.

Habiéndose obtenido  $E_e(R)$ , se considera el movimiento de los núcleos en dicho potencial para cada estado electrónico. La solución de este problema sigue siendo en general muy complicado, y por lo tanto suele ser necesario llevar a cabo una nueva aproximación, llamada de rotor rígido [1], que desacopla los grados de libertad rotacionales [3] de los vibracionales [4]. El acoplamiento entre estos dos movimientos se toma en cuenta como una perturbación [5].

Las ventajas que conlleva el uso de las superficies de energía potencial son innegables. Conceptos como barreras de rotación, inversión, transiciones electrónicas y disociación pueden ser entendidos, al menos cualitativamente. La aproximación de BO tiene también la atractiva característica de ser consistente con la noción de que las moléculas tienen estructura, y de dar una definición operacional para  $R$  (distancia de equilibrio).

El uso de esta aproximación ha llegado entonces a ser imprescindible. Pero es justamente por este motivo que en ocasiones no se presta suficiente atención a sus limitaciones. No es sorprendente entonces que con el advenimiento de la espectroscopia laser y los experimentos de dispersión de alta resolución se hayan encontrado errores apreciables en los cálculos basados en esta aproximación.

Mientras se cuente con superficies de energía potencial bien definidas, con cada una de ellas presentando mínimos profundos separados de los demás, los requerimientos de la aproximación BO se satisfacen y por lo tanto su aplicación es admisible. Sin embargo, este no siempre es el caso. En las moléculas no rígidas [6,7] por ejemplo, ninguno de los requerimientos se satisfacen; se presentan muchos mínimos poco profundos, no separados del todo, y las amplitudes de vibración son intrínsecamente grandes. En este caso,

cular [14]. Como ejemplo de éste último caso se tiene el estudio de la dispersión molecular de electrones, en donde esta técnica algebraica permite el cálculo de secciones transversales de dispersión en la aproximación eikonal [15].

Poco tiempo después de que este método algebraico fuera desarrollado en moléculas diatómicas, éste fue extendido al caso de moléculas poliatómicas, específicamente a moléculas triatómicas [16]. El estudio de moléculas poliatómicas corresponde a situaciones complejas que son muy difíciles de tratar mediante las técnicas convencionales, mientras que los métodos algebraicos ofrecen un marco de trabajo más simple.

El modelo de vibrones tiene, sin embargo, dos serias limitaciones. Por una parte éste sólo describe los grados de libertad de rotación y vibración, lo que quiere decir que supone implícitamente un estado electrónico totalmente simétrico. Por otra parte, el modelo no contiene información sobre las simetrías puntuales; en el caso de moléculas diatómicas sólo es posible describir estados de vibración-rotación de moléculas heteronucleares, ya que no es posible introducir en el modelo la simetría adicional de intercambio nuclear. En moléculas poliatómicas el problema es aún más significativo, pues el número posible de configuraciones espaciales de los núcleos aumenta en forma considerable, por lo que es imprescindible distinguirlos de acuerdo a las simetrías discretas que presentan. De hecho, el modelo de vibrones sólo es capaz de describir en forma elegante y satisfactoria moléculas lineales perteneciente al grupo puntual  $C_{\infty v}$ .

En este trabajo se desarrolla un método para incluir los grados de libertad electrónicos dentro del marco de las técnicas algebraicas. Esto hace posible el estudio de excitaciones electrónicas, proveyendo así de una descripción completa y unificada de los espectros moleculares, específicamente para moléculas diatómicas, aunque estas técnicas pueden generalizarse a moléculas poliatómicas lineales.

Dentro del modelo que se presenta no se introduce

la aproximación de Born-Oppenheimer. La descripción de los niveles electrónicos, de vibración y rotación se lleva a cabo simultáneamente, sin necesidad de definir una superficie de energía potencial y por ende un conjunto de distancias de equilibrio.

El propósito de este trabajo es el de mostrar que las limitaciones del modelo de vibrones antes mencionadas, quedan zanjadas en el caso de moléculas diatómicas al introducir los grados de libertad electrónicos, además de hacer notar las diferentes líneas de investigación que se desprenden del estudio del modelo aquí presentado.

A pesar de que este trabajo no resuelve el problema general de las simetrías discretas en moléculas poliatómicas, sí muestra el papel preponderante que los electrones juegan en este problema y un posible camino para su solución.

En el capítulo 2 se presenta un resumen del modelo de vibrones como antecedente para la presentación del modelo que describe en forma completa las propiedades espectroscópicas de las moléculas diatómicas. Esto último se expone en el capítulo 3, mientras que en el capítulo 4 se presentan las conclusiones y perspectivas.

# Capítulo 2

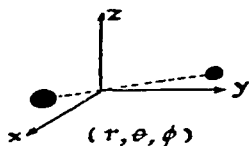
## Modelo de Vibrones

La estructura espectral de vibración-rotación característica de las moléculas diatómicas está dominada por el carácter dipolar de éstas, lo que se deriva de que los átomos en la molécula están separados una distancia  $r$ . Son tres los grados de libertad que caracterizan a la deformación dipolar: las componentes de  $r$  en coordenadas esféricas por ejemplo. (ver figura 11.1).

El Hamiltoniano molecular contiene sólo tres variables dinámicas y está caracterizado por el término de energía potencial, el cual es una función de  $r$ . Debido a su simplicidad, el potencial que generalmente se usa como una primera aproximación es el de un oscilador armónico. El procedimiento usual para obtener la solución de este problema consiste en resolver la ecuación de onda en el espacio de coordenadas. Es posible, sin embargo, obtener la solución mediante un método algebraico [21], el cual consiste en introducir tres operadores bosónicos de creación  $p_+$  (aniquilación  $p_-$ ) con momento angular  $l=1$  y paridad negativa. En términos de estos operadores el Hamiltoniano tiene la forma:

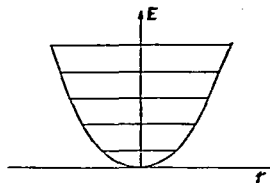
**Figura 11.1**

Grados de libertad de una molécula diatómica



momento angular  $l$  y proyección  $m$ .

El espectro característico 11.1 de un oscilador armónico tiene la siguiente estructura esquemática:



$$\begin{aligned} n_p &= 2n + l ; \\ n &\text{ entero.} \end{aligned}$$

Esta estructura espectral difiere en forma considerable de los espectros experimentales de vibración-rotación. El número de cuantos de vibración debe ser finito (límite de disociación), la distancia entre niveles vibracionales debe disminuir conforme la energía aumenta y asociada a cada nivel vibracional debe haber una banda rotacional con energías aproximadamente proporcionales a  $l(l+1)$ . La estructura espectral debe tener entonces la siguiente forma aproximada

$$a + bv + cv^2 + B l(l+1) ; \quad v \text{ finito,} \quad \dots (11.2)$$

donde  $v$  corresponde al número cuántico vibracional.

Es prácticamente imposible obtener el espectro 11.2

$$\hat{H} = \sum_r (-\gamma^r p_r^+ p_r + \frac{3}{2} ,$$

con valores propios

$$E = n_p + \frac{3}{2} ; \quad n_p = 0, 1, 2, \dots \quad \dots (11.1)$$

y funciones propias [21]

$$\ln_p \ln_m \rangle = A_{n_p, l} (p^+ p^-)^{\frac{n_p - l}{2}} y_m^l (p^+) |0\rangle ,$$

donde  $A_{n_p, l}$  es la constante de normalización y  $y_m^l (p^+)$  son las armónicas esféricas solidas con

mediante los bosones  $p_\mu$  por sí solos. Esta estructura espectral se obtiene mediante la introducción de un bosón escalar  $S^+(S)$ , el cual, junto con los bosones  $p_\mu$ , permite describir la deformación dipolar característica de las moléculas diatómicas.

En este caso el espacio es de dimensión 4, aunque siguen siendo tres los grados de libertad debido a que se demanda que el número total de bosones se conserve. Esto último conduce a un número finito de niveles vibracionales.

La introducción del bosón  $S$  da lugar al llamado "modelo de vibrones", el cual consiste en describir los grados de libertad de vibración-rotación de una molécula diatómica mediante  $N$  bosones interactuantes (llamados vibrones) distribuidos en cuatro estados bosónicos simples. Asociados a estos cuatro estados se tiene un operador escalar bosónico  $b_{00}^+ S^+ (b_{00} = S)$  con momento angular  $l=0$  y paridad positiva, y un operador vectorial bosónico  $b_{1\mu}^+ = p_\mu^+$  ( $b_{1\mu} = p_\mu$ ) con momento angular  $l=1$  y paridad positiva. El número total de bosones  $N$  se conserva y está asociado con la energía de disociación de la molécula [10];  $N$  corresponde aproximadamente a dos veces el número de cuantos de vibración que la molécula puede tener antes de que se disocie.

Dentro del marco de este modelo todo operador se desarrolla en términos de productos bilineales de la forma  $b_{lm}^+ b_{l'm'}$ , las cuales generan al grupo unitario  $U(4)$ . Este grupo corresponde entonces al grupo dinámico del sistema y sus generadores hermitianos pueden ser escritos como

$$\{G_i\}_{U(4)} = \{S^+ S, (p^+ \times \bar{p})_\mu^m, (p^+ S - S^+ \bar{p})_\mu^m, i(p^+ S + S^+ \bar{p})_\mu^m\}$$

donde  $l=0, 1, 2$ , y la notación  $(b_l^+ \times \bar{b}_l)^m$  indica acoplamiento de momento angular. Se ha definido el operador covariante

$$\bar{p}_\mu = (-)^{l-\mu} p_\mu$$

el cual se transforma bajo rotaciones en la misma forma que  $p_\mu$  [17].

Las funciones propias del Hamiltoniano corresponden a polinomios en los operadores  $\hat{b}_m$ , cuyo carácter bosónico demanda que dichos polinomios sean base de las representaciones irreducibles totalmente simétricas de  $U(4)$  caracterizadas por el número total de bosones  $N$ . En el lenguaje de las tablas de Young [18] se tiene

$$\Psi_{rv} : \begin{array}{c} \square \square \square \square \\ N \text{ cajas} \end{array} \quad \dots (11.3)$$

donde el subíndice  $rv$  indica que esta función de onda describe los grados de libertad de vibración-rotación de la molécula.

En este modelo (y en las técnicas algebraicas en general) el cálculo de las propiedades físicas se reduce a manipulaciones algebraicas ya sea de los operadores  $\hat{b}_m$  ( $\hat{b}_m^\dagger$ ) o de los generadores de  $U(4)$ . Este procedimiento aunque algunas veces tedioso es directo. Sin embargo, no es en este hecho en donde radica la máxima ventaja de las técnicas algebraicas. Su rasgo distintivo más atractivo está en el hecho de que son susceptibles de un tratamiento basado en la teoría de grupos que permite obtener soluciones elegantes y concisas.

El primer paso para obtener el espectro de vibración-rotación de una molécula diatómica consiste en especificar el Hamiltoniano. Si se incluyen interacciones hasta de dos cuerpos, y se toma en cuenta que éste debe ser invariante ante rotaciones e inversión, se tiene

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \hat{h}_0 + \epsilon_s \hat{s}^\dagger \hat{s} + \epsilon_p (\hat{p}^\dagger \times \hat{p})^{(m)} + u_1 [(\hat{p}^\dagger \times \hat{p}^\dagger)^{(m)} \times (\hat{p} \times \hat{p})^{(m)}]^{(m)} \\ & + u_2 [(\hat{p}^\dagger \times \hat{p}^\dagger)^{(m)} \times (\hat{p} \times \hat{p})^{(m)}]^{(m)} + \\ & + u_3 [(\hat{p}^\dagger \times \hat{p}^\dagger)^{(m)} \hat{s} \hat{s} + \hat{s}^\dagger \hat{s}^\dagger (\hat{p} \times \hat{p})^{(m)}]^{(m)} \\ & + u_4 [(\hat{p}^\dagger \hat{s}^\dagger)^{(m)} \times (\hat{p} \hat{s})^{(m)}]^{(m)} + u_5 \hat{s}^\dagger \hat{s} \hat{s} \hat{s} \end{aligned} \quad \dots (11.4)$$



donde se ha tomado en cuenta su propiedad de hermiticidad. Los conjuntos  $\{\epsilon_i\}$  y  $\{u_j\}$  corresponden a los parámetros de interacción de uno y dos cuerpos respectivamente.

Una vez propuesto el Hamiltoniano es necesario contar con una base para llevar a cabo la diagonalización. Esta base la proporciona la teoría de grupos.

En general 11.4 contiene a todos los generadores del grupo dinámico  $G=U(4)$ . Si suponemos que el Hamiltoniano puede ser expresado únicamente en términos de operadores invariantes de una cadena de subgrupos

$$G \supset G' \supset G'' \supset \dots, \quad \dots (11.5)$$

entonces es factible obtener una solución analítica, pues la cadena 11.5 provee de una base en la cual el Hamiltoniano es diagonal. Estas soluciones analíticas reciben el nombre de "simetrías dinámicas", y aunque en general no describen situaciones experimentales en forma precisa, sí proveen tanto de soluciones aproximadas como de una base adecuada para llevar a cabo la diagonalización del Hamiltoniano completo 11.4.

El grupo  $U(4)$  debe contener al grupo de rotaciones  $O(3)$  entre los subgrupos de las diferentes posibles cadenas 11.5, pues las funciones propias deben de tener momento angular bien definido. Las cadenas que cumplen con este requisito son [10]:

$$U(4) \supset U(3) \supset O(3) \supset O(2) \quad \dots (11.6a)$$

$$U(4) \supset O(4) \supset O(3) \supset O(2) \quad \dots (11.6b)$$

$$U(4) \supset \bar{O}(4) \supset O(3) \supset O(2). \quad \dots (11.6c)$$

Los generadores de cada uno de estos subgrupos se presentan en la tabla 11.1.

La prescripción usual para obtener los generadores de un grupo ortogonal a partir de su correspondiente grupo unitario consiste en tomar las combinaciones lineales

TABLA 11.1

Generadores de los subgrupos  
de las cadenas 11.6

Grupo	Generadores	
U(3)	$(p^\dagger \times \bar{p})_\mu^{(n)}$ $L=0,1,2$	T.11.1
O(4)	$\sqrt{2} (p^\dagger \times \bar{p})_\mu^{(n)}$ ; $(p^\dagger \times s - s^\dagger \times \bar{p})_\mu^{(n)}$	T.11.2
$\bar{O}(4)$	$\sqrt{2} (p^\dagger \times \bar{p})_\mu^{(n)}$ ; $i(p^\dagger \times s + s^\dagger \times \bar{p})_\mu^{(n)}$	T.11.3
O(3)	$\sqrt{2} (p^\dagger \times \bar{p})_\mu^{(n)}$	T.11.4
O(2)	$\sqrt{2} (p^\dagger \times \bar{p})_\mu^{(n)}$	T.11.5

Los antisimétricas entre los generadores del grupo unitario [19]. En este caso esto conduce al grupo  $\bar{O}(4)$  [20]. Existe, sin embargo, una segunda posibilidad dada por T.11.2 que genera al grupo O(4). Este segundo conjunto de generadores se obtiene a partir de T.11.3 mediante la transformación

$$\begin{aligned} p_\mu^\dagger &\rightarrow -i p_\mu^\dagger \\ \bar{p}_\mu &\rightarrow i \bar{p}_\mu, \end{aligned} \quad \dots(11.7)$$

la cual deja invariantes las propiedades de conmutación de los operadores bosónicos

$$\begin{aligned} [b_{im}, \bar{b}_{im}^\dagger] &= \delta_{im} \delta_{mm} \\ [b_{im}, b_{im}] &= [\bar{b}_{im}^\dagger, \bar{b}_{im}^\dagger] = 0 \end{aligned}$$

En este trabajo será empleado el grupo O(4), el cual difiere del usado para obtener la función de onda [20]. Esta elección es con el objeto de obtener consistencia de fases al introducir los grados de libertad fermiónicos

en el capítulo siguiente.

La función de onda asociada a la cadena 11.6a tiene el siguiente etiquetado

$$U(4) = U(3) = O(3) = O(2) \\ | [N], n_p, l, m \rangle, \quad \dots (11.8)$$

donde cada número cuántico caracteriza las representaciones irreducibles del grupo correspondiente. El número cuántico  $n_p$  corresponde al número de bosones  $p$ , y  $l$  y  $m$  al momento angular y su proyección respectivamente. Las reglas de reducción son [18]:

$$n_p = N, N-1, \dots, 0 \\ l = n_p, n_p-2, n_p-4, \dots, 1 \text{ ó } 0. \\ m = -l, -l+1, \dots, +l \quad \dots (11.9)$$

Los estados 11.8 son funciones propias de los operadores de Casimir de la cadena 11.6a (Tabla 11.2), y su expresión explícita está dada por [21]

$$| [N] n_p l m \rangle = N_{n_p l} (S^\dagger)^{N-n_p} (p^\dagger \cdot p^\dagger)^{\frac{1}{2}(n_p-l)} y_m^l (p^\dagger) | 0 \rangle, \quad \dots (11.10)$$

donde

$$p^\dagger \cdot p^\dagger = \sum_{\mu} (-)^{\mu} p_{\mu}^{\dagger} p_{\mu}^{\dagger},$$

y  $N_{n_p l}$  es la constante de normalización dada por

$$N_{n_p l} = (-)^{\frac{n_p-l}{2}} \sqrt{\frac{4\pi}{(n_p-l)!! (n_p+l+1)!! (N-n_p)!}}$$

En el caso de la cadena 11.6b se tiene

$$U(4) = O(4) = O(3) = O(2) \\ | [N], w, l, m \rangle, \quad \dots (11.11)$$

con las siguientes reglas de reducción [18]:

TABLA 11.2

Invariantes de Casimir asociados a los grupos de las cadenas 11.6

Grupo	Operador de Casimir	Valor Propio
U(4)	$\hat{N} = \hat{n}_3 + \sqrt{3}(\hat{p}^i \times \hat{p})^{(0)}$ $\hat{C}_{2u(4)} = \sum_{\ell, \ell'} (-)^{\ell+\ell'} \sum_{\mu} u^{(\ell, \ell)}_{\mu} \cdot u^{(\ell, \ell)}_{\mu}$ $= \hat{C}_{2u(3)} + \hat{N}(\hat{N}+3) - \hat{n}_p(\hat{n}_p+2)$	<p>N</p> <p>N(N+3)</p>
U(3)	$\hat{n}_p = \sqrt{3}(\hat{p}^i \times \hat{p})$ $\hat{C}_{2u(3)} = \sum_{\mu} u^{(\mu, 11)}_{\mu} \cdot u^{(\mu, 11)}_{\mu}$ $= \frac{1}{3} \hat{n}_p^2 + \frac{1}{2} \hat{L}^2 + \hat{Q}^2 = \hat{n}_p(\hat{n}_p+2)$	<p><math>n_p</math></p> <p><math>n_p(n_p+2)</math></p>
O(4)	$\hat{C}_{2o(4)} = \hat{L}^2 + \hat{A}^2$	$w(w+2)$
$\bar{O}(4)$	$\hat{C}_{2\bar{o}(4)} = \hat{L}^2 + \hat{A}^2$	$\bar{w}(\bar{w}+2)$
O(3)	$\hat{L}^2 = \hat{L}^{\mu} \cdot \hat{L}^{\mu}$	$l(l+1)$
O(2)	$\hat{L}_0^{\mu} = \sqrt{2}(\hat{p}^i \times \hat{p})_0^{\mu}$	m

donde:

$$\begin{aligned} \hat{n}_3 &= \hat{S}^3 \\ \hat{L}_\mu^{\mu} &= \sqrt{2}(\hat{p}^i \times \hat{p})_{\mu}^{\mu} \\ \hat{Q}_\mu &= (\hat{p}^i \times \hat{p})_{\mu}^{\mu} \\ u_{\mu}^{(\ell, \ell)} &= (\hat{p}^i \times \hat{p})_{\mu}^{\mu} \\ \hat{A}_\mu &= (\hat{p}^i \times \hat{S} - \hat{S}^i \times \hat{p})_{\mu}^{\mu} \\ \hat{\bar{A}}_\mu &= i(\hat{p}^i \times \hat{S} + \hat{S}^i \times \hat{p})_{\mu}^{\mu} \end{aligned}$$

con la definición usual del producto escalar

$$B^{(\ell)} \cdot G^{(\ell)} = \frac{(-)^{\ell}}{\sqrt{\ell(\ell+1)}} \sum_{\mu} (-)^{\mu} B_{\mu}^{(\ell)} G_{-\mu}^{(\ell)}$$

$$\begin{aligned} w &= N, N-2, \dots, 1 \text{ ó } 0 \\ \ell &= w, w-1, \dots, 0. \end{aligned} \quad \dots (11.12)$$

En este caso es conveniente definir un nuevo número cuántico  $v$  definido por [10]

$$v = \frac{N-w}{2}; \quad v = 0, 1, \dots, \frac{N}{2} \text{ ó } \frac{N-1}{2},$$

el cual se identifica con el número cuántico vibracional. La forma explícita de la función de onda 11.11 se conoce y está dada por la expresión [20]

$$[N]w\ell m\rangle = (-)^{\frac{\ell}{2}+l+m} A_{Nw\ell} (S^{\dagger} - p^{\dagger} \cdot p^{\dagger})^{\frac{N-\ell}{2}} C_{w-\ell}^{l+1}(t^{\dagger}) Y_m^{\ell}(p^{\dagger}) |0\rangle, \quad \dots (11.13)$$

donde  $C_{\ell}^m(x)$  son los polinomios de Gegenbauer [22],  $A_{Nw\ell}$  es la constante de normalización dada por

$$A_{Nw\ell} = (-)^{\frac{N-w}{2}} 2^{\ell+1} (\ell!) \sqrt{\frac{\pi (2w-1)! (w+1)}{2^{2w} (\frac{N-w}{2})! (\frac{N-w}{2}+1)! (w+\ell+1)!}},$$

y ha sido introducida la notación

$$t^{\dagger} \equiv \frac{S^{\dagger}}{(S^{\dagger} - p^{\dagger} \cdot p^{\dagger})^{1/2}}.$$

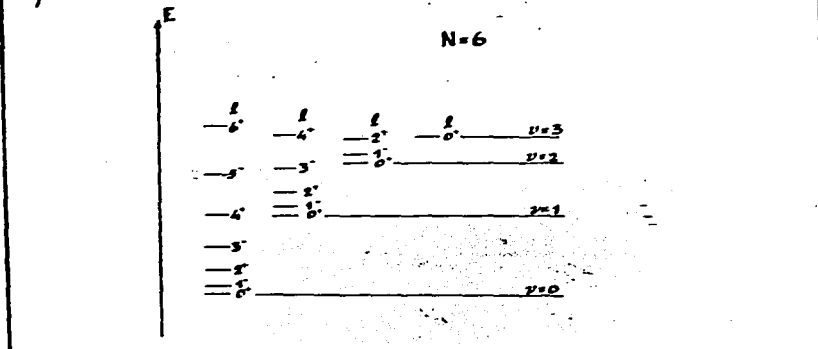
El número de parámetros de interacción en 11.4 es de siete. También se cuenta con siete operadores invariantes linealmente independientes, a saber:  $\hat{n}_p, \hat{N}, \hat{n}_p^2, \hat{N}^2, \hat{N}\hat{n}_p, \hat{C}_{20m}$  y  $\hat{L}^2$ . Por lo tanto es posible expresar el hamiltoniano en términos de operadores invariantes únicamente. Así, 11.4 se transforma en

$$\hat{H} = h_0 + \beta_1 \hat{N} + \beta_2 \hat{N}^2 + \beta_3 \hat{n}_p + \beta_4 \hat{n}_p^2 + \beta_5 \hat{N}\hat{n}_p + \beta_6 \hat{C}_{20m} + \beta_7 \hat{L}^2, \quad \dots (11.14)$$

donde el conjunto de parámetros  $\{\beta_i\}$  son funciones de los parámetros de interacción  $\{\epsilon_i\}$  y  $\{u_i\}$ , y están dadas por

## Figura 11.2

Estructura espectral de la simetría dinámica  $O(4)$  del modelo de vibrones. La paridad está dada por  $(-1)^l$ .



de un oscilador de Morse tridimensional [11]. Se dice entonces que la simetría dinámica  $O(4)$  describe con cierto grado de aproximación un oscilador de Morse [10]. En la figura 11.2 se muestra la estructura del espectro generado por 11.17. Nótese que dicho espectro está asociado a un estado electrónico  $\Sigma'$ .

La simetría dinámica  $O(4)$  es particularmente importante debido a que tiene las siguientes ventajas:

a) Hay una correspondencia directa entre el etiquetado de la función de onda 11.15 y los números cuánticos vibracional  $v$  y rotacional  $l$ .

b) Su estructura espectral presenta los rasgos esenciales de los espectros experimentales de las moléculas diatómicas.

TABLA 11.3

Elementos de matriz de los invariantes de la cadena  $u(3)$  en la base  $O(4)$

$$\langle [N]w' \ell m | \hat{n}_p | [N]w \ell m \rangle = \frac{3}{2} \langle [N]w' || T^{(10)} || [N]w \rangle \delta_{w,w'} \\ - \frac{\sqrt{3}}{2} \left\langle \begin{matrix} (w_0) & (20) & (w') \\ \ell & 0 & \ell \end{matrix} \right\rangle \langle [N]w' || T^{(20)} || [N]w \rangle$$

$$\langle [N]w' \ell m | \hat{n}_p^2 | [N]w \ell m \rangle = \frac{9}{16} N^2 \delta_{w,w'} + \frac{3\sqrt{3}}{4} N \left\langle \begin{matrix} (w_0) & (20) & (w') \\ \ell & 0 & \ell \end{matrix} \right\rangle \langle [N]w' || T^{(20)} || [N]w \rangle \\ + \frac{3}{4} \sum_{w''} \left\langle \begin{matrix} (w_0) & (20) & (w') \\ \ell & 0 & \ell \end{matrix} \right\rangle \left\langle \begin{matrix} (w'') & (20) & (w') \\ \ell & 0 & \ell \end{matrix} \right\rangle \\ \times \langle [N]w' || T^{(20)} || [N]w'' \rangle \langle [N]w'' || T^{(20)} || [N]w \rangle$$

donde el símbolo  $\langle \rangle$  corresponde a los factores de escalar asociados a la reducción  $O(4) \rightarrow O(3)$ , (ecuación III.16).

Los elementos de matriz reducidos del tensor (20) en  $O(4)$  están dados por

$$\langle [N]w' || T^{(20)} || [N]w \rangle = \frac{(N+2)}{2}$$

$$\langle [N]w+2 || T^{(20)} || [N]w \rangle = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{(N-w)(N+w+4)(w+1)}{(w+3)}}$$

$$\langle [N]w-2 || T^{(20)} || [N]w \rangle = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{(N-w+2)(N+w+2)(w+1)}{(w-1)}}$$

y para el tensor (00)

$$\langle [N]w' || T^{(00)} || [N]w \rangle = \frac{N}{2}$$

c) El operador de Casimir de  $O(4)$  contiene al operador de momento dipolar, dado por

$$A_{\mu}^{\nu} = (p^{\nu} s - s^{\nu} p)_{\mu}^{\nu},$$

el cual juega un papel determinante al

TABLA 11.4

Elementos de matriz de las diferentes contribuciones al operador  $\hat{T}^{(2)}$

$$\langle [N] \omega' l' m' | D_r^{(2)} | [N] \omega l m \rangle = \frac{1}{4} \omega(\omega+2) C(l' l l; m' \mu m) \begin{pmatrix} (\omega 0) (11) & | & (\omega 0) \\ l & 1 & | & l' \end{pmatrix} [1 - (-)^{l+l'}]$$

$$\begin{aligned} \langle [N] \omega' l' m' | (\hat{n}_p \times \hat{D} + \hat{D} \times \hat{n}_p)_r^{(2)} | [N] \omega l m \rangle &= \frac{3N}{2} \langle [N] \omega' l' m' | D_r^{(2)} | [N] \omega l m \rangle - \frac{\sqrt{5}}{2} \langle [N] \omega' l' m' | T^{(20)} | [N] \omega \rangle \\ &\times \left[ \begin{pmatrix} (\omega 0) (20) & | & (\omega' 0) \\ l' & 0 & | & l \end{pmatrix} \langle [N] \omega' l' m' | D_r^{(2)} | [N] \omega l m \rangle + \begin{pmatrix} (\omega 0) (20) & | & (\omega' 0) \\ l & 0 & | & l' \end{pmatrix} \langle [N] \omega' l' m' | D_r^{(2)} | [N] \omega l m \rangle \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle [N] \omega' l' m' | (\hat{L} \times \hat{D} + \hat{D} \times \hat{L})_r^{(2)} | [N] \omega l m \rangle &= \sum_{\alpha, \mu} C(111; \alpha, \mu - \alpha, \mu) [\langle [N] \omega' l' m' | L_x^{(2)} | [N] \omega l m \rangle \langle [N] \omega' l' m' | D_r^{(2)} | [N] \omega l m \rangle \\ &+ \langle [N] \omega' l' m' | D_x^{(2)} | [N] \omega l m \rangle \langle [N] \omega' l' m' | L_x^{(2)} | [N] \omega l m \rangle] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle [N] \omega' l' m' | (\hat{Q} \times \hat{D} + \hat{D} \times \hat{Q})_r^{(2)} | [N] \omega l m \rangle &= \sum_{\alpha, \mu} C(211; \alpha, \mu - \alpha, \mu) [\langle [N] \omega' l' m' | Q_x^{(2)} | [N] \omega l m \rangle \langle [N] \omega' l' m' | D_r^{(2)} | [N] \omega l m \rangle \\ &+ \langle [N] \omega' l' m' | D_x^{(2)} | [N] \omega l m \rangle \langle [N] \omega' l' m' | Q_x^{(2)} | [N] \omega l m \rangle] \end{aligned}$$

El símbolo  $C(\dots)$  corresponde al coeficiente de acoplamiento de Clebsch-Gordan y los elementos de matriz del momento angular y del operador cuadrupolar están dados por:

$$\langle [N] \omega' l' m' | L_r^{(2)} | [N] \omega l m \rangle = \frac{1}{2} \omega(\omega+2) C(l' l l; m' \beta m) \begin{pmatrix} (\omega 0) (11) & | & (\omega 0) \\ l & 1 & | & l' \end{pmatrix}$$

$$\langle [N] \omega' l' m' | Q_r^{(2)} | [N] \omega l m \rangle = C(l' 2 l; m' \beta m) \begin{pmatrix} (\omega 0) (20) & | & (\omega' 0) \\ l & 2 & | & l' \end{pmatrix} \langle [N] \omega' l' m' | T^{(20)} | [N] \omega \rangle$$



al introducir los grados de libertad electrónicos, como se verá en el capítulo siguiente.

A pesar de todas estas ventajas las interacciones contenidas en el hamiltoniano 11.16 no son suficientes para reproducir en forma cuantitativa (con alta precisión) los espectros experimentales [23]. Es necesario entonces introducir en 11.16 operadores de Casimir de la cadena  $U(3)$ , y en el caso más general (hasta interacciones de dos cuerpos) se diagonaliza el hamiltoniano 11.14 en la base  $O(4)$ . Los respectivos elementos de matriz de  $\hat{n}_p$  y  $\hat{n}_p^2$  se obtienen en forma directa [20] y se presentan en la tabla 11.3.

El ajuste de niveles de energía no es suficiente para una descripción espectroscópica completa de los sistemas moleculares. Un ingrediente necesario es el cálculo de las probabilidades de transición. De hecho, el ajuste de las transiciones es la prueba más rigurosa del modelo.

Dentro del modelo de vibrones el operador dipolar  $T^{(E)}$  se desarrolla en términos de los operadores bosónicos. En forma explícita se tiene [10]:

$$\hat{T}^{(E)} = d_1 \hat{A}_p + d_2 (\hat{n}_p \times \hat{A} + \hat{A} \times \hat{n}_p)_p^{(1)} + d_3 (\hat{L} \times \hat{A} + \hat{A} \times \hat{L})_p^{(1)} + d_4 (\hat{Q} \times \hat{A} + \hat{A} \times \hat{Q})_p^{(1)} \dots$$

En general el término lineal  $d_1$  no es suficiente para describir excitaciones vibracionales y por lo tanto se deben de tomar en cuenta términos de orden superior [10].

En la tabla 11.4 se presentan los elementos de matriz en la base  $O(4)$  de todos los términos del operador  $T^{(E)}$  [24].

# Capítulo 3

## Descripción Espectroscópica de Moléculas Diatómicas

**E**n el capítulo anterior se presentaron las principales características del modelo de vibrones. Se indicó que este modelo describe los grados de libertad de vibración-rotación de una molécula diatómica, suponiendo implícitamente un estado electrónico totalmente simétrico y sin hacer la distinción entre las diferentes simetrías puntuales.

En este capítulo se presenta una técnica para incluir las excitaciones electrónicas mediante una extensión al modelo de vibrones. Esto se lleva a cabo mediante la introducción de una álgebra que describe los grados de libertad electrónicos del sistema molecular (25). Se desarrolla el modelo asociado a esta técnica, concentrando nuestra atención en el estudio de la serie de moléculas LiH, BeH, BH, CH, NH, OH y HF.

Dentro del marco de este modelo es posible distinguir entre moléculas homonucleares y heteronucleares, por lo que éste da lugar a una descripción completa y general de las moléculas diatómicas. No se presentará en este trabajo un estudio detallado del caso homonuclear, aunque se mencionarán al final del capítulo las principales ideas relativas a éste.

# I Modelo Algebraico

En esta sección se presenta la estructura del modelo. Primeramente serán introducidos los ingredientes básicos de esta técnica algebraica y posteriormente se especificará el Hamiltoniano que describe el sistema molecular.

## A.- Estructura del Grupo Dinámico

La función de onda molecular puede ser escrita como

$$\Psi = \sum_n \Psi_n^v \Psi_n^e,$$

donde  $\Psi_n^v$  denotan los estados de vibración-rotación dados por 11.3, y  $\Psi_n^e$  corresponden a las funciones de onda electrónicas. La primera de ellas se describe mediante el modelo de vibrones, mientras que los estados electrónicos también pueden ser descritos mediante una álgebra unitaria  $G^e$  [251]. Esta álgebra depende de que la base empleada corresponda al límite de átomos unidos o de átomos separados, y la conveniencia de seleccionar una u otra base depende del sistema a describir. En este trabajo se tomará el límite de átomos unidos como base del álgebra  $G^e$ .

Si se toman como base para el límite de átomos unidos los niveles hidrogenoides, el álgebra  $G^e$  puede seleccionarse como  $U^e(2n^2)$ , donde  $n$  corresponde al número cuántico principal y el factor de 2 toma en cuenta las dos posibilidades de la proyección del espín. Como un ejemplo específico consideraremos que los estados electrónicos se originan de la capa  $2sp$  [261]. Si este es el caso se tiene que  $G^e = U^e(8)$ .

Asociados a cada nivel electrónico se tienen operadores de creación  $a_{nms}^\dagger$  y aniquilación  $a_{nms}$  [261]. Como en el caso que nos ocupa  $n$  toma siempre el valor de 2 y 5 de  $1/2$ , no los incluiremos explícitamente a menos que se indique lo contrario. Para  $n=2$  los valores posibles para  $l$  son  $l=0,1$ , los cuales están asociados a los niveles  $2s$  y  $2p$  respectivamente. Estos operadores fermiónicos satisfacen las reglas de anticonmutación usuales

$$\{a_{lmg}, \bar{a}_{l'm'\sigma'}\} = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \delta_{\sigma\sigma'} ; \{a_{l'm\sigma}, a_{l'm'\sigma'}\} = \{\bar{a}_{l'm\sigma}, \bar{a}_{l'm'\sigma'}\} = 0, \quad \dots (III.1)$$

y los productos bilineales de la forma  $\bar{a}_{l'm\sigma} a_{l'm'\sigma'}$  generan al grupo unitario  $U^c(8)$ . Los generadores hermitianos de esta álgebra pueden ser escritos como

$$\{G_i\}_{U^c(8)} = \left\{ (a_{1/2}^+ \times \bar{a}_{1/2})_{0z}^{(0s)}, (a_{1/2}^+ \times \bar{a}_{1/2})_{\mu z}^{(1s)}, (a_{1/2}^+ \times \bar{a}_{0/2} - a_{0/2}^+ \times \bar{a}_{1/2})_{\mu z}^{(1s)}, \right. \\ \left. i (a_{1/2}^+ \times \bar{a}_{0/2} + a_{0/2}^+ \times \bar{a}_{1/2})_{\mu z}^{(1s)} \right\}. \quad \dots (III.2)$$

donde se ha expresado explícitamente el espín  $s = 1/2$ . debido a que no aparece su proyección  $\sigma$ , y nuevamente la notación  $(a_{1/2}^+ \times \bar{a}_{1/2})_{\mu z}^{(1s)}$  indica acoplamiento de momento angular orbital y de espín respectivamente. Al igual que en el caso bosónico se ha definido el operador covariante

$$\bar{a}_{l'm\sigma} = (-)^{l-m+\frac{1}{2}-\sigma} a_{l,-m-\sigma}. \quad \dots (III.3)$$

el cual se transforma en la misma forma que  $\bar{a}_{l'm\sigma}$  bajo  $SU(2)$ .

El siguiente paso consiste en separar la parte espacial de la parte de espín mediante la reducción

$$U^c(8) \supset U^c(4) \times SU(2), \quad \dots (III.4)$$

dando esto origen a que la función de onda electrónica sea de la forma

$$\Psi^e = \Psi_{orb}^e \Psi_{spin}^e.$$

La reducción III.4 conduce a los siguientes generadores para  $U^c(4)$

$$\{G_i\}_{U^c(4)} = \left\{ (a_{1/2}^+ \times \bar{a}_{0/2})_{0z}^{(0s)}, (a_{1/2}^+ \times \bar{a}_{1/2})_{\mu 0}^{(1s)}, (a_{1/2}^+ \times \bar{a}_{0/2} - a_{0/2}^+ \times \bar{a}_{1/2})_{\mu 0}^{(1s)}, \right. \\ \left. i (a_{1/2}^+ \times \bar{a}_{0/2} + a_{0/2}^+ \times \bar{a}_{1/2})_{\mu 0}^{(1s)} \right\}, \quad \dots (III.5)$$

y para  $SU(2)$

$$\{G_i\}_{SU(2)} = \left\{ -\frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{\mu} \sqrt{(2L+1)} (a_{L1/2}^+ \times \bar{a}_{L1/2})_{0z}^{(0s)} \right\}. \quad \dots (III.6)$$

Propoñemos ahora que el grupo dinámico del sistema molecular está dado por el producto externo  $U^m(4) \times U^e(B)$ , donde el grupo  $U^m(4)$  corresponde al grupo  $U(4)$  del modelo de vibrones. La función de onda molecular porta entonces las representaciones irreducibles asociadas al producto  $[N] \times [1^m]$ , donde  $N$  es el número de vibrones y  $m$  corresponde al número de electrones en la capa  $2sp$ . Nótese que mientras  $\Psi^v$  es totalmente simétrica, las funciones de onda electrónicas deben ser totalmente antisimétricas. En el lenguaje de las tablas de Young se tiene entonces que

$$\Psi = \underbrace{\begin{array}{|c|c|c|c|} \hline \square & \square & \square & \square \\ \hline \end{array}}_{N \text{ vibrones}} \times \left. \begin{array}{|c|} \hline \square \\ \square \\ \square \\ \hline \end{array} \right\} m \text{ electrones.} \quad \dots (III.7)$$

### B.- Estructura del Hamiltoniano

Los estados electrónicos, vibracionales y rotacionales se obtienen simultáneamente mediante la diagonalización del Hamiltoniano molecular  $\hat{H}$ , el cual está dado por

$$\hat{H} = \hat{H}^v + \hat{H}^e + \hat{V}^{v-e} \quad \dots (III.8)$$

El primer término es una contribución puramente bosónica y corresponde al Hamiltoniano vibronico dado por 11.4. El segundo término es una contribución fermiónica y es equivalente a un Hamiltoniano atómico en cuanto a su estructura pero no en cuanto a los parámetros de interacción. La forma más general de  $\hat{H}^e$  tomando en cuenta interacciones de hasta dos cuerpos es

$$\begin{aligned} \hat{H}^e = & \xi_1 (\hat{a}_{0\frac{1}{2}}^+ \times \hat{a}_{0\frac{1}{2}}^+)^{(00)} + \xi_2 (\hat{a}_{1\frac{1}{2}}^+ \times \hat{a}_{1\frac{1}{2}}^+)^{(00)} \\ & + \eta_1 [(\hat{a}_{0\frac{1}{2}}^+ \times \hat{a}_{0\frac{1}{2}}^+)^{(00)} \times (\hat{a}_{0\frac{1}{2}}^+ \times \hat{a}_{0\frac{1}{2}}^+)^{(00)}]^{(00)} + \eta_2 [(\hat{a}_{1\frac{1}{2}}^+ \times \hat{a}_{1\frac{1}{2}}^+)^{(00)} \times (\hat{a}_{1\frac{1}{2}}^+ \times \hat{a}_{1\frac{1}{2}}^+)^{(00)}]^{(00)} \\ & + \eta_3 [(\hat{a}_{1\frac{1}{2}}^+ \times \hat{a}_{1\frac{1}{2}}^+)^{(20)} \times (\hat{a}_{1\frac{1}{2}}^+ \times \hat{a}_{1\frac{1}{2}}^+)^{(20)}]^{(00)} + \eta_4 [(\hat{a}_{1\frac{1}{2}}^+ \times \hat{a}_{0\frac{1}{2}}^+)^{(00)} \times (\hat{a}_{1\frac{1}{2}}^+ \times \hat{a}_{0\frac{1}{2}}^+)^{(00)}]^{(00)} \\ & + \eta_5 [(\hat{a}_{1\frac{1}{2}}^+ \times \hat{a}_{1\frac{1}{2}}^+)^{(00)} \times (\hat{a}_{0\frac{1}{2}}^+ \times \hat{a}_{0\frac{1}{2}}^+)^{(00)} + (\hat{a}_{0\frac{1}{2}}^+ \times \hat{a}_{0\frac{1}{2}}^+)^{(00)} \times (\hat{a}_{1\frac{1}{2}}^+ \times \hat{a}_{1\frac{1}{2}}^+)^{(00)}]^{(00)} \\ & + \eta_6 [(\hat{a}_{1\frac{1}{2}}^+ \times \hat{a}_{1\frac{1}{2}}^+)^{(11)} \times (\hat{a}_{1\frac{1}{2}}^+ \times \hat{a}_{1\frac{1}{2}}^+)^{(11)}]^{(00)} + \eta_7 [(\hat{a}_{1\frac{1}{2}}^+ \times \hat{a}_{0\frac{1}{2}}^+)^{(11)} \times (\hat{a}_{1\frac{1}{2}}^+ \times \hat{a}_{0\frac{1}{2}}^+)^{(11)}]^{(00)} \\ & + \xi_3 (\hat{a}_{1\frac{1}{2}}^+ \times \hat{a}_{1\frac{1}{2}}^+)^{(11)0} \\ & + \xi_2 [(\hat{a}_{1\frac{1}{2}}^+ \times \hat{a}_{1\frac{1}{2}}^+)^{(11)} \times (\hat{a}_{1\frac{1}{2}}^+ \times \hat{a}_{1\frac{1}{2}}^+)^{(11)}]^{(11)0} + \xi_3 [(\hat{a}_{1\frac{1}{2}}^+ \times \hat{a}_{0\frac{1}{2}}^+)^{(11)} \times (\hat{a}_{1\frac{1}{2}}^+ \times \hat{a}_{0\frac{1}{2}}^+)^{(11)}]^{(11)0} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \beta_4 [(a_{1/2}^+ \times a_{1/2}^+)^{(10)} \times (\bar{a}_{1/2} / \bar{a}_{1/2})^{(10)}]^{(20)} \\
& + \beta_5 [(a_{1/2}^+ \times a_{1/2}^+)^{(10)} \times (\bar{a}_{0/2} \times \bar{a}_{0/2})^{(10)} + (a_{0/2}^+ \times a_{0/2}^+)^{(10)} \times (\bar{a}_{1/2} \times \bar{a}_{1/2})^{(10)}]^{(10)} \\
& + \beta_6 [(a_{1/2}^+ \times a_{1/2}^+)^{(10)} \times (\bar{a}_{1/2} \times \bar{a}_{0/2})^{(10)} - (a_{1/2}^+ \times a_{0/2}^+)^{(10)} \times (\bar{a}_{1/2} \times \bar{a}_{1/2})^{(10)}]^{(10)} \\
& + \beta_7 [(a_{1/2}^+ \times a_{0/2}^+)^{(10)} \times (\bar{a}_{1/2} \times \bar{a}_{0/2})^{(10)}]^{(20)} \\
& + \beta_8 [(a_{1/2}^+ \times a_{1/2}^+)^{(10)} \times (\bar{a}_{1/2} \times \bar{a}_{1/2})^{(10)} + (a_{1/2}^+ \times a_{1/2}^+)^{(10)} \times (\bar{a}_{1/2} \times \bar{a}_{1/2})^{(10)}]^{(10)} \\
& + \beta_9 [(a_{1/2}^+ \times a_{1/2}^+)^{(10)} \times (\bar{a}_{1/2} \times \bar{a}_{1/2})^{(10)} + (a_{1/2}^+ \times a_{1/2}^+)^{(10)} \times (\bar{a}_{1/2} \times \bar{a}_{1/2})^{(10)}], \dots (III.9)
\end{aligned}$$

donde las conjuntas  $\{\xi_i\}$  y  $\{\eta_i\}$  corresponden a los parámetros de interacción de uno y dos cuerpos respectivamente cuando los momentos angulares orbital y de espín se acoplan a cero por separado, y  $\{\beta_i\}$  corresponden a los parámetros de interacción cuando  $l$  y  $s$  no son nulas y se acoplan a un momento angular total  $J=0$ . Así, por ejemplo, (110) denota  $l=1$ ,  $s=1$  y  $J=0$ . Desde el punto de vista físico los parámetros  $\{\beta_i\}$  son mucho más pequeños que  $\{\xi_i\}$  y  $\{\eta_i\}$ , particularmente para moléculas ligeras, donde la interacción espín-orbita es despreciable.

El término más importante para la descripción de los estados electrónicos es  $V^{rv-e}$ . Las interacciones contenidas en este término son las que determinan el orden de los estados electrónicos en la molécula. Si nuevamente tomamos en cuenta interacciones de hasta dos cuerpos,  $V^{rv-e}$  tiene la siguiente forma explícita

$$\begin{aligned}
V^{rv-e} = & \alpha_1 [(S^T a_{0/2}^+)^{(0/2)} \times (S \times \bar{a}_{0/2})^{(0/2)}]^{(10)} + \alpha_2 [(S^T a_{1/2}^+)^{(1/2)} \times (S \times \bar{a}_{1/2})^{(1/2)}]^{(10)} \\
& + \alpha_3 [(p^T a_{0/2}^+)^{(1/2)} \times (\bar{p} \times \bar{a}_{1/2})^{(1/2)}]^{(10)} + \alpha_4 [(p^T a_{1/2}^+)^{(0/2)} \times (\bar{p} \times \bar{a}_{1/2})^{(0/2)}]^{(10)} \\
& + \alpha_5 [(p^T a_{1/2}^+)^{(1/2)} \times (\bar{p} \times \bar{a}_{1/2})^{(1/2)}]^{(10)} + \alpha_6 [(p^T a_{1/2}^+)^{(2/2)} \times (\bar{p} \times \bar{a}_{1/2})^{(2/2)}]^{(10)} \\
& + \alpha_7 [(p^T a_{1/2}^+)^{(0/2)} \times (S \times \bar{a}_{0/2})^{(0/2)} + (S^T a_{0/2}^+)^{(0/2)} \times (\bar{p} \times \bar{a}_{1/2})^{(0/2)}]^{(10)} \\
& + \alpha_8 [(p^T a_{0/2}^+)^{(1/2)} \times (S \times \bar{a}_{1/2})^{(1/2)} + (S^T a_{1/2}^+)^{(1/2)} \times (\bar{p} \times \bar{a}_{0/2})^{(1/2)}]^{(10)} \\
& + \beta_1 [(S^T a_{1/2}^+)^{(1/2)} \times (S \times \bar{a}_{1/2})^{(1/2)}]^{(10)} + \beta_2 [(p^T a_{0/2}^+)^{(1/2)} \times (\bar{p} \times \bar{a}_{0/2})^{(1/2)}]^{(10)} \\
& + \beta_3 [(p^T a_{1/2}^+)^{(1/2)} \times (\bar{p} \times \bar{a}_{1/2})^{(1/2)}]^{(10)} + \beta_4 [(p^T a_{1/2}^+)^{(1/2)} \times (\bar{p} \times \bar{a}_{1/2})^{(1/2)}]^{(10)} \\
& + \beta_5 [(p^T a_{1/2}^+)^{(1/2)} \times (S \times \bar{a}_{1/2})^{(1/2)} - (S^T a_{0/2}^+)^{(1/2)} \times (\bar{p} \times \bar{a}_{1/2})^{(1/2)}]^{(10)} \\
& + \beta_6 [(p^T a_{0/2}^+)^{(1/2)} \times (S \times \bar{a}_{1/2})^{(1/2)} + (S^T a_{1/2}^+)^{(1/2)} \times (\bar{p} \times \bar{a}_{0/2})^{(1/2)}]^{(10)} \\
& + \beta_7 [(p^T a_{1/2}^+)^{(2/2)} \times (\bar{p} \times \bar{a}_{1/2})^{(2/2)} - (p^T a_{1/2}^+)^{(1/2)} \times (\bar{p} \times \bar{a}_{1/2})^{(2/2)}]^{(10)}, \dots (III.10)
\end{aligned}$$

donde los parámetros  $\{\beta_i\}$  contribuyen a la estructura fina del espectro y por lo tanto pueden ser despreciados en una primera aproximación.

Las condiciones físicas que determinan la forma

25  
5  
explícita de III.B son las siguientes

- a) Hermiticidad.
- b) Conservación del número de bosones y electrones.
- c) Invariancia rotacional.
- d) Invariancia ante inversión.

Las dos últimas condiciones implican que los estados poseen buen momento angular y paridad.

Existe una forma alternativa de escribir la interacción bosón-fermión III.10 si se desprecian las contribuciones correspondientes a los parámetros de interacción  $\{\rho_i\}$ . En este caso  $V^{F-e}$  puede expresarse en términos de un desarrollo multipolar, es decir

$$V^{F-e} = \sum_k V_k \hat{T}_{FV}^{(k)} \cdot \hat{T}_e^{(k)} \quad ; \quad \{\rho_i\} = 0, \quad \dots (III.11)$$

donde  $k$  corresponde al orden multipolar y los coeficientes  $\{V_k\}$  están dadas por una combinación lineal de los parámetros  $\{\alpha_i\}$ . De todos los términos de este desarrollo son dos los que dominan la estructura del espectro: la contribución dipolar ( $k=1$ ), la cual está dada por

$$V_1 \hat{T}_{FV}^{(1)} \cdot \hat{T}_e^{(1)} = \alpha \hat{A}_{FV} \cdot \hat{A}_e + \beta \hat{L}_{FV} \cdot \hat{L}_e^*, \quad \dots (III.11a)$$

y la contribución cuadrupolar ( $k=2$ )

$$V_2 \hat{T}_{FV}^{(2)} \cdot \hat{T}_e^{(2)} = V_2 \hat{Q}_{FV} \cdot \hat{Q}_e \quad \dots (III.11b)$$

donde los operadores  $\hat{A}$ ,  $\hat{L}$  y  $\hat{Q}$  se definen en las tablas II.2 y III.2.

Habiendo especificado la estructura del Hamiltoniano el siguiente paso consiste en establecer una base apropiada para llevar a cabo la diagonalización.

\* Este término contiene además la interacción  $\hat{A}_{FV} \cdot \hat{A}_e$ , pero no domina la estructura del espectro.

## II Funciones Base

En general tanto las funciones propias como los valores propios del Hamiltoniano se obtienen numericamente. Existen sin embargo, casos especiales correspondientes a las simetrías dinámicas, en los cuales es posible obtener soluciones exactas. Estas soluciones dan lugar además a una base apropiada para llevar a cabo la diagonalización.

### A- Etiquetado de Estados

La reducción III.4 equivale a un esquema de acoplamiento LS. Esta suposición es válida cuando los efectos relativistas son pequeños. Este es el caso en átomos ligeros, pero conforme el número atómico aumenta este esquema de acoplamiento es cada vez menos apropiado [27]. Ya que en este trabajo estamos interesados en describir la primera serie de hidruros, consideraremos el esquema de acoplamiento LS para el etiquetado de las funciones de onda. Hay solamente seis posibles cadenas de subgrupos de  $G^e = U^m(4) \times U^e(8)$  que contienen la reducción III.4 y al grupo de rotaciones, a saber

$$U^m(4) \times U^e(8) = U^m(4) \times U^e(4) \times SU(2) = O^m(4) \times O^e(4) \times SU(2) = O(4) \times SU(2) = O(3) \times SU(2) = SU_3(2) = SU_3(1) \quad \dots (III.12a)$$

$$U^m(4) \times U^e(8) = U^m(4) \times U^e(4) \times SU(2) = U^m(3) \times U^e(3) \times SU(2) = U(3) \times SU(2) = O(3) \times SU(2) = SU_3(2) = SU_3(1) \quad \dots (III.12b)$$

$$U^m(4) \times U^e(8) = U^m(4) \times U^e(4) \times SU(2) = U(4) \times SU(2) = O(4) \times SU(2) = O(3) \times SU(2) = SU_3(2) = SU_3(1) \quad \dots (III.12c)$$

$$U^m(4) \times U^e(8) = U^m(4) \times U^e(4) \times SU(2) = U(4) \times SU(2) = U(3) \times SU(2) = O(3) \times SU(2) = SU_3(2) = SU_3(1) \quad \dots (III.12d)$$

$$U^m(4) \times U^e(8) = U^m(4) \times U^e(4) \times SU(2) = O^m(4) \times O^e(4) \times SU(2) = O^m(3) \times O^e(3) \times SU(2) = O(3) \times SU(2) = SU_3(2) = SU_3(1) \quad \dots (III.12e)$$



$$U^T(4) \times U^s(8) = U^T(4) \times U^s(4) \times SU(2) = U^T(3) \times U^s(3) \times SU(2) = O^T(3) \times O^s(3) \times SU(2) \\ O(3) \times SU(2) = SU_3(2) = SU_3(1) \quad \dots (III.12f)$$

Los generadores de cada uno de estos subgrupos se presentan en la tabla III.1

En principio, cada una de las cadenas III.12 da lugar a una base para llevar a cabo la diagonalización de III.8. Sin embargo, son solamente las dos primeras cadenas las que tienen relevancia en la descripción de moléculas diatómicas; la primera para moléculas heteronucleares y la segunda para moléculas homonucleares. Por el momento nos concentraremos en la base  $O(4)$  III.12a, mientras que la discusión de la base  $U(3)$  III.12b la pospondremos para una sección posterior. Las cadenas III.12c - III.12e aún cuando no dan lugar a bases apropiadas, proporcionan interacciones adicionales para el modelo.

La razón por la cual la cadena III.12a es relevante en el estudio de moléculas heteronucleares se debe a que la simetría  $O^T(4)$  III.11 corresponde a una estructura molecular anarmónica rígida, y un espacio hidrogenoide de  $m$  electrones también tiene simetría  $O(4)$ . La cadena III.12a combina entonces ambas simetrías para obtener un etiquetado apropiado. Físicamente esta combinación corresponde a una estructura dominada por una interacción dipolo-dipolo, que es presumiblemente una interacción fundamental en las moléculas heteronucleares.

La función de onda molecular asociada a la cadena III.12a es una combinación de la función de onda de vibración-rotación III.13 y la función de onda electrónica descrita por la cadena

$$U^s(8) = U^s(4) \times SU(2) = O^s(4) \times SU(2) = O^s(3) \times SU(2) = O(2) \times SU(1) \\ \left. \begin{array}{ccccccc} 1 & 1^2, & & & & & \\ & & s, & (r, r), & & & \\ & & & & l, & & \\ & & & & & m, & \sigma \end{array} \right\} \dots (III.13)$$

donde debajo de cada grupo se han indicado los números cuánticos necesarios para etiquetar los estados. Las reglas de reducción correspondientes son [29]

### TABLA III.1

Generadores de los subgrupos de las cadenas III.12  
 No se incluyen los grupos bosónicos pues  
 sus generadores correspondientes están en la  
 tabla II.6

Grupo	Generadores	
<i>Fermiónicos</i>		
$O^*(4)$	$-2(a_{1/2}^{\dagger} \times \bar{a}_{1/2})_{\mu^0}^{(10)}, -\sqrt{2}(a_{1/2}^{\dagger} \times \bar{a}_{0/2} - a_{0/2}^{\dagger} \times \bar{a}_{1/2})_{\mu^0}^{(10)}$	T.III.1
$\bar{O}^*(4)$	$-2(a_{1/2}^{\dagger} \times \bar{a}_{1/2})_{\mu^0}^{(10)}, -i\sqrt{2}(a_{1/2}^{\dagger} \times \bar{a}_{0/2} + a_{0/2}^{\dagger} \times \bar{a}_{1/2})_{\mu^0}^{(10)}$	T.III.2
$U^*(3)$	$(a_{1/2}^{\dagger} \times \bar{a}_{1/2})_{\mu^0}^{(10)} \quad L=0,1,2$	T.III.3
$O^*(3)$	$-2(a_{1/2}^{\dagger} \times \bar{a}_{1/2})_{\mu^0}^{(10)}$	T.III.4
<i>Bosón-Fermión</i>		
$U(4)$	$s^{\dagger}s - \sqrt{2}(a_{0/2}^{\dagger} \times \bar{a}_{0/2})_{\mu^0}^{(00)}, (p^{\dagger} \times \bar{p})_{\mu}^{(11)} - \sqrt{2}(a_{1/2}^{\dagger} \times \bar{a}_{1/2})_{\mu^0}^{(10)},$ $(p^{\dagger}s - s^{\dagger}\bar{p})_{\mu}^{(11)} - \sqrt{2}(a_{1/2}^{\dagger} \times \bar{a}_{0/2} - a_{0/2}^{\dagger} \times \bar{a}_{1/2})_{\mu^0}^{(10)},$ $i(p^{\dagger}s + s^{\dagger}\bar{p})_{\mu}^{(11)} - i\sqrt{2}(a_{1/2}^{\dagger} \times \bar{a}_{0/2} + a_{0/2}^{\dagger} \times \bar{a}_{1/2})_{\mu^0}^{(10)}$	T.III.5
$O(4)$	$\sqrt{2}(p^{\dagger} \times \bar{p})_{\mu}^{(11)} - 2(a_{1/2}^{\dagger} \times \bar{a}_{1/2})_{\mu^0}^{(10)},$ $(p^{\dagger}s - s^{\dagger}\bar{p})_{\mu}^{(11)} - \sqrt{2}(a_{1/2}^{\dagger} \times \bar{a}_{0/2} - a_{0/2}^{\dagger} \times \bar{a}_{1/2})_{\mu^0}^{(10)}$	T.III.6
$\bar{O}(4)$	$\sqrt{2}(p^{\dagger} \times \bar{p})_{\mu}^{(11)} - 2(a_{1/2}^{\dagger} \times \bar{a}_{1/2})_{\mu^0}^{(10)},$ $i(p^{\dagger}s + s^{\dagger}\bar{p})_{\mu}^{(11)} - i\sqrt{2}(a_{1/2}^{\dagger} \times \bar{a}_{0/2} + a_{0/2}^{\dagger} \times \bar{a}_{1/2})_{\mu^0}^{(10)}$	T.III.7
$U(3)$	$(p^{\dagger} \times \bar{p})_{\mu}^{(11)} - \sqrt{2}(a_{1/2}^{\dagger} \times \bar{a}_{1/2})_{\mu^0}^{(10)}$	T.III.8
$O(3)$	$\sqrt{2}(p^{\dagger} \times \bar{p})_{\mu}^{(11)} - 2(a_{1/2}^{\dagger} \times \bar{a}_{1/2})_{\mu^0}^{(10)}$	T.III.9
$SU(2)$	$\sqrt{2}(p^{\dagger} \times \bar{p})_{\mu}^{(11)} - 2(a_{1/2}^{\dagger} \times \bar{a}_{1/2})_{\mu^0}^{(10)} - \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_L \sqrt{2L+1} (a_{1/2}^{\dagger} \times \bar{a}_{1/2})_{\mu^0}^{(10)}$	T.III.10

m	$U^l(S)$	$U(4)$	$SU(2)$	$O(4)$
	$[1^3]$	$[2, 1]$	5	$(\tau, \tau_2)$
1	$[1^4]$	$[11]$	$\frac{1}{2}$	$(10)$
2	$[1^4]$	$[11]$ $[21]$	1 0	$(1, \pm 1)$ $(00)$ $(20)$
3	$[1^4]$	$[11]$ $[211]$	$\frac{3}{2}$ $\frac{1}{2}$	$(10)$ $(10)$ $(2, \pm 1)$
4	$[1^4]$	$[11]$ $[2111]$  $[22]$	2 1  0	$(00)$ $(1, \pm 1)$ $(20)$ $(00)$ $(20)$ $(2, \pm 2)$
5	$[1^4]$	$[21111]$ $[221]$	$\frac{3}{2}$ $\frac{1}{2}$	$(10)$ $(10)$ $(2, \pm 1)$
6	$[1^4]$	$[2211]$ $[222]$	1 0	$(1, \pm 1)$ $(00)$ $(20)$
7	$[1^4]$	$[2221]$	$\frac{1}{2}$	$(10)$
8	$[1^4]$	$[2^4]$	0	$(00)$

$$\begin{aligned}
 l_e &= |\tau_2|, |\tau_2| + 1, \dots, \tau_1 \\
 m_e &= -l_e, -l_e + 1, \dots, l_e \\
 \sigma &= -S, -S + 1, \dots, S
 \end{aligned}$$

La representación  $[2^n, 1^{m-n}]$ , con  $m = v_1 + v_2$  y  $2s = v_1 - v_2$ , queda fija una vez dada la representación  $s$  de  $SU(2)$ , debido a que las representaciones  $[v, v_2]$  de  $U(2)$  y  $[2^n, 1^{m-n}]$  de  $U(4)$  son conjugadas [31].

A diferencia de 11.11, no es posible expresar en forma cerrada las funciones de onda electrónicas 111.13, sino que es necesario obtenerlas en forma explícita para cada conjunto de números cuánticos, siendo éstos el número de electrones  $m$ ,  $(\tau, \tau_2)$ ,  $l, S, m_e$  y  $\sigma$  [26, 28] (ver apéndice).

Acoplando apropiadamente las cadenas 11.11 y 111.12a, se obtiene el siguiente etiquetado para la función de onda molecular:

$$\begin{aligned}
 u^{\tau}(\lambda) / u^{\tau}(\beta) = u^{\tau}(\lambda) / u^{\tau}(\lambda) / SU(2) = O^{\tau}(\lambda) / O^{\tau}(\lambda) / SU(2) = O(\lambda) / SU(2) = O(3) / SU(2) = SU_3(1) = \\
 [1N], [1^m], \quad (\omega_0), (\tau, \tau_2), \quad (\sigma_1, \sigma_2), \quad L, S, J, \\
 SU_3(1) \\
 M \rangle. \quad \dots (111.14)
 \end{aligned}$$

Cada número cuántico caracteriza las representaciones irreducibles del grupo correspondiente. Estas representaciones están asociadas a los valores propios de los operadores de Casimir del grupo en cuestión. En la tabla 111.2 se presentan los operadores invariantes y sus valores propios para los grupos asociados a las cadenas 111.12.

Explícitamente la función de onda molecular está dada por:

$$\begin{aligned}
 |[1N][1^m] \omega(\tau, \tau_2) (\sigma_1, \sigma_2) SLJM\rangle = \sum_{\lambda, m} \langle \begin{matrix} (\omega_0) & (\tau, \tau_2) \\ l & l_e \end{matrix} \middle| \begin{matrix} (\sigma_1, \sigma_2) \\ L \end{matrix} \rangle C(l, l_e, L; m, m_e) C(LSJ; m_e, \sigma) \\
 \times |[1N] \omega(l, m) \rangle |[1^m] (\tau, \tau_2) l_e m_e; S \sigma \rangle, \quad \dots (111.15)
 \end{aligned}$$

donde el símbolo  $\langle | \rangle$  corresponde a los factores isoescalesares asociados a la reducción  $O(4) = O(3)$ , los cuales pueden ser expresados en términos de los símbolos 9-f [30]

$$\langle \begin{matrix} (\omega_0) & (\tau, \tau_2) \\ l & l_e \end{matrix} \middle| \begin{matrix} (\sigma_1, \sigma_2) \\ L \end{matrix} \rangle = \sqrt{(2l+1)(2l_e+1)(\sigma_1+\sigma_2+1)(\sigma_1-\sigma_2+1)} \left\{ \begin{matrix} \frac{\omega}{2} & \frac{\tau_1-\tau_2}{2} & \frac{\sigma_1-\sigma_2}{2} \\ \frac{\lambda}{2} & \frac{\tau_1-\tau_2}{2} & \frac{\sigma_1-\sigma_2}{2} \\ l & l_e & L \end{matrix} \right\},$$

TABLA III.2

Invariantes de Casimir asociados a los subgrupos  
de las cadenas III.12

Grupo	Operador de Casimir	Valor Propio
<i>Casimires Fermiónicas</i>		
$U(8)$	$\hat{m} = \hat{n}_r + \hat{n}_l$	$m$
	$\hat{C}_{2U(8)} = \sum_{\ell\ell'} (-)^{\ell+\ell'} \sum_{\kappa\kappa'} u^{(\kappa\kappa')}(\ell\ell') : u^{(\kappa\kappa')}(\ell\ell')$	$m(p-m)$
$U(4)$	$\hat{C}_{2U(4)} = 2 \sum_{\ell\ell'} (-)^{\ell+\ell'} \sum_{\kappa} u^{(\kappa\kappa')}(\ell\ell') : u^{(\kappa\kappa')}(\ell\ell')$	$6m - \frac{1}{2}m^2 - 2S(S+1)$
$U(3)$	$\hat{C}_{2U(3)} = 2 \sum_{\kappa} u^{(\kappa\kappa)}(11) : u^{(\kappa\kappa)}(11)$ $= \frac{1}{3}\hat{n}_r^2 + \frac{1}{2}\hat{L}_z^2 + \hat{Q}_z^2$	$\frac{n_r}{h_1^2 + h_2^2 + h_3^2 - 2h_1 - 2h_2}$
$O(4)$	$\hat{C}_{2O(4)} = \hat{L}_z^2 + \hat{A}_z^2$	$\tau_1(\tau_1 + 2) + \tau_2^2$
$\bar{O}(4)$	$\hat{C}_{2\bar{O}(4)} = \hat{L}_z^2 + \hat{A}_z^2$	$\bar{\tau}_1(\bar{\tau}_1 + 2) + \bar{\tau}_2^2$
$O(3)$	$\hat{L}_z^2$	$l_z(l_z + 1)$
$SU_2(2)$	$\hat{S}^2 = \frac{1}{2} \sum_{\ell\ell'} \sqrt{(2\ell+1)(2\ell'+1)} u^{(\ell\ell')} : u^{(\ell\ell')}$	$S(S+1)$
<i>Casimires Bosón-Fermión</i>		
$U(4)$	$\hat{M} = \hat{m} + \hat{N}$	$m + N$
	$\hat{C}_{2U(4)} = \hat{C}_{2U^b(4)} + \hat{C}_{2U^f(4)} - 2\sqrt{2} \sum_{\ell\ell'} (-)^{\ell+\ell'} \sum_{\kappa} u^{(\kappa\kappa')}(\ell\ell') : u^{(\kappa\kappa')}(\ell\ell')$ $= \hat{C}_{2U^b(4)} + \hat{C}_{2U^f(4)} + 2(\hat{N} - \hat{n}_p)(\hat{m} - \hat{n}_r) + \frac{2}{3}\hat{n}_p\hat{n}_r$ $+ \hat{L}_z \cdot \hat{L}_{rr} - 2\hat{Q}_r \cdot \hat{Q}_z - 2\sqrt{6} \left[ (\hat{p}^i \times \hat{a}_{\alpha i})^{(1/2)} \right] \times (\hat{S} \hat{a}_{\alpha k})^{(1/2)}$ $+ (\hat{S} \hat{a}_{i\alpha})^{(1/2)} \times (\hat{p} \times \hat{a}_{\alpha i})^{(1/2)} \Big]_{(00)}$	$\frac{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 + n_4^2}{+3h_1 + h_2 - h_3 - 3h_4}$
$O(4)$	$\hat{C}_{2O(4)} = (\hat{L}_{rr} + \hat{L}_z)^2 + (\hat{A}_z + \hat{A}_{rr})^2$ $= \hat{C}_{2O^b(4)} + \hat{C}_{2O^f(4)} + 2\hat{L}_z \cdot \hat{L}_{rr} + 2\hat{A}_z \cdot \hat{A}_{rr}$	$\sigma_1(\sigma_1 + 2) + \sigma_2^2$

TABLA III.2  
CONTINUACIÓN

Grupo	Operador de Casimir	Valor Propio
$\bar{O}(4)$	$\hat{C}_2 \bar{O}(4) = (\hat{L}_e + \hat{L}_{rv})^2 + (\hat{A}_e + \hat{A}_{rv})^2$ $= \hat{C}_2 \bar{O}'(4) + C_2 \bar{O}''(4) + 2\hat{L}_e \hat{L}_{rv} + 2\hat{A}_e \hat{A}_{rv}$	$\bar{\alpha}_r (\bar{\alpha}_r + 2) + \bar{\alpha}_s^2$
$U(3)$	$\hat{n} = \hat{n}_p + \hat{n}_r$ $\hat{C}_2 u(3) = \hat{C}_2 u^e(3) + \hat{C}_2 u^r(3) - 2\sqrt{2} \sum u^{(rs)}(11) \cdot u^{(rs)}(11)$ $= \frac{1}{3} (n_p + n_r)^2 + \frac{1}{2} (\hat{L}_{rv} + \hat{L}_e)^2 + (Q_e + Q_{rv})^2$	$n_p + n_r$ $h_1(h_1 + 2) + h_2^2$ $+ h_3(h_3 - 2)$
$O(3)$	$\hat{L}^2 = (\hat{L}_e + \hat{L}_{rv})^2$	$L(L+1)$
$SU(2)$	$\hat{J}^2 = (\hat{L} + \hat{S})^2$	$J(J+1)$

donde:

$$n_e = -\sqrt{2} (\bar{a}_{0\frac{1}{2}}^+ \times \bar{a}_{0\frac{1}{2}})^{(00)}$$

$$n_r = -\sqrt{2} (\bar{a}_{1\frac{1}{2}}^+ \times \bar{a}_{1\frac{1}{2}})^{(00)}$$

$$u_{\mu\pm}^{(rs)}(11) = (\bar{a}_{1\frac{1}{2}}^+ \times \bar{a}_{1\frac{1}{2}})^{(rs)}_{\mu\pm}$$

$$\hat{L}_{e,\mu} = -2 (\bar{a}_{1\frac{1}{2}}^+ \times \bar{a}_{1\frac{1}{2}})^{(10)}_{\mu}$$

$$\hat{A}_{e,\mu} = -\sqrt{2} (\bar{a}_{1\frac{1}{2}}^+ \times \bar{a}_{0\frac{1}{2}} - \bar{a}_{0\frac{1}{2}}^+ \times \bar{a}_{1\frac{1}{2}})^{(10)}_{\mu}$$

$$\hat{\tilde{A}}_{e,\mu} = -i\sqrt{2} (\bar{a}_{1\frac{1}{2}}^+ \times \bar{a}_{0\frac{1}{2}} + \bar{a}_{0\frac{1}{2}}^+ \times \bar{a}_{1\frac{1}{2}})$$

$$\hat{Q}_{e,\mu} = -\sqrt{2} (\bar{a}_{1\frac{1}{2}}^+ \times \bar{a}_{1\frac{1}{2}})^{(20)}_{\mu}$$

$$\hat{S}_{\mu} = -\frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{\lambda} J(2\lambda + 1) (\bar{a}_{1\frac{1}{2}}^+ \times \bar{a}_{1\frac{1}{2}})^{(00)}_{\mu}$$

$$\hat{L}_{\mu} = \sqrt{2} (\hat{p} \times \hat{p})_{\mu} + \hat{S}_{\mu}$$

$$\hat{J}_{\mu} = \hat{L}_{\mu} + \hat{S}_{\mu}$$

con la misma definición de producto escalar dado en la TABLA II.2, y la siguiente definición de doble producto escalar

$$u^{(rs)}(11) : u^{(rs)}(11) = \sum_{\mu\pm} (-)^{\mu\pm} u_{\mu\pm}^{(rs)}(11) u_{\mu\pm}^{(rs)}(11)$$

Los operadores con subíndice  $rv$  corresponden a los operadores bosónicos definidos en la TABLA II.2.

que se obtiene como consecuencia del isomorfismo  $O(4) = SU(2) \times SU(2)$ .  
 En este caso las reglas de reducción son

$$\sigma_1 = \left| \frac{w}{2} - \frac{\tau_1 + \tau_2}{2} \right| + \left| \frac{w}{2} - \frac{\tau_1 - \tau_2}{2} \right| + \alpha + \beta$$

$$\sigma_2 = \left| \frac{w}{2} - \frac{\tau_1 - \tau_2}{2} \right| - \left| \frac{w}{2} - \frac{\tau_1 + \tau_2}{2} \right| + \alpha - \beta$$

con

$$\alpha = \begin{cases} 0, 1, 2, \dots, (\tau_1 + \tau_2) & \text{si } w > \tau_1 + \tau_2 \\ 0, 1, 2, \dots, w & \text{si } \tau_1 + \tau_2 > w \end{cases}$$

$$\beta = 0, 1, 2, \dots, \left( \frac{w}{2} + \frac{\tau_1 - \tau_2}{2} \right) - \left| \frac{w}{2} - \frac{\tau_1 - \tau_2}{2} \right|,$$

y

$$L = |\sigma_2|, |\sigma_2| + 1, \dots, \sigma_1$$

$$M = -L, -L + 1, \dots, L.$$

Las condiciones físicas que determinan el Hamiltoniano III.8 implican que la función de onda debe tener buen momento angular y paridad bien definida. La función de onda III.15 tiene momento angular bien definido pero no buena paridad. Pueden construirse, sin embargo, funciones de onda de buena paridad mediante la siguiente combinación [24]

$$\Psi^\pm = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ |N| |I^{\pm}| w(\tau_1, \tau_2) (\sigma_1, \sigma_2) S L J M \pm (-)^{w+\tau_1+1+\delta} |N| |I^{\mp}| w(\tau_1, \tau_2) (\sigma_1, \sigma_2) S L J M \right\}, \quad \dots (III.16)$$

donde los signos + y - corresponden a las funciones pares e impares respectivamente. La fase  $\delta$  proviene de una paridad intrínseca de las funciones de onda electrónicas III.13 [24]. Si  $\tau_2 \neq 0$  entonces  $\delta = 0$ , pero cuando  $\tau_2 = 0$  la fase  $\delta$  toma los valores que se presentan en la tabla III.3.

Las funciones de onda III.16 suministran una base adecuada para diagonalizar el Hamiltoniano III.8. Sus números cuánticos asociados forman un conjunto completo, aunque para establecer su conexión con los datos experimentales es conveniente relacionarlos con los números cuánticos usuales.

La asignación de los números cuánticos que

TABLA III.3

Valores de la fase  $\delta$  cuando  $r_2=0$ 

Número de electrones	Números cuánticos ( $r, 0$ ); $S$	$\delta$
$m = 1, 7$	(1, 0); $\frac{1}{2}$	1
$m = 2, 6$	(0, 0); 0 (2, 0); 0	0 0
$m = 3, 5$	(1, 0); $\frac{1}{2}$ (1, 0); $\frac{3}{2}$	1 0
$m = 4$	(0, 0); 0 (2, 0); 0 (2, 0); 1 (0, 0); 2	0 0 1 1

comunmente se emplea está basada en la aproximación de Born-Oppenheimer. Debido a la simetría axial de las moléculas diatómicas, la proyección del momento angular orbital se conserva y por lo tanto los términos electrónicos de la molécula se clasifican de acuerdo a los valores de esta proyección. Se acostumbra denotar al valor absoluto de la proyección del momento angular orbital mediante la letra  $\Lambda$ . Los valores que ésta puede tomar son 0, 1, 2, ..., y se denotan mediante las letras  $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$  respectivamente. Los términos  $\Sigma$  se denotan como  $\Sigma^+$  o  $\Sigma^-$  dependiendo de su comportamiento con respecto a las reflexiones en planos que contengan al eje de la molécula. Los estados con  $\Lambda \neq 0$  son doblemente degenerados y contienen ambos signos  $\Pi^+, \Delta^+, \dots$ . Puesto que  $\Lambda$  corresponde a la proyección del momento angular orbital (electrónico y total), se



tiene [27]

$$L \times \Lambda$$

( ... (III.17)

Si denotamos al número cuántico vibracional como  $v$ , tenemos entonces el siguiente etiquetado de estados

$$|v \Lambda S L J M\rangle, \quad \dots (III.18)$$

dentro del esquema de acoplamiento (b) de Hund, el cual es nuestro marco natural de acoplamiento [27, 32].

Desde el punto de vista del modelo algebraico el número cuántico vibracional está dado por

$$v = \frac{N - \omega}{2}. \quad \dots (III.18a)$$

El número de bosones  $N$  fija esencialmente el número de cuantos vibracionales que presentan los estados electrónicos, y el número de electrones  $n$  especifica la molécula. Los números cuánticos de momento angular  $S, L, J$  y  $M$  tienen una correspondencia directa con los dados en III.18. Únicamente resta por determinar la relación entre los números cuánticos  $(\tau, \tau_2)$  y  $(\sigma, \sigma_2)$  con el etiquetado usual.

De acuerdo a la regla de reducción para  $L$  dada por

$$L = |\sigma_2|, |\sigma_2| + 1, \dots, \sigma_2,$$

idealizamos al número cuántico  $\sigma_2$  con la proyección del momento angular orbital. Esto implica la siguiente identificación de estados

$$(\sigma, 0) \rightarrow \Sigma$$

$$(\sigma, \pm 1) \rightarrow \Pi$$

$$(\sigma, \pm 2) \rightarrow \Delta$$

... (III.19)

Debido a que los estados con  $\Lambda = 0$  no son degenerados, es

necesario indicar si se trata de un estado  $\Sigma^+$  ó  $\Sigma^-$ . Para saber el signo que corresponde recurriremos al límite de átomos unidos. Supongamos que en este límite se tiene un estado con espín  $S$ , momento angular  $l$  y paridad  $p$ . Cuando los átomos se separan se obtienen términos moleculares con espín  $S$  y proyección de momento angular  $\Lambda = 0, 1, \dots, l$ . Los términos con  $\Lambda = 0$  corresponden a un estado  $\Sigma^+$  si  $(-)^l p = +1$  y a un estado  $\Sigma^-$  si  $(-)^l p = -1$  [27].

Tomando en cuenta estos resultados se llega a la siguiente contabilidad de estados:

Para  $\tau_2 = \sigma_2 = 0$

$$||NI|1^m\rangle w(\tau, 0)(\sigma, 0) SLJM \rangle \begin{cases} {}^{2S+1}\Sigma^+ & \text{si } w + \sigma_1 + \delta = \text{par} \\ {}^{2S+1}\Sigma^- & \text{si } w + \sigma_1 + \delta = \text{impar.} \end{cases}$$

Para  $\tau_2 \neq 0$  y  $\sigma_2 = 0$ , la combinación

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \{ ||NI|1^m\rangle w(\tau, \tau_2)(\sigma, 0) SLJM \rangle \pm ||NI|1^m\rangle w(\tau, -\tau_2)(\sigma, 0) SLJM \rangle \}$$

con signo + es un término  $\begin{cases} {}^{2S+1}\Sigma^+ & \text{para } w + \sigma_1 = \text{par} \\ {}^{2S+1}\Sigma^- & \text{para } w + \sigma_1 = \text{impar} \end{cases}$

con signo - es un término  $\begin{cases} {}^{2S+1}\Sigma^+ & \text{para } w + \sigma_1 = \text{impar} \\ {}^{2S+1}\Sigma^- & \text{para } w + \sigma_1 = \text{par} \end{cases}$

Para  $\tau_2 = 0$  y  $\sigma_2 \neq 0$ , se tienen los siguientes estados degenerados

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \{ ||NI|1^m\rangle w(\tau, 0)(\sigma, \sigma_2) SLJM \rangle \pm ||NI|1^m\rangle w(\tau, 0)(\sigma, -\sigma_2) SLJM \rangle \}$$

con signo  $\begin{Bmatrix} + \\ - \end{Bmatrix}$  es un término  $\begin{Bmatrix} {}^{2S+1}\Lambda \\ {}^{2S+1}\Lambda \end{Bmatrix}$  si  $w + \sigma_1 + \delta = \text{par}$ .

con signo  $\begin{Bmatrix} + \\ - \end{Bmatrix}$  es un término  $\begin{Bmatrix} {}^{2S+1}\Lambda \\ {}^{2S+1}\Lambda \end{Bmatrix}$  si  $w + \sigma_1 + \delta = \text{impar}$ .

Finalmente, para  $\tau_2 \neq 0$  y  $\sigma_2 \neq 0$  se tiene

$$\frac{1}{2} \{ |N\rangle |M\rangle \omega(\tau, \tau_2) (\sigma, \sigma_2) SLJM \} \pm \{ |N\rangle |M\rangle \omega(\tau, -\tau_2) (\sigma, -\sigma_2) SLJM \}$$

con signo  $\begin{Bmatrix} + \\ - \end{Bmatrix}$  es un término  $\begin{Bmatrix} 2^{2\omega} \Lambda \\ 2^{2\omega} \Lambda \end{Bmatrix}$  si  $\omega + \sigma_2 = \text{par}$

con signo  $\begin{Bmatrix} + \\ - \end{Bmatrix}$  es un término  $\begin{Bmatrix} 2^{2\omega} \Lambda \\ 2^{2\omega} \Lambda \end{Bmatrix}$  si  $\omega + \sigma_2 = \text{impar}$

Esta asignación de estados es completa y está de acuerdo con el etiquetado usual de estados. Las etiquetas  $(\tau, \tau_2)$  son números cuánticos adicionales, necesarios para especificar los estados en forma única.

### B.- Simetrías Dinámicas

En la sección anterior se estableció una base adecuada para la contabilidad de estados y para llevar a cabo la diagonalización del Hamiltoniano. En general dicha diagonalización se efectúa numéricamente. Sin embargo, como ya se mencionó, es posible obtener soluciones analíticas cuando el Hamiltoniano contiene exclusivamente operadores invariantes de una cadena dada.

Si se desprecian en 11.14 y 11.15 los términos asociados a los parámetros de interacción  $\{\beta_i\}$  y  $\{\beta_j\}$  respectivamente, a excepción de la contribución del operador  $J^2$  (ver tablas III.5 y III.6), es posible expresar el Hamiltoniano molecular en términos de operadores de Casimir asociados a las cadenas III.12a - III.12b, es decir

$$\begin{aligned} \hat{H} = & H_0 + \beta_1 \hat{N} + \beta_2 \hat{N}^2 + \beta_3 \hat{n}_p + \beta_4 \hat{n}_p^2 + \beta_5 \hat{N} \hat{n}_p + \beta_6 \hat{C}_{20}^{\sigma}(\omega) \\ & + \beta_7 \hat{m}^2 + \beta_8 \hat{m}^2 + \beta_9 \hat{n}_f + \beta_{10} \hat{n}_f^2 + \beta_{11} \hat{m} \hat{n}_f + \beta_{12} \hat{C}_{20}^{\sigma}(\omega) \\ & + \beta_{13} \hat{C}_{20}^{\sigma}(\omega) + A_1 \hat{C}_{20}(\omega) + A_2 \hat{C}_{21}(\omega) + A_3 \hat{C}_{21}(\omega) \\ & + B_1 \hat{L}^2 + B_2 \hat{S}^2 + B_3 \hat{J}^2. \end{aligned}$$

Los parámetros  $\{\beta_i\}$ ,  $\{f_i\}$ ,  $\{A_i\}$  y  $\{B_i\}$  están relacionados con las fuerzas de interacción. En las tablas III.4-III.6 se presentan las contribuciones de cada uno de estos operadores al Hamiltoniano III.8. Se han incluido en estas tablas sus contribuciones de algunos operadores que, sin ser invariantes, son de importancia en el desarrollo multipolar.

Supongamos ahora que el Hamiltoniano puede ser escrito en términos de invariantes asociados a la cadena III.12a. El Hamiltoniano correspondiente estaría dado por

$$H_{0(4)} = H_0 + \beta_1 \hat{N} + \beta_2 \hat{N}^2 + \beta_0 \hat{C}_{20}^{(4)} + f_1 \hat{m} + f_2 \hat{m}^2 \\ + f_0 \hat{C}_{20}^{(4)} + A_1 \hat{C}_{20}^{(4)} + B_1 \hat{L}^2 + B_2 \hat{S}^2 + B_3 \hat{J}^2, \quad \dots (III.21)$$

lo que corresponde a cancelar los parámetros  $\beta_3$ ,  $\beta_4$ ,  $\beta_5$ ,  $f_3$ ,  $f_4$ ,  $f_5$ ,  $f_7$ ,  $A_2$  y  $A_3$  en III.20. El Hamiltoniano III.21 es diagonal en la base III.14, con valores propios

$$E_{0(4)} = E_0 + \beta_1 N + \beta_2 N^2 + \beta_0 w(w+2) + f_1 m + f_2 m^2 \\ + f_0 [\tau(\tau+2) + \tau^2] + A_1 [\sigma(\sigma+2) + \sigma^2] + B_1 L(L+1) \\ + B_2 S(S+1) + B_3 J(J+1). \quad \dots (III.22)$$

Esta solución particular corresponde a la simetría dinámica  $O(4)$ , y como puede verse en las tablas II.2 y III.2, las interacciones que constituyen el Hamiltoniano  $H_{0(4)}$  contribuyen en forma preponderante al término multipolar con  $k=1$  en III.11. Por lo tanto esta simetría está dominada por las interacciones dipolares.

Cada una de las cadenas adicionales III.12 da origen a una simetría dinámica, pero sólo las cadenas III.12a y III.12b son relevantes para las aplicaciones físicas de este trabajo. En una sección posterior será analizada la simetría dinámica asociada a III.12b.

Ahora, es conveniente hacer la siguiente transformación de parámetros

TABLA 111.4

Contribución al Hamiltoniano de los operadores invariantes bosónicos.

Interacciones de $H''$	Invariantes								
	$\hat{N}$	$\hat{N}^2$	$\hat{n}_p$	$\hat{n}_p^2$	$\hat{N}\hat{n}_p$	$\hat{C}_{20(4)}$	$\hat{L}^2$	$\hat{Q} \cdot \hat{Q}$	$\hat{C}_{41(3)}$
$s's$	1	1				3			
$(p^\dagger x \bar{p})^{(m)}$	$\sqrt{3}$	$\sqrt{3}$	$\sqrt{3}$	$\sqrt{3}$	$\sqrt{3}$	$3\sqrt{3}$	$2\sqrt{3}$	$\frac{5}{3}\sqrt{3}$	$3\sqrt{3}$
$[(p^\dagger x p^\dagger)^{(m)} x (\bar{p} x \bar{p})^{(m)}]^{(m)}$		1		1	1	-2	-2	$\frac{5}{3}$	1
$[(p^\dagger x p^\dagger)^{(m)} x (\bar{p} x \bar{p})^{(m)}]^{(m)}$		$\sqrt{5}$		$\sqrt{5}$	$\sqrt{5}$	$\sqrt{5}$	$\sqrt{5}$	$\frac{1}{6}\sqrt{5}$	$\sqrt{5}$
$[(p^\dagger x p^\dagger)^{(m)} s s + s^\dagger s^\dagger (\bar{p} x \bar{p})^{(m)}]^{(m)}$						$-\sqrt{3}$			
$[(p^\dagger x s^\dagger)^{(m)} x (\bar{p} x s)^{(m)}]^{(m)}$		$2\sqrt{3}$			$\sqrt{3}$	$2\sqrt{3}$			
$s^\dagger s^\dagger s s$		1							

TABLA III.5

Contribución al Hamiltoniano de los operadores invariantes fermiónicos

Interacción de $H^e$	Invariantes									
	$\hat{n}_i$	$\hat{n}_i^2$	$\hat{n}_i^x$	$\hat{n}_i^y$	$\hat{n}_i^z$	$\hat{C}_{20}(4)$	$\hat{C}_{20}(6)$	$\hat{L}_z^2$	$\hat{S}^2$	$\hat{Q}_z \cdot \hat{Q}_z$
$(a_{0\frac{1}{2}}^\dagger \times \bar{a}_{0\frac{1}{2}})^{(00)}$	$-\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$				$-3\sqrt{2}$			$-\frac{3}{4}\sqrt{2}$	
$(a_{1\frac{1}{2}}^\dagger \times \bar{a}_{1\frac{1}{2}})^{(00)}$	$-\sqrt{6}$	$-\sqrt{6}$	$-\sqrt{6}$	$-\sqrt{6}$	$-\sqrt{6}$	$-3\sqrt{6}$	$-3\sqrt{6}$	$-2\sqrt{6}$	$-\frac{3}{4}\sqrt{6}$	$-\frac{5}{3}\sqrt{6}$
$[(a_{0\frac{1}{2}}^\dagger \times a_{0\frac{1}{2}})^{(00)} \times (\bar{a}_{0\frac{1}{2}} \times \bar{a}_{0\frac{1}{2}})^{(00)}]^{(00)}$		-1							$\frac{3}{4}$	
$[(a_{1\frac{1}{2}}^\dagger \times a_{1\frac{1}{2}})^{(00)} \times (\bar{a}_{1\frac{1}{2}} \times \bar{a}_{1\frac{1}{2}})^{(00)}]^{(00)}$		-1		-1	-1	2	-1	2	$\frac{3}{4}$	$-\frac{5}{3}$
$[(a_{1\frac{1}{2}}^\dagger \times a_{1\frac{1}{2}})^{(10)} \times (\bar{a}_{1\frac{1}{2}} \times \bar{a}_{1\frac{1}{2}})^{(20)}]^{(00)}$		$-\sqrt{5}$		$-\sqrt{5}$	$-\sqrt{5}$	$-\sqrt{5}$	$-\sqrt{5}$	$-\sqrt{5}$	$\frac{3}{4}\sqrt{5}$	$-\frac{\sqrt{5}}{6}$
$[(a_{1\frac{1}{2}}^\dagger \times a_{0\frac{1}{2}})^{(10)} \times (\bar{a}_{1\frac{1}{2}} \times \bar{a}_{0\frac{1}{2}})^{(10)}]^{(00)}$		$-2\sqrt{3}$			$-\sqrt{3}$	$-2\sqrt{3}$			$\frac{3}{2}\sqrt{3}$	
$[(a_{1\frac{1}{2}}^\dagger \times a_{1\frac{1}{2}})^{(11)} \times (\bar{a}_{1\frac{1}{2}} \times \bar{a}_{1\frac{1}{2}})^{(11)}]^{(00)}$		-3		-3	-3	3	3	3	$\frac{3}{4}$	$\frac{5}{2}$
$[(a_{1\frac{1}{2}}^\dagger \times a_{0\frac{1}{2}})^{(11)} \times (\bar{a}_{1\frac{1}{2}} \times \bar{a}_{0\frac{1}{2}})^{(11)}]^{(00)}$		-6			-3	6			$\frac{3}{2}$	
$[(a_{1\frac{1}{2}}^\dagger \times a_{1\frac{1}{2}})^{(00)} \times (\bar{a}_{0\frac{1}{2}} \times \bar{a}_{0\frac{1}{2}})^{(00)} + (a_{0\frac{1}{2}}^\dagger \times a_{0\frac{1}{2}})^{(00)} \times (\bar{a}_{1\frac{1}{2}} \times \bar{a}_{1\frac{1}{2}})^{(00)}]^{(00)}$						$-\sqrt{3}$				

TABLA III.5  
 CONTINUACIÓN

Interacciones  
 de  $H^e$

Operador  
 $\hat{S} \cdot \hat{L}_e$

$$(a_{1/2}^+ \times \bar{a}_{1/2})^{(110)}$$

-1

$$[(a_{1/2}^+ \times a_{3/2}^+)^{(110)} \times (\bar{a}_{1/2} \times \bar{a}_{3/2})^{(110)}]^{(110)}$$

$\sqrt{3}$

$$[(a_{1/2}^+ \times a_{3/2}^+)^{(110)} \times (\bar{a}_{1/2} \times \bar{a}_{3/2})^{(110)} - (a_{1/2}^+ \times a_{3/2}^+)^{(110)} \times (\bar{a}_{1/2} \times \bar{a}_{3/2})^{(110)}]^{(110)}$$

$\frac{1}{2}\sqrt{6}$

$$[(a_{1/2}^+ \times a_{1/2}^+)^{(110)} \times (\bar{a}_{1/2} \times \bar{a}_{1/2})^{(110)}]^{(110)}$$

$\frac{1}{2}\sqrt{3}$

$$[(a_{1/2}^+ \times a_{1/2}^+)^{(100)} \times (\bar{a}_{1/2} \times \bar{a}_{1/2})^{(110)} + (a_{1/2}^+ \times a_{1/2}^+)^{(110)} \times (\bar{a}_{1/2} \times \bar{a}_{1/2})^{(100)}]^{(110)}$$

$\frac{1}{2}\sqrt{2}$

$$[(a_{1/2}^+ \times a_{1/2}^+)^{(200)} \times (\bar{a}_{1/2} \times \bar{a}_{1/2})^{(110)} + (a_{1/2}^+ \times a_{1/2}^+)^{(110)} \times (\bar{a}_{1/2} \times \bar{a}_{1/2})^{(200)}]^{(110)}$$

$\frac{1}{4}\sqrt{10}$

TABLA III.6

-Contribución al Hamiltoniano de los operadores bosón-fermión

Interacciones de $V^{rv-e}$	Operador							
	$\hat{N}\hat{n}$	$\hat{N}\hat{n}_r$	$\hat{n}\hat{n}_p$	$\hat{n}_p\hat{n}_r$	$\hat{L}_e\hat{L}_{rv}$	$\hat{A}_e\hat{A}_{rv}$	$\hat{Q}_e\hat{Q}_{rv}$	$\hat{C}_{ru}(e)$
$[(s^\dagger \times a_{0\frac{1}{2}}^\dagger)^{(0\frac{1}{2})} \times (s \times \bar{a}_{0\frac{1}{2}})^{(0\frac{1}{2})}]^{(00)}$	$-\sqrt{2}$							$-2\sqrt{2}$
$[(s^\dagger \times a_{1\frac{1}{2}}^\dagger)^{(1\frac{1}{2})} \times (s \times \bar{a}_{1\frac{1}{2}})^{(1\frac{1}{2})}]^{(00)}$	$-\sqrt{6}$	$-\sqrt{6}$						
$[(p^\dagger \times a_{0\frac{1}{2}}^\dagger)^{(1\frac{1}{2})} \times (\bar{p} \times \bar{a}_{0\frac{1}{2}})^{(1\frac{1}{2})}]^{(00)}$	$-\sqrt{6}$		$-\sqrt{6}$					
$[(p^\dagger \times a_{1\frac{1}{2}}^\dagger)^{(0\frac{1}{2})} \times (\bar{p} \times \bar{a}_{1\frac{1}{2}})^{(0\frac{1}{2})}]^{(00)}$	$-\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	$2\sqrt{2}$		$\frac{5}{3}\sqrt{2}$	$-2\sqrt{2}$
$[(p^\dagger \times a_{1\frac{1}{2}}^\dagger)^{(1\frac{1}{2})} \times (\bar{p} \times \bar{a}_{1\frac{1}{2}})^{(1\frac{1}{2})}]^{(00)}$	$-\sqrt{6}$	$-\sqrt{6}$	$-\sqrt{6}$	$-\sqrt{6}$	$\sqrt{6}$		$-\frac{5}{6}\sqrt{6}$	$2\sqrt{6}$
$[(p^\dagger \times a_{1\frac{1}{2}}^\dagger)^{(1\frac{1}{2})} \times (\bar{p} \times \bar{a}_{1\frac{1}{2}})^{(2\frac{1}{2})}]^{(00)}$	$-\sqrt{10}$	$-\sqrt{10}$	$-\sqrt{10}$	$-\sqrt{10}$	$-\sqrt{10}$		$\frac{1}{6}\sqrt{10}$	$-2\sqrt{10}$
$[(p^\dagger \times a_{1\frac{1}{2}}^\dagger)^{(0\frac{1}{2})} \times (s \times \bar{a}_{0\frac{1}{2}})^{(0\frac{1}{2})} + (s^\dagger \times a_{0\frac{1}{2}}^\dagger)^{(0\frac{1}{2})} \times (\bar{p} \times \bar{a}_{1\frac{1}{2}})^{(0\frac{1}{2})}]^{(00)}$						$\sqrt{6}$		
$[(p^\dagger \times a_{0\frac{1}{2}}^\dagger)^{(1\frac{1}{2})} \times (s \times \bar{a}_{1\frac{1}{2}})^{(1\frac{1}{2})} + (s^\dagger \times a_{1\frac{1}{2}}^\dagger)^{(1\frac{1}{2})} \times (\bar{p} \times \bar{a}_{0\frac{1}{2}})^{(1\frac{1}{2})}]^{(00)}$						$-\sqrt{6}$		$-2\sqrt{6}$



TABLA III.6  
CONTINUACIÓN

Interacciones  
de  $V^{p-e}$

Operador

$$[(p^\dagger \times a_{0n}^\dagger)^{(1n)} \times (\bar{p} \times \bar{a}_{0n})^{(1\bar{n})}]^{(110)}$$

$$\hat{L}_N \hat{S} \\ -\sqrt{3}$$

$$[(p^\dagger \times a_{1n}^\dagger)^{(1n)} \times (\bar{p} \times \bar{a}_{1n})^{(1\bar{n})}]^{(110)}$$

$$\frac{1}{6}\sqrt{3}$$

$$[(p^\dagger \times a_{1n}^\dagger)^{(0n)} \times (\bar{p} \times \bar{a}_{1n})^{(1\bar{n})} - (p^\dagger \times a_{1n}^\dagger)^{(1n)} \times (\bar{p} \times \bar{a}_{1n})^{(0\bar{n})}]^{(110)}$$

$$1$$

$$[(p^\dagger \times a_{1n}^\dagger)^{(2n)} \times (\bar{p} \times \bar{a}_{1n})^{(2\bar{n})}]^{(110)}$$

$$-\frac{1}{2}\sqrt{5}$$

$$[(p^\dagger \times a_{1n}^\dagger)^{(2n)} \times (\bar{p} \times \bar{a}_{1n})^{(1\bar{n})} - (p^\dagger \times a_{1n}^\dagger)^{(1n)} \times (\bar{p} \times \bar{a}_{1n})^{(2\bar{n})}]^{(110)}$$

$$-\frac{1}{2}\sqrt{5}$$

$$\begin{aligned}\beta_6 &= a_1 - a_3 \\ f_6 &= a_2 - a_3 \\ A_1 &= a_3\end{aligned}$$

por medio de los cuales el Hamiltoniano III.21 toma la forma

$$\begin{aligned}H_{(w)} &= h_0 + (a_1 - a_3) \hat{C}_2 \sigma^{(w)} + (a_2 - a_3) \hat{C}_2 \sigma^{(w)} + a_3 \hat{C}_{20(w)} \\ &+ B_1 L(L+1) + B_2 S(S+1) + B_3 J(J+1),\end{aligned}$$

Donde se han absorbido los términos asociados a  $\beta_1$ ,  $\beta_6$ ,  $f_1$  y  $f_2$  en  $h_0$  ya que permanecen constantes para una molécula dada. Este cambio de parámetros se ha hecho con el propósito de aislar las contribuciones del término  $V^{rv}$  de aquellas de  $H^0$  y  $H^{rv}$ . El parámetro  $a_1$  representa una contribución puramente bosónica,  $a_2$  corresponde a la contribución fermiónica y en  $a_3$  se aísla la interacción bosón-fermión.

A continuación analizaremos la estructura típica del espectro asociado a la simetría dinámica  $O(4)$ . Para ello tomaremos por simplicidad el caso en el que  $m=7$  como ejemplo. Cuando  $m=7$  se tienen tres estados electrónicos con energías dadas por

$$\begin{array}{l|l} (w-1, 0) \quad 2^1 \Sigma^+ & E = h_0 + (a_1 - a_3) w(w+2) + a_3 (w-1)(w+1) + B_1 L(L+1) + B_3 J(J+1) \\ (w, \pm 1) \quad 2^1 \Pi & E = h_0 + (a_1 - a_3) w(w+2) + a_3 [w(w+2) + 1] + B_1 L(L+1) + B_3 J(J+1) \\ (w+1, 0) \quad 2^1 \Sigma^+ & E = h_0 + (a_1 - a_3) w(w+2) + a_3 (w+1)(w+3) + B_1 L(L+1) + B_3 J(J+1) \end{array} \quad \dots (III.23)$$

donde  $h_0 = h_0 + 3(a_2 - a_3) + \frac{3}{2} B_2$  y se ha supuesto, sin pérdida de generalidad, que  $a_3 < 0$ . Esto significa que de las tres representaciones de  $O(4)$ , a saber:  $(w-1, 0)$ ,  $(w, \pm 1)$  y  $(w+1, 0)$ , la última corresponde a los estados más bajos, como se indica en III.23.

Los parámetros  $a_1$  y  $a_2$  pueden determinarse a partir de tomar las diferencias de energías entre estados

electrónicos y vibracionales. Substrayendo la energía del estado  ${}^2\Sigma(w+1,0)$  del la del estado  ${}^2\Pi$ , se obtiene:

$$a_3 = -\frac{\Delta E_e}{2(N+1)}, \quad \dots (III.24)$$

donde  $\Delta E_e$  corresponde a la diferencia de energía entre  ${}^2\Sigma(w+1,0)$  y  ${}^2\Pi$  sin cambio en los números cuánticos de vibración y rotación; con  $v=0$  y  $v=0$  ( $w=N$ ). Si consideramos ahora la diferencia vibracional  $\Delta E_v$ ;  $v=0$  ( $w=N$ )  $\rightarrow v=1$  ( $w=N-2$ ), en el estado electrónico  ${}^2\Sigma(w+1,0)$ , se obtiene

$$\Delta E_v = -4N(a_1 - a_3) - 4(N+1)a_3, \quad \dots (III.25)$$

y por lo tanto

$$(a_1 - a_3) = \frac{\Delta E_v - 2\Delta E_e}{-4N}, \quad \dots (III.26)$$

donde ha sido substituido el valor de  $a_3$  (ecuación III.24). A partir de III.26 podemos ver que  $(a_1 - a_3) > 0$ , y comprando su valor absoluto con el de  $a_3$

$$|(a_1 - a_3)| = \frac{2\Delta E_e}{4N} - \frac{\Delta E_v}{4N}$$

$$|a_3| = \frac{2\Delta E_e}{4(N+1)}$$

se tiene que  $|(a_1 - a_3)| < |a_3|$ , pues  $N$  es un número grande ( $N=42$ ). Con estos resultados podemos ahora estudiar la estructura del espectro vibracional. Tomaremos el estado  ${}^2\Sigma(w+1,0)$  para ejemplificar. La diferencia de energías (con  $\Delta v=1$ ) en los estados vibracionales más bajos está dada por

$$|\Delta E_v| = 4N(|a_1 - a_3| + |a_3|),$$

pues en este caso  $w=N$ . Para valores grandes de  $v$ ,

$w$  es pequeña y la expresión correspondiente para  $\Delta E_v$  toma la forma:

$$|\Delta E_v| = 4|a_3|.$$

Lo anterior quiere decir que la separación entre los niveles vibracionales disminuye conforme  $v$  aumenta. Este comportamiento corresponde al de un oscilador anarmónico, cuyas diferencias de energía están dadas por [32]

$$\Delta E_v = w_e (v' - v) - x_e w_e (v'^2 - v^2 + v' - v), \quad \dots (III.27)$$

cuando consideramos la diferencia de energía entre  $v$  y  $v'$ . Las constantes espectroscópicas  $w_e$  y  $x_e w_e$  corresponden a la contribución armónica y primera corrección anarmónica respectivamente.

La estructura rotacional del espectro está determinada por los parámetros  $B_1$  y  $B_3$ , y corresponde a la de un rotor rígido. La magnitud relativa entre estos parámetros da lugar al tipo de acoplamiento de Hund [32].

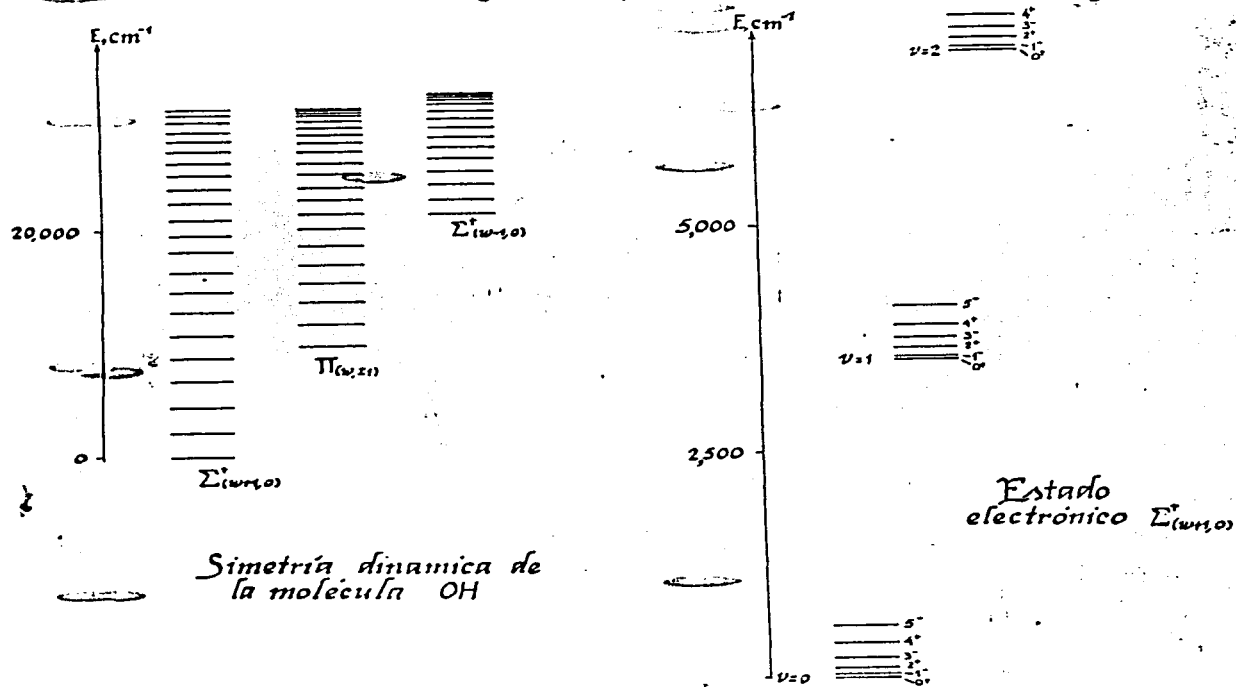
El número total de vibrones está relacionado con los parámetros  $a_1$ ,  $a_3$  y con la frecuencia de vibración  $w_e$ . Por ejemplo, para el estado  $\Sigma_{1/2,1,0}$ ,  $N$  está dado por

$$N = \frac{w_e + 4(a_3 + 2a_1)}{-2a_1}. \quad \dots (III.28)$$

Si el valor se determina suponiendo un valor para  $N$ , substituyendo en III.24 y III.26 para obtener  $a_1$  y  $a_3$ , y verificando que estos valores sean consistentes con III.28. Las relaciones III.24-III.28 varían de acuerdo a la representación de  $O(4)$ , y dependen de la frecuencia de vibración  $w_e$ . Esto quiere decir que a cada estado electrónico le corresponde un valor de  $N$ . Los valores obtenidos para  $N$  de esta forma varían dentro de un intervalo muy amplio; desde  $N=20$  hasta  $N=80$ . Para simplificar el análisis, se ha supuesto en este trabajo un valor de  $N=42$ , para los estados de todas las moléculas.

Figura III.1

Estructura espectral de la simetría dinámica  $O(4)$ .  
 Se han usado los siguientes parámetros:  $N=42$ ,  $A_1=157$ ,  $A_2=-174$  y  $m=7$ .



El modelo admite la posibilidad de cambiar  $N$  para cada molécula, pero no para cada estado electrónico. Esto no quiere decir, sin embargo, que el modelo presupone el mismo "potencial" para cada estado electrónico. La contribución  $a_2[\sigma_1(\sigma_1+2) + \sigma_2^2]$  modifica la estructura vibracional en forma diferente para cada estado electrónico, aunque el número de niveles vibracionales es casi el mismo.

En la figura III.1 se muestra en forma esquemática el espectro molecular generado por la simetría dinámica  $O(4)$  cuando  $m=7$ . En este caso particular no son relevantes los parámetros  $f_2 = (a_2 - a_3)$  y  $B_2$ , debido a que su contribución es la misma para todos los niveles. En el caso general el parámetro  $B_2$  determina la distancia relativa entre estados de diferente multiplicidad y puede ser determinado sólo en aquellos casos en los que al menos una transición entre estados de diferente multiplicidad esté permitida. Finalmente, el parámetro  $a_2$  fija la distancia entre conjuntos de estados electrónicos asociados a diferentes representaciones fermiónicas  $(\tau_1, \tau_2)$ .

### III. Aplicación a la Primera Serie de Hidruros

De la figura III.1 se puede ver que la simetría  $O(4)$  describe en forma razonable las principales características de los espectros de moléculas diatómicas. Sin embargo, en cuanto al orden de los estados electrónicos, se encuentran grandes discrepancias entre la simetría  $O(4)$  y los datos espectroscópicos de la serie de moléculas  $LiH$ ,  $BeH$ ,  $BH$ ,  $CH$ ,  $NH$  y  $OH$ . Esto quiere decir que el Hamiltoniano  $H_{00}$  no contiene todas las interacciones que son necesarias para una correcta descripción de los niveles electrónicos, y por lo tanto es necesario introducir en III.21 interacciones que rompen la simetría  $O(4)$ . A continuación se presentarán las principales interacciones que conllevan a una descripción espectroscópica correcta para la serie de moléculas antes mencionada.

#### A. Rompimiento de la Simetría $O(4)$

Como se mencionó anteriormente, el término  $V^{r-e}$  representa el componente básico que determina la posición relativa de los estados electrónicos. La simetría dinámica, por medio del invariante de Casimir  $C_{200}$ , y del momento angular  $L^2$ , toma en cuenta el término dipolar ( $k=1$ ) en el desarrollo III.11, de modo que en principio podríamos añadir al Hamiltoniano  $H_{00}$  los términos con  $k=0$  y  $k=2$  con el objeto de completar el desarrollo multipolar hasta interacciones de dos cuerpos.

El operador que corresponde al multipolo con  $k=0$  es  $\hat{n}_p \hat{n}_r$ .  $\hat{n}_p$  tiene el efecto de modificar la estructura vibracional, haciéndola tender a la de un oscilador armónico. Esto podría ser importante en un ajuste fino de niveles vibracionales, pero no en cuanto al orden de los estados electrónicos. El operador  $\hat{n}_r$  sí es importante en cuanto a este último efecto, pues, contribuye al desdoblamiento de los niveles  $2s$  y  $2p$ , los cuales son degenerados

en la base hidrogenoide. En otras palabras, el parámetro de interacción  $f_3$  asociado a  $\hat{n}_f$  tiene el siguiente efecto

$$f_3 \begin{cases} -2p \\ -2s \end{cases}$$

lo cual indica que  $f_3 > 0$  en situaciones físicas.

La contribución multipolar de  $V^{rr-e}$  con  $k=2$  corresponde a la interacción cuadrupolar bosón-fermión dada por  $\hat{Q}_{rv} \cdot \hat{Q}_e$ . Esta interacción está contenida en el operador de Casimir de segundo orden de U(3) (ver TABLAS III.2 y III.6), el cual está dado por

$$\hat{C}_{2U(3)} = \frac{1}{3} (\hat{n}_p + \hat{n}_f)^2 + \frac{1}{2} (\hat{L}_{rv} + \hat{L}_e)^2 + (\hat{Q}_{rv} + \hat{Q}_e)^2,$$

y por lo tanto

$$2 \hat{Q}_{rv} \cdot \hat{Q}_e + \hat{L}_{rv} \cdot \hat{L}_e = \hat{C}_{2SU(3)} - \hat{C}_{2SU^c(3)} - \hat{C}_{2SU^{rc}(3)},$$

donde han sido introducidos los grupos unitarios especiales [30]. El término cuadrupolar es de la mayor importancia para la descripción apropiada de los estados electrónicos.

La contribución dipolar del operador de Casimir de O(4) corresponde a III.11a con  $\alpha = \beta$ . Esto quiere decir que dicho operador restringe a un solo grado de libertad la contribución multipolar con  $k=1$ . Es conveniente entonces introducir el operador  $\hat{L}_{rv} \cdot \hat{L}_e$  como una interacción independiente. El operador de momento angular  $\hat{L}^2$  contribuye a esta interacción y, en principio, variando el parámetro B, es posible tomar en cuenta la independencia del operador  $\hat{L}_{rv} \cdot \hat{L}_e$ . Sin embargo, se ha preferido fijar el parámetro B, mediante su identificación con la constante rotacional  $B_e$  [27, 32].

Si hemos de introducir las interacciones  $\hat{n}_f$ ,  $\hat{Q}_{rv} \cdot \hat{Q}_e$  y  $\hat{L}_{rv} \cdot \hat{L}_e$  en el Hamiltoniano  $\hat{H}_{01a}$ , es necesario obtener los elementos de matriz de estos operadores en la base



O(4). Para llevar a cabo esto es conveniente tomar en cuenta que

$$\begin{aligned}\hat{n}_F &= -\frac{3}{\sqrt{2}} T_{00}^{(00)} + \sqrt{\frac{3}{2}} T_{00}^{(20)}, \\ \hat{Q}_{rv} &= T_{2\mu}^{(20)}, \\ \hat{Q}_e &= T_{2\mu}^{(40)},\end{aligned}$$

con

$$\begin{aligned}T_{00}^{(00)} &= -\frac{1}{2\sqrt{2}} \hat{n}_\sigma - \frac{1}{2\sqrt{2}} \hat{n}_F, \\ T_{00}^{(20)} &= -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2}} \hat{n}_\sigma + \frac{1}{6} \sqrt{\frac{3}{2}} \hat{n}_F,\end{aligned}$$

donde se indica el carácter tensorial correspondiente a los grupos O(4) (superíndice), O(3) (primer subíndice) y O(2) (segundo subíndice).

En la tabla III.7 se presentan los elementos de matriz de los operadores  $\hat{n}_F$ ,  $\hat{L}_{rv} \cdot \hat{L}_e$  y  $\hat{Q}_{rv} \cdot \hat{Q}_e$ , y de los demás operadores necesarios para llevar a cabo la diagonalización del Hamiltoniano III.20.

### B.- Niveles de Energía

Puesto que las interacciones contenidas en la simetría dinámica O(4) no son suficientes para obtener una descripción realista de los espectros moleculares, es preciso romper dicha simetría. De acuerdo con la discusión en la sección anterior, proponemos entonces el siguiente Hamiltoniano

$$\hat{H} = \hat{H}_{O(4)} + \frac{1}{2} \hat{n}_F + K (2 \hat{Q}_{rv} \cdot \hat{Q}_e) + \eta \hat{L}_{rv} \cdot \hat{L}_e, \quad \dots (III.29)$$

Este Hamiltoniano no es diagonal en la base O(4) y por lo tanto es necesario llevar a cabo su diagonalización para obtener los niveles de energía.

## TABLA III.7

Elementos de matriz necesarios para llevar a cabo la diagonalización del Hamiltoniano

$$\begin{aligned} & \langle [N] | [1^{-1}] \omega(z_1, z_2) (\sigma_1, \sigma_2) | [N] | [1^{-1}] \omega(z_1, z_2) (\sigma_1, \sigma_2) | [N] \rangle \\ &= \sum_{l, l_e} \langle (\omega_0)(z_1, z_2) | (\sigma_1, \sigma_2) \rangle \langle l \ l_e | L \rangle \left[ -\frac{3}{2} \langle [1^{-1}](z_1, z_2) | T_F^{100} | [1^{-1}](z_1, z_2) \rangle \delta_{(\sigma_1, \sigma_2), (z_1, z_2)} \right. \\ & \quad \left. + \frac{\sqrt{3}}{2} \langle (z_1, z_2) (20) | (z_1, z_2) \rangle \langle [1^{-1}](z_1, z_2) | T_F^{100} | [1^{-1}](z_1, z_2) \rangle \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \langle [N] | [1^{-1}] \omega(z_1, z_2) (\sigma_1, \sigma_2) | [N] | [1^{-1}] \omega(z_1, z_2) (\sigma_1, \sigma_2) | [N] \rangle \\ &= \sum_{l, l_e} \langle (\omega_0)(z_1, z_2) | (\sigma_1, \sigma_2) \rangle \langle l \ l_e | L \rangle \left[ \frac{9}{2} \langle [1^{-1}](z_1, z_2) | T_F^{100} | [1^{-1}](z_1, z_2) \rangle \delta_{(\sigma_1, \sigma_2), (z_1, z_2)} \right. \\ & \quad - \frac{3\sqrt{3}}{2} (-)^{z_1+z_2} \langle (20)(z_1, z_2) | (z_1, z_2) \rangle \langle [1^{-1}](z_1, z_2) | T_F^{100} | [1^{-1}](z_1, z_2) \rangle \langle [1^{-1}](z_1, z_2) | T_F^{100} | [1^{-1}](z_1, z_2) \rangle \\ & \quad + \frac{3}{2} (-)^{z_1+z_2} \sum_{(z_1', z_2')} \langle (20)(z_1', z_2') | (z_1', z_2') \rangle \langle (20)(z_1, z_2) | (z_1, z_2) \rangle \langle [1^{-1}](z_1, z_2) | T_F^{100} | [1^{-1}](z_1, z_2) \rangle \\ & \quad \times \langle [1^{-1}](z_1', z_2') | T_F^{100} | [1^{-1}](z_1, z_2) \rangle \left. \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \langle [N] | [1^{-1}] \omega(z_1, z_2) (\sigma_1, \sigma_2) | [N] | [1^{-1}] \omega(z_1, z_2) (\sigma_1, \sigma_2) | [N] \rangle \\ &= \sum_{l, l_e} \langle (\omega_0)(z_1, z_2) | (\sigma_1, \sigma_2) \rangle \langle l \ l_e | L \rangle \langle (\omega_0)(z_1, z_2) | (\sigma_1, \sigma_2) \rangle \left[ \frac{3N}{4} \delta_{\omega, \omega'} - \frac{\sqrt{3}}{2} \langle l \ 0 | l \rangle \langle [N] \omega | T_F^{100} | [N] \omega' \rangle \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \langle [N] | [1^{-1}] \omega'(z_1, z_2) (\sigma_1, \sigma_2) | [N] | [1^{-1}] \omega(z_1, z_2) (\sigma_1, \sigma_2) | [N] \rangle \\ &= \sum_{l, l_e} \langle (\omega_0)(z_1, z_2) | (\sigma_1, \sigma_2) \rangle \langle (\omega_0')(z_1, z_2) | (\sigma_1, \sigma_2) \rangle \left[ \frac{9}{16} N^2 \delta_{\omega, \omega'} - \frac{3\sqrt{3}}{4} N \langle l \ 0 | l \rangle \langle [N] \omega' | T_F^{100} | [N] \omega \rangle \right. \\ & \quad \left. + \frac{3}{4} \sum_{\omega''} \langle (\omega_0')(z_1, z_2) | (\omega_0'') \rangle \langle (\omega_0)(z_1, z_2) | (\omega_0'') \rangle \langle [N] \omega' | T_F^{100} | [N] \omega'' \rangle \langle [N] \omega'' | T_F^{100} | [N] \omega \rangle \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \langle [N] | \omega(z_1, z_2) (\sigma_1, \sigma_2) | [N] | \omega(z_1, z_2) (\sigma_1, \sigma_2) | [N] \rangle \\ &= \sum_{l, l_e} \langle (\omega_0)(z_1, z_2) | (\sigma_1, \sigma_2) \rangle \langle (\omega_0)(z_1, z_2) | (\sigma_1, \sigma_2) \rangle \left[ -\frac{9}{4\sqrt{2}} N \langle [1^{-1}](z_1, z_2) | T_F^{100} | [1^{-1}](z_1, z_2) \rangle \delta_{\omega, \omega'} \delta_{(z_1, z_2), (z_1', z_2')} \right. \\ & \quad - \frac{3}{2\sqrt{2}} \langle (z_1, z_2) (20) | (z_1', z_2') \rangle \langle (\omega_0)(z_1, z_2) | (\omega_0') \rangle \langle [N] \omega | T_F^{100} | [N] \omega' \rangle \langle [1^{-1}](z_1, z_2) | T_F^{100} | [1^{-1}](z_1, z_2) \rangle \\ & \quad + \frac{3}{2} \sqrt{\frac{3}{2}} \langle (\omega_0)(z_1, z_2) | (\omega_0') \rangle \langle [N] \omega | T_F^{100} | [N] \omega' \rangle \langle [1^{-1}](z_1, z_2) | T_F^{100} | [1^{-1}](z_1, z_2) \rangle \delta_{(\sigma_1, \sigma_2), (z_1, z_2)} \\ & \quad \left. + \frac{3}{4} \sqrt{\frac{3}{2}} \langle [1^{-1}](z_1, z_2) | T_F^{100} | [1^{-1}](z_1, z_2) \rangle N \delta_{\omega, \omega'} \right] \end{aligned}$$

### TABIÀ III.7 continuaçió

$$\langle [N] \Gamma \rangle \omega(z, z_2) (\sigma_1, \sigma_2) \mathcal{S} L J M | \hat{L}_{r, \nu}^2 | [N] \Gamma \rangle \omega(z, z_2) (\sigma_1, \sigma_2) \mathcal{S} L J M \rangle \\ = \sum_{l, l_e} l(l+1) \left\langle \begin{matrix} (\omega_0) (z, z_2) | (\sigma_1, \sigma_2) \\ l \quad l_e \quad L \end{matrix} \right\rangle \left\langle \begin{matrix} (\omega_0) (z, z_2) | (\sigma_1, \sigma_2) \\ l \quad l_e \quad L \end{matrix} \right\rangle$$

$$\langle [N] \Gamma \rangle \omega(z, z_2) (\sigma_1, \sigma_2) \mathcal{S} L J M | \hat{L}_e^2 | [N] \Gamma \rangle \omega(z, z_2) (\sigma_1, \sigma_2) \mathcal{S} L J M \rangle \\ = \sum_{l, l_e} l_e(l_e+1) \left\langle \begin{matrix} (\omega_0) (z, z_2) | (\sigma_1, \sigma_2) \\ l \quad l_e \quad L \end{matrix} \right\rangle \left\langle \begin{matrix} (\omega_0) (z, z_2) | (\sigma_1, \sigma_2) \\ l \quad l_e \quad L \end{matrix} \right\rangle$$

$$\langle [N] \Gamma \rangle \omega(z, z_2) (\sigma_1, \sigma_2) \mathcal{S} L J M | \hat{L}_e \hat{L}_{r, \nu} | [N] \Gamma \rangle \omega(z, z_2) (\sigma_1, \sigma_2) \mathcal{S} L J M \rangle \\ = \frac{1}{2} L(L+1) \delta_{(\sigma_1, \sigma_2), (\sigma_1', \sigma_2')} - \frac{1}{2} \sum_{l, l_e} \left\langle \begin{matrix} (\omega_0) (z, z_2) | (\sigma_1, \sigma_2) \\ l \quad l_e \quad L \end{matrix} \right\rangle \left\langle \begin{matrix} (\omega_0) (z, z_2) | (\sigma_1', \sigma_2') \\ l \quad l_e \quad L \end{matrix} \right\rangle [l_e(l_e+1) + l(l+1)]$$

$$\langle [N] \Gamma \rangle \omega'(z, z_2) (\sigma_1, \sigma_2) \mathcal{S} L J M | \hat{Q}_{r, \nu} \hat{Q}_e | [N] \Gamma \rangle \omega(z, z_2) (\sigma_1, \sigma_2) \mathcal{S} L J M \rangle \\ = \sum_{l, l_e} \sum_{l'} (-)^{l+l'} \sqrt{\frac{(2l'+1)}{(2l+1)}} \left\langle \begin{matrix} (\omega_0) (z, z_2) | (\sigma_1, \sigma_2) \\ l \quad l_e \quad L \end{matrix} \right\rangle \left\langle \begin{matrix} (\omega_0) (z, z_2) | (\sigma_1', \sigma_2') \\ l \quad l_e \quad L \end{matrix} \right\rangle \\ \times \sum_{\omega''} \left\langle \begin{matrix} (\omega_0) (z_0) | (\omega_0'') \\ l' \quad 2 \quad l \end{matrix} \right\rangle \left\langle \begin{matrix} (\omega_0) (z_0) | (\omega_0'') \\ l \quad 2 \quad l' \end{matrix} \right\rangle \langle [N] \omega' \Gamma T_0^{(00)} \Gamma [N] \omega \rangle \langle [N] \omega' \Gamma T_0^{(00)} \Gamma [N] \omega \rangle$$

$$\langle [N] \Gamma \rangle \omega(z, z_2) (\sigma_1, \sigma_2) \mathcal{S} L J M | \hat{Q}_e \hat{Q}_e | [N] \Gamma \rangle \omega(z, z_2) (\sigma_1, \sigma_2) \mathcal{S} L J M \rangle \\ = 2 \sum_{l, l_e} \sum_{l_e'} (-)^{l+l_e} \sqrt{\frac{(2l_e'+1)}{(2l_e+1)}} \left\langle \begin{matrix} (\omega_0) (z, z_2) | (\sigma_1, \sigma_2) \\ l \quad l_e \quad L \end{matrix} \right\rangle \left\langle \begin{matrix} (\omega_0) (z_2) | (\sigma_1', \sigma_2') \\ l \quad l_e' \quad L \end{matrix} \right\rangle \\ \times \sum_{(\omega_1, \omega_2)} \left\langle \begin{matrix} (z, z_2) (z_0) | (\omega_1, \omega_2) \\ l_e \quad 2 \quad l_e' \end{matrix} \right\rangle \left\langle \begin{matrix} (z, z_2) (z_0) | (\omega_1, \omega_2) \\ l_e' \quad 2 \quad l_e \end{matrix} \right\rangle \langle [N] \Gamma (z, z_2) \Gamma T_0^{(00)} \Gamma [N] \Gamma (z, z_2) \rangle \langle [N] \Gamma (z, z_2) \Gamma T_0^{(00)} \Gamma [N] \Gamma (z, z_2) \rangle$$

$$\langle [N] \Gamma \rangle \omega'(z, z_2) (\sigma_1, \sigma_2) \mathcal{S} L J M | \hat{Q}_{r, \nu} \hat{Q}_e | [N] \Gamma \rangle \omega(z, z_2) (\sigma_1, \sigma_2) \mathcal{S} L J M \rangle \\ = -\mathcal{N} \sum_{l, l_e} \sum_{l_e'} \sqrt{(2l_e'+1)(2l'+1)} W(l, 2, l, l_e'; l', l_e) \left\langle \begin{matrix} (\omega_0) (z, z_2) | (\sigma_1, \sigma_2) \\ l \quad l_e \quad L \end{matrix} \right\rangle \left\langle \begin{matrix} (\omega_0) (z, z_2) | (\sigma_1', \sigma_2') \\ l' \quad l_e' \quad L \end{matrix} \right\rangle \\ \left\langle \begin{matrix} (\omega_0) (z_0) | (\omega_0'') \\ l \quad 2 \quad l' \end{matrix} \right\rangle \left\langle \begin{matrix} (z, z_2) (z_0) | (\omega_1, \omega_2) \\ l_e \quad 2 \quad l_e' \end{matrix} \right\rangle \langle [N] \Gamma (z, z_2) \Gamma T_0^{(00)} \Gamma [N] \Gamma (z, z_2) \rangle \langle [N] \omega' \Gamma T_0^{(00)} \Gamma [N] \omega \rangle$$

$$\langle [N] \Gamma \rangle \omega'(z, z_2) (\sigma_1, \sigma_2) \mathcal{S} L J M | [(\hat{p}^{\dagger})^m (\hat{a}_{r, \nu}^{\dagger} \times \hat{a}_{e, \nu})^{(m)} + (\hat{p}^{\dagger})^m (\hat{a}_{r, \nu}^{\dagger} \times \hat{a}_{e, \nu})^{(m)}] | [N] \Gamma \rangle \omega(z, z_2) (\sigma_1, \sigma_2) \mathcal{S} L J M \rangle \\ = \sum_{l, l_e} \sum_{l_e'} \sqrt{(2l_e'+1)(2l'+1)} W(l, l, l, l_e'; l', l_e) \left\langle \begin{matrix} (\omega_0) (z, z_2) | (\omega_0'') \\ l \quad l_e \quad L \end{matrix} \right\rangle \left\langle \begin{matrix} (\omega_0) (z, z_2) | (\omega_0'') \\ l' \quad l_e' \quad L \end{matrix} \right\rangle \\ \left[ - \left\langle \begin{matrix} (\omega_0) (z_0) | (\omega_0'') \\ l \quad 1 \quad l' \end{matrix} \right\rangle \left\langle \begin{matrix} (z, z_2) (z_0) | (\omega_1, \omega_2) \\ l_e \quad 1 \quad l_e' \end{matrix} \right\rangle \langle [N] \Gamma (z, z_2) \Gamma T_0^{(00)} \Gamma [N] \Gamma (z, z_2) \rangle \langle [N] \omega' \Gamma T_0^{(00)} \Gamma [N] \omega \rangle \right]$$

TABLA III.7  
CONTINUACIÓN

$$\begin{aligned}
 & + \frac{1}{8} \sqrt{\omega(\omega+2)} \left\{ \left\langle \begin{matrix} (\omega 0) & (11) \\ \ell & 1 \end{matrix} \middle| \begin{matrix} (\omega 0) \\ \ell' \end{matrix} \right\rangle \left[ \sqrt{(z_1 + z_2)(z_1 + z_2 + 2)} \left\langle \begin{matrix} (z_1 z_2) & (11) \\ \ell & 1 \end{matrix} \middle| \begin{matrix} (z_1 z_2) \\ \ell' \end{matrix} \right\rangle \right. \\
 & - \sqrt{(z_1 - z_2)(z_1 - z_2 + 2)} \left\langle \begin{matrix} (z_1 z_2) & (1-1) \\ \ell & 1 \end{matrix} \middle| \begin{matrix} (z_1 z_2) \\ \ell' \end{matrix} \right\rangle \left. \right] + \left\langle \begin{matrix} (\omega 0) & (1-1) \\ \ell & 1 \end{matrix} \middle| \begin{matrix} (\omega 0) \\ \ell' \end{matrix} \right\rangle \left[ \sqrt{(z_1 - z_2)(z_1 - z_2 + 2)} \left\langle \begin{matrix} (z_1 z_2) & (1-1) \\ \ell & 1 \end{matrix} \middle| \begin{matrix} (z_1 z_2) \\ \ell' \end{matrix} \right\rangle \right. \\
 & \left. \left. - \sqrt{(z_1 + z_2)(z_1 + z_2 + 2)} \left\langle \begin{matrix} (z_1 z_2) & (11) \\ \ell & 1 \end{matrix} \middle| \begin{matrix} (z_1 z_2) \\ \ell' \end{matrix} \right\rangle \right] \right\} \delta_{\omega, \omega'} \delta_{(\ell, \ell'), (\ell', \ell)}
 \end{aligned}$$

donde el símbolo  $Wl; \nu$  es el coeficiente de Racha.

Los elementos de matriz reducidos basónicos se encuentran en la TABLA II.3.

Los elementos de matriz reducidos del tensor  $T_f^{(00)}$  están dados por:

$$\begin{aligned}
 \langle (11)(10) | T_f^{(00)} | (11)(10) \rangle &= -\frac{1}{\sqrt{2}} & \langle (1^1)(10) | T_f^{(00)} | (1^1)(10) \rangle &= -\frac{1}{\sqrt{2}} \\
 \langle (1^1)(z, z_1) | T_f^{(00)} | (1^1)(z, z_1) \rangle &= -\frac{1}{4} & \langle (1^1)(z, z_1) | T_f^{(00)} | (1^1)(z, z_1) \rangle &= -\frac{3}{\sqrt{2}} \\
 \langle (1^1)(z, z_1) | T_f^{(00)} | (1^1)(z, z_1) \rangle &= -\frac{3}{2\sqrt{2}} & \langle (1^1)(z, z_1) | T_f^{(00)} | (1^1)(z, z_1) \rangle &= -\frac{5}{2\sqrt{2}} \\
 \langle (1^1)(z, z_1) | T_f^{(00)} | (1^1)(z, z_1) \rangle &= -\sqrt{2}
 \end{aligned}$$

y los del tensor  $T_f^{(00)}$ :

$$\langle (11)(10) | T_f^{(00)} | (11)(10) \rangle = -\frac{3\sqrt{2}}{4} \qquad \langle (1^1)(10) | T_f^{(00)} | (1^1)(10) \rangle = \frac{3\sqrt{2}}{4}$$

$$\langle (1^1)(z, z_1) | T_f^{(00)} | (1^1)(z, z_1) \rangle$$

	(z, z <sub>1</sub> )			
	(00)	(20)	(11)	(1-1)
(00)		$-\frac{3}{\sqrt{2}}$		
(20)	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	$-\sqrt{2}$		
(11)				$\frac{\sqrt{3}}{2}$
(1-1)			$\frac{\sqrt{3}}{2}$	

$$\langle (1^1)(z, z_1) | T_f^{(00)} | (1^1)(z, z_1) \rangle = -\langle (1^1)(z, z_1) | T_f^{(00)} | (1^1)(z, z_1) \rangle$$

55

### Tabla III.7. Continuación

$$\langle [1^3](z, z) | T_F^{(20)} | [1^3](z, z) \rangle$$

		(z, z)		
		(10)	(21)	(2-1)
(z, z)	(10)	$-\frac{1}{2\sqrt{2}}$	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$
	(21)	-1	$-\frac{1}{2}\sqrt{\frac{5}{2}}$	-1
	(2-1)	1	-1	$-\frac{1}{2}\sqrt{\frac{5}{2}}$

Cuando  $S = 3/2$  el elemento de matriz reducido debe estar en términos del tensor  $V_F^{(20)} = -3 T_F^{(20)}$ , es decir  $\langle [1^3](10) | V_F^{(20)} | [1^3](10) \rangle = \frac{3}{2\sqrt{2}}$ .

$$\langle [1^3](z, z) | T_F^{(20)} | [1^3](z, z) \rangle = -\langle [1^3](z, z) | T_F^{(20)} | [1^3](z, z) \rangle$$

$$\langle [1^3](10) | V_F^{(20)} | [1^3](10) \rangle = -\frac{3}{2\sqrt{2}}$$

$$\langle [1^4](z, z) | T_F^{(20)} | [1^4](z, z) \rangle$$

		(z, z)					
		(00)	(11)	(1-1)	(20)	(22)	(2-2)
(z, z)	(00)				$-\sqrt{6}$		
	(11)				$-\sqrt{3}$		
	(1-1)				$\sqrt{3}$		
	(20)	$-\sqrt{\frac{2}{3}}$	1	-1		$-\sqrt{\frac{5}{3}}$	$-\sqrt{\frac{5}{3}}$
	(22)				$-\sqrt{3}$		
	(2-2)				$-\sqrt{3}$		

Antes de proceder a la diagonalización y mostrar los ajustes que se obtienen, se describirá el procedimiento seguido para determinar los parámetros asociados al Hamiltoniano III.29. Este consistió en fijar los parámetros de la simetría dinámica y posteriormente variar  $f_3$ ,  $k$  y  $\eta$  con el fin de ver su efecto sobre el espectro. Este procedimiento se repitió varias veces con el fin de determinar el efecto de la elección de los parámetros de la simetría dinámica sobre el valor de éstos.

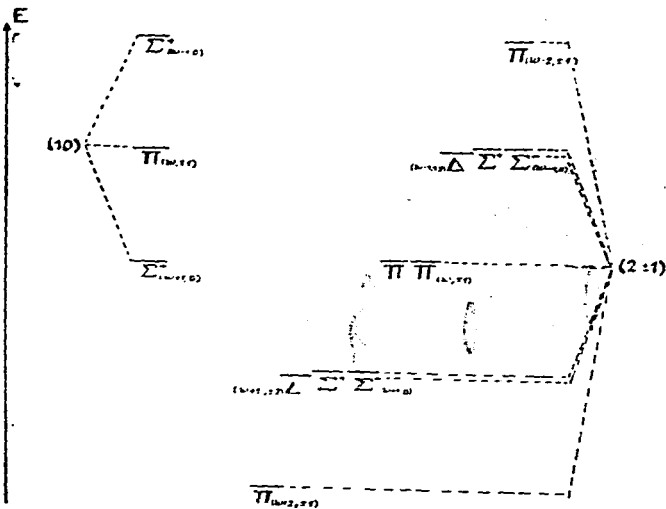
Es posible distinguir dos tipos generales de efectos que sobre el espectro tienen los parámetros. Por una parte se tienen los parámetros  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ ,  $f_3$  y  $k$ , los cuales juegan un papel determinante en la estructura final de los niveles electrónicos y vibracionales, mientras que por otra parte los parámetros  $B_1$ ,  $B_3$  y  $\eta$  contribuyen únicamente a la estructura rotacional del espectro. Éstos últimos pueden ignorarse en una primera etapa en la cual se de terminan los primeros. Es posible prescindir también en esa primera etapa del parámetro  $B_2$ , puesto que su único efecto es el de determinar la distancia relativa entre estados de diferente multiplicidad.

Asociado a cada representación irreducible  $(\tau, \tau_2)$  de  $O^e(4)$  se tiene un conjunto de estados electrónicos. El parámetro  $a_2$  fija entonces la separación que tienen dichos conjuntos de estados en la simetría dinámica (ver figura III.2). Los parámetros  $a_1$  y  $a_3$  fijan tanto la distancia entre estados electrónicos como la estructura vibracional en los conjuntos de estados electrónicos antes mencionados, y pueden determinarse en la forma indicada en la sección anterior.

Se han supuesto valores negativos para  $a_1$ ,  $a_2$  y  $a_3$ . En el caso de  $a_1$  este signo está determinado por la identificación III.18a del número cuántico vibracional. El signo negativo de  $a_2$  implica que los estados electrónicos más bajos en energía provienen de la representación irreducible  $(\tau, \tau_2)$  asociada al máximo valor propio del operador de Casimir  $C_{20}(4)$ . Así, en la figura III.2

### Figura III.2

Estructura general del espectro de la simetría dinámica  $O(4)$  cuando  $m=5$  y  $a_1, a_2$  y  $a_3$  negativos. El parámetro  $a_2$  fija la posición relativa entre conjuntos de estados de distinta representación de  $O(4)$ .



$$O^{\pi}(4) \times O^{\sigma}(4) \supset O(4)$$

$$(w0) \quad (10) \quad (w+1,0) + (w,1) + (w-1,0)$$

$$(w0) \quad (2-1) \quad (w-1,0) + (w+1,0) + (w-2,-1) + (w-1,-2) + (w,1) + (w+1,2) + (w+2,1)$$

$$(w0) \quad (2-1) \quad (w-1,0) + (w+1,0) + (w-2,1) + (w-1,2) + (w,1) + (w+1,-2) + (w+2,-1)$$

TABLA III.8

Valores de los parámetros de la simetría dinámica  $O(4)$  en  $\text{cm}^{-1}$

	LiH	BeH	BH	CH	NH	OH
$\beta_6 = \alpha_1 - \alpha_3$	169	166	83	131	145	157
$A_7 = \alpha_3$	-171	-170	-99	-148	-164	-174
$\alpha_4 = A_4 + \beta_6$	-2	-4	-16	-17	-19	-17
$f_0 = \alpha_2 - \alpha_3$	-4,000	-4,000	-4,000	-4,000	-4,000	-4,000
$B_1$	7.5	10.3	12.0	14.4	8.7	18.9
$B_2$	-	-	-	-10,900	-13,500	-
$B_3$	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05

N=42

TABLA III.9

Valores de  $\eta$  obtenidas en el ajuste.

	$\eta$
LiH	-200
BeH	-150
BH	-100
CH	-50
NH	-100
OH	-850



Los estados mas bajos en energía provienen de la representación  $(2, \pm 1)$ , cuyo valor propio asociado es 9, y es mayor al valor propio asociado a  $(10)$ , el cual es de 3. Por otra parte, el signo negativo de  $a_3$  indica que dentro de cada conjunto de estados  $(\tau, \tau_2)$   $(10)$  y  $(2, \pm 1)$  en la figura 11.2, el de mínima energía está asociado al de máximo valor propio del operador  $L_{z(10)}$ . En la figura 11.2 podemos ver que el estado  $\Psi_{(10), \pm 1}$  (con máximo valor propio  $w^2 + 6w + 9$ ) en  $(2, \pm 1)$  es de mínima energía, mientras que en  $(10)$ , es el estado  $\Psi_{(10), 0}$  (con máximo valor propio  $w^2 + 4w + 3$ ) el de menor energía. La experiencia en el proceso de ajuste ha mostrado que los estados electrónicos que se ajustan a los datos experimentales corresponden a la representación  $(\tau, \tau_2)$  de máximo valor propio (de ahí el haber escogido  $a_3$  negativo), y que es posible dar un valor fijo para  $f_6 = (a_1, a_2)$  para todas las moléculas sin que se afecte el ajuste final de energías. Se ha tomado un valor de  $f_6 = -4,000 \text{ cm}^2$  como primera aproximación.

El parámetro  $B_1$  se ha identificado directamente con la constante rotacional  $B_c$ , y el valor de  $B_3$  se ha fijado de acuerdo al orden del desdoblamiento de niveles debido al acoplamiento L-S. En general, es posible describir los diferentes tipos de acoplamiento (a-b) de Hund, dependiendo de la magnitud relativa de  $B_1$  y  $B_3$ . Como ya se mencionó anteriormente, en este trabajo se describe el acoplamiento (b) de Hund.

El parámetro  $B_2$  ha sido determinado sólo en aquellas moléculas en que se han observado transiciones entre estados de diferente multiplicidad, a saber CH y NH. En la tabla 11.8 se muestran los valores de los parámetros de la simetría dinámica que han sido tomadas para el ajuste final de energías.

El parámetro  $f_3$  contribuye al desdoblamiento de los niveles  $2s-2p$ . Como una primera aproximación éste ha sido fijado de acuerdo al desdoblamiento teórico del átomo unido correspondiente. Para hacer esto,

### Figura III.3

Valores propuestos del parámetro  $\epsilon$   
 en función del desdoblamiento  $2s-2p$  teórico  
 Hartree-Fock. [37].

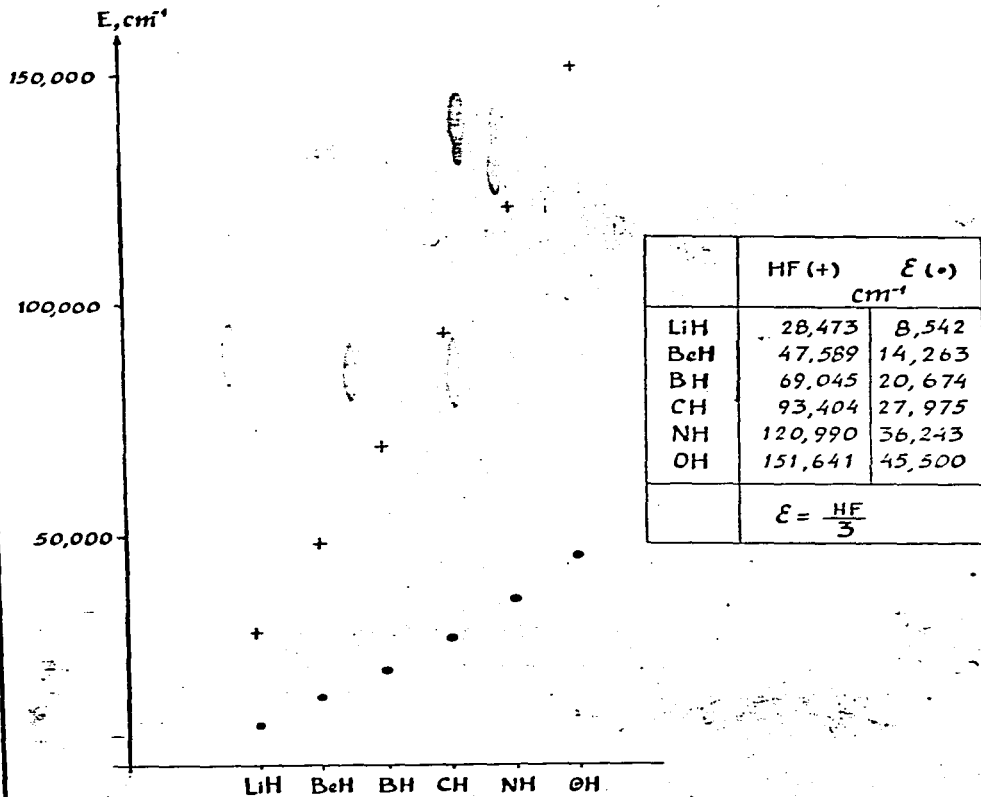
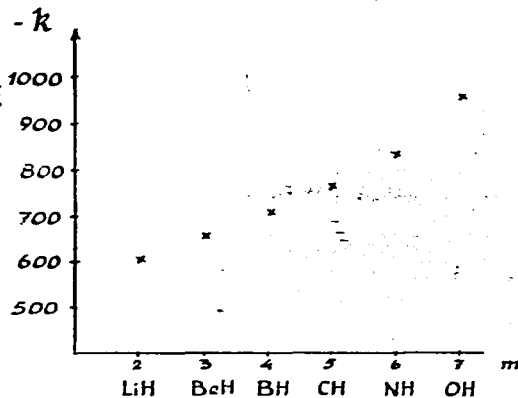


Figura III.4

Valores del parámetro  $k$  obtenidos en el ajuste.



	m	k (cm <sup>-2</sup> )
LiH	2	-600
BeH	3	-650
BH	4	-700
CH	5	-760
NH	6	-830
OH	7	-950

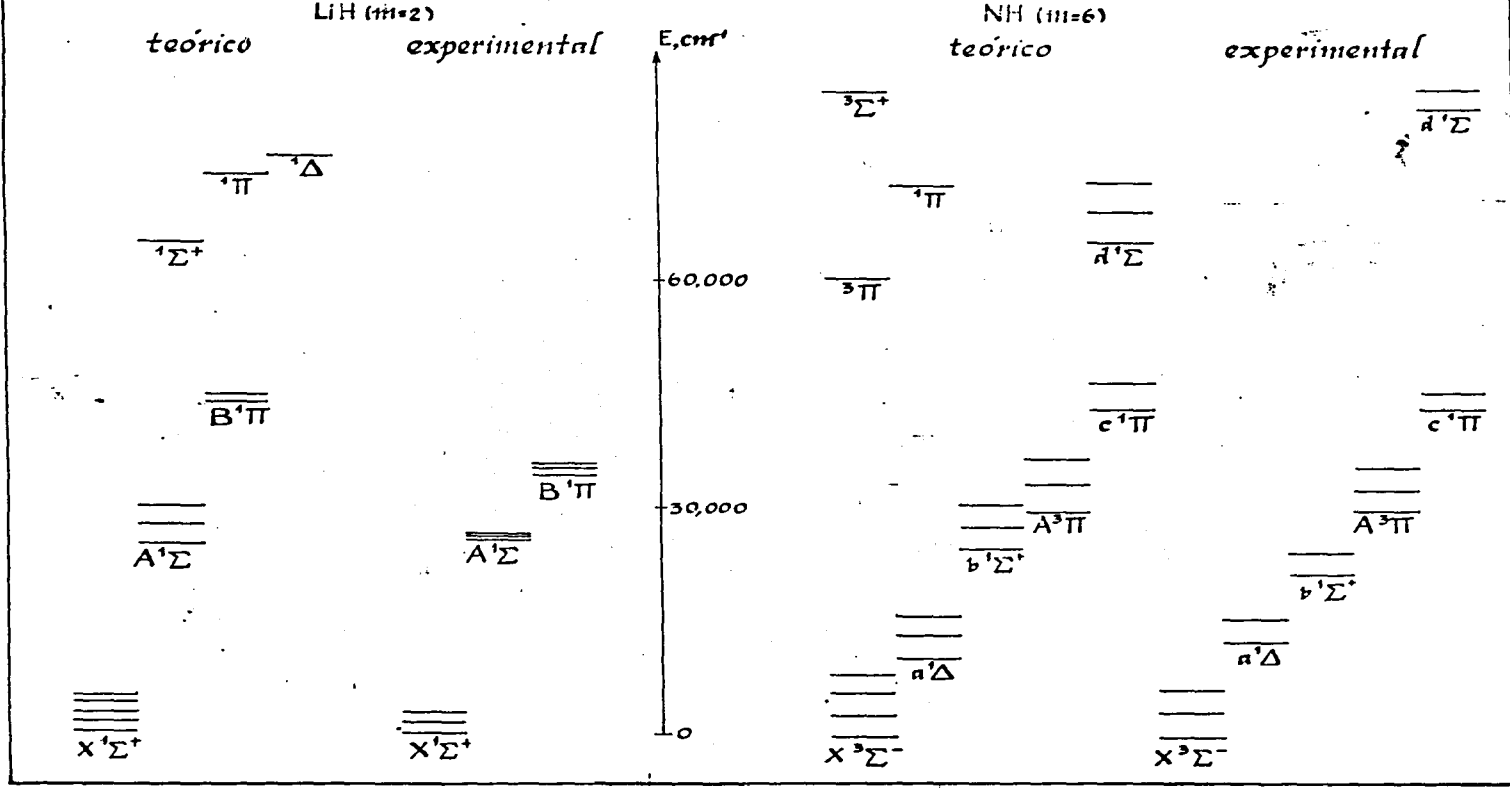
se llevó a cabo el ajuste de la molécula OH tomando a  $f_3$  cercano al correspondiente valor teórico de Hartree-Fock 1371. Una vez determinado el valor de  $f_3$  para OH, los valores correspondientes para las demás moléculas se fijaron en la misma proporción de un tercio del valor teórico H-F. En la figura III.3 se muestran los valores de  $f_3$  propuestos.

El término cuadrupolar,  $Q_{rv} \cdot Q_e$ , resulta ser la interacción más importante para determinar el orden correcto de los estados electrónicos. Su parámetro correspondiente  $k$ , se determina al ajustar los niveles electrónicos. Los valores obtenidos se presentan en la figura III.4

La interacción  $L_{rv} \cdot L_e$  contribuye en forma importante a la estructura rotacional del espectro. Se introdujo esta interacción debido a que la interacción cuadrupolar

# Figura III.5

## Estructura espectral de las moléculas



# Figura III.5

Estructura espectral de las moléculas

teórico

BeH (m=3)

experimental

teórico

CH (m=5)

experimental

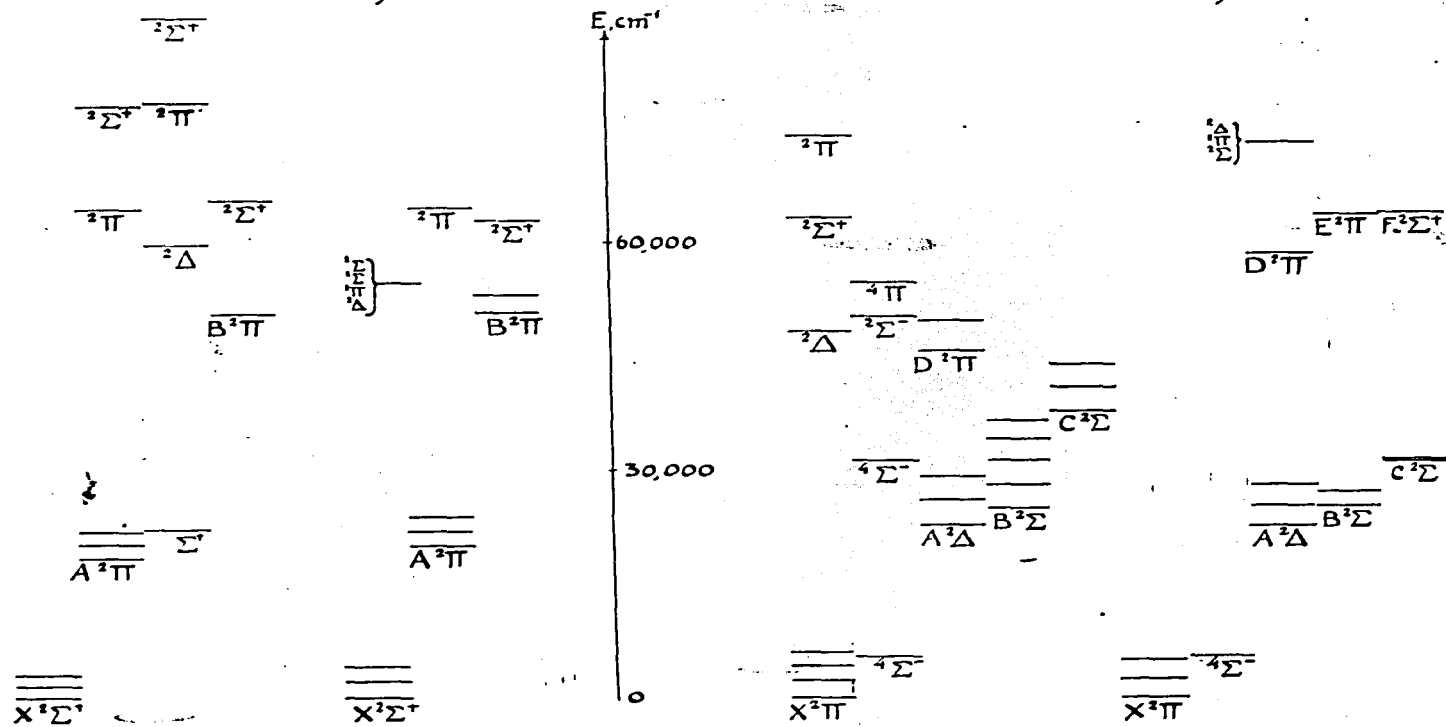


Figura III.5

Estructura espectral de las moléculas

teórico BH (m=4)

experimental

teórico OH (m=7)

experimental

${}^1\Delta$   ${}^1\Delta$

${}^1\Sigma^+$   ${}^1\Sigma^-$

$C^1\Delta$   ${}^1\Pi$

$A^1\Pi$

$X^1\Sigma^+$

${}^3\Sigma^+$   ${}^3\Sigma^-$

${}^3\Sigma^-$   ${}^3\Delta$

$b^3\Sigma^-$

$a^3\Pi$

$C^1\Delta$   $B^1\Sigma^+$   $C^1\Sigma^+$

$A^1\Pi$   $b^3\Sigma^-$

$X^1\Sigma^+$   $a^3\Pi$

E, cm<sup>-1</sup>

60,000

30,000

0

$B^2\Sigma$

$A^2\Sigma$

$X^2\Pi$

$D^2\Sigma$

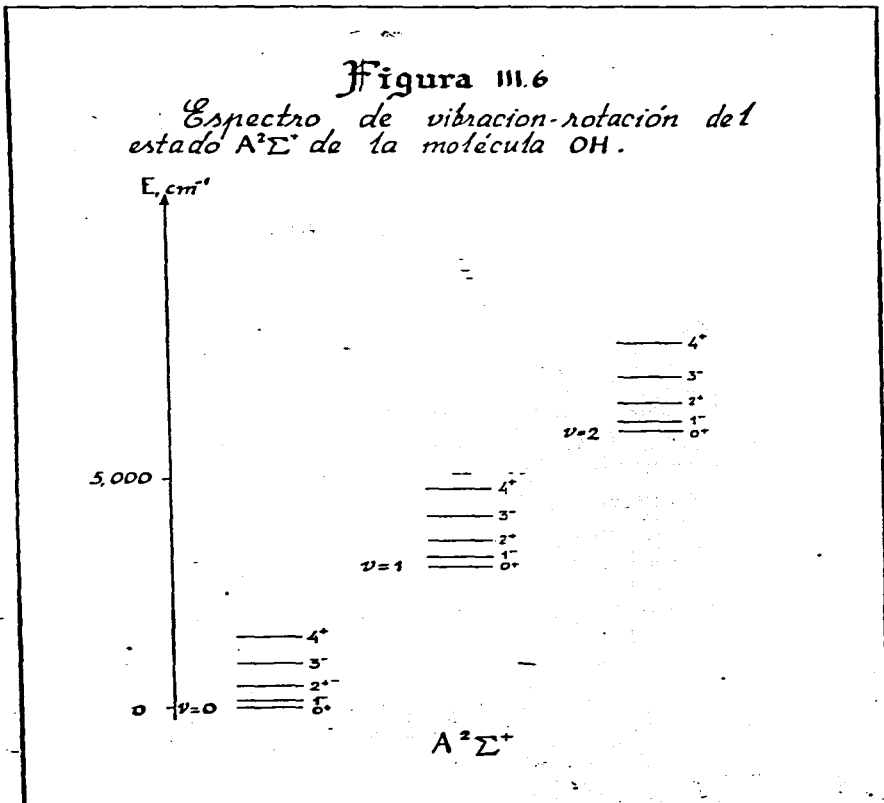
$B^2\Sigma$

$A^2\Sigma$

$X^2\Pi$

### Figura III.6

Espectro de vibración-rotación del estado  $A^2\Sigma^+$  de la molécula OH.



**TABLA III.10**  
*Valores teóricos y experimentales de  
 la constante espectroscópica  $T_e$  ( $\text{cm}^{-1}$ ).*

LiH				BeH			
	exp.	ter.	error		exp.	ter.	error
A <sup>1</sup> Σ	26,516	25,023	5.63%	A <sup>2</sup> Π	20,033	18,270	8.8%
B <sup>1</sup> Π	34,912	44,013	-26.0%	<sup>1</sup> Σ		22,367	
<sup>1</sup> Σ		48,917		B <sup>2</sup> Π	50,882	50,627	0.5%
<sup>1</sup> Π		57,694		<sup>1</sup> Δ		59,624	
<sup>1</sup> Δ		60,553		<sup>2</sup> Π		64,328	
				<sup>2</sup> Σ		65,496	
				<sup>2</sup> Σ		78,292	
				<sup>2</sup> Π		78,393	
				<sup>4</sup> Σ		89,406	
BH				CH			
	exp.	ter.	error		exp.	ter.	error
A <sup>1</sup> Π	23,136	25,934	-12.0%	<sup>4</sup> Σ <sup>-</sup>	5,844	5,832	0.2%
<sup>1</sup> Π		43,655		A <sup>2</sup> Δ	23,190	23,786	0.017%
C <sup>1</sup> Δ	45,986	44,136	+4.0%	B <sup>2</sup> Σ <sup>-</sup>	26,044	25,207	3.2%
<sup>1</sup> Σ <sup>+</sup>		60,438		<sup>4</sup> Σ <sup>-</sup>		31,368	
<sup>1</sup> Σ <sup>-</sup>		62,386		C <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup>	31,801	38,159	-19.9%
<sup>1</sup> Δ		76,085		D <sup>2</sup> Π	60,394	46,133	23.6%
<sup>1</sup> Δ		76,392		<sup>2</sup> Δ		48,417	
b <sup>3</sup> Σ <sup>-</sup>	27,027	18,450	31.0%	<sup>2</sup> Σ <sup>-</sup>		50,574	
<sup>3</sup> Δ		35,706		<sup>4</sup> Π		55,057	
<sup>3</sup> Σ <sup>-</sup>		36,225		<sup>2</sup> Σ <sup>+</sup>		63,581	
<sup>3</sup> Σ <sup>-</sup>		50,483		<sup>1</sup> Π		74,230	
<sup>3</sup> Σ <sup>+</sup>		52,021					
OH				% error = $\frac{\text{exp.} - \text{ter.}}{\text{exp.}} \times 100$			
	exp.	ter.	error				
A <sup>2</sup> Σ	32,684	32,259	1.3%				
B <sup>2</sup> Σ	69,774	68,531	1.78%				



TABLA III.10  
CONTINUACIÓN

	NH		
	exp.	ter.	error
$a^1\Delta$	12,596	10,374	1.76 %
$b^1\Sigma^+$	21,198	24,999	-1.79 %
$A^3\Pi$	29,820	29,965	-0.48 %
$c^1\Pi$	43,786	43,465	0.73 %
$^3\Pi$		60,685	
$d^1\Sigma^+$	83,168	65,357	21.4 %
$^1\Pi$		72,757	
$^3\Sigma^+$		84,997	

modifica en forma apreciable la estructura rotacional de la simetría dinámica  $O(4)$ . En la tabla III.9 se presentan los valores del parámetro  $\eta$  obtenidos en el ajuste de la serie de moléculas.

En las figuras III.5 se muestran los niveles de energía ajustados a los datos experimentales para la serie de moléculas LiH, BeH, BH, CH, NH y OH. No se ha incluido la molécula HF ( $m=8$ ) debido a que solo presenta un estado electrónico:  $^1\Sigma^+$ , tanto teórico como experimentalmente. Dentro de la escala de estas figuras no es posible apreciar la estructura rotacional de los niveles vibracionales. Es por ello que en la figura III.6 se muestra como ejemplo la estructura rotacional del estado  $A^2\Sigma^+$  de la molécula OH.

## IV Moléculas Homonucleares

Una molécula diatómica homonuclear se caracteriza por estar constituida por átomos idénticos. Esto implica la presencia de una simetría adicional del sistema, la cual consiste en la invariancia ante el intercambio nuclear. Dentro del modelo algebraico los grados de libertad bosónicos están asociados a los grados de libertad nucleares (vibración-rotación). Proponemos entonces que la permutación de los núcleos está relacionada con la inversión bosónica, mientras que la inversión total se asocia a la inversión simultánea de bosones y fermiones. Denotando al operador de intercambio nuclear mediante  $\hat{P}_{ab}$ , se debe satisfacer entonces que

$$[\hat{H}, \hat{P}_{ab}] = 0,$$

lo cual demanda la condición  $A_1 = A_2 = 0$  en III.20. Esto quiere decir que la interacción dipolar, de suma importancia en moléculas heteronucleares, no contribuye en el caso homonuclear; lo cual es consistente con el hecho de que el momento dipolar es nulo en moléculas diatómicas con átomos idénticos.

El Hamiltoniano asociado a moléculas diatómicas homonucleares está dado entonces por:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= H_0 + \beta_1 \hat{N} + \beta_2 \hat{N}^2 + \beta_3 \hat{n}_p + \beta_4 \hat{n}_p^2 + \beta_5 \hat{N} \hat{n}_p \\ &+ \beta_6 \hat{C}_{20}(u) + f_1 \hat{m} + f_2 \hat{m}^2 + f_3 \hat{n}_f + f_4 \hat{n}_f^2 + f_5 \hat{m} \hat{n}_f \\ &+ f_6 \hat{C}_{20}(u) + f_7 \hat{C}_{2u}(u) + A_2 \hat{C}_{2u}(u) + B_1 \hat{L}^2 + B_2 \hat{S}^2 \\ &+ B_3 \hat{J}^2 \\ &= \mathcal{H}_{u(1)} + \beta_6 \hat{C}_{20}(u) + f_6 \hat{C}_{20}(u), \end{aligned} \quad \dots \text{ (III.30)}$$

y nuevamente deben construirse funciones base para llevar a cabo su diagonalización. En este caso es claramente inconveniente que las funciones correspondan a la base  $O(4)$ , puesto que III.15 no es función propia de

$\hat{P}_{ab}$ . Sin embargo, si lo son las funciones base asociadas a la cadena III.12b, las cuales explícitamente están dadas por:

$$|IIN| |I^m\rangle n_p [h_1, h_2, h_3] [h_1, h_2, h_3] SLJM \rangle = \sum_{\substack{l_1, l_2 \\ l_3}} \langle n_p [h_1, h_2, h_3] | l_1, h_1, h_2 \rangle \langle l_1, l_2, l_3; m | C(LSJ; m \sigma) \\ |IIN\rangle n_p |I^m\rangle [h_1, h_2, h_3] l_1 m_1; S \sigma \rangle, \quad \dots (III.31)$$

donde los números cuánticos  $[h_1, h_2, h_3]$  y  $[h_1, h_2, h_3]$  etiquetan las representaciones irreducibles de los grupos  $U(3)$  y  $U(3)$  respectivamente [19], y el símbolo  $\langle 1 \rangle$  corresponde al coeficiente escalar asociado a la cadena  $U(3) \supset O(3)$  [33]. La función de onda bosónica está dada por 11.10 y las funciones de onda fermiónicas se presentan en el apéndice.

Las funciones base III.31 son funciones propias del operador de intercambio  $\hat{P}_{ab}$  y del operador de inversión total  $\hat{i}$  con valores propios  $(-)^{n_p}$  y  $(-)^{n_p}$  respectivamente, por lo que la base asociada a la cadena  $U(3)$  es adecuada para llevar a cabo la contabilidad de estados.

De acuerdo con el valor propio de  $\hat{P}_{ab}$ , cuando  $n_p$  es par los estados son simétricos frente al intercambio de núcleos mientras que cuando  $n_p$  es impar los estados son antisimétricos con respecto a este intercambio. Este comportamiento se denota mediante las letras  $s$  y  $a$ , respectivamente, y se refiere únicamente a la parte espacial de la función de onda.

La función de onda completa  $\Psi$  está dada por

$$\Psi = |IIN| |I^m\rangle n_p [h_1, h_2, h_3] [h_1, h_2, h_3] SLJM \rangle \Psi_{sn}, \quad \dots (III.32)$$

donde  $\Psi_{sn}$  corresponde a la función de onda asociada al espín nuclear. Si los núcleos son bosones la función de onda total  $\Psi$  debe ser simétrica y por lo tanto para  $n_p$  par,  $\Psi_{sn}$  tiene que ser simétrica, mientras que para  $n_p$  impar  $\Psi_{sn}$  debe ser antisimétrica. Cuando los núcleos son fermiones  $\Psi$  debe ser antisimétrica, de modo que para  $n_p$  par  $\Psi_{sn}$  es antisimétrica y cuando  $n_p$  es impar  $\Psi_{sn}$  es simétrica.

Resumiendo, se tiene entonces que [27]

$$\begin{array}{l}
 \left. \begin{array}{l} \text{bosones} \\ \Psi_{\text{sim}} \left\{ \begin{array}{l} n_p \text{ par } (S), \quad \Psi_{2n}(S) \\ n_p \text{ non } (A), \quad \Psi_{2n}(A) \end{array} \right. \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{degeneración} \\ (2\lambda+1)(\lambda+1) \\ \lambda(2\lambda+1) \end{array} \dots \text{ (III.33)} \\
 \\
 \left. \begin{array}{l} \text{fermiones} \\ \Psi_{\text{antisim}} \left\{ \begin{array}{l} n_p \text{ par } (S), \quad \Psi_{2n}(A) \\ n_p \text{ non } (A), \quad \Psi_{2n}(S) \end{array} \right. \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{degeneración} \\ \lambda(2\lambda+1) \\ (2\lambda+1)(\lambda+1) \end{array} \dots \text{ (III.34)}
 \end{array}$$

donde se ha indicado la degeneración adicional debido al espín nuclear  $\lambda$ .

La contabilidad de estados se lleva a cabo en forma análoga al caso heteronuclear, sólo que es necesario especificar la etiqueta correspondiente a la paridad de los estados electrónicos;  $g$  ó  $u$  para estados pares e impares respectivamente y su asignación proviene directamente de la paridad de los estados atómicos en el límite de átomos unidos. Como ejemplo, tomaremos el caso  $m=1$ , cuyas funciones de onda electrónicas están dadas por (ver apéndice)

$$|1110\rangle 0^+; \frac{1}{2}\sigma \rangle \quad ; \quad |1111\rangle m; \frac{1}{2}\sigma \rangle .$$

Puesto que  $(-)^l p = +1$  y  $p = +1$  para el primer estado, éste da origen a un estado molecular  $\Sigma_g^+$ . Para el segundo estado se tiene que  $|m|=0,1$ ,  $(-)^l p = +1$  y  $p = -1$ , y por lo tanto éste origina los estados  $\Sigma_u^+$  y  $\Pi_u$ . Procederemos ahora a identificar estos estados con los estados moleculares de  $U(3)$  dados por

$$|N\rangle [1] [h_1, h_2, h_3] [h_1, h_2, h_3] \frac{1}{2} LJM \rangle .$$

Las reglas de reducción correspondientes son

$$\begin{array}{ccccccc}
 & [h_1, h_2, h_3] & [h_1, h_2, h_3] & & L & & \\
 n_p & [0] & n_p & & n_p, n_p-2, \dots, 1 \text{ ó } 0 & & 
 \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc}
 [h_1, h_2, h_3] & [h_1, h_2, h_3] & \\
 \Pi_p & \Pi_{p+1}, 0 & \Pi_{p+1}, \Pi_{p-1}, \dots, 1, 0 \\
 [1] & \Pi_p, 1 & \Pi_p, \Pi_{p-1}, \dots, 1, .
 \end{array}$$

y puesto que  $L \geq \Lambda$ , se tiene entonces la siguiente identificación de estados

$$\Sigma_3 : [1N] [1] \Pi_p [0] [\Pi_p] \frac{1}{2} LJM \rangle$$

$$\Sigma_u : [1N] [1] \Pi_p [1] [\Pi_{p+1}, 0] \frac{1}{2} LJM \rangle$$

$$\Pi_u : [1N] [1] \Pi_p [1] [\Pi_p, 1] \frac{1}{2} LJM \rangle$$

Si suponemos ahora, sin pérdida de generalidad, que los parámetros  $\beta_1$  y  $\beta_2$  son negativos,  $\beta_3, \beta_4$  y  $\beta_5$  son positivos, y que  $N$  es par, es posible esquematizar la estructura espectral que proporciona la simetría  $U(3)$ . En la figura III.7 se presenta la forma general de este espectro.

Dos aspectos del espectro resaltan en la figura III.7. Por una parte los estados  $\sigma^+(a)$  están desplazados un lugar a la derecha en el estado  $\Sigma_u$ , dando la impresión de que falta un estado  $\sigma^+(a)$  en la primera banda vibracional. Por otra parte, se observa un rompimiento de la degeneración en los estados  $\Pi_u$ . Aunque este efecto es de hecho observado experimentalmente y recibe el nombre de desdoblamiento  $\Lambda$ , su magnitud predicha por la simetría dinámica no corresponde a la realidad [32].

La base III.31 es adecuada para la contabilidad de estados, pero esto no quiere decir que la simetría dinámica  $U(3)$  sea apropiada para la descripción de la estructura espectral de las moléculas homonucleares. Al igual que en el caso heteronuclear, es necesario introducir operadores que rompen la simetría  $U(3)$  con el fin de obtener concordancia con el experimento. Así, es necesario diagonalizar el Hamiltoniano III.30 para corregir el primero de los efectos antes mencionados y ajustar el segundo a los datos experimentales.

### Figura III.7

Estructura general del espectro de la simetría dinámica  $U(3)$  para el caso  $m=1$ . Se ha indicado debajo de cada estado el valor propio del operador de Casimir de  $U(3)$  y  $U^0(3)$ .

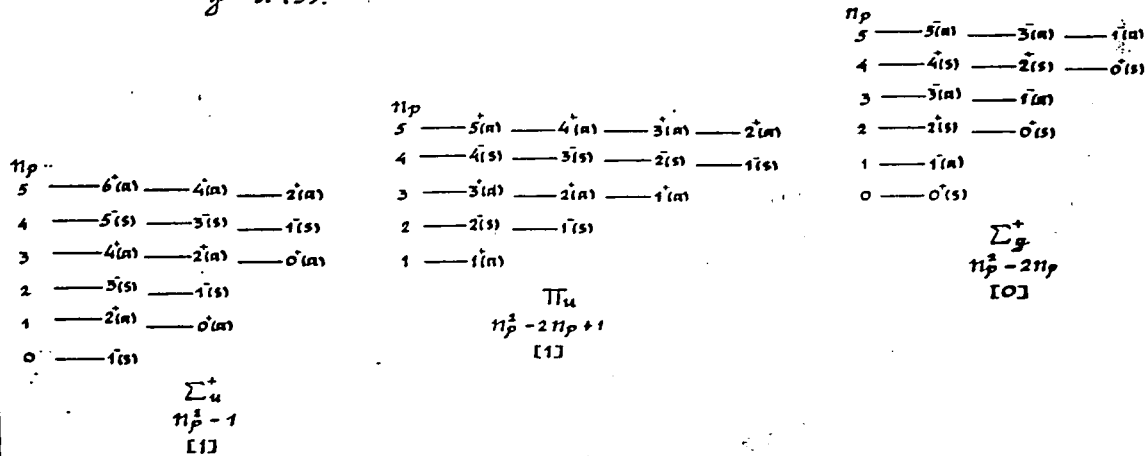
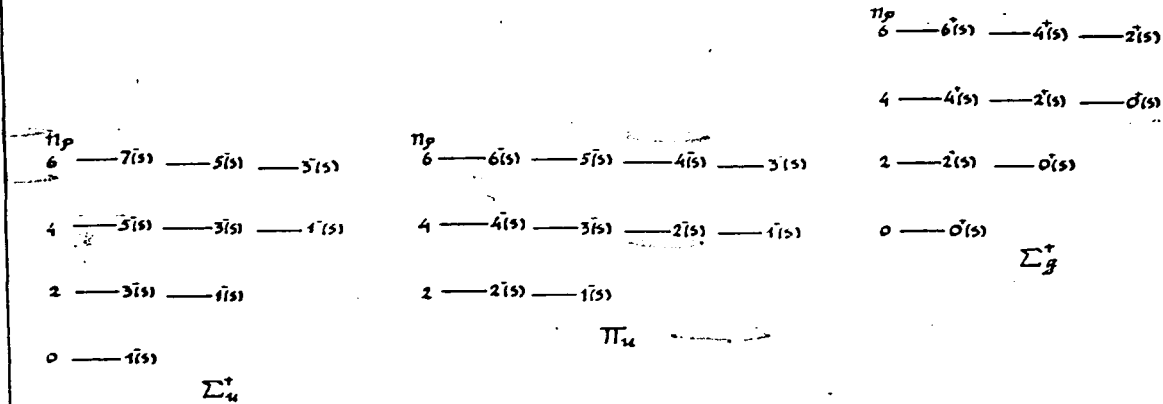


Figura III.8  
Estructura espectral cuando  $m=1$  y  $\lambda=0$ .



Existe un caso particular en moléculas homonucleares en el cual la estructura del espectro de la figura III.7 se modifica radicalmente. Cuando los núcleos de la molécula son bosones con espín nulo ( $s=0$ ), no es posible construir funciones de onda  $\Psi_{2n}$  antisimétricas (ver III.33) y por lo tanto los estados con carácter antisimétrico desaparecen, dando lugar al espectro de la figura III.8. Esta estructura espectral corresponde experimentalmente a moléculas homonucleares con espín cero ( $s=0$ ). En otros casos, cuando  $s \neq 0$ , la degeneración de espín permite obtener las intensidades correctas en las líneas de transición entre estados.



# Capítulo 4

## Conclusiones y Perspectivas

Se ha presentado en esta tesis un modelo algebraico que describe en forma simultánea los estados electrónicos, de vibración y de rotación de moléculas diatómicas sin recurrir a la aproximación Born-Oppenheimer.

Dentro del marco de este modelo se incluye además la posibilidad de describir moléculas homonucleares. Esto muestra la importancia que tiene la inclusión de los grados de libertad electrónicos, si se han de tomar en cuenta las simetrías discretas de las moléculas en este tipo de modelos algebraicos.

El ajuste de niveles se llevó a cabo en una forma simplificada, lo que quiere decir que se incluyó un número pequeño de parámetros. Así, tanto el parámetro  $N$  como  $f_3$  se consideraron constantes para toda la serie de moléculas, y el parámetro  $f_2$  se fijó de acuerdo al desdoblamiento teórico de los niveles  $2s-2p$  en los átomos unidos. Se dispuso entonces de cuatro grados de libertad durante el proceso de ajuste de los niveles de vibración y electrónicos, a saber,  $B_0, A, B_2$  y  $k$ , y se encontró un

comportamiento suave para el parámetro  $k$ . La estructura rotacional del espectro fue ajustada mediante un solo parámetro ( $\eta$ ), pues los parámetros  $B_1$  y  $B_2$  se fijaron de acuerdo a los datos experimentales del estado basal [35].

Como puede apreciarse en la tabla III.10, a pesar del alto grado de simplificación arriba expuesto, el error que se obtuvo para la constante espectroscópica  $T_e$  es del mismo orden que el obtenido en cálculos de primeros principios [36]. Este resultado, aunado al hecho de que el método algebraico permite obtener la estructura espectral completa con un consumo de tiempo de cálculo muy reducido [38], hace al modelo muy atractivo desde el punto de vista práctico. Hay que hacer notar, por otra parte, que el obtener resultados razonables mediante métodos a primeros principios implica tomar en cuenta en la base de cálculo capas superiores a la  $2sp$ , lo cual contrasta en forma apreciable con la base empleada en el modelo algebraico.

La limitación en la base (capa  $2sp$ ) tiene, por supuesto, repercusiones importantes, como es la imposibilidad de describir los estados más excitados de las moléculas  $BH$ ,  $CH$  y  $OH$ , los cuales sin embargo, pueden describirse mediante la inclusión explícita de la capa  $3sp$ .

El trabajo aquí presentado es el primer intento para describir en forma completa la estructura espectral de las moléculas mediante métodos algebraicos, específicamente de las moléculas diatómicas. De acuerdo a los resultados obtenidos podemos señalar las siguientes ventajas del modelo algebraico:

- a) Describe en forma completa y práctica la estructura espectral de las moléculas diatómicas heteronucleares.
- b) El modelo incluye la posibilidad de describir el caso homonuclear de las moléculas diatómicas.
- c) Mediante una variación suave de los parámetros se obtiene la estructura

espectral de toda la serie de moléculas correspondiente a la capa 2sp.

- d) El tiempo de procesamiento consumido para obtener los resultados es sumamente corto: alrededor de 30 minutos máximo por molécula (incluyendo momentos angulares  $l=0, 1$  y  $2$ ).
- e) Los errores obtenidos en los estados electrónicos son del orden de los obtenidos en cálculos de primeros principios.

Cabe señalar también los siguientes problemas que presenta el modelo:

- a) El modelo es muy abstracto; la conexión con los conceptos geométricos usuales requiere de la introducción de estados coherentes [12].
- b) Al menos en su forma presente, el modelo no permite ajustar la estructura vibracional de los diferentes estados electrónicos en forma independiente. Una vez fijo el número total de bosones  $N$ , automáticamente queda determinada la estructura vibracional de todos los estados electrónicos (dados  $\beta_0$  y  $A$ ).

El modelo algebraico aquí presentado da origen a una serie de perspectivas para el desarrollo de este tipo de modelos y su aplicación en la física molecular. Podemos señalar brevemente algunas de las líneas de investigación que se sugieren de este trabajo:

- 1) Un ajuste de niveles de energía no es suficiente para una descripción espectral cóptica completa, por lo que es neces-

rio. Llevar a cabo el estudio de las probabilidades de transición. De hecho, esto último corresponde a la prueba más rigurosa del modelo, pues analiza la validez de las funciones de onda. Se planea entonces hacer el cálculo de las probabilidades de transición para las moléculas estudiadas en este trabajo.

- 2) El espacio base que se tomó en cuenta para la descripción de los grados de libertad electrónicos fue el correspondiente a la capa  $2sp$ . Este espacio, aunque suficiente para describir la mayoría de los estados electrónicos, es incapaz de reproducir los estados más excitados de varias moléculas (BH, CH y OH). Es importante entonces tomar en cuenta la siguiente capa ( $3spd$ ); no sólo para mejorar la descripción de los estados, sino para tener la posibilidad de predecir en forma confiable estados no detectados experimentalmente.
- 3) Si bien el límite de átomos unidos ha demostrado ser adecuado para la descripción espectroscópica de la primera serie de hidruros, este no es el caso en general. En moléculas poliatómicas y diatómicas homonucleares el número de electrones involucrados es generalmente mayor que en los hidruros, requiriéndose la inclusión de capas superiores para la base en el límite de átomos unidos. Es posible, sin embargo, evitar esta complicación utilizando el límite de átomos separados, por lo que es imprescindible su desarrollo.

- 4) El desarrollo del modelo algebraico en el límite de átomos separados permite llevar a cabo el estudio espectroscópico de moléculas triatómicas lineales que sean bien descritas mediante el modelo de vibrones; este es el caso del cianuro de hidrógeno, cuyo espectro de vibración-rotación se puede describir mediante el modelo  $U(4) \times U(4)$ .
- 5) El modelo de vibrones ha demostrado ser de suma utilidad en fenómenos de dinámica molecular, como es el caso de la dispersión molecular de electrones en la aproximación de altas energías. El empleo de un modelo algebraico que tome en cuenta las excitaciones electrónicas es entonces de gran utilidad en el análisis de este tipo de fenómenos cuando están involucradas transiciones entre estados electrónicos.
- 6) Durante el proceso de ajuste algunos parámetros se mantuvieron fijos para todas las moléculas, como es el caso de  $t_0$ , mientras que  $B_2$  no fue posible determinarlo satisfactoriamente. Ambos parámetros son fermiónicos. Esto sugiere estudiar una posible relación entre estos parámetros y los que se obtendrían de un ajuste de los estados atómicos del átomo correspondiente. Se propone entonces estudiar el límite de átomos unidos.

Por último, si bien el desarrollo de estas ideas es importante para el progreso de este tipo de modelos en la física molecular, de gran importancia también es el de tomar en cuenta las simetrías discretas de las moléculas dentro del marco de los modelos algebraicos. La contri-

bución de este trabajo a este respecto consistió en resolver el problema para las moléculas diatómicas y en señalar la importancia que tiene el tomar en cuenta los grados de libertad electrónicos para resolver el problema general. Se sugiere entonces llevar a cabo el estudio de moléculas triatómicas con diferente configuración espacial mediante estas técnicas algebraicas.

## apéndice

Funciones de onda electrónicas de máximo peso en las bases  $U(3)$  y  $O(4)$ , así como sus respectivos paréntesis de transformación.

Número de  
electrones

Base  $O(4)$

$[[1^3](2, 2) l^r; S]$

Base  $U(3)$

$[[1^3][h, h, h] l^r; S]$

$m=1$

$$[[1^3](10) 0^+; \frac{1}{2}] = [[1^3][000] 0^+; \frac{1}{2}] = a_{00+}^+ |0\rangle$$

$$[[1^3](10) 1^-; \frac{1}{2}] = [[1^3][100] 1^-; \frac{1}{2}] = a_{1+}^+ |0\rangle$$

$m=2$

$$[[1^3](20) 1^-; 0] = [[1^3][100] 1^-; 0] = \frac{1}{\sqrt{2}} (a_{1+}^+ a_{1-}^+ - a_{1-}^+ a_{10+}^+) |0\rangle$$

$$[[1^3](20) 2^+; 0] = [[1^3][200] 2^+; 0] = a_{1+}^+ a_{1-}^+ |0\rangle$$

$$[[1^3](11) 1^+; 1] = [[1^3][110] 1^+; 1] = a_{1+}^+ a_{10+}^+ |0\rangle$$

$$[[1^3](11) 1^-; 1] = [[1^3][100] 1^-; 1] = a_{1+}^+ a_{10+}^+ |0\rangle$$

$$[[1^3](00) 0^+; 0] = \frac{\sqrt{3}}{2} [[1^3][200] 0^+; 0] + \frac{1}{2} [[1^3][000] 0^+; 0] = \frac{1}{4} (a_{1+}^+ a_{1-}^+) |0\rangle$$

$$[[1^3](20) 0^+; 0] = -\frac{1}{2} [[1^3][200] 0^+; 0] + \frac{\sqrt{3}}{2} [[1^3][000] 0^+; 0] = \frac{1}{2\sqrt{3}} (-a_{1+}^+ a_{1-}^+ + a_{10+}^+ a_{10-}^+ + a_{1-}^+ a_{1-}^+ + 3a_{10+}^+ a_{10-}^+) |0\rangle$$

$$[[1^3][200] 0^+; 0] = \frac{\sqrt{3}}{2} [[1^3](00) 0^+; 0] - \frac{1}{2} [[1^3](20) 0^+; 0] = \frac{1}{\sqrt{3}} (a_{1+}^+ a_{1-}^+ - a_{1-}^+ a_{1-}^+ - a_{10+}^+ a_{10-}^+) |0\rangle$$

$$[[1^3][000] 0^+; 0] = \frac{1}{2} [[1^3](00) 0^+; 0] + \frac{\sqrt{3}}{2} [[1^3](20) 0^+; 0] = a_{00+}^+ |0\rangle$$

$m=3$

$$[[1^3](10) 0^-; \frac{3}{2}] = [[1^3][111] 0^-; \frac{3}{2}] = a_{1+}^+ a_{10+}^+ a_{1-}^+ |0\rangle$$

$$[[1^3](10) 1^+; \frac{3}{2}] = [[1^3][110] 1^+; \frac{3}{2}] = a_{1+}^+ a_{10+}^+ a_{10+}^+ |0\rangle$$

$$[[1^3](21) 2^+; \frac{1}{2}] = [[1^3][200] 2^+; \frac{1}{2}] = a_{1+}^+ a_{1-}^+ a_{10+}^+ |0\rangle$$

$$[[1^3](21) 2^-; \frac{1}{2}] = [[1^3][210] 2^-; \frac{1}{2}] = a_{1+}^+ a_{1-}^+ a_{10+}^+ |0\rangle$$

$$[[1^3](10) 0^+; \frac{1}{2}] = [[1^3][200] 0^+; \frac{1}{2}] = \frac{1}{\sqrt{3}} (a_{1+}^+ a_{1-}^+ - a_{1-}^+ a_{1-}^+ - a_{10+}^+ a_{10-}^+) a_{10+}^+ |0\rangle$$

$$[[1^3](21) 1^+; \frac{1}{2}] = [[1^3][110] 1^+; \frac{1}{2}] = \frac{1}{\sqrt{6}} (a_{1+}^+ a_{1-}^+ a_{10+}^+ + a_{1+}^+ a_{10+}^+ a_{10+}^+ - 2a_{1+}^+ a_{10+}^+ a_{10-}^+) |0\rangle$$

$$|H^3\rangle(10)1^-; \frac{1}{2}\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}} |H^3\rangle[210]1^-; \frac{1}{2}\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}} |H^3\rangle[110]1^-; \frac{1}{2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} (a_{111}^+ a_{111}^- - a_{100}^+ a_{100}^- + a_{200}^+ a_{200}^-) a_{111}^- |0\rangle$$

$$|H^3\rangle(21)1^-; \frac{1}{2}\rangle = -\frac{1}{\sqrt{3}} |H^3\rangle[210]1^-; \frac{1}{2}\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}} |H^3\rangle[110]1^-; \frac{1}{2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} (2 a_{111}^+ a_{100}^- - a_{111}^- a_{111}^+ + a_{100}^+ a_{100}^-) a_{111}^- |0\rangle$$

$$|H^3\rangle[210]1^-; \frac{1}{2}\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}} |H^3\rangle(10)1^-; \frac{1}{2}\rangle - \frac{1}{\sqrt{3}} |H^3\rangle(21)1^-; \frac{1}{2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} (a_{111}^+ a_{111}^- - a_{111}^- a_{111}^+ - a_{100}^+ a_{100}^-) a_{111}^- |0\rangle$$

$$|H^3\rangle[110]1^-; \frac{1}{2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} |H^3\rangle(10)1^-; \frac{1}{2}\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}} |H^3\rangle(21)1^-; \frac{1}{2}\rangle = a_{100}^+ a_{100}^- a_{111}^- |0\rangle$$

m=4

$$|H^4\rangle(00)0^-; 2\rangle = |H^4\rangle[111]0^-; 2\rangle = a_{111}^+ a_{100}^- a_{111}^- a_{100}^+ |0\rangle$$

$$|H^4\rangle(20)0^-; 1\rangle = |H^4\rangle[111]0^-; 1\rangle = \frac{1}{2\sqrt{3}} (3 a_{111}^+ a_{100}^- a_{111}^- a_{100}^+ - a_{111}^- a_{100}^+ a_{111}^+ a_{100}^- - a_{111}^+ a_{111}^- a_{100}^+ a_{100}^- + a_{111}^- a_{111}^+ a_{100}^- a_{100}^+) |0\rangle$$

$$|H^4\rangle(20)1^-; 0\rangle = |H^4\rangle[210]1^-; 0\rangle = \frac{1}{2} (-a_{111}^+ a_{111}^- a_{111}^- a_{100}^+ - a_{111}^- a_{111}^+ a_{111}^- a_{100}^+ - a_{100}^+ a_{100}^- a_{111}^+ a_{111}^- + a_{100}^- a_{100}^+ a_{111}^- a_{111}^+) |0\rangle$$

$$|H^4\rangle(20)2^-; 1\rangle = |H^4\rangle[210]2^-; 1\rangle = a_{111}^+ a_{111}^- a_{100}^+ a_{100}^- |0\rangle$$

$$|H^4\rangle(22)2^-; 0\rangle = |H^4\rangle[210]2^-; 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (a_{111}^+ a_{100}^- a_{111}^- a_{100}^+ - a_{111}^- a_{100}^+ a_{111}^+ a_{100}^-) |0\rangle$$

$$|H^4\rangle(11)1^-; 1\rangle = |H^4\rangle[210]1^-; 1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (a_{111}^+ a_{111}^- - a_{100}^+ a_{100}^-) a_{111}^- a_{100}^+ |0\rangle$$

$$|H^4\rangle(00)0^+; 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |H^4\rangle[220]0^+; 0\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |H^4\rangle[200]0^+; 0\rangle = \frac{1}{8\sqrt{6}} (a_{111}^+ a_{111}^+ |0\rangle$$

$$|H^4\rangle(20)0^+; 0\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}} |H^4\rangle[220]0^+; 0\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |H^4\rangle[200]0^+; 0\rangle = \frac{1}{16} (a_{111}^+ a_{111}^+ a_{100}^+ a_{100}^- - a_{111}^+ a_{111}^+ a_{100}^+ a_{100}^- + a_{111}^+ a_{111}^+ a_{100}^- a_{100}^+ - a_{111}^+ a_{111}^+ a_{100}^- a_{100}^- - a_{100}^+ a_{100}^- a_{111}^+ a_{111}^+ - a_{100}^+ a_{100}^- a_{111}^+ a_{111}^+ - a_{100}^- a_{100}^+ a_{111}^+ a_{111}^+ - a_{100}^- a_{100}^+ a_{111}^+ a_{111}^+ - a_{100}^+ a_{100}^- a_{111}^+ a_{111}^+ - a_{100}^- a_{100}^+ a_{111}^+ a_{111}^+) |0\rangle$$

$$|H^4\rangle[220]0^+; 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |H^4\rangle(00)0^+; 0\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} |H^4\rangle(20)0^+; 0\rangle = \frac{1}{15} (-a_{111}^+ a_{111}^+ a_{100}^+ a_{100}^- - a_{111}^+ a_{111}^+ a_{100}^- a_{100}^+ + a_{111}^+ a_{111}^+ a_{100}^- a_{100}^-) |0\rangle$$

$$|H^4\rangle[200]0^+; 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |H^4\rangle(00)0^+; 0\rangle + |H^4\rangle(20)0^+; 0\rangle = \frac{1}{15} (a_{111}^+ a_{111}^+ a_{100}^+ a_{100}^- - a_{111}^+ a_{111}^+ a_{100}^- a_{100}^+) |0\rangle$$



$$|1^4\rangle(20)2^+; 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|1^4\rangle|220\rangle 2^+; 0\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|1^4\rangle|200\rangle 2^+; 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\alpha_{10}^+\alpha_{10}^+(-\alpha_{10}^-\alpha_{10}^+ + \alpha_{10}^+\alpha_{10}^-)|0\rangle$$

$$|1^4\rangle(22)2^+; 0\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}}|1^4\rangle|220\rangle 2^+; 0\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|1^4\rangle|200\rangle 2^+; 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\alpha_{10}^+\alpha_{10}^-(\alpha_{10}^-\alpha_{10}^+ + \alpha_{10}^+\alpha_{10}^-)|0\rangle$$

$$|1^4\rangle|220\rangle 2^+; 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|1^4\rangle|(20)2^+; 0\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|1^4\rangle|(22)2^+; 0\rangle = \alpha_{10}^+\alpha_{10}^-(\alpha_{10}^-\alpha_{10}^+ - \alpha_{10}^+\alpha_{10}^-)|0\rangle$$

$$|1^4\rangle|200\rangle 2^+; 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|1^4\rangle|(20)2^+; 0\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|1^4\rangle|(22)2^+; 0\rangle = \alpha_{10}^+\alpha_{10}^-(\alpha_{10}^-\alpha_{10}^+ + \alpha_{10}^+\alpha_{10}^-)|0\rangle$$

$$|1^4\rangle|(20)1^+; 1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|1^4\rangle|211\rangle 1^+; 1\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|1^4\rangle|110\rangle 1^+; 1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\alpha_{10}^+\alpha_{10}^-(\alpha_{10}^-\alpha_{10}^+ + \alpha_{10}^+\alpha_{10}^-)|0\rangle$$

$$|1^4\rangle|(11)1^+; 1\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}}|1^4\rangle|211\rangle 1^+; 1\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|1^4\rangle|110\rangle 1^+; 1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\alpha_{10}^+\alpha_{10}^-(\alpha_{10}^-\alpha_{10}^+ + \alpha_{10}^+\alpha_{10}^-)|0\rangle$$

$$|1^4\rangle|211\rangle 1^+; 1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|1^4\rangle|(20)1^+; 1\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|1^4\rangle|(11)1^+; 1\rangle = \alpha_{10}^+\alpha_{10}^-(\alpha_{10}^-\alpha_{10}^+ - \alpha_{10}^+\alpha_{10}^-)|0\rangle$$

$$|1^4\rangle|110\rangle 1^+; 1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|1^4\rangle|(20)1^+; 1\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|1^4\rangle|(11)1^+; 1\rangle = \alpha_{10}^+\alpha_{10}^-(\alpha_{10}^-\alpha_{10}^+ + \alpha_{10}^+\alpha_{10}^-)|0\rangle$$

$m=5$

$$|1^4\rangle|(10)0^+; \frac{1}{2}\rangle = |1^4\rangle|220\rangle 0^+; \frac{1}{2}\rangle = \frac{1}{2\sqrt{6}}(\alpha^+\alpha^+)(\alpha_{10}^+\alpha_{10}^+ - \alpha_{10}^-\alpha_{10}^+ - \alpha_{10}^+\alpha_{10}^- + \alpha_{10}^-\alpha_{10}^-)|0\rangle$$

$$|1^4\rangle|(10)0^+; \frac{3}{2}\rangle = |1^4\rangle|111\rangle 0^+; \frac{3}{2}\rangle = \alpha_{10}^+\alpha_{10}^+\alpha_{10}^+\alpha_{10}^+|0\rangle$$

$$|1^4\rangle|(10)1^+; \frac{3}{2}\rangle = |1^4\rangle|211\rangle 1^+; \frac{3}{2}\rangle = \alpha_{10}^+\alpha_{10}^+\alpha_{10}^+\alpha_{10}^+|0\rangle$$

$$|1^4\rangle|(21)1^+; \frac{1}{2}\rangle = |1^4\rangle|211\rangle 1^+; \frac{1}{2}\rangle = \frac{1}{2\sqrt{6}}(\alpha^+\alpha^+)(\alpha_{10}^+\alpha_{10}^+ - \alpha_{10}^-\alpha_{10}^+ + \alpha_{10}^+\alpha_{10}^- - 2\alpha_{10}^-\alpha_{10}^- + \alpha_{10}^+\alpha_{10}^+)|0\rangle$$

$$|1^4\rangle|(21)2^+; \frac{1}{2}\rangle = |1^4\rangle|220\rangle 2^+; \frac{1}{2}\rangle = \alpha_{10}^+\alpha_{10}^+\alpha_{10}^+\alpha_{10}^+|0\rangle$$

$$|1^4\rangle|(21)2^+; \frac{3}{2}\rangle = |1^4\rangle|210\rangle 2^+; \frac{3}{2}\rangle = \alpha_{10}^+\alpha_{10}^+\alpha_{10}^+\alpha_{10}^+|0\rangle$$

$$|1^4\rangle|(10)1^-; \frac{1}{2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}|1^4\rangle|221\rangle 1^-; \frac{1}{2}\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}}|1^4\rangle|210\rangle 1^-; \frac{1}{2}\rangle = \frac{1}{4}(\alpha^+\alpha^+)^2\alpha_{10}^+|0\rangle$$

$$|1^4\rangle|(21)1^-; \frac{1}{2}\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}}|1^4\rangle|221\rangle 1^-; \frac{1}{2}\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}}|1^4\rangle|210\rangle 1^-; \frac{1}{2}\rangle = \frac{1}{2\sqrt{2}}\alpha_{10}^+(\alpha_{10}^+\alpha_{10}^+ - \alpha_{10}^-\alpha_{10}^+ - \alpha_{10}^+\alpha_{10}^- + \alpha_{10}^-\alpha_{10}^-)|0\rangle$$

$$|1^4\rangle|221\rangle 1^-; \frac{1}{2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}|1^4\rangle|(10)1^-; \frac{1}{2}\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}}|1^4\rangle|(21)1^-; \frac{1}{2}\rangle$$

$$|1^4\rangle|210\rangle 1^-; \frac{1}{2}\rangle = -\sqrt{\frac{2}{3}}|1^4\rangle|(10)1^-; \frac{1}{2}\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}}|1^4\rangle|(21)1^-; \frac{1}{2}\rangle$$

$m=6$

$$|1^4\rangle|(20)1^-; 0\rangle = |1^4\rangle|221\rangle 1^-; 0\rangle = \frac{1}{8\sqrt{2}}(\alpha^+\alpha^+)(\alpha_{10}^+\alpha_{10}^+ - \alpha_{10}^-\alpha_{10}^+)|0\rangle$$

$$|1^4\rangle|(20)2^+; 0\rangle = |1^4\rangle|220\rangle 2^+; 0\rangle = \frac{1}{8}(\alpha^+\alpha^+)^2\alpha_{10}^+\alpha_{10}^+|0\rangle$$

$$|1^4\rangle|(11)1^+; 1\rangle = |1^4\rangle|211\rangle 1^+; 1\rangle = \frac{1}{8}(\alpha^+\alpha^+)^2\alpha_{10}^+\alpha_{10}^+|0\rangle$$

$$|1^4\rangle|(11)1^-; 1\rangle = |1^4\rangle|221\rangle 1^-; 1\rangle = \frac{1}{8}(\alpha^+\alpha^+)^2\alpha_{10}^+\alpha_{10}^+|0\rangle$$

$$\begin{aligned}
 \langle [1^3] (00) 0^+; 0 \rangle &= \frac{1}{2} \langle [1^3] [222] 0^+; 0 \rangle - \frac{\sqrt{3}}{2} \langle [1^3] [220] 0^+; 0 \rangle = \frac{1}{48} (a^+ : a^+)^3 |0\rangle \\
 \langle [1^3] (20) 0^+; 0 \rangle &= \frac{\sqrt{3}}{2} \langle [1^3] [222] 0^+; 0 \rangle + \frac{1}{2} \langle [1^3] [220] 0^+; 0 \rangle = \frac{1}{8} (3 a_{11}^+ a_{12}^+ a_{13}^+ a_{14}^+ a_{15}^+ a_{16}^+ \\
 &\quad - a_{17}^+ a_{18}^+ a_{19}^+ a_{20}^+ a_{21}^+ a_{22}^+ - a_{23}^+ a_{24}^+ a_{25}^+ a_{26}^+ a_{27}^+ a_{28}^+ \\
 &\quad + a_{29}^+ a_{30}^+ a_{31}^+ a_{32}^+ a_{33}^+ a_{34}^+ |0\rangle \\
 \langle [1^3] [222] 0^+; 0 \rangle &= \frac{1}{2} \langle [1^3] (00) 0^+; 0 \rangle + \frac{\sqrt{3}}{2} \langle [1^3] (20) 0^+; 0 \rangle \\
 \langle [1^3] [220] 0^+; 0 \rangle &= -\frac{\sqrt{3}}{2} \langle [1^3] (00) 0^+; 0 \rangle + \frac{1}{2} \langle [1^3] (20) 0^+; 0 \rangle
 \end{aligned}$$

m=7

$$\begin{aligned}
 \langle [1^3] (10) 0^+; \frac{1}{2} \rangle &= \langle [1^3] [222] 0^+; \frac{1}{2} \rangle = \frac{1}{24} (a^+ : a^+)^3 a_{30}^+ |0\rangle \\
 \langle [1^3] (10) 1^-; \frac{1}{2} \rangle &= \langle [1^3] [221] 1^-; \frac{1}{2} \rangle = \frac{1}{24} (a^+ : a^+)^3 a_{31}^+ |0\rangle
 \end{aligned}$$

m=8

$$\langle [1^3] (00) 0^+; 0 \rangle = \langle [1^3] [000] 0^+; 0 \rangle = \frac{1}{96} (a^+ : a^+)^4 |0\rangle$$

Con la siguiente definici3n de doble producto escalar

$$(a^+ : a^+) = \sum_{l m \sigma} (-)^{l-m+\frac{1}{2}-\sigma} a_{l m \sigma}^+ a_{l-m-\sigma}^+$$

Asi, se tiene entonces que:

$$(a^+ : a^+) = 2 (a_{11}^+ a_{12}^+ - a_{11}^+ a_{12}^+ - a_{13}^+ a_{14}^+ + a_{15}^+ a_{16}^+)$$

$$\begin{aligned}
 (a^+ : a^+)^2 &= 8 (-a_{11}^+ a_{12}^+ a_{13}^+ a_{14}^+ - a_{11}^+ a_{12}^+ a_{15}^+ a_{16}^+ + a_{11}^+ a_{12}^+ a_{17}^+ a_{18}^+ \\
 &\quad + a_{11}^+ a_{12}^+ a_{19}^+ a_{20}^+ - a_{11}^+ a_{12}^+ a_{21}^+ a_{22}^+ - a_{13}^+ a_{14}^+ a_{23}^+ a_{24}^+)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (a^+ : a^+)^3 &= 24 (a_{11}^+ a_{12}^+ a_{13}^+ a_{14}^+ a_{15}^+ a_{16}^+ - a_{11}^+ a_{12}^+ a_{17}^+ a_{18}^+ a_{19}^+ a_{20}^+ \\
 &\quad - a_{11}^+ a_{12}^+ a_{21}^+ a_{22}^+ a_{23}^+ a_{24}^+ + a_{13}^+ a_{14}^+ a_{25}^+ a_{26}^+ a_{27}^+ a_{28}^+)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (a^+ : a^+)^4 &= 48 (a_{11}^+ a_{12}^+ a_{13}^+ a_{14}^+ a_{15}^+ a_{16}^+ a_{17}^+ a_{18}^+ \\
 &\quad + a_{11}^+ a_{12}^+ a_{17}^+ a_{18}^+ a_{19}^+ a_{20}^+ a_{21}^+ a_{22}^+ \\
 &\quad + a_{13}^+ a_{14}^+ a_{23}^+ a_{24}^+ a_{25}^+ a_{26}^+ a_{27}^+ a_{28}^+ \\
 &\quad + a_{15}^+ a_{16}^+ a_{29}^+ a_{30}^+ a_{31}^+ a_{32}^+ a_{33}^+ a_{34}^+)
 \end{aligned}$$

## BIBLIOGRAFÍA

- 1) Ver por ejemplo:  
Frank L. Pilar, *Elementary Quantum Chemistry*.  
Mc Graw-Hill. 1968.
- 2) Max Born y R. Huang, *Dynamical Theory of Cristal Lattices*.  
Oxford University, Oxford 1955.  
Max Born y R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **84** (1927) 1927.
- 3) J.E. Wollrab, *Rotational Spectra and Molecular Structure*.  
Academic Press. 1967.
- 4) E.B. Wilson Jr., J.C. Decius y P.C. Cross. *Molecular Vibrations*.  
Dover. 1955.
- 5) G. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure*.  
II *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*.  
Van Nostrand. 1945.
- 6) P.R. Bunker, *Molecular Symmetry and Spectroscopy*.  
Academic Press 1979.
- 7) G.S. Ezra, *Lecture Notes in Chemistry. Symmetry Properties of Molecules*.  
Spring-Verlag. 1982.
- 8) H.J. Monkhorst, *Phys. Rev. A*, **36** (1987) 1544-1561.
- 9) F. Jachello, *Chemical Phys. Letters*. **72**, (1981) 581-585.
- 10) F. Jachello y R.D. Levine, *J. Chem. Phys.* **77** (1982) 3046-3055.
- 11) Ver por ejemplo:  
F. Jachello y A. Arima, *The Interacting Boson Model*.  
Cambridge Monographs on Mathematical Physics. 1987.

- 12) Amiriam Levitan y Michael Ritzon, *Intrinsic and Collective Structure of an Algebraic Model of Molecular Rotation Vibration Spectra.*
- 13) J. Benjamin, O. S. van Roosmalen, F. Jachello y R. D. Levine, *Multi-photon Excitation of Molecules with Realistic Level Structure: An Algebraic Approach.*
- 14) R. D. Levine, *Algebraic Approach to Molecular Spectra and Dynamics, en Group Theoretical Methods in Physics*, Ed. R. Gilmore, World Scientific, 1987.
- 15) R. Bijker, R. D. Amado y D. A. Sparrow., *Physical Review A*, 23 (1986) 871-881.  
 R. Bijker y R. D. Amado, *Physical Review A* 24 (1956) 71.  
 R. Bijker y R. D. Amado, *Algebraic-Eikonal Approach to Electron Molecule Scattering III. Triatomic Molecules.*
- 16) O. S. van Roosmalen, F. Jachello, R. D. Levine y A. E. L. Dioperink. *J. Chem. Phys.* 79 (1983) 2515-2536.
- 17) A. R. Edmonds, *Angular Momentum in Quantum Mechanics* Princeton University, 1960.
- 18) Morton Hamermesh, *Group Theory and its Application to Physical Problems.* Addison-Wesley, 1962.
- 19) Marcos Moshinsky, *Group Theory and The Many Body Problem.*
- 20) A. Frank y R. Lemus, *J. Chem. Phys.* 84, (1986) 2698-2702.
- 21) Marcos Moshinsky, *The Harmonic Oscillator in Modern Physics; From Atoms to Quarks.*

- 22) I. S. Gradshteyn y I. M. Ryzhik, *Table of Integrals, Series and Products*. Academic Press 1980.
- 23) O. S. van Roosmalen. Tesis Doctoral "Algebraic Descriptions of Nuclear and Molecular Rotation-Vibration Spectra".
- 24) A. Frank y R. Lemus, por publicarse.
- 25) A. Frank, F. Tachello y R. Lemus, *Chem. Phys. Lett.* 131 (1986) 380-383.  
R. Lemus, A. Frank y F. Tachello, "Group Theoretical Techniques for Molecular Electronic Spectra". Ed. R. Gilmore, World Scientific, 1987.
- 26) E. Chacón, Marcos Moshinsky, O. Novaro y C. Wulfman, *Phys. Rev. A*, 2 (1971) 166-179.
- 27) L. D. Landau y E. M. Lifshitz, *Quantum Mechanics*. Volumen 3. Pergamon Press 1977.
- 28) Yolanda Martínez Suárez, "Técnicas de Teoría de Grupos en Espectroscopía Atómica y Nuclear". Tesis 1983.
- 29) Brian G. Wybourne, *Symmetry Principles and Atomic Spectroscopy*. John Wiley & Sons. 1970.
- 30) Brian G. Wybourne, *Classical Groups for Physicists*. John Wiley & Sons. 1974.
- 31) E. Chacón, "Teoría de Grupos y su Aplicación a Sistemas Físicos".
- 32) Gerard Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules*. V. Nostrand, 1950.

- 33) I. P. Draayer y Akiyama, *J. Math. Phys.* 14, (1973) 1904.
- 34) R. W. B. Pearse. *The Identification of Molecular Spectra*  
4ª edición. London Chapman and Hall. 1976.
- 35) G. Herzberg y R. P. Huber, *Molecular Spectra and  
Molecular Structure IV. Constants of Diatomic  
Molecules*. V. Nostrand. 1979.
- 36) Ver por ejemplo:  
a) S. V. O'Neil y H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* 55 (1971) 294.  
b) A. Banerjee y F. Grein. *J. Chem. Phys.* 66 (1977) 1054.  
c) W. M. Huo, *J. Chem. Phys.* 49 (1968) 1482.
- 37) F. Herman y S. Skilman, *Atomic Structure Calculations*.  
Prentice-Hall, Inc. Englewood. N. J. 1963.
- 38) R. Lemus. Programa ALMMES.