

**TRANSFORMACIONES DE CONTACTO SOBRE  
EL HAMILTONIANO VIBRACIONAL.**

**Tesis que presenta  
Quím. FCO. JAVIER MELENDEZ B.**

**para la obtención del grado de  
Maestría en Química.**

**Noviembre de 1992.**

**UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA - IZTAPALAPA.**

**DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGIENERIA.**

**DEPARTAMENTO DE QUIMICA.**

---

*PARA TERE POR EL APOYO  
Y CARIÑO DE SIEMPRE.*

*PARA ANGIE . . . MI PEQUEÑITA HIJA.*

---

**Este trabajo se desarrolló en el área de Química Cuántica del Departamento de Química de la U.A.M.-Iztapalapa.**

**El examen se llevó a cabo el día 3 de Noviembre de 1992 a las 12:00 hrs en la sala Cuicacalli de la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa.**

**El jurado asignado para el examen fue:**

**Presidente: Dra. Annik Vivier Bunge.**

**Secretario: Dra. María Villa Villa.**

**Vocal: Dr. Alejandro Palma Almendra.**

---

## Agradecimientos

Mi más sincero agradecimiento a la Dra. María Villa V. por sus consejos, asesorías y la gran ayuda insustituible en la elaboración de este trabajo.

Expreso mi agradecimiento al Dr. Alejandro Palma A. por sus comentarios y sugerencias en la revisión del borrador de la presente tesis.

Agradezco de una manera especial los comentarios hechos por la Dra. Annik Vivier para poder mejorar este trabajo.

También manifiesto mi agradecimiento a todos los compañeros del área de Química Cuántica y especialmente a María por los regaños y la confianza que depositó en mí para continuar con el trabajo.

Agradezco a la familia Troncoso Bustamante por la gran ayuda que me brindaron durante todo este tiempo. De igual manera un especial agradecimiento a mis Padres (Antonio y Francisca) y Hermanos (Laura, Tere y Luis) por la confianza depositada para continuar adelante.

Este trabajo fue realizado con el financiamiento de **CONACyT**.

---

## **INDICE.**

### **I. Introducción.**

### **II. Teoría.**

II.1. Modelo clásico de las vibraciones.

II.2. Tratamiento cuántico de las vibraciones.

II.3. Operadores de ascenso y descenso.

II.4. Método de transformaciones de contacto.

II.5. Diagonalización.

### **III. Obtención y tratamiento de las matrices de transformación.**

### **IV. Espectros de las moléculas $H_2$ , HD y $D_2$ .**

### **V. Discusión de resultados.**

### **VI. Conclusiones.**

**Apéndice.**

**Bibliografía.**

---

## I. Introducción.

Lo fundamental dentro del estudio de un espectro es establecer un Hamiltoniano modelo que reproduzca adecuadamente los niveles de energía correspondientes. El Hamiltoniano, propuesto estará dado en función de los llamados parámetros moleculares, que serán determinados al reproducir un espectro experimental. Este trabajo se enfocará a los niveles de energía vibracionales de una molécula diatómica tomando en cuenta los puntos siguientes:

- a) Se debe considerar la precisión de los datos experimentales. El Hamiltoniano modelo utilizado se encuentra dividido en base al orden de magnitud asociado a las constantes incluidas, lo cual permite truncarlo de acuerdo a la precisión requerida experimentalmente.
- b) No existe un conjunto único de parámetros moleculares que reproduzcan un espectro dado.

En esta tesis se desarrolló una metodología que permite de manera matemáticamente conveniente obtener directamente un diagrama de niveles de energía de acuerdo a la precisión preestablecida. Esto implica la selección de un conjunto único de constantes moleculares consideradas "convenientes" para el caso de vibraciones moleculares.

La metodología anterior se ha aplicado en el caso de los espectros del  $H_2$ ,  $HD$  y  $D_2$ . Se encuentra consistencia en la reproducibilidad de los datos experimentales, y en la convergencia en cuanto a la precisión de la energía obtenida.

---

## II. Teoría.

### II.1. Modelo clásico de las vibraciones.

El movimiento interno nuclear de una molécula puede ser dividido para su estudio en movimiento rotacional y vibracional. La parte rotacional se refiere al desplazamiento de la molécula como un todo y el vibracional a variaciones de las distancias y ángulos de enlace<sup>(1,2)</sup>.

Para poder estudiar los espectros correspondientes se debe proponer un Hamiltoniano modelo para representar la energía del sistema. Es conveniente escoger un sistema de coordenadas adecuado para describir ambos movimientos por separado. En el caso de las vibraciones que es el objetivo de nuestro estudio se considera un sistema de coordenadas fijo en la molécula. El origen de dicho sistema se encuentra en el centro de masas de la molécula y gira conjuntamente con ella. En lo subsecuente, el análisis se enfocará únicamente a este sistema de coordenadas y al movimiento vibracional. Antes de proceder a establecer el Hamiltoniano modelo se analizará su parte clásica.

En una molécula que contenga  $N$  núcleos habrá sólo  $3N$  grados de libertad, suponiendo que los  $N$  núcleos se desplazan simultáneamente en las tres direcciones ( $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ ). Así, de los  $3N$  grados de libertad que tiene la molécula tres de ellos son simplemente translacionales. Análogamente, los movimientos concertados de todos los núcleos en trayectorias circulares alrededor de un sistema de ejes  $x$ ,  $y$ ,  $z$  no constituyen tampoco vibraciones, sino rotaciones moleculares. Por consiguiente, de los  $3N$  grados de libertad de movimiento, se tendrán solamente  $3N-6$  o  $3N-5$  movimientos vibratoriales, según la molécula sea no lineal o lineal<sup>(3)</sup>. Se eliminarán los 5 ó 6 movimientos no vibratoriales al final del tratamiento.

Las  $3N$  coordenadas cartesianas de desplazamiento de los núcleos con respecto a la posición de equilibrio se definen por la siguiente ecuación:

$$r_{\alpha}^i = R_{\alpha}^i - R_{\alpha,e}^i \quad \begin{matrix} i = 1, 2, \dots, 3N \\ \alpha = 1, 2, \dots, N \end{matrix} \quad , \quad (\text{II.1.1})$$

donde

$R_{\alpha}^i$  son las coordenadas cartesianas del núcleo  $\alpha$  en el sistema fijo en la molécula,

$R_{\alpha,e}^i$  son los valores de equilibrio de estas coordenadas. La posición de equilibrio corresponde a la de mínima energía potencial.

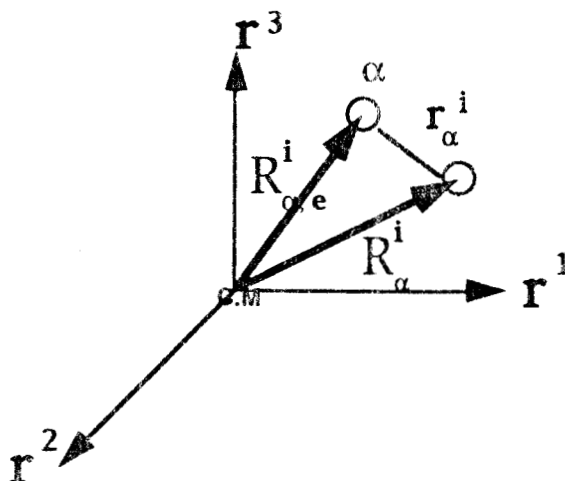


figura II.a. Ejes fijos en la molécula. <sup>(4,11)</sup>



La expresión de la energía cinética en términos de las coordenadas de desplazamiento,  $r_{\alpha}^i$ , se escribe como:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{\kappa} m_{\alpha} \left( \frac{d r_{\alpha}^i}{d t} \right)^2 \quad (\text{II.1.2})$$

A su vez, se definen las coordenadas de desplazamiento ponderadas:

$$\begin{aligned} q_1 &= m_1^{\frac{1}{2}} r_1^1 & q_2 &= m_1^{\frac{1}{2}} r_1^2 & q_3 &= m_1^{\frac{1}{2}} r_1^3 & , & (\text{II.1.3}) \\ q_4 &= m_2^{\frac{1}{2}} r_2^1 & q_5 &= m_2^{\frac{1}{2}} r_2^2 & \dots & & q_{3\kappa} &= m_{\kappa}^{\frac{1}{2}} r_{\kappa}^{3\kappa} \end{aligned}$$

para poder simplificar la expresión de la energía cinética:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{3\kappa} \left( \frac{d q_{\alpha}}{d t} \right)^2 = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{3\kappa} \dot{q}_{\alpha}^2 \quad (\text{II.1.4})$$

La energía potencial vibracional es una función de las coordenadas  $r_1^1, \dots, r_{\kappa}^{3\kappa}$ , y por lo tanto de las coordenadas  $q_1, \dots, q_{3\kappa}$ .

Para una molécula, la energía potencial  $V$  está dada por la función  $U$ , que incluye la energía puramente electrónica y las repulsiones nucleares:<sup>(5,6,7)</sup>

$$V = U(q_1, q_2, \dots, q_{3\kappa}) \quad (\text{II.1.5})$$

Si los desplazamientos son de baja amplitud, la energía potencial se puede desarrollar en series de Taylor en torno a las posiciones de equilibrio ( $q_1 = q_2 = \dots = q_{3N} = 0$ ):

$$U = U_e + \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{\partial U}{\partial q_i} \right)_e q_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_j} \right)_e q_i q_j + \dots \quad (\text{II.1.6})$$

La energía potencial en el punto de equilibrio,  $U_e$  se puede considerar como una constante a la cual se le asigna el valor de cero. En el equilibrio la energía potencial es un mínimo, lo cual significa que :

$$\left( \frac{\partial U}{\partial q_i} \right)_e = 0 \quad i = 1, 2, \dots, 3N \quad (\text{II.1.7})$$

A los términos subsecuentes se les puede asociar un orden de magnitud debido a que surgen de un desarrollo de Taylor. En una primera aproximación se puede truncar la serie en términos cuadráticos:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_j} \right)_e q_i q_j \quad (\text{II.1.8})$$

Las constantes asociadas a dichos términos son consideradas de cero orden de magnitud:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} U_{ij} q_i q_j \quad (\text{II.1.9})$$

con  $U_{ij} = U_{ji}$ . Lo anterior es válido para vibraciones de baja amplitud.<sup>(5,6,7)</sup>

Como se podrá observar la energía cinética y potencial, ecuaciones (II.1.4) y (II.1.9) respectivamente, pueden ser escritas en notación matricial, al igual que la energía total del sistema:

$$E = \frac{1}{2} \dot{q}^+ \dot{q} + \frac{1}{2} q^+ U q \quad (\text{II.1.10})$$

Debido a que este sistema de coordenadas no es el único en el cual se puede expresar la energía total, es posible aplicar una transformación unitaria  $L$  a la ecuación (II.1.10), que diagonalice a la matriz  $U$ :

$$E = \frac{1}{2} (L \dot{q})^+ (L \dot{q}) + \frac{1}{2} (L q)^+ (L U L^+) (L q) \quad (\text{II.1.11})$$

$$E = \frac{1}{2} \dot{Q}^+ \dot{Q} + \frac{1}{2} Q^+ \Lambda Q \quad (\text{II.1.12})$$

donde

$\mathbb{L}^+ = \mathbb{L}$  es una matriz ortogonal,

$\Lambda$  es una matriz diagonal de valores propios,  $\lambda_i$ ,

$Q$  es el vector columna con elementos  $Q_1, Q_2, \dots, Q_n$ ,  
definidos como las coordenadas o modos normales de vibración.

Desarrollando la ecuación anterior:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \left[ \dot{Q}_i^2 + \lambda_i Q_i^2 \right] \quad , \quad (\text{II.1.13})$$

se obtiene finalmente una separabilidad de la energía,

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n E_i \quad , \quad (\text{II.1.14})$$

donde  $E_i$  son las energías de vibración asociadas a cada modo normal.

Para obtener el Hamiltoniano clásico del sistema se introduce una nueva función, el Lagrangiano  $L$ , definido como la diferencia entre la energía cinética y potencial:

$$L = T - V = \sum_{i=1}^n L_i \quad (\text{II.1.15})$$

donde

$$L_i = \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{dQ_i}{dt} \right)^2 - \lambda_i Q_i^2 \right] \quad (\text{II.1.16})$$

En coordenadas normales T es una función de las velocidades  $\dot{Q}_1 \dots \dot{Q}_{3N-6}$ , mientras que V lo es solamente de los modos normales. El momento conjugado en términos de las coordenadas  $Q_i$  se define como:

$$P_i = \frac{\partial T}{\partial \dot{Q}_i} = \dot{Q}_i \quad (\text{II.1.17})$$

El Hamiltoniano del sistema puede ser escrito en la forma:

$$H = T + V = \sum_{i=1} H_i \quad (\text{II.1.18})$$

donde

$$H_i = \frac{1}{2} \left[ P_i^2 + \lambda_i^2 Q_i^2 \right] \quad (\text{II.1.19})$$

De acuerdo a lo anterior cuando se tiene un Hamiltoniano modelo que describe vibraciones de baja amplitud en un sistema clásico cerca de la posición de equilibrio, éste se puede expresar en términos de los modos normales de vibración reduciéndose a una suma de Hamiltonianos, que representan osciladores armónicos simples. La frecuencia del oscilador armónico ( $\lambda_i$ ) para cada modo normal es la raíz cuadrada del correspondiente valor propio de la matriz de energía potencial.

El Hamiltoniano vibracional clásico se puede escribir considerando términos de mayor orden de magnitud como:

$$H = \frac{1}{2} \sum_i \omega_i \left[ P_i^2 + \lambda_i^2 Q_i^2 \right] + \frac{1}{6} \sum_i \sum_j \sum_k \left( \frac{\partial^3 U}{\partial Q_i \partial Q_j \partial Q_k} \right)_e Q_i Q_j Q_k + \quad (\text{II.1.20})$$

$$\frac{1}{24} \sum_i \sum_j \sum_k \sum_l \left( \frac{\partial^4 U}{\partial Q_i \partial Q_j \partial Q_k \partial Q_l} \right)_e Q_i Q_j Q_k Q_l + \dots$$

## II.2. Tratamiento cuántico de las vibraciones.

Para pasar el Hamiltoniano clásico a su forma cuántica simplemente se utiliza el concepto de operadores,  $P \Rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial Q}$  y  $Q \Rightarrow Q$ . Es conveniente hacer un tratamiento dimensional de las operadores que intervienen en dicha transformación. El tratamiento es ilustrado a continuación.

Mediante la relación entre los operadores  $\mathbf{Q}$  y  $\mathbf{P}$  (adimensionales) con sus correspondientes operadores  $(Q, P)^{(9)}$

$$\mathbf{Q} = \sqrt{\frac{\mu\omega}{h}} Q \quad (\text{II.2.1})$$

$$\mathbf{P} = \frac{1}{\sqrt{\mu\omega h}} P \quad (\text{II.2.2})$$

y haciendo un análisis dimensional<sup>(12)</sup>:

Modos normales de vibración	(Q) [L]	m	
Frecuencia	( $\omega$ ) [ $T^{-1}$ ]	$s^{-1}$	
Masa reducida	( $\mu$ ) [M]	kg	(II.2.3)
Momento	(P) [ $MLT^{-1}$ ]	kg m $s^{-1}$	
Constante de Planck	(h) [ $ML^2T^{-1}$ ]	kg $m^2s^{-1}$	

$$Q = \sqrt{\frac{\text{kg} \cdot \text{s}}{\text{kgm}^2 \cdot \text{s}}} \cdot m = \frac{m}{m} = 1 \quad (\text{II.2.4})$$

$$P = \frac{1}{\sqrt{\frac{\text{kg}^2 \cdot \text{m}^2}{\text{s}^2}}} \cdot \frac{\text{kg} \cdot \text{m}}{\text{s}} = \frac{\text{kgm} \cdot \text{s}}{\text{kgm} \cdot \text{s}} = 1 \quad (\text{II.2.5})$$

se puede obtener que los operadores (  $P$ ,  $Q$  ) son efectivamente adimensionales. El Hamiltoniano se escribe de la siguiente forma:<sup>(13,14,15)</sup>

$$\begin{aligned} H = & \frac{1}{2} \sum_i \omega_i [P_i^2 + Q_i^2] + \frac{1}{6} \sum_{ijk} \alpha_{ijk} Q_i Q_j Q_k \\ & + \frac{1}{24} \sum_{ijkl} \beta_{ijkl} Q_i Q_j Q_k Q_l + \dots \end{aligned} \quad (\text{II.2.6})$$

donde

$$\omega_i = \frac{\lambda_i}{\mu}$$

Cada uno de los coeficientes corresponden a las derivadas de la energía potencial, y tienen asociado un orden de magnitud.



### II.3. Operadores de Ascenso y descenso.

Es posible definir operadores de ascenso y descenso para el oscilador armónico de la siguiente manera:<sup>(18)</sup>

$$\begin{aligned} a_i &= \frac{1}{\sqrt{2}} [ Q_i + i P_i ] \\ a_i^+ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [ Q_i - i P_i ] \end{aligned} \quad (\text{II.3.1})$$

Estos operadores tienen las siguientes características cuando actúan sobre un ket,  $|n_i\rangle$  :

$$\begin{aligned} a_i |n_i\rangle &= n_i^{\frac{1}{2}} |n_i - 1\rangle \\ a_i^+ |n_i\rangle &= (n_i + 1)^{\frac{1}{2}} |n_i + 1\rangle \end{aligned} \quad (\text{II.3.2})$$

y satisfacen el siguiente conmutador;

$$[ a_i , a_i^+ ] = 1 \quad (\text{II.3.3})$$

También se obtienen las ecuaciones inversas:

$$Q_i = \frac{1}{\sqrt{2}} [a_i^+ + a_i] \quad (\text{II.3.4})$$

$$\frac{1}{2} [P_i^2 + Q_i^2] = a_i^+ a_i + \frac{1}{2} \quad (\text{II.3.5})$$

El Hamiltoniano vibracional cuántico se puede expresar en términos de los operadores de ascenso y descenso:

$$\begin{aligned} H = & \sum_i \omega_i \left( a_i^+ a_i + \frac{1}{2} \right) + \frac{1}{12\sqrt{2}} \sum_{ijk} \alpha_{ijk} (a_i^+ + a_i)(a_j^+ + a_j)(a_k^+ + a_k) \\ & + \frac{1}{96} \sum_{ijkl} \beta_{ijkl} (a_i^+ + a_i)(a_j^+ + a_j)(a_k^+ + a_k)(a_l^+ + a_l) + \dots \quad (\text{II.3.6}) \end{aligned}$$

donde las constantes que aparecen en la ecuación ( $\omega_i, \alpha_{ijk}, \beta_{ijkl}, \dots$ ) tienen asociado un orden de magnitud relacionado con el coeficiente del grado del operador correspondiente. Así

$\omega_i$  es el coeficiente de orden de magnitud cero,

$\alpha_{ijk}$  es el coeficiente de orden de magnitud uno,

$\beta_{ijkl}$  es el coeficiente de orden de magnitud dos, etc.

#### II.4. Método de transformaciones de contacto.

De acuerdo con lo establecido al final de la sección anterior, una forma práctica de trabajar con el Hamiltoniano es dividirlo en base a los órdenes de magnitud de las constantes asociadas a cada operador y poder truncarlo conforme al orden de magnitud requerido por la precisión de los datos experimentales disponibles que se desean reproducir. Para los objetivos de este trabajo se considerará un Hamiltoniano truncado a cuarto orden de magnitud:

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_i \omega_i \left( a_i^+ a_i + \frac{1}{2} \right) + \frac{1}{12\sqrt{2}} \sum_{ijk} \alpha_{ijk} (a_i^+ + a_i) (a_j^+ + a_j) (a_k^+ + a_k) \\
 & + \frac{1}{96} \sum_{ijkl} \beta_{ijkl} (a_i^+ + a_i) (a_j^+ + a_j) (a_k^+ + a_k) (a_l^+ + a_l) + \\
 & \frac{1}{480\sqrt{2}} \sum_{ijklm} \gamma_{ijklm} (a_i^+ + a_i) (a_j^+ + a_j) (a_k^+ + a_k) (a_l^+ + a_l) (a_m^+ + a_m) \\
 & \frac{1}{5760} \sum_{ijklmn} \delta_{ijklmn} (a_i^+ + a_i) (a_j^+ + a_j) (a_k^+ + a_k) \\
 & (a_l^+ + a_l) (a_m^+ + a_m) (a_n^+ + a_n) \tag{II.4.1}
 \end{aligned}$$

Por conveniencia matemática el Hamiltoniano se puede escribir en forma vectorial:

$$H = \vec{O}^+ \vec{h} \tag{II.4.2}$$

donde  $\vec{O}$  es un vector (matriz columna) de operadores asociados a las constantes moleculares ( $\vec{h}$ ).

Como ejemplo se pueden se pueden expresar los primeros términos de dicho vector considerando unicamente un modo normal:

$\vec{O}$	$\vec{h}$
1	$\frac{\omega}{2}$
$a^+ a$	$\omega$
$(a^+ + a)^2$	$\frac{\alpha}{12\sqrt{2}}$
$(a^+ + a)^3$	$\frac{\beta}{96}$
$(a^+ + a)^4$	$\frac{\gamma}{480\sqrt{2}}$
$\vdots$	$\vdots$

Los vectores anteriores se pueden extender al orden de magnitud deseado, y expresarse en forma similar para varios modos normales.

Se puede aplicar una transformación unitaria al Hamiltoniano:

$$H' = e^{-iS} H e^{iS} \quad (II.4.3)$$

donde  $S$  es un operador hermítico,  $S^+ = S$ . Ambos Hamiltonianos ( $H$  y  $H'$ ) corresponden al mismo conjunto de valores propios y por lo tanto son equivalentes en cuanto al ajuste de un espectro, mientras que sus funciones propias difieren sólo por el operador de transformación  $S$ . A la transformación unitaria expresada en forma exponencial se le llama transformación de contacto.<sup>(20)</sup>

El operador de transformación también puede ser escrito de la misma forma vectorial que el Hamiltoniano:

$$S = \vec{O} + \vec{s} \quad (II.4.4)$$

Es posible realizar un desarrollo de la función exponencial en series de Taylor:

$$e^{iS} = 1 + iS - \frac{1}{2}S^2 - \frac{i}{6}S^3 + \dots \quad (II.4.5)$$

que al sustituir en la ecuación (II.4.3) da como resultado un Hamiltoniano transformado, en términos de conmutadores anidados:

$$H' = H - i[S, H] - \frac{1}{2}[S, [S, H]] + \frac{1}{6}i[S, [S, [S, H]]] + \dots \quad (II.4.6)$$

La ecuación anterior permite visualizar que ambos Hamiltonianos ( $H'$  y  $H$ ) estén representados en el mismo conjunto de operadores, debido a las reglas de conmutación (II.3.3) de los operadores de ascenso y descenso.

Con el objeto de poder trincar los conmutadores anidados expresados en la ecuación (II.4.6) debe hacerse un análisis de los ordenes de magnitud correspondientes a los operadores  $H$  y  $S$ , teniendo en cuenta que  $S$  también tiene ordenes de magnitud asociados.

## II.5. Diagonalización.

En principio el operador de transformación  $S$  se puede determinar a partir de la última ecuación de la sección anterior imponiendo ciertas restricciones a  $H'$ . Sin embargo, aún con estas restricciones si se considera cada grado de anidamiento sucesivo de conmutadores como un orden extendido, la determinación de  $S$  mediante la ecuación (II.4.6) suele ser una tarea extremadamente laboriosa. Por consiguiente se realiza una secuencia de evaluaciones sucesivas del operador de transformación ( $S$ ), basadas en los ordenes de magnitud. Para esto no hay que olvidar que el Hamiltoniano vibracional total puede ser dividido en base al orden de magnitud ( $\alpha$ ) de sus constantes moleculares:<sup>(20)</sup>

$$H = \sum_{\alpha} H_{\alpha} \quad (II.5.1)$$

Por consiguiente, se empleara la notación  ${}^n H_{\alpha}$  para indicar que esta parte del Hamiltoniano ha sido sometida a una secuencia de  $n$  transformaciones de contacto:

$$S = S_1 + S_2 + \dots + S_n \quad (II.5.2)$$

Aquí es importante enfatizar la representación de la transformación de contacto total como una serie sucesiva de transformaciones parciales:

$$e^{-iS_n} \left[ \dots \left[ e^{-iS_2} \left[ e^{-iS_1} \mathbf{H}_\alpha e^{-iS_1} \right] e^{+iS_2} \right] \dots \right] e^{+iS_n} = {}^n \mathbf{H}_\alpha. \quad (\text{II.5.3})$$

Al hacer un análisis de lo anterior, se tiene que la primera transformación de contacto se basa sobre el operador  $S_1$ , que incluye solamente coeficientes de primer orden de magnitud. Conservando una clasificación estricta de la magnitud, dicha transformación produce en el Hamiltoniano los siguientes cambios:<sup>(20,21,22)</sup>

$${}^1 \mathbf{H}_0 = \mathbf{H}_0,$$

$${}^1 \mathbf{H}_1 = \mathbf{H}_1 - i[S_1, \mathbf{H}_0],$$

$${}^1 \mathbf{H}_2 = \mathbf{H}_2 - i[S_1, \mathbf{H}_1] - \frac{1}{2}[S_1, [S_1, \mathbf{H}_0]], \quad (\text{II.5.4})$$

$${}^1 \mathbf{H}_3 = \mathbf{H}_3 - i[S_1, \mathbf{H}_2] - \frac{1}{2}[S_1, [S_1, \mathbf{H}_1]] + \frac{1}{6} i[S_1, [S_1, [S_1, \mathbf{H}_0]]],$$

etc. Ya que hay que imponer una restricción sobre el Hamiltoniano transformado, se tendrá como objetivo la obtención de un Hamiltoniano diagonal. El propósito principal de  $S_1$  es el de dejar  ${}^1 \mathbf{H}_1$  en forma diagonal, de modo que  $S_1$  queda definido por la segunda expresión de la ecuación (II.5.4).



Conviene detenerse en este momento para hacer énfasis sobre la ventaja que tiene el utilizar una clasificación de ordenes de magnitud, por dos razones: a) se determina la transformación de contacto por medio de un conmutador de anidamiento mínimo, y b)  $H_0$ , el operador ahí involucrado, es de orden cero y normalmente tiene una estructura sencilla.

Una vez determinado  $S_1$ , se pueden estudiar las consecuencias de la transformación utilizando las formas de mayor orden de magnitud. A continuación se lleva a cabo la segunda transformación  $S_2$ , que contiene sólo coeficientes de segundo orden de magnitud. Se obtiene:

$$\begin{aligned} {}^2H_2 &= {}^1H_2 - i[S_2, H_0], \\ {}^2H_3 &= {}^1H_3 - i[S_2, {}^1H_1], \\ {}^2H_4 &= {}^1H_4 - i[S_2, {}^1H_2] - \frac{1}{2}[S_2, [S_2, H_0]], \end{aligned} \tag{II.5.5}$$

etc. Además  ${}^2H_0 = H_0$  y  ${}^2H_1 = {}^1H_1$ , es decir, la  $n$ -ésima transformación secuencial  $S_n$ , no puede modificar aquellas partes del Hamiltoniano correspondientes a una magnitud menor que  $n$ . De esta manera,  $S_n$  queda determinado en base a la diagonalización del Hamiltoniano  ${}^{n-1}H_n$ . Lo anterior queda expresado mediante la siguiente ecuación:

$${}^nH_n = {}^{n-1}H_n - i[S_n, H_0] \tag{II.5.6}$$

El operador de transformación debe quedar escrito como una sumatoria en base a los ordenes de magnitud de sus constantes:

$$S = \sum_{\alpha=0} S_{\alpha} \quad (II.5.7)$$

Para identificar con mayor facilidad los términos no-diagonales del Hamiltoniano es conveniente expresarlo en la base de operadores de ascenso y descenso, donde los términos no-diagonales en forma general pueden escribirse

$$h_{n d} = h_{i_m, j_m} \prod_m a_m^{+i_m} a_m^{j_m} \quad i_m \neq j_m \quad (II.5.8)$$

Para eliminar los términos no diagonales (II.5.8) del Hamiltoniano transformado se debe de aplicar la ecuación (II.5.6). El operador de transformación también se representa en términos de operadores de ascenso y descenso. Lo anterior facilita la evaluación del conmutador:

$$\left[ \prod_m a_m^{+i_m} a_m^{j_m}, H_0 \right] = \sum_m \omega_m (j_m - i_m) \prod_m a_m^{+i_m} a_m^{j_m} \quad (II.5.9)$$

Expresándose el operador de transformación de contacto en la siguiente forma general

$$S_{i_m, j_m}(h_n d) = -i h_{i_m, j_m} \frac{\prod_m a_m^{+i_m} a_m^{j_m}}{\sum_m \omega_m (j_m - i_m)} \quad (II.5.10)$$

De la ecuación (II.5.10) queda de manifiesto que para la eliminación de cada término no-diagonal del Hamiltoniano existe un término específico en el operador de transformación. Si  $(j_m - i_m) = 0$ , la transformación correspondiente no es aplicable ya que dicha transformación eliminaría en el Hamiltoniano un término diagonal, lo cual no es nuestro objetivo.

Se requiere obtener una fórmula para evaluar un conmutador general del tipo:

$$\left[ \prod_m a_m^{+i_m} a_m^{j_m}, \prod_m a_m^{+k_m} a_m^{l_m} \right] = \sum_{p_m} \dots \sum_{p_m} \left[ \prod_m p_m! \binom{j_m}{p_m} \binom{k_m}{p_m} - \prod_m p_m! \binom{l_m}{p_m} \binom{i_m}{p_m} \right] \prod_m a_m^{+(i_m+k_m)-p_m} a_m^{(j_m+l_m)-p_m} \quad (II.5.11)$$

Lo anterior es necesario para obtener el Hamiltoniano transformado una vez evaluado el operador de transformación (S).

Es importante mencionar que en la notación estandar los operadores  $a_m^+$  preceden siempre a su correspondiente  $a_m$ .

### III. Obtención y tratamiento de las matrices de transformación

Existen cierto tipo de problemas cuando se consideran órdenes de magnitud elevados. Dichas dificultades radican en tratar de resolver los conmutadores anidados que se escriben en la ecuación (II.4.6) del capítulo anterior. Por lo tanto, el objetivo del presente capítulo, es la resolución de dichos conmutadores basándose en una notación matricial que facilite el trabajo e ilustre de una manera más consistente el proceso de truncación a un orden de magnitud específico. <sup>(23,24,26,27)</sup>

Con tal motivo, la ecuación (II.4.6) puede ser reescrita de la siguiente forma:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H} + \sum_n \frac{(-i)^n}{n!} [\mathbf{S}, \mathbf{H}]^n \quad , \quad (\text{III.1})$$

donde el término  $[\mathbf{S}, \mathbf{H}]^n$  es una notación que sirve para indicar las  $n$  veces que el conmutador se encuentra anidado:

$$[\mathbf{S}, \mathbf{H}]^n \equiv [\mathbf{S}, [\mathbf{S}, [\mathbf{S}, \dots [\mathbf{S}, \mathbf{H}] \dots ]]] \quad , \quad (\text{III.2})$$

se puede esclarecer en el ejemplo específico para  $n=4$  :

$$[S, H]^4 = [S, [S, [S, [S, H]]]] \quad (III.3)$$

Primeramente se analiza el conmutador  $[S, H]$  el cual, puede ser desarrollado usando las ecuaciones (II.4.2) y (II.4.4):

$$\begin{aligned} -i[S, H] &= -i[\vec{O} + \vec{s}, \vec{O} + \vec{h}] \\ -i[S, H] &= -i\left[\sum_i s_i O_i, \sum_j h_j O_j\right] \\ -i[S, H] &= -i\sum_i \sum_j s_i h_j [O_i, O_j] \end{aligned} \quad (III.4)$$

Lo anterior conduce a poder escribir el operador  $\vec{O}$  en términos de los operadores de ascenso y descenso. Conociendo la relación de conmutación de dichos operadores [ecuación(II.3.3)], el conmutador  $[O_i, O_j]$  toma la siguiente forma:

$$-i[O_i, O_j] = \sum_k C_{kj}^i O_k \quad (III.5)$$

Por lo tanto al sustituir la ecuación (III.5) en la ecuación (III.4):

$$-i[\mathbf{S}, \mathbf{H}] = \sum_i \sum_j \sum_k s_i h_j C_{kj}^i O_k, \quad (III.6)$$

se puede llegar a una notación matricial conveniente dada por:

$$-i[\mathbf{S}, \mathbf{H}] = \vec{\mathcal{O}}^+ \left( \sum_i s_i \vec{C}^i \right) \vec{h} \quad (III.7)$$

El mismo tratamiento puede ser aplicado al conmutador doblemente anidado. Usando la ecuación (III.6) se tiene:

$$-i[\mathbf{S}, -i[\mathbf{S}, \mathbf{H}]] = \sum_i \sum_j \sum_k \sum_l s_i s_l h_j C_{kj}^i (-i)[O_l, O_k], \quad (III.8)$$

y sustituyendo la ecuación (III.5):

$$-i[\mathbf{S}, -i[\mathbf{S}, \mathbf{H}]] = \sum_i \sum_j \sum_k \sum_l \sum_m s_i s_l h_j C_{kj}^i C_{mk}^l O_m. \quad (III.9)$$

La ecuación anterior puede reagruparse

$$-i [ S , -i [ S , H ] ] = \sum_i \sum_l s_i s_l \sum_m \sum_j O_m \left( \sum_k c_{mk}^l c_{kj}^i \right) h_j, \quad (\text{III.10})$$

y de lo anterior, se toma en cuenta que en la ecuación (III.10) el término entre paréntesis es el elemento (m , j) del producto entre las matrices  $c_{mk}^l c_{kj}^i$

$$-i [ S , -i [ S , H ] ] = \vec{O}^+ \left( \sum_i s_i c_i^j \right)^2 \vec{h} \quad , \quad (\text{III.11})$$

Con el análisis anterior el conmutador  $n$  veces anidado puede ser escrito en la siguiente forma general:

$$(-i)^n [ S , H ]^n = \vec{O}^+ \left( \sum_i s_i c_i^j \right)^n \vec{h} \quad (\text{III.12})$$

Finalmente se llega a un Hamiltoniano transformado descrito de la siguiente manera:



$$\vec{O}^+ \vec{h}' = \vec{O}^+ \vec{h} + \sum_n \frac{(-i)^n}{n!} \vec{O}^+ \left( \sum_i s_i \underline{C}^i \right)^n \vec{h} \quad , \quad (\text{III.13})$$

factorizando  $\vec{O}^+ \vec{h}$  de los términos del lado derecho:

$$\vec{O}^+ \vec{h}' = \vec{O}^+ \left\{ 1 + \sum_n \frac{(-i)^n}{n!} \left( \sum_i s_i \underline{C}^i \right)^n \right\} \vec{h} \quad , \quad (\text{III.14})$$

Se observa que el resultado es una transformación lineal de los parámetros  $\underline{h}$  del Hamiltoniano (constantes moleculares), la cual queda expresada por el  $\underline{h}'$ :

$$\vec{h}' = \left\{ 1 + \sum_n \frac{(-i)^n}{n!} \left( \sum_i s_i \underline{C}^i \right)^n \right\} \vec{h} \quad . \quad (\text{III.15})$$

Al igual que en los conmutadores anidados, el tratamiento matricial también puede ser truncado a cierto orden de magnitud en base a la precisión de los datos experimentales que se quieren utilizar. Por esta razón, se debe poner especial énfasis en el truncamiento de la matriz de transformación  $\underline{C}$ , que es aquella que se encarga de transformar al

Hamiltoniano, y esta representada por la siguiente ecuación:

$$\underline{\mathbf{C}} = \left\{ 1 + \sum_{\mathbf{n}} \frac{(-i)^{\mathbf{n}}}{\mathbf{n}!} \left( \sum_{\mathbf{i}} s_{\mathbf{i}} \underline{\mathbf{C}}^{\mathbf{i}} \right)^{\mathbf{n}} \right\} , \quad (\text{III.16})$$

obteniéndose la siguiente relación matricial entre las constantes moleculares:

$$\vec{\mathbf{h}}' = \underline{\mathbf{C}}(\mathbf{S}) \vec{\mathbf{h}} \quad . \quad (\text{III.17})$$

Así, una vez calculadas las matrices de conmutación el tratamiento subsecuente se simplifica. Cabe mencionar que el cálculo de las matrices se lleva a cabo por medio de un programa computacional implementado en la computadora Titan P3.

#### IV. Espectros de las Moléculas H<sub>2</sub>, HD, D<sub>2</sub>.

Hasta el momento el tratamiento matemático desarrollado en los dos últimos capítulos fue obtenido en forma general. En el presente capítulo se desarrolla el método matricial bajo las siguientes restricciones: se parte de un Hamiltoniano vibracional correspondiente a un sólo modo normal de vibración y considerando únicamente términos hasta de cuarto orden de magnitud. El Hamiltoniano anterior puede ser aplicado en el caso de moléculas diatómicas, y queda expresado por la siguiente ecuación que contiene términos diagonales (términos subrayados) y no diagonales :

$$\begin{aligned}
 \mathbf{H} = & \underline{\left(\frac{\omega}{2} + \frac{\beta}{32} + \frac{\delta}{384}\right)} + \left(\frac{\alpha}{4} + \frac{\gamma}{32}\right) \frac{a^+}{\sqrt{2}} + \left(\frac{\alpha}{4} + \frac{\gamma}{32}\right) \frac{a}{\sqrt{2}} + \left(\frac{\beta}{16} + \frac{\delta}{128}\right) a^{+2} \\
 & + \underline{\left(\omega + \frac{\beta}{8} + \frac{\delta}{64}\right)} a^+ a + \left(\frac{\beta}{16} + \frac{\delta}{128}\right) a^2 + \left(\alpha + \frac{\gamma}{4}\right) \frac{a^{+3}}{12\sqrt{2}} + \left(\alpha + \frac{\gamma}{4}\right) \frac{a^{+2} a}{4\sqrt{2}} \\
 & + \left(\alpha + \frac{\gamma}{4}\right) \frac{a^+ a^2}{4\sqrt{2}} + \left(\alpha + \frac{\gamma}{4}\right) \frac{a^3}{12\sqrt{2}} + \left(\beta + \frac{\delta}{4}\right) \frac{a^{+4}}{96} + \left(\beta + \frac{\delta}{24}\right) \frac{a^{+3} a}{4} \\
 & + \underline{\left(\beta + \frac{\delta}{4}\right) \frac{a^{+2} a^2}{16}} + \left(\beta + \frac{\delta}{24}\right) \frac{a^+ a^3}{4} + \left(\beta + \frac{\delta}{4}\right) \frac{a^4}{96} + \left(\frac{\gamma}{480\sqrt{2}}\right) a^{+5} + \left(\frac{\gamma}{96\sqrt{2}}\right) a^{+4} a \\
 & + \left(\frac{\gamma}{48\sqrt{2}}\right) a^{+3} a^2 + \left(\frac{\gamma}{48\sqrt{2}}\right) a^{+2} a^3 + \left(\frac{\gamma}{96\sqrt{2}}\right) a^+ a^4 + \left(\frac{\gamma}{480\sqrt{2}}\right) a^5 + \left(\frac{\delta}{5760}\right) a^{+6} \\
 & + \left(\frac{\delta}{960}\right) a^{+5} a + \left(\frac{\delta}{384}\right) a^{+4} a^2 + \underline{\left(\frac{\delta}{288}\right) a^{+3} a^3} + \left(\frac{\delta}{384}\right) a^{+2} a^4 \\
 & + \left(\frac{\delta}{960}\right) a^+ a^5 + \left(\frac{\delta}{5760}\right) a^6
 \end{aligned} \tag{IV.1}$$

donde el Hamiltoniano diagonalizado a orden cero es:

$${}^0\mathbf{H}_0 = \frac{\omega}{2} + \omega \mathbf{a}^+ \mathbf{a} \quad (\text{IV.2})$$

Para poder llevar a cabo la diagonalización del Hamiltoniano anterior se requiere del siguiente operador de transformación:

$$\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_4 \quad (\text{IV.3})$$

el cual congruentemente con el Hamiltoniano, está dividido en órdenes de magnitud.

Con el objeto de simplificar el tratamiento se analizará la aplicación secuencial de cada uno de los operadores de transformación contenidos en la ecuación (IV.3). Hay que hacer énfasis que todo el tratamiento será analizado considerando una truncación a cuarto orden de magnitud. Lo anterior queda implícito en el Hamiltoniano inicial (ecuación IV.1) y en el operador de transformación [(ecuación (IV.3))] considerados

A continuación se muestran los resultados obtenidos después de aplicar las cuatro transformaciones en forma secuencial sobre el Hamiltoniano original.

### PRIMERA TRANSFORMACION.

Si se toma en cuenta la notación de conmutadores anidados se llega al siguiente Hamiltoniano transformado:

$$\begin{aligned}
 {}^1\mathbf{H}' = & {}^0\mathbf{H}_0 + {}^0\mathbf{H}_1 + {}^0\mathbf{H}_2 + {}^0\mathbf{H}_3 + {}^0\mathbf{H}_4 - i \left[ \mathbf{S}_1, {}^0\mathbf{H}_0 + {}^0\mathbf{H}_1 + {}^0\mathbf{H}_2 + {}^0\mathbf{H}_3 \right] \\
 & - \frac{1}{2} \left[ \mathbf{S}_1, \left[ \mathbf{S}_1, {}^0\mathbf{H}_0 + {}^0\mathbf{H}_1 + {}^0\mathbf{H}_2 \right] \right] + \frac{i}{6} \left[ \mathbf{S}_1, \left[ \mathbf{S}_1, \left[ \mathbf{S}_1, {}^0\mathbf{H}_0 + {}^0\mathbf{H}_1 \right] \right] \right] \\
 & - \frac{1}{24} \left[ \mathbf{S}_1, \left[ \mathbf{S}_1, \left[ \mathbf{S}_1, \left[ \mathbf{S}_1, {}^0\mathbf{H}_0 \right] \right] \right] \right] \quad . \quad (IV.4)
 \end{aligned}$$

De la ecuación anterior se pueden expresar los coeficientes del Hamiltoniano transformado en forma matricial:

$$\begin{aligned}
 {}^1\mathbf{h}' = & {}^0\mathbf{h}_0 + {}^0\mathbf{h}_1 + {}^0\mathbf{h}_2 + {}^0\mathbf{h}_3 + {}^0\mathbf{h}_4 + \left( \sum_i s_i^1 \mathbf{O}_i \right) \left( {}^0\mathbf{h}_0 + {}^0\mathbf{h}_1 + {}^0\mathbf{h}_2 + {}^0\mathbf{h}_3 \right) + \\
 & \frac{1}{2} \left( \sum_i s_i^1 \mathbf{O}_i \right)^2 \left( {}^0\mathbf{h}_0 + {}^0\mathbf{h}_1 + {}^0\mathbf{h}_2 \right) + \frac{1}{6} \left( \sum_i s_i^1 \mathbf{O}_i \right)^3 \left( {}^0\mathbf{h}_0 + {}^0\mathbf{h}_1 \right) + \\
 & \frac{1}{24} \left( \sum_i s_i^1 \mathbf{O}_i \right)^4 \left( {}^0\mathbf{h}_0 \right) \quad . \quad (IV.5)
 \end{aligned}$$

Los operadores de transformación que constituyen el operador  $S_1$  tienen como función diagonalizar los términos de primer orden de magnitud contenidos en  ${}^0H$  (Hamiltoniano inicial). El operador de transformación empleado para dicha diagonalización se muestra en la tabla IV.I.

TABLA IV.I

OPERADORES DE TRANSFORMACION DE PRIMER ORDEN.

$a^+$	$\frac{i\alpha}{4\omega\sqrt{2}}$
$a$	$-\frac{i\alpha}{4\omega\sqrt{2}}$
$a^{+3}$	$\frac{i\alpha}{36\omega\sqrt{2}}$
$a^{+2}a$	$\frac{i\alpha}{4\omega\sqrt{2}}$
$a^+a^2$	$-\frac{i\alpha}{4\omega\sqrt{2}}$
$a^3$	$-\frac{i\alpha}{36\omega\sqrt{2}}$

dando como resultado el siguiente Hamiltoniano diagonalizado a primer orden

$$\begin{aligned}
{}^1\mathbf{H} = & \left( \frac{\omega}{2} + \frac{\beta}{32} - \frac{11\alpha^2}{288\omega} - \frac{23\alpha^4}{3456\omega^3} + \frac{7\alpha^2\beta}{384\omega^2} - \frac{13\alpha\gamma}{1152\omega} + \frac{\delta}{384} \right) + \\
& \left( \frac{\alpha^3}{12\omega^2} - \frac{17\alpha\beta}{144\omega} + \frac{\gamma}{32} \right) \frac{\mathbf{a}^+}{\sqrt{2}} + \left( \frac{\alpha^3}{12\omega^2} - \frac{17\alpha\beta}{144\omega} + \frac{\gamma}{32} \right) \frac{\mathbf{a}}{\sqrt{2}} + \\
& \left( \frac{\beta}{16} - \frac{\alpha^2}{16\omega} - \frac{7\alpha^4}{576\omega^3} + \frac{173\alpha^2\beta}{3456\omega^2} - \frac{43\alpha\gamma}{1152\omega} + \frac{\delta}{128} \right) \mathbf{a}^{+2} + \\
& \left( \omega + \frac{\beta}{8} - \frac{5\alpha^2}{24\omega} - \frac{161\alpha^4}{1728\omega^3} + \frac{37\alpha^2\beta}{192\omega^2} - \frac{55\beta\gamma}{576\omega} + \frac{\delta}{64} \right) \mathbf{a}^+ \mathbf{a} + \\
& \left( \frac{\beta}{16} - \frac{\alpha^2}{16\omega} - \frac{7\alpha^4}{576\omega^3} + \frac{173\alpha^2\beta}{3456\omega^2} - \frac{43\alpha\gamma}{1152\omega} + \frac{\delta}{128} \right) \mathbf{a}^2 + \left( -\frac{\alpha^3}{54\omega^2} - \frac{\alpha\beta}{24\omega} + \frac{\gamma}{48} \right) \frac{\mathbf{a}^{+3}}{\sqrt{2}} \\
& + \left( \frac{2\alpha^3}{9\omega^2} - \frac{7\alpha\beta}{24\omega} + \frac{\gamma}{16} \right) \frac{\mathbf{a}^{+2} \mathbf{a}}{\sqrt{2}} + \left( \frac{2\alpha^3}{9\omega^2} - \frac{7\alpha\beta}{24\omega} + \frac{\gamma}{16} \right) \frac{\mathbf{a}^+ \mathbf{a}^2}{\sqrt{2}} + \left( -\frac{\alpha^3}{54\omega^2} - \frac{\alpha\beta}{24\omega} + \frac{\gamma}{48} \right) \frac{\mathbf{a}^3}{\sqrt{2}} \\
& \left( \beta + \frac{\alpha^2}{\omega} - \frac{65\alpha^4}{36\omega^3} - \frac{25\alpha^2\beta}{36\omega^2} - \frac{5\alpha\gamma}{12\omega} + \frac{\delta}{4} \right) \frac{\mathbf{a}^{+4}}{96} + \\
& \left( \frac{\beta}{24} - \frac{\alpha^2}{24\omega} - \frac{\alpha^4}{54\omega^3} + \frac{71\alpha^2\beta}{864\omega^2} - \frac{17\alpha\gamma}{288\omega} + \frac{\delta}{96} \right) \mathbf{a}^{+3} \mathbf{a} + \\
& \left( \frac{\beta}{16} - \frac{5\alpha^2}{48\omega} - \frac{23\alpha^4}{192\omega^3} + \frac{15\alpha^2\beta}{64\omega^2} - \frac{7\alpha\gamma}{64\omega} + \frac{\delta}{64} \right) \mathbf{a}^{+2} \mathbf{a}^2 + \\
& \left( \frac{\beta}{24} - \frac{\alpha^2}{24\omega} - \frac{\alpha^4}{54\omega^3} + \frac{71\alpha^2\beta}{864\omega^2} - \frac{17\alpha\gamma}{288\omega} + \frac{\delta}{96} \right) \mathbf{a}^+ \mathbf{a}^3 + \\
& \left( \beta + \frac{\alpha^2}{\omega} - \frac{65\alpha^4}{36\omega^3} - \frac{25\alpha^2\beta}{36\omega^2} - \frac{5\alpha\gamma}{12\omega} + \frac{\delta}{4} \right) \frac{\mathbf{a}^4}{96} +
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \left( \frac{\gamma}{480} + \frac{\alpha^3}{108\omega^2} + \frac{\alpha\beta}{144\omega} \right) \frac{\mathbf{a}^{+5}}{\sqrt{2}} + \left( \frac{\gamma}{96} - \frac{\alpha^3}{108\omega^2} - \frac{\alpha\beta}{48\omega} \right) \frac{\mathbf{a}^{+4} \mathbf{a}}{\sqrt{2}} + \\
& \left( \frac{\gamma}{48} + \frac{2\alpha^3}{27\omega^2} - \frac{7\alpha\beta}{72\omega} \right) \frac{\mathbf{a}^{+3} \mathbf{a}^2}{\sqrt{2}} + \left( \frac{\gamma}{48} + \frac{2\alpha^3}{27\omega^2} - \frac{7\alpha\beta}{72\omega} \right) \frac{\mathbf{a}^{+2} \mathbf{a}^3}{\sqrt{2}} + \\
& \left( \frac{\gamma}{96} - \frac{\alpha^3}{108\omega^2} - \frac{\alpha\beta}{48\omega} \right) \frac{\mathbf{a}^{+} \mathbf{a}^4}{\sqrt{2}} + \left( \frac{\gamma}{480} + \frac{\alpha^3}{108\omega^2} + \frac{\alpha\beta}{144\omega} \right) \frac{\mathbf{a}^5}{\sqrt{2}} + \\
& \left( \frac{\delta}{360} + \frac{\alpha^4}{27\omega^3} + \frac{\alpha^2\beta}{24\omega^2} + \frac{\alpha\gamma}{72\omega} \right) \frac{\mathbf{a}^{+6}}{16} + \left( \frac{\delta}{60} - \frac{13\alpha^4}{108\omega^3} - \frac{5\alpha^2\beta}{108\omega^2} - \frac{\alpha\gamma}{36\omega} \right) \frac{\mathbf{a}^{+5} \mathbf{a}}{16} + \\
& \left( \frac{\delta}{32} - \frac{\alpha^4}{18\omega^3} + \frac{71\alpha^2\beta}{288\omega^2} - \frac{17\alpha\gamma}{96\omega} \right) \frac{\mathbf{a}^{+4} \mathbf{a}^2}{12} + \left( \frac{\delta}{288} - \frac{23\alpha^4}{864\omega^3} + \frac{5\alpha^2\beta}{96\omega^2} - \frac{7\alpha\gamma}{288\omega} \right) \mathbf{a}^{+3} \mathbf{a}^3 + \\
& \left( \frac{\delta}{32} - \frac{\alpha^4}{18\omega^3} + \frac{71\alpha^2\beta}{288\omega^2} - \frac{17\alpha\gamma}{96\omega} \right) \frac{\mathbf{a}^{+2} \mathbf{a}^4}{12} + \left( \frac{\delta}{60} - \frac{13\alpha^4}{108\omega^3} - \frac{5\alpha^2\beta}{108\omega^2} - \frac{\alpha\gamma}{36\omega} \right) \frac{\mathbf{a}^{+} \mathbf{a}^5}{16} + \\
& \left( \frac{\delta}{360} + \frac{\alpha^4}{27\omega^3} + \frac{\alpha^2\beta}{24\omega^2} + \frac{\alpha\gamma}{72\omega} \right) \frac{\mathbf{a}^6}{16} , \tag{IV.6}
\end{aligned}$$

cuyo Hamiltoniano diagonal a orden uno queda invariante después de la primera transformación:

$${}^1\mathbf{H}_1 = \frac{\omega}{2} + \omega \mathbf{a}^+ \mathbf{a} = {}^0\mathbf{H}_0 \tag{IV.7}$$

Se observa de la ecuación (IV.6) que ninguno de los términos no-diagonales contienen a términos de primer orden de magnitud.



## SEGUNDA TRANSFORMACION.

Siguiendo el procedimiento aplicado en la primera transformación, la segunda transformación también se escribe en términos de los conmutadores anidados:

$$\begin{aligned}
 {}^2\mathbf{H}' = & {}^1\mathbf{H}_0 + {}^1\mathbf{H}_1 + {}^1\mathbf{H}_2 + {}^1\mathbf{H}_3 + {}^1\mathbf{H}_4 - i \left[ \mathbf{S}_2, {}^1\mathbf{H}_0 + {}^1\mathbf{H}_1 + {}^1\mathbf{H}_2 \right] \\
 & - \frac{1}{2} \left[ \mathbf{S}_2, \left[ \mathbf{S}_2, {}^1\mathbf{H}_0 \right] \right] \quad , \quad (IV.8)
 \end{aligned}$$

y con la ayuda de esta ecuación podemos obtener los coeficientes del Hamiltoniano transformado a segundo orden en forma matricial:

$$\begin{aligned}
 {}^2\mathbf{h}' = & {}^1\mathbf{h}_0 + {}^1\mathbf{h}_1 + {}^1\mathbf{h}_2 + {}^1\mathbf{h}_3 + {}^1\mathbf{h}_4 + \left( \sum_i s_i^2 \mathbf{O}_i \right) ({}^1\mathbf{h}_0 + {}^1\mathbf{h}_1 + {}^1\mathbf{h}_2) + \\
 & \frac{1}{2} \left( \sum_i s_i^1 \mathbf{O}_i \right)^2 ({}^1\mathbf{h}_0) \quad (IV.9)
 \end{aligned}$$

Cabe señalar nuevamente que los operadores de transformación que constituyen el operador  $\mathbf{S}_2$  diagonalizan solamente a los términos de segundo orden. La forma del operador  $\mathbf{S}_2$  se muestra en la tabla IV.II.

TABLA IV.II

## OPERADORES DE TRANSFORMACION DE SEGUNDO ORDEN.

$a^{+2}$	$\frac{i}{2\omega} \left( -\frac{\alpha^2}{16\omega} + \frac{\beta}{16} \right)$
$a^2$	$-\frac{i}{2\omega} \left( -\frac{\alpha^2}{16\omega} + \frac{\beta}{16} \right)$
$a^{+4}$	$\frac{i}{4\omega} \left( \frac{\alpha^2}{96\omega} + \frac{\beta}{96} \right)$
$a^{+3} a$	$\frac{i}{2\omega} \left( -\frac{\alpha^2}{24\omega} + \frac{\beta}{24} \right)$
$a^+ a^3$	$-\frac{i}{2\omega} \left( -\frac{\alpha^2}{24\omega} + \frac{\beta}{24} \right)$
$a^4$	$-\frac{i}{4\omega} \left( \frac{\alpha^2}{96\omega} + \frac{\beta}{96} \right)$

El resultado de la segunda transformación es la obtención de un Hamiltoniano diagonalizado a segundo orden:

$$\begin{aligned}
{}^2\mathbf{H}' = & \left( \frac{\omega}{2} + \frac{\beta}{32} - \frac{11\alpha^2}{288\omega} - \frac{7\beta^2}{2536\omega} - \frac{115\alpha^4}{13824\omega^3} + \frac{19\alpha^2\beta}{768\omega^2} - \frac{13\alpha\gamma}{1152\omega} + \frac{\delta}{384} \right) + \\
& \left( \frac{\alpha^3}{12\omega^2} - \frac{17\alpha\beta}{144\omega} + \frac{\gamma}{32} \right) \frac{\mathbf{a}^+}{\sqrt{2}} + \left( \frac{\alpha^3}{12\omega^2} - \frac{17\alpha\beta}{144\omega} + \frac{\gamma}{32} \right) \frac{\mathbf{a}}{\sqrt{2}} + \\
& \left( -\frac{19\beta^2}{1024\omega} - \frac{229\alpha^4}{9216\omega^3} + \frac{281\alpha^2\beta}{3456\omega^2} - \frac{43\alpha\gamma}{1152\omega} + \frac{\delta}{128} \right) \mathbf{a}^{+2} + \\
& \left( \omega + \frac{\beta}{8} - \frac{5\alpha^2}{24\omega} - \frac{\beta^2}{32\omega} - \frac{215\alpha^4}{1728\omega^3} + \frac{47\alpha^2\beta}{192\omega^2} - \frac{55\beta\gamma}{576\omega} + \frac{\delta}{64} \right) \mathbf{a}^+ \mathbf{a} + \\
& \left( -\frac{19\beta^2}{1024\omega} - \frac{229\alpha^4}{9216\omega^3} + \frac{281\alpha^2\beta}{3456\omega^2} - \frac{43\alpha\gamma}{1152\omega} + \frac{\delta}{128} \right) \mathbf{a}^2 + \\
& \left( -\frac{\alpha^3}{54\omega^2} - \frac{\alpha\beta}{24\omega} + \frac{\gamma}{48} \right) \frac{\mathbf{a}^{+3}}{\sqrt{2}} + \left( \frac{2\alpha^3}{9\omega^2} - \frac{7\alpha\beta}{24\omega} + \frac{\gamma}{16} \right) \frac{\mathbf{a}^{+2} \mathbf{a}}{\sqrt{2}} + \\
& \left( \frac{2\alpha^3}{9\omega^2} - \frac{7\alpha\beta}{24\omega} + \frac{\gamma}{16} \right) \frac{\mathbf{a}^+ \mathbf{a}^2}{\sqrt{2}} + \left( -\frac{\alpha^3}{54\omega^2} - \frac{\alpha\beta}{24\omega} + \frac{\gamma}{48} \right) \frac{\mathbf{a}^3}{\sqrt{2}} + \\
& \left( -\frac{5\beta^2}{16\omega} - \frac{185\alpha^4}{144\omega^3} - \frac{35\alpha^2\beta}{72\omega^2} - \frac{5\alpha\gamma}{12\omega} + \frac{\delta}{4} \right) \frac{\mathbf{a}^4}{96} + \\
& \left( -\frac{11\beta^2}{384\omega} - \frac{157\alpha^4}{3456\omega^3} + \frac{119\alpha^2\beta}{864\omega^2} - \frac{17\alpha\gamma}{288\omega} + \frac{\delta}{96} \right) \mathbf{a}^{+3} \mathbf{a} + \\
& \left( \frac{\beta}{16} - \frac{5\alpha^2}{48\omega} - \frac{17\beta^2}{512\omega} - \frac{235\alpha^4}{1536\omega^3} + \frac{75\alpha^2\beta}{256\omega^2} - \frac{7\alpha\gamma}{64\omega} + \frac{\delta}{64} \right) \mathbf{a}^{+2} \mathbf{a}^2 + \\
& \left( -\frac{11\beta^2}{384\omega} - \frac{157\alpha^4}{3456\omega^3} + \frac{119\alpha^2\beta}{864\omega^2} - \frac{17\alpha\gamma}{288\omega} + \frac{\delta}{96} \right) \mathbf{a}^+ \mathbf{a}^3 + \\
& \left( -\frac{5\beta^2}{16\omega} - \frac{185\alpha^4}{144\omega^3} - \frac{35\alpha^2\beta}{72\omega^2} - \frac{5\alpha\gamma}{12\omega} + \frac{\delta}{4} \right) \frac{\mathbf{a}^4}{96} +
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \left( \frac{\gamma}{480} + \frac{\alpha^3}{108\omega^2} + \frac{\alpha\beta}{144\omega} \right) \frac{a^+{}^5}{\sqrt{2}} + \left( \frac{\gamma}{96} - \frac{\alpha^3}{108\omega^2} - \frac{5\alpha\beta}{48\omega} \right) \frac{a^+{}^4 a}{\sqrt{2}} + \\
& \left( \frac{\gamma}{48} + \frac{2\alpha^3}{27\omega^2} - \frac{7\alpha\beta}{72\omega} \right) \frac{a^+{}^3 a^2}{\sqrt{2}} + \left( \frac{\gamma}{48} + \frac{2\alpha^3}{27\omega^2} - \frac{7\alpha\beta}{72\omega} \right) \frac{a^+{}^2 a^3}{\sqrt{2}} + \\
& \left( \frac{\gamma}{96} - \frac{\alpha^3}{108\omega^2} - \frac{5\alpha\beta}{48\omega} \right) \frac{a^+ a^4}{\sqrt{2}} + \left( \frac{\gamma}{480} + \frac{\alpha^3}{108\omega^2} + \frac{\alpha\beta}{144\omega} \right) \frac{a^5}{\sqrt{2}} + \\
& \left( \frac{\beta^2}{288\omega} + \frac{\delta}{360} + \frac{29\alpha^4}{864\omega^3} + \frac{\alpha^2\beta}{24\omega^2} + \frac{\alpha\gamma}{72\omega} \right) \frac{a^+{}^6}{16} + \\
& \left( -\frac{\beta^2}{48\omega} + \frac{\delta}{60} - \frac{37\alpha^4}{432\omega^3} - \frac{7\alpha^2\beta}{216\omega^2} - \frac{\alpha\gamma}{36\omega} \right) \frac{a^+{}^5 a}{16} + \\
& \left( -\frac{11\beta^2}{128\omega} + \frac{\delta}{32} - \frac{157\alpha^4}{1152\omega^3} + \frac{119\alpha^2\beta}{288\omega^2} - \frac{17\alpha\gamma}{96\omega} \right) \frac{a^+{}^4 a^2}{12} + \\
& \left( -\frac{17\beta^2}{2304\omega} + \frac{\delta}{288} - \frac{235\alpha^4}{6912\omega^3} + \frac{25\alpha^2\beta}{384\omega^2} - \frac{7\alpha\gamma}{288\omega} \right) \frac{a^+{}^3 a^3}{12} + \\
& \left( -\frac{11\beta^2}{128\omega} + \frac{\delta}{32} - \frac{157\alpha^4}{1152\omega^3} + \frac{119\alpha^2\beta}{288\omega^2} - \frac{17\alpha\gamma}{96\omega} \right) \frac{a^+{}^2 a^4}{12} + \\
& \left( -\frac{\beta^2}{48\omega} + \frac{\delta}{60} - \frac{37\alpha^4}{432\omega^3} - \frac{7\alpha^2\beta}{216\omega^2} - \frac{\alpha\gamma}{36\omega} \right) \frac{a^+ a^5}{16} + \\
& \left( \frac{\beta^2}{288\omega} + \frac{\delta}{360} + \frac{29\alpha^4}{864\omega^3} + \frac{\alpha^2\beta}{24\omega^2} + \frac{\alpha\gamma}{72\omega} \right) \frac{a^6}{16}
\end{aligned} \tag{IV.10}$$

De la ecuación anterior se observa que ninguno de los términos no-diagonales contienen constantes de segundo orden de magnitud. Mientras que el Hamiltoniano diagonal a orden dos tiene la siguiente forma:

$${}^2\mathbf{H}_2 = \left( \frac{\omega}{2} + \frac{\beta}{32} - \frac{11\alpha^2}{288\omega} \right) + \left( \omega + \frac{\beta}{8} - \frac{5\alpha^2}{24\omega} \right) \mathbf{a} + \mathbf{a} + \left( \frac{\beta}{16} - \frac{5\alpha^2}{48\omega} \right) \mathbf{a} + {}^2\mathbf{a}^2 \quad (\text{IV.11})$$

### TERCERA TRANSFORMACION.

La tercera transformación se lleva a cabo tomando como base las dos primeras, cuya representación en términos de conmutadores anidados es:

$${}^3\mathbf{H}' = {}^2\mathbf{H}_0 + {}^2\mathbf{H}_1 + {}^2\mathbf{H}_2 + {}^2\mathbf{H}_3 + {}^2\mathbf{H}_4 - i \left[ \mathbf{S}_3, {}^2\mathbf{H}_0 + {}^2\mathbf{H}_1 \right] \quad (\text{IV.12})$$

escribiéndose los coeficientes del Hamiltoniano transformado en forma matricial como:

$${}^3\mathbf{h}' = {}^2\mathbf{h}_0 + {}^2\mathbf{h}_1 + {}^2\mathbf{h}_2 + {}^2\mathbf{h}_3 + {}^2\mathbf{h}_4 + \left( \sum_i s_i^3 \mathbf{O}_i \right) \left( {}^2\mathbf{h}_0 + {}^2\mathbf{h}_1 \right) \quad (\text{IV.13})$$

con la ecuación (IV.13) se pueden eliminar los términos de tercer orden de magnitud bajo la construcción del operador de transformación  $\mathbf{S}_3$  que se muestra en la tabla IV.III.

TABLA IV.III.

## OPERADORES DE TRANSFORMACION DE TERCER ORDEN.

$a^+$	$\frac{i}{\omega\sqrt{2}}\left(\frac{\delta}{32} + \frac{\alpha^3}{12\omega^2} - \frac{17\alpha\beta}{144\omega}\right)$
$a$	$-\frac{i}{\omega\sqrt{2}}\left(\frac{\delta}{32} + \frac{\alpha^3}{12\omega^2} - \frac{17\alpha\beta}{144\omega}\right)$
$a^{+3}$	$\frac{i}{3\omega\sqrt{2}}\left(\frac{\delta}{48} - \frac{\alpha^3}{54\omega^2} - \frac{\alpha\beta}{24\omega}\right)$
$a^{+2}a$	$\frac{i}{\omega\sqrt{2}}\left(\frac{\delta}{16} + \frac{2\alpha^3}{9\omega^2} - \frac{7\alpha\beta}{24\omega}\right)$
$a^+a^2$	$-\frac{i}{\omega\sqrt{2}}\left(\frac{\delta}{16} + \frac{2\alpha^3}{9\omega^2} - \frac{7\alpha\beta}{24\omega}\right)$
$a^3$	$-\frac{i}{3\omega\sqrt{2}}\left(\frac{\delta}{48} - \frac{\alpha^3}{54\omega^2} - \frac{\alpha\beta}{24\omega}\right)$
$a^{+5}$	$\frac{i}{5\omega\sqrt{2}}\left(\frac{\delta}{480} + \frac{\alpha^3}{108\omega^2} + \frac{\alpha\beta}{144\omega}\right)$
$a^{+4}a$	$\frac{i}{3\omega\sqrt{2}}\left(\frac{\delta}{96} - \frac{\alpha^3}{108\omega^2} - \frac{\alpha\beta}{48\omega}\right)$
$a^{+3}a^2$	$\frac{i}{\omega\sqrt{2}}\left(\frac{\delta}{48} + \frac{2\alpha^3}{27\omega^2} - \frac{7\alpha\beta}{72\omega}\right)$
$a^{+2}a^3$	$-\frac{i}{\omega\sqrt{2}}\left(\frac{\delta}{48} + \frac{2\alpha^3}{27\omega^2} - \frac{7\alpha\beta}{72\omega}\right)$
$a^+a^4$	$-\frac{i}{3\omega\sqrt{2}}\left(\frac{\delta}{96} - \frac{\alpha^3}{108\omega^2} - \frac{\alpha\beta}{48\omega}\right)$
$a^5$	$-\frac{i}{5\omega\sqrt{2}}\left(\frac{\delta}{480} + \frac{\alpha^3}{108\omega^2} + \frac{\alpha\beta}{144\omega}\right)$

La tercera transformación da como resultado la obtención de un Hamiltoniano parcialmente diagonal (eliminación de las constantes moleculares de tercer orden de magnitud):

$$\begin{aligned}
{}^3\mathbf{H}' = & \left( \frac{\omega}{2} + \frac{\beta}{32} - \frac{11\alpha^2}{288\omega} - \frac{7\beta^2}{1536\omega} - \frac{155\alpha^4}{13824\omega^3} + \frac{19\alpha^2\beta}{768\omega^2} - \frac{13\alpha\gamma}{1152\omega} + \frac{\delta}{384} \right) + \\
& \left( -\frac{19\beta^2}{1024\omega} - \frac{229\alpha^4}{9216\omega^3} + \frac{281\alpha^2\beta}{3456\omega^2} - \frac{43\alpha\gamma}{1152\omega} + \frac{\delta}{128} \right) \mathbf{a}^{+2} + \\
& \left( \omega + \frac{\beta}{8} - \frac{5\alpha^2}{24\omega} - \frac{\beta^2}{32\omega} - \frac{215\alpha^4}{1728\omega^3} + \frac{47\alpha^2\beta}{192\omega^2} - \frac{55\beta\gamma}{576\omega} + \frac{\delta}{64} \right) \mathbf{a}^+ \mathbf{a} + \\
& \left( -\frac{19\beta^2}{1024\omega} - \frac{229\alpha^4}{9216\omega^3} + \frac{281\alpha^2\beta}{3456\omega^2} - \frac{43\alpha\gamma}{1152\omega} + \frac{\delta}{128} \right) \mathbf{a}^2 + \\
& \left( -\frac{5\beta^2}{1536\omega} - \frac{185\alpha^4}{13824\omega^3} - \frac{35\alpha^2\beta}{6912\omega^2} - \frac{5\alpha\gamma}{1152\omega} + \frac{\delta}{384} \right) \mathbf{a}^{+4} + \\
& \left( -\frac{11\beta^2}{384\omega} - \frac{157\alpha^4}{3456\omega^3} + \frac{119\alpha^2\beta}{864\omega^2} - \frac{17\alpha\gamma}{288\omega} + \frac{\delta}{96} \right) \mathbf{a}^{+3} \mathbf{a} + \\
& \left( \frac{\beta}{16} - \frac{5\alpha^2}{48\omega} - \frac{17\beta^2}{512\omega} - \frac{235\alpha^4}{1536\omega^3} + \frac{75\alpha^2\beta}{256\omega^2} - \frac{7\alpha\gamma}{64\omega} + \frac{\delta}{64} \right) \mathbf{a}^{+2} \mathbf{a}^2 + \\
& \left( -\frac{11\beta^2}{384\omega} - \frac{157\alpha^4}{3456\omega^3} + \frac{119\alpha^2\beta}{864\omega^2} - \frac{17\alpha\gamma}{288\omega} + \frac{\delta}{96} \right) \mathbf{a}^+ \mathbf{a}^3 + \\
& \left( -\frac{5\beta^2}{1536\omega} - \frac{185\alpha^4}{13824\omega^3} - \frac{35\alpha^2\beta}{6912\omega^2} - \frac{5\alpha\gamma}{1152\omega} + \frac{\delta}{384} \right) \mathbf{a}^4 +
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \left( \frac{\beta^2}{4608\omega} + \frac{\delta}{5760} + \frac{29\alpha^4}{13824\omega^3} + \frac{\alpha^2\beta}{384\omega^2} + \frac{\alpha\gamma}{1152\omega} \right) \mathbf{a}^{+6} + \\
& \left( -\frac{\beta^2}{768\omega} + \frac{\delta}{960} - \frac{37\alpha^4}{6912\omega^3} - \frac{7\alpha^2\beta}{3456\omega^2} - \frac{\alpha\gamma}{576\omega} \right) \mathbf{a}^{+5} \mathbf{a} + \\
& \left( -\frac{11\beta^2}{1536\omega} + \frac{\delta}{384} - \frac{157\alpha^4}{13824\omega^3} + \frac{119\alpha^2\beta}{3456\omega^2} - \frac{17\alpha\gamma}{1152\omega} \right) \mathbf{a}^{+4} \mathbf{a}^2 + \\
& \left( -\frac{17\beta^2}{2304\omega} + \frac{\delta}{288} - \frac{235\alpha^4}{6912\omega^3} + \frac{25\alpha^2\beta}{384\omega^2} - \frac{7\alpha\gamma}{288\omega} \right) \mathbf{a}^{+3} \mathbf{a}^3 + \\
& \left( -\frac{11\beta^2}{1536\omega} + \frac{\delta}{384} - \frac{157\alpha^4}{13824\omega^3} + \frac{119\alpha^2\beta}{3456\omega^2} - \frac{17\alpha\gamma}{1152\omega} \right) \mathbf{a}^{+2} \mathbf{a}^4 + \\
& \left( -\frac{\beta^2}{768\omega} + \frac{\delta}{960} - \frac{37\alpha^4}{6912\omega^3} - \frac{7\alpha^2\beta}{3456\omega^2} - \frac{\alpha\gamma}{576\omega} \right) \mathbf{a}^{+} \mathbf{a}^5 + \\
& \left( \frac{\beta^2}{4608\omega} + \frac{\delta}{5760} + \frac{29\alpha^4}{13824\omega^3} + \frac{\alpha^2\beta}{384\omega^2} + \frac{\alpha\gamma}{1152\omega} \right) \mathbf{a}^6
\end{aligned} \tag{IV.14}$$

Se observa de la ecuación anterior que el efecto de la tercera transformación es el de eliminar las constantes moleculares de tercer orden al igual que los operadores de ascenso y descenso de grado impar.

El Hamiltoniano diagonalizado a tercer orden resulta invariante respecto al Hamiltoniano diagonal de segundo orden:

$${}^3\mathbf{H}_3 = \left( \frac{\omega}{2} + \frac{\beta}{32} - \frac{11\alpha^2}{288\omega} \right) + \left( \omega + \frac{\beta}{8} - \frac{5\alpha^2}{24\omega} \right) \mathbf{a}^{+} \mathbf{a} + \left( \frac{\beta}{16} - \frac{5\alpha^2}{48\omega} \right) \mathbf{a}^{+2} \mathbf{a}^2. \tag{IV.15}$$



#### CUARTA TRANSFORMACION

Se debe hacer énfasis en que la eliminación de los términos no-diagonales se realiza en forma secuencial, de tal forma que para construir el operador de transformación se tomen como base las constantes moleculares del Hamiltoniano previamente transformado:

$${}^4\mathbf{H}' = {}^3\mathbf{H}_0 + {}^3\mathbf{H}_1 + {}^3\mathbf{H}_2 + {}^3\mathbf{H}_3 + {}^3\mathbf{H}_4 - i \left[ \mathbf{S}_4, {}^3\mathbf{H}_0 \right] \quad , \quad (\text{IV.16})$$

donde los coeficientes del Hamiltoniano transformado a cuarto orden en forma matricial se expresan de la siguiente manera:

$${}^4\mathbf{h}' = {}^3\mathbf{h}_0 + {}^3\mathbf{h}_1 + {}^3\mathbf{h}_2 + {}^3\mathbf{h}_3 + {}^3\mathbf{h}_4 + \left( \sum_i s_i^4 \mathbf{O}_i \right) ({}^3\mathbf{h}_0) \quad . \quad (\text{IV.17})$$

La construcción del operador de transformación  $\mathbf{S}_4$  se ilustra en la tabla IV.IV.

TABLA IV.

## OPERADORES DE TRANSFORMACION DE CUARTO ORDEN.

$a^{+2}$	$\frac{i}{2\omega} \left( -\frac{19\beta^2}{1024\omega} - \frac{229\alpha^4}{9216\omega^3} + \frac{281\alpha^2\beta}{3456\omega^2} - \frac{43\alpha\gamma}{1152\omega} + \frac{\delta}{128} \right)$
$a^2$	$-\frac{i}{2\omega} \left( -\frac{19\beta^2}{1024\omega} - \frac{229\alpha^4}{9216\omega^3} + \frac{281\alpha^2\beta}{3456\omega^2} - \frac{43\alpha\gamma}{1152\omega} + \frac{\delta}{128} \right)$
$a^{+4}$	$\frac{i}{4\omega} \left( -\frac{5\beta^2}{1536\omega} - \frac{185\alpha^4}{13824\omega^3} - \frac{35\alpha^2\beta}{6912\omega^2} - \frac{5\alpha\gamma}{1152\omega} + \frac{\delta}{384} \right)$
$a^{+3}a$	$\frac{i}{2\omega} \left( -\frac{11\beta^2}{384\omega} - \frac{157\alpha^4}{3456\omega^3} + \frac{119\alpha^2\beta}{864\omega^2} - \frac{17\alpha\gamma}{288\omega} + \frac{\delta}{96} \right)$
$a^{+a^3}$	$-\frac{i}{2\omega} \left( -\frac{11\beta^2}{384\omega} - \frac{157\alpha^4}{3456\omega^3} + \frac{119\alpha^2\beta}{864\omega^2} - \frac{17\alpha\gamma}{288\omega} + \frac{\delta}{96} \right)$
$a^4$	$-\frac{i}{4\omega} \left( -\frac{5\beta^2}{1536\omega} - \frac{185\alpha^4}{13824\omega^3} - \frac{35\alpha^2\beta}{6912\omega^2} - \frac{5\alpha\gamma}{1152\omega} + \frac{\delta}{384} \right)$
$a^{+6}$	$\frac{i}{6\omega} \left( \frac{\beta^2}{4608\omega} + \frac{\delta}{5760} + \frac{29\alpha^4}{13824\omega^3} + \frac{\alpha^2\beta}{384\omega^2} + \frac{\alpha\gamma}{1152\omega} \right)$
$a^{+5}a$	$\frac{i}{4\omega} \left( -\frac{\beta^2}{768\omega} + \frac{\delta}{960} - \frac{37\alpha^4}{6912\omega^3} - \frac{7\alpha^2\beta}{3456\omega^2} - \frac{\alpha\gamma}{576\omega} \right)$
$a^{+4}a^2$	$\frac{i}{2\omega} \left( -\frac{11\beta^2}{1536\omega} + \frac{\delta}{384} - \frac{157\alpha^4}{13824\omega^3} + \frac{119\alpha^2\beta}{3456\omega^2} - \frac{17\alpha\gamma}{1152\omega} \right)$
$a^{+2}a^4$	$-\frac{i}{2\omega} \left( -\frac{11\beta^2}{1536\omega} + \frac{\delta}{384} - \frac{157\alpha^4}{13824\omega^3} + \frac{119\alpha^2\beta}{3456\omega^2} - \frac{17\alpha\gamma}{1152\omega} \right)$
$a^{+a^5}$	$-\frac{i}{4\omega} \left( -\frac{\beta^2}{768\omega} + \frac{\delta}{960} - \frac{37\alpha^4}{6912\omega^3} - \frac{7\alpha^2\beta}{3456\omega^2} - \frac{\alpha\gamma}{576\omega} \right)$
$a^6$	$-\frac{i}{6\omega} \left( \frac{\beta^2}{4608\omega} + \frac{\delta}{5760} + \frac{29\alpha^4}{13824\omega^3} + \frac{\alpha^2\beta}{384\omega^2} + \frac{\alpha\gamma}{1152\omega} \right)$

Una vez realizada la eliminación de los términos no diagonales por medio del operador de transformación del orden de magnitud adecuado, se obtiene finalmente el Hamiltoniano completamente diagonal:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{H}' = & \left( \frac{\omega}{2} + \frac{\beta}{32} - \frac{11\alpha^2}{288\omega} - \frac{7\beta^2}{1536\omega} - \frac{155\alpha^4}{13824\omega^3} + \frac{19\alpha^2\beta}{768\omega^2} - \frac{13\alpha\gamma}{1152\omega} + \frac{\delta}{384} \right) + \\
 & \left( \omega + \frac{\beta}{8} - \frac{5\alpha^2}{24\omega} - \frac{\beta^2}{32\omega} - \frac{215\alpha^4}{1728\omega^3} + \frac{47\alpha^2\beta}{192\omega^2} - \frac{55\beta\gamma}{576\omega} + \frac{\delta}{64} \right) \mathbf{a}^+ \mathbf{a} + \\
 & \left( \frac{\beta}{16} - \frac{5\alpha^2}{48\omega} - \frac{17\beta^2}{512\omega} - \frac{235\alpha^4}{1536\omega^3} + \frac{75\alpha^2\beta}{256\omega^2} - \frac{7\alpha\gamma}{64\omega} + \frac{\delta}{64} \right) \mathbf{a}^{+2} \mathbf{a}^2 + \\
 & \left( -\frac{17\beta^2}{2304\omega} + \frac{\delta}{288} - \frac{235\alpha^4}{6912\omega^3} + \frac{25\alpha^2\beta}{384\omega^2} - \frac{7\alpha\gamma}{288\omega} \right) \mathbf{a}^{+3} \mathbf{a}^3
 \end{aligned} \tag{IV.18}$$

Con la obtención del Hamiltoniano completamente diagonal, ecuación (IV.18), se puede proceder directamente al cálculo de la energía vibracional:

$$E_v = \langle v | \mathbf{H}' | v \rangle \tag{IV.19}$$

cuya expresión desarrollada toma la siguiente forma:

$$\begin{aligned}
 E_v = & \left( \frac{\omega}{2} + \frac{\beta}{32} - \frac{11\alpha^2}{288\omega} - \frac{7\beta^2}{1536\omega} - \frac{155\alpha^4}{13824\omega^3} + \frac{19\alpha^2\beta}{768\omega^2} - \frac{13\alpha\gamma}{1152\omega} + \frac{\delta}{384} \right) + \\
 & \left( \omega + \frac{\beta}{16} - \frac{5\alpha^2}{48\omega} - \frac{59\beta^2}{4608\omega} - \frac{545\alpha^4}{13824\omega^3} + \frac{21\alpha^2\beta}{256\omega^2} - \frac{5\beta\gamma}{144\omega} \right) v \\
 & \left( \frac{\beta}{16} - \frac{5\alpha^2}{48\omega} - \frac{17\beta^2}{1536\omega} - \frac{705\alpha^4}{13824\omega^3} + \frac{25\alpha^2\beta}{256\omega^2} - \frac{7\alpha\gamma}{192\omega} + \frac{\delta}{192} \right) v^2 \\
 & \left( -\frac{17\beta^2}{2304\omega} + \frac{\delta}{288} - \frac{235\alpha^4}{6912\omega^3} + \frac{25\alpha^2\beta}{384\omega^2} - \frac{7\alpha\gamma}{288\omega} \right) v^3 \quad . \quad (IV.20)
 \end{aligned}$$

Obteniéndose que la transición de la energía del estado  $v$  al estado  $v+1$  es:

$$\begin{aligned}
 \Delta E_{v \rightarrow v+1} = & \left( \omega + \frac{\beta}{8} - \frac{5\alpha^2}{24\omega} - \frac{\beta^2}{32\omega} - \frac{215\alpha^4}{1728\omega^3} + \frac{47\alpha^2\beta}{192\omega^2} - \frac{55\alpha\gamma}{576\omega} + \frac{\delta}{64} \right) + \\
 & \left( \frac{\beta}{8} - \frac{5\alpha^2}{24\omega} - \frac{17\beta^2}{384\omega} - \frac{235\alpha^4}{1152\omega^3} + \frac{25\alpha^2\beta}{64\omega^2} - \frac{7\alpha\gamma}{48\omega} + \frac{\delta}{48} \right) v \\
 & \left( -\frac{17\beta^2}{768\omega} + \frac{\delta}{96} - \frac{235\alpha^4}{2304\omega^3} + \frac{25\alpha^2\beta}{128\omega^2} - \frac{7\alpha\gamma}{96\omega} \right) v^2 \quad . \quad (IV.21)
 \end{aligned}$$

La ecuación (IV.21) está directamente relacionada con la determinación de las líneas espectrales correspondientes a una molécula.

La obtención de un Hamiltoniano completamente diagonal y su correspondiente energía se utilizan para llevar a cabo el ajuste de espectros en moléculas diatómicas (1 modo normal de vibración). En este estudio se escogieron moléculas cuyos datos experimentales se encuentran reportados en la literatura (  $H_2$ , HD y  $D_2$  ).

En las siguientes tablas se muestran los resultados obtenidos mediante un ajuste del espectro experimental tomando como base a la ecuación (IV.21). En las primeras tres tablas se utilizan todos los datos experimentales reportados en la literatura.

En las últimas tres tablas, para ser consistentes y obtener un mejor valor de desviación estandar solamente se utilizan diez puntos.

En la primera serie de tablas (I- III) se incluye una columna con los datos obtenidos por **Ali Reza Hashemi-Attar, Beckel Charles L. y Kwong Robin B.** <sup>(28,29,30)</sup>

Cabe hacer mención de dos puntos importantes:

- 1) La precisión obtenida por estos autores es mucho mayor debido a que se utiliza un mayor número de parámetros efectivos para el ajuste.
- 2) La precisión para la energía utilizada por ellos es un desarrollo en series, que no está relacionado con el concepto de operadores, siendo ésta la parte fundamental del presente trabajo.

TABLA II  
MOLECULA DE H<sub>2</sub>.<sup>(28)</sup>

Número cuántico vibracional	Valores de la energía experimental ( $\Delta E_{v-v+1}$ ) (cm <sup>-1</sup> )	Valores de la energía calculada en este trabajo ( $\Delta E_{v-v+1}$ ) (cm <sup>-1</sup> )	Diferencias de los valores en las energías calculadas y experimentales (cm <sup>-1</sup> )	Valores de la energía calculada por Ch.L.Beckel y A.Hashemi. <sup>(30)</sup> ( $\Delta E_{v-v+1}$ ) (cm <sup>-1</sup> )
0	4161.140	4076.397	84.74292	4161.200
1	3925.980	3906.729	19.25073	3925.830
2	3695.240	3721.209	25.96875	3695.360
3	3468.010	3519.836	51.82593	3467.950
4	3241.560	3302,611	61.05054	3241.550
5	3013.730	3069.533	55.80322	3013.850
6	2782.180	2820.603	38.42334	2782.130
7	2543.140	2555.821	12.68091	2543.150
8	2292.96	2275.186	17.77368	2292.900
9	2026.260	1978.699	47.56091	2026.270
10	1736.660	1666.360	70.30042	1736.630
11	1414.980	1338.168	76.81213	1415.040

1 2	1049.180	994.1236	55.05646	1049.170
1 3	621.960	634.2271	12.26703	621.950
1 4	145.000	258.4781	113.4781	145.000

$$\Delta E_{\text{promedio}} = 29.3590 \text{ cm}^{-1}$$

TABLA II  
MOLECULA HD.<sup>(29,30)</sup>

Número cuántico vibracional	Valores de la energía experimental ( $\Delta E_{v-v+1}$ ) ( $\text{cm}^{-1}$ )	Valores de la energía calculada en este trabajo ( $\Delta E_{v-v+1}$ ) ( $\text{cm}^{-1}$ )	Diferencias de los valores en las energías calculadas y experimentales ( $\text{cm}^{-1}$ )	Valores de la energía calculada por Ch.L.Beckel y A.Hashemi. <sup>(30)</sup> ( $\Delta E_{v-v+1}$ ) ( $\text{cm}^{-1}$ )
0	3632.100	3560.376	71.71363	3632.120
1	3454.730	3431.242	23.48804	3454.700
2	3280.840	3292.456	11.61597	3280.750
3	3109.160	3144.018	34.85840	3109.250
4	2939.190	2985.929	46.73926	2939.140
5	2769.130	2818.189	49.05884	2769.210
6	2598.120	2640.796	42.67627	2598.110
7	2424.350	2453.753	29.40259	2424.300
8	2245.950	2257.057	11.10742	2245.960
9	2060.900	2050.711	10.18921	2060.900
10	1866.490	1834.712	31.77771	1866.450
11	1659.210	1609.062	50.14758	1659.250
12	1435.060	1373.761	61.29919	1435.060



13	1188.300	1128.808	59.49219	1188.310
14	911.6600	874.2034	37.45660	911.6500
15	595.2700	609.9473	14.67731	595.2700
16	230.6000	336.0397	105.4397	230.6000

$$\Delta E_{\text{promedio}} = 25.0110 \text{ cm}^{-1}$$

TABLA III  
MOLECULA D<sub>2</sub><sup>(29,30)</sup>

Número cuántico vibracional	Valores de la energía experimental ( $\Delta E_{v-v+1}$ ) (cm <sup>-1</sup> )	Valores de la energía calculada en este trabajo ( $\Delta E_{v-v+1}$ ) (cm <sup>-1</sup> )	Diferencias de los valores en las energías calculadas y experimentales (cm <sup>-1</sup> )	Valores de la energía calculada por Ch.L.Beckel y A.Hashemi. <sup>(30)</sup> ( $\Delta E_{v-v+1}$ ) (cm <sup>-1</sup> )
0	2993.570	2929.240	64.33032	2993.580
1	2874.380	2844.616	29.76367	2874.530
2	2757.180	2754.732	2.447754	2757.550
3	2642.200	2659.587	17.38745	2642.200
4	2528.080	2559.182	31.10205	2528.020
5	2414.520	2453.516	38.99585	2414.540
6	2301.210	2342.589	41.37915	2301.230
7	2187.510	2226.402	38.89160	2187.500
8	2072.610	2104.954	32.34351	2072.700
9	1956.140	1978.245	22.10474	1956.100
10	1836.870	1846.275	9.405273	1836.860
11	1714.000	1709.045	4.954956	1714.990

12	1586.390	1566.554	19.83582	1586.340
13	1452.520	1418.803	33.71729	1452.520
14	1310.840	1265.791	45.04944	1310.850
15	1159.270	1107.518	51.75232	1159.270
16	995.1400	943.9842	51.15582	995.2000
17	815.4300	775.1900	40.23999	815.3900
18	615.7200	601.1351	14.58484	615.7100
19	391.1500	421.8196	30.66959	391.1600
20	141.6900	237.2434	95.55338	141.6900

$$\Delta E_{\text{promedio}} = 21.2860 \text{ cm}^{-1}$$

TABLA IV  
MOLECULA DE H<sub>2</sub>.<sup>(28)</sup>

Número cuántico vibracional	Valores de la energía experimental ( $\Delta E_{v-v+1}$ ) (cm <sup>-1</sup> )	Valores de la energía calculada en este trabajo ( $\Delta E_{v-v+1}$ ) (cm <sup>-1</sup> )	Diferencias de los valores en las energías calculadas y experimentales (cm <sup>-1</sup> )
0	4161.140	4143.407	17.73291
1	3925.980	3928.232	2.25244
2	3695.240	3707.870	12.62988
3	3468.010	3482.319	14.30933
4	3241.560	3251.581	10.02075
5	3013.730	3015.654	1.92431
6	2782.180	2774.540	7.63989
7	2543.140	2528.238	14.90210
8	2292.96	2276.748	16.21240
9	2026.260	2020.070	6.19043
10	1736.660	1758.204	21.54358

$$\Delta E_{\text{promedio}} = 6.3643 \text{ cm}^{-1}$$

TABLA V  
MOLECULA DE HD.<sup>(29,30)</sup>

Número cuántico vibracional	Valores de la energía experimental ( $\Delta E_{v-v+1}$ ) ( $\text{cm}^{-1}$ )	Valores de la energía calculada en este trabajo ( $\Delta E_{v-v+1}$ ) ( $\text{cm}^{-1}$ )	Diferencias de los valores en las energías calculadas y experimentales ( $\text{cm}^{-1}$ )
0	3632.100	3623.556	8.54443
1	3454.730	3455.997	1.26709
2	3280.840	3286.848	6.00781
3	3109.160	3116.108	6.94848
4	2939.190	2943.778	4.58837
5	2769.130	2769.858	0.72802
6	2598.120	2594.347	3.77319
7	2424.350	2417.245	7.10473
8	2245.950	2238.553	7.39648
9	2060.900	2058.271	2.62866
10	1866.490	1876.398	9.90832

$$\Delta E_{\text{promedio}} = 2.9957 \text{ cm}^{-1}$$

TABLA VI  
MOLECULA DE D<sub>2</sub><sup>(29,30)</sup>

Número cuántico vibracional	Valores de la energía experimental ( $\Delta E_{v-v+1}$ ) (cm <sup>-1</sup> )	Valores de la energía calculada en este trabajo ( $\Delta E_{v-v+1}$ ) (cm <sup>-1</sup> )	Diferencias de los valores en las energías calculadas y experimentales (cm <sup>-1</sup> )
0	2993.570	2990.170	3.39965
1	2874.380	2874.963	0.58325
2	2757.180	2759.809	2.62939
3	2642.200	2644.708	2.50854
4	2528.080	2529.661	1.58105
5	2414.520	2414.667	0.14697
6	2301.210	2299.726	1.48364
7	2187.510	2184.839	2.67114
8	2072.610	2070.005	2.60546
9	1956.140	1955.224	0.91638
10	1836.870	1840.496	3.62597

$$\Delta E_{\text{promedio}} = 1.1459 \text{ cm}^{-1}$$

## U. Discusión de resultados.

En el presente capítulo se analizan los conceptos que sirvieron de base para la elaboración del trabajo, así como los resultados obtenidos durante el desarrollo del método empleado.

1. El concepto que sirve de plataforma es el de establecer un orden de magnitud que se encuentra asociado con las constantes moleculares involucradas en el Hamiltoniano modelo representado en una base de operadores de ascenso y descenso. El Hamiltoniano deberá truncarse al orden de magnitud requerido por la precisión de los datos experimentales. Teniendo como objetivo el diagonalizar al Hamiltoniano original, se realiza una transformación de contacto sobre dicho Hamiltoniano. Para ser consistente, el operador de transformación que interviene en la diagonalización debe ser del mismo orden de magnitud que las constantes moleculares contenidas en el Hamiltoniano original. La construcción del operador de transformación toma como base a los términos no-diagonales que se encuentran en el Hamiltoniano original.

2. Una vez establecida la forma y el orden de magnitud del operador de transformación se procede a eliminar aquellas constantes moleculares del mismo orden es decir, el operador de transformación de orden uno eliminara a las constantes de primer orden involucradas en el Hamiltoniano original obteniendose con esto un Hamiltoniano parcialmente diagonalizado a primer orden de magnitud. La construcción del operador de transformación de orden dos toma como base a las constantes moleculares obtenidas después de la primera transformación. La aplicación de un operador de transformación se

---

realiza hasta el orden de magnitud requerido por la truncación previamente establecida. El efecto del operador es el de eliminar ahora las constantes de segundo orden de magnitud. La misma secuencia es aplicada en la construcción de los operadores de orden tres y cuatro conduciendo a que la transformación de contacto debe ser aplicada en forma secuencial para así obtener un Hamiltoniano completamente diagonal cuya energía es obtenida de forma directa.

3. Existen varias formas de poder representar la transformación del Hamiltoniano, sin embargo sólo se analizaron dos de ellas; la primera se refiere a la representación del Hamiltoniano en términos de conmutadores anidados<sup>(20)</sup> y la segunda a la representación matricial.<sup>(23)</sup> De las dos representaciones existen ventajas de la segunda respecto a la primera; a medida que se aumenta el orden de magnitud el grado de anidamiento en los conmutadores se incrementa lo cual se vuelve una tarea ardua, mientras que en la representación de matrices la evaluación de los conmutadores anidados se reduce a la multiplicación y suma de matrices lo cual facilita demasiado el trabajo.

4. Al representar los conmutadores anidados en forma matricial se obtiene una matriz general que se encarga de llevar a cabo la transformación de contacto sobre el Hamiltoniano a esta matriz se le llama matriz de transformación. El resultado de la transformación de contacto sobre el Hamiltoniano es como ya se mencionó la diagonalización del mismo, mientras que el efecto sobre las constantes moleculares involucradas es el de una transformación lineal de ellas.

$$h' = \mathbf{C(S)} h.$$



5. Del conjunto de ecuaciones (II.5.4) es importante recalcar que las transformaciones de orden  $n$  no modificara el Hamiltoniano de orden menor. Se observa que los términos del Hamiltoniano de orden de magnitud impar corresponden a elementos no-diagonales. Considerando lo anterior las transformaciones de orden de magnitud impar no modifican el Hamiltoniano previamente diagonalizado. Como ejemplo:

$${}^0H_0 \text{ (diagonal)} = {}^1H_1 \text{ (diagonal)} \quad \text{y}$$

$${}^2H_2 \text{ (diagonal)} = {}^3H_3 \text{ (diagonal)}.$$

6. El desarrollo matemático de los conmutadores anidados que son representados como suma y multiplicación de matrices de operadores de ascenso y descenso, cuya manipulación se lleva a cabo de una manera muy fácil se aplica a moléculas ligeras con un sólo modo normal de vibración:  $H_2$ , HD y  $D_2$ . La truncación del Hamiltoniano fue realizada a cuarto orden de magnitud.

7. El ajuste se realizó tomando 11 puntos ( $v = 0$  a  $v = 10$ ) en las tres moléculas. Se calcularon además las desviaciones estandar y se observó que se encuentran dentro del orden de magnitud establecido (cuarto orden). Se repitió el ajuste para los puntos reportados en la literatura para cada una de las moléculas  $H_2$  ( $v = 0$  a  $v=14$ ), HD ( $v = 0$  a  $v=16$ ) y  $D_2$  ( $v = 0$  a  $v = 20$ ) observandose una desviación estandar de acuerdo al orden de magnitud. La desviación estandar que se obtuvo para los espectros de hidrógeno molecular, hidrogeno deuterado y deuterio molecular con 14, 16 y 20 puntos respectivamente son mayores, ya que el potencial desarrollado es para bajas amplitudes. Lo anterior restringe el estudio a números vibracionales pequeños. Se

puede observar de los datos obtenidos para la desviación estandar que a medida que se deuterá la molécula, los valores de ésta disminuyen.

8. Al hacer una comparación del método desarrollado en este trabajo con respecto a la teoría de perturbaciones se observa que al aumentar el orden de magnitud, las ecuaciones para calcular la energía por medio de la teoría de perturbaciones se vuelven muy complicada, al igual que la forma analítica de la función de onda, mientras que en el método desarrollado en este trabajo la obtención de la energía es en forma directa al igual que el ajuste del espectro. Sin embargo en el apéndice se puede observar que los resultados para la energía a segundo orden son equivalentes.

---

## VI. CONCLUSIONES.

Las conclusiones que se obtuvieron del desarrollo de este trabajo son las siguientes:

Se muestra un proceso elegante en forma matricial de diagonalizar al Hamiltoniano vibracional mediante un operador de transformación.

El tratamiento matemático que se utiliza es muy conveniente ya que los conmutadores anidados en base a los operadores de ascenso y descenso son fácilmente obtenidos por multiplicación de matrices.

Se debe tomar en cuenta el orden de magnitud seleccionado para llevar a cabo la transformación tanto en el Hamiltoniano como en las matrices de conmutación. La truncación del orden de magnitud se selecciona de una manera clara y consistente.

El potencial que se obtuvo considerando el orden de magnitud tiene una expresión muy complicada para las constantes moleculares, lo cual complica la determinación de las constantes involucradas en el Hamiltoniano original.

---

## APENDICE.

### METODO DE TEORIA DE PERTURBACIONES.

Los tratamientos de conmutadores anidados y el matricial pueden ser comparados con el utilizado en teoría de perturbaciones (a segundo orden de magnitud) donde se tiene un Hamiltoniano  $\mathbf{H}$ .

El Hamiltoniano se escribe en términos de los operadores de ascenso y descenso dividiéndolo de acuerdo a los órdenes de magnitud de sus constantes moleculares,  $\mathbf{H}_\alpha$  :

$$\begin{aligned}
 \mathbf{H} = & \frac{\omega}{2} + \omega \mathbf{a}^+ \mathbf{a} + \frac{\alpha}{4\sqrt{2}} \mathbf{a}^+ + \frac{\alpha}{4\sqrt{2}} \mathbf{a} + \frac{\alpha}{12\sqrt{2}} \mathbf{a}^{+3} + \frac{\alpha}{4\sqrt{2}} \mathbf{a}^{+2} \mathbf{a} \\
 & + \frac{\alpha}{4\sqrt{2}} \mathbf{a}^+ \mathbf{a}^2 + \frac{\alpha}{12\sqrt{2}} \mathbf{a}^3 + \frac{\beta}{16} \mathbf{a}^{+2} + \frac{\beta}{8} \mathbf{a}^+ \mathbf{a} + \frac{\beta}{16} \mathbf{a}^2 + \frac{\beta}{96} \mathbf{a}^{+4} \\
 & + \frac{\beta}{24} \mathbf{a}^{+3} \mathbf{a} + \frac{\beta}{16} \mathbf{a}^{+2} \mathbf{a}^2 + \frac{\beta}{24} \mathbf{a}^+ \mathbf{a}^3 + \frac{\beta}{96} \mathbf{a}^4 + \frac{\beta}{32}
 \end{aligned} \tag{1}$$

es decir,

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_1 + \mathbf{H}_2 \tag{2}$$

El Hamiltoniano anterior esta íntimamente relacionado con el Hamiltoniano del oscilador armónico:

$$\mathbf{H}_0 = \frac{\omega}{2} + \omega \mathbf{a}^+ \mathbf{a} \quad (3)$$

Llamando sistema perturbado a aquel sistema cuyo Hamiltoniano sea  $\mathbf{H}$ , y sistema sin perturbar representado por el Hamiltoniano  $\mathbf{H}_0$ ; la perturbación  $\mathbf{H}'$

$$\mathbf{H}' \equiv \mathbf{H} - \mathbf{H}_0 \quad (4)$$

El oscilador armónico tiene un Hamiltoniano representado por la ecuación (1), y la perturbación esta dada por:

$$\mathbf{H}' = \mathbf{H}_1 + \mathbf{H}_2 \quad (5)$$

donde

$$\mathbf{H}_1 = \frac{\alpha}{4\sqrt{2}} \mathbf{a}^+ + \frac{\alpha}{4\sqrt{2}} \mathbf{a} + \frac{\alpha}{12\sqrt{2}} \mathbf{a}^{+3} + \frac{\alpha}{4\sqrt{2}} \mathbf{a}^{+2} \mathbf{a} + \frac{\alpha}{4\sqrt{2}} \mathbf{a}^+ \mathbf{a}^2 + \frac{\alpha}{12\sqrt{2}} \mathbf{a}^3$$

$$\mathbf{H}_2 = \frac{\beta}{16} \mathbf{a}^{+2} + \frac{\beta}{8} \mathbf{a}^+ \mathbf{a} + \frac{\beta}{16} \mathbf{a}^2 + \frac{\beta}{96} \mathbf{a}^{+4} + \frac{\beta}{24} \mathbf{a}^{+3} \mathbf{a} + \frac{\beta}{16} \mathbf{a}^{+2} \mathbf{a}^2$$

$$+ \frac{\beta}{24} \mathbf{a}^+ \mathbf{a}^3 + \frac{\beta}{96} \mathbf{a}^4 + \frac{\beta}{32}$$

(6)

De acuerdo con el tratamiento de la teoría de perturbaciones se tiene que la corrección a primer orden de perturbación y segundo orden de la energía es:

$$E_v^1 = \langle v | H' | v \rangle \quad , \quad (7)$$

sustituyendo (6) en (7):

$$\begin{aligned} E_v^1 = & \left\langle v \left| \frac{\alpha}{4\sqrt{2}} a^+ + \frac{\alpha}{4\sqrt{2}} a + \frac{\alpha}{12\sqrt{2}} a^{+3} + \frac{\alpha}{4\sqrt{2}} a^{+2} a + \frac{\alpha}{4\sqrt{2}} a^+ a^2 \right. \right. \\ & + \frac{\alpha}{12\sqrt{2}} a^3 + \frac{\beta}{16} a^{+2} + \frac{\beta}{8} a^+ a + \frac{\beta}{16} a^2 + \frac{\beta}{96} a^{+4} + \frac{\beta}{24} a^{+3} a \\ & \left. \left. + \frac{\beta}{16} a^{+2} a^2 + \frac{\beta}{24} a^+ a^3 + \frac{\beta}{96} a^4 + \frac{\beta}{32} | v \right\rangle \quad , \quad (8) \right. \end{aligned}$$

considerando por ortonormalidad que los términos diagonales son los únicos diferentes de cero:

$$E_v^1 = \left\langle v \left| \frac{\beta}{32} + \frac{\beta}{8} a^+ a + \frac{\beta}{16} a^{+2} a^2 \right| v \right\rangle \quad . \quad (9)$$

Por lo tanto la energía es:

$$E_v^1 = \frac{\beta}{32} + \frac{\beta}{8} v + \frac{\beta}{16} v(v-1) \quad . \quad (10)$$

Mientras tanto la corrección de la energía a segundo orden de perturbación y segundo orden de magnitud:

$$E_v^2 = \sum_{v' \neq v} \frac{[|\langle v | H' | v' \rangle|^2]}{E_v - E_{v'}} \quad (11)$$

Para calcular la energía a segundo orden sólo se deben considerar aquellos operadores que tengan asociadas constantes moleculares cuyos orden de magnitud sea de primero, ya que todas aquellas constantes de segundo orden al utilizar la ecuación (11) se convierten en constantes de cuarto orden. Así la energía resulta ser igual a:

$$E_v^2 = \langle v | \frac{\alpha}{4\sqrt{2}} a^+ + \frac{\alpha}{4\sqrt{2}} a + \frac{\alpha}{12\sqrt{2}} a^{+3} + \frac{\alpha}{4\sqrt{2}} a^{+2} a + \frac{\alpha}{4\sqrt{2}} a^+ a^2 + \frac{\alpha}{12\sqrt{2}} a^3 | v \rangle$$

$$E_v^2 = \left(-\frac{\alpha^2}{32\omega}\right) \left\{ [\langle v | a^+ + a^{+2} a | v \rangle]^2 - [\langle v | a + a^+ a^2 | v \rangle]^2 \right\} +$$

$$\left(-\frac{\alpha^2}{864\omega}\right) \left\{ [\langle v | a^{+3} | v \rangle]^2 - [\langle v | a^3 | v \rangle]^2 \right\} \quad (12)$$

por lo tanto

$$E_v^2 = -\frac{11\alpha^2}{288\omega} - \frac{10\alpha^2}{96\omega} v - \frac{10\alpha^2}{96\omega} v^2 \quad (13)$$

La energía vibracional total esta representada por la siguiente ecuación:

$$E_v \cong \left[ \frac{\omega}{2} - \frac{11\alpha^2}{288\omega} + \frac{\beta}{32} \right] + \left[ \omega - \frac{5\alpha^2}{48\omega} + \frac{\beta}{16} \right] v + \left[ -\frac{5\alpha^2}{48\omega} + \frac{\beta}{16} \right] v^2 . \quad (14)$$

Sin embargo, debido a que en teoría de perturbaciones las ecuaciones para calcular la energía y las funciones de onda de mayor orden de magnitud se vuelven más complicadas, este apéndice sólo incluye correcciones a segundo orden tanto de perturbaciones como de magnitud, como un punto de comparación con el método desarrollado.



## BIBLIOGRAFIA.

1. Gordon M. Barrow. Estructura de las Moléculas. Introducción a la Espectroscopía Molecular. Ed. Reverté S.A. 1967.
  2. Melvin W. Hanna. Mecánica Cuántica para Químicos. Ed. Fondo educativo interamericano. 1985.
  3. Ira N. Levine. Espectroscopía Molecular. Ed. AC. Libros Científicos y Técnicos. Madrid España. 1980.
  4. Fco. Javier Meléndez B. Acotamiento de los Parámetros en el Ajuste de Espectros Rotacionales. Tesis Profesional de Licenciatura. Puebla, Pue. 1989. (FCQ-UAP).
  5. E. Bright Wilson, Jr. J.C. Decius and Paul C. Cross. Molecular Vibrations. The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra. McGraw Hill Book Company, New York 1955.
  6. L.A. Woodward. Introduction to the Theory of Molecular Vibrations and Vibrational Spectroscopy. Oxford at the clarendon press 1972.
  7. Linus Pauling and E. Bright Wilson. Introduction to Quantum Mechanics. McGraw-Hill Kogakusha LTD. 1935.
-

8. F. Albert Cotton. La Teoría de Grupos Aplicada a la Química. Segunda Edición. Ed. Limusa México 1977.
  9. Cohen-Tannoudji Bernard Diu Franck Laloe. Quantum Mechanics. Vol. I. John Wiley and Sons Hermann Paris, Francia 1977.
  10. P.W. Atkins. Fisicoquímica Addison Wesley Iberoamericana 1986.
  11. J.B. Marion. Classical Dynamics of Particle and Systems. New York Academic Press. 1965.
  12. Donald H. Menzel., Mathematical Physics., Dover Publications, Inc. New York., 1961.
  13. Watson J.K.G. Mol. Phys. 15, 479 (1968).
  14. Mills I.M. Molecular Spectroscopy. Modern Research Vol. I. Ed. K. Naharani Rao, Academic Press, New York 1972.
  15. María Villa Villa Reductions of the Spin-Rotor Hamiltonian. Ph. D. Thesis. Edmonton, Alberta 1985.
  16. Oka T., J. Chem. Phys. 47, 5410 (1967).
  17. Birss F.W. and Choi J. H., Phys. Rev. A.2, 1228 (1970).
  18. John Avery, Creation and Annihilation Operators. McGraw -Hill. International Book Company. 1976.
  19. Birss F.W., Mol. Phys., 30 III (1975).
-

20. The Contac Transformation Method Applied to the Vibration-Rotation Structure. Palting P. Villa M and Birss F.W. Computational Chemistry: Structure, Interactions and Reactivity, Edited by Fraga. Studies in Physical and Theoretical Chemistry, Vol. 77 (B). 1992 Elsevier science publishers B.V.
  21. Mills I.M. Theoret Chem. 1, 110 (1974).
  22. Watson J.K.G., J. Chem. Phys. 46, 1935 (1967).
  23. Villa M and Palting P., J. Mol. Spectrosc. 144, 352-357 (1990).
  24. Brown J.M. and Sears T.J., J. Mol. Spectrosc. 75, 111-133 (1979).
  25. Watson J.K.G., Vib. Spectra Struct. 6, (1951).
  26. Van Vleck J.H., Rev. Mod. Phys. 23, 213-227 (1951).
  27. Birss F.W., Hui K, and McClung R.E.D., J. Mol. Spectrosc. 100, 382-395 (1983).
  28. Ali-RezaHashemi-Attar, Beckel Charles L., Keepin William N, and Sonnleitner Stephanie A., J. Chem. Phys. 70(8) 3881-3883 (1979).
  29. Beckel Charles L. and Kwong Robin B., J. Chem. Phys. 73(9) 4698-4699 (1980).
  30. Ali-RezaHashemi-Attar and Beckel Charles L., J. Chem. Phys. 71(11) 4596-4600 (1979).
-