



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

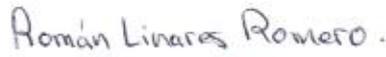
ESPECTRO ROTACIONAL DE LA
MOLÉCULA MÁS ASIMÉTRICA

Tesis que presenta
María Teresa Valdés Fernández
Para obtener el grado de
Doctora en Física

Asesores: Dra. María Villa y Villa y Dr. Román Linares Romero
México D. F marzo de 2014.

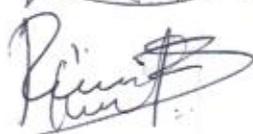
Jurado Calificador:

Presidente: Dr. Salvador Antonio Cruz Jiménez 

Secretario: Dr. Román Linares Romero 

Vocal: Dr. Alejandro Palma Almendra 

Vocal: Dr. Eleuterio Castaño Tostado 

Vocal: Dr. Ricardo Méndez Fragoso 



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No. 00032

Matrícula: 205160576

ESPECTRO ROTACIONAL DE LA
MOLECULA MAS ASIMETRICA.

En México, D.F., se presentaron a las 12:00 horas del día 10 del mes de marzo del año 2014 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. SALVADOR ANTONIO CRUZ JIMENEZ
DR. ELEUTERIO CASTAÑO TOSTADO
DR. ALEJANDRO PALMA ALMENDRA
DR. RICARDO MENDEZ FRAGOSO
DR. ROMAN LINARES ROMERO



Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron a la presentación de la Disertación Pública cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

DOCTORA EN CIENCIAS (FISICA)

DE: MARIA TERESA VALDES FERNANDEZ

y de acuerdo con el artículo 78 fracción IV del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

APROBAR

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó a la interesada el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

MARIA TERESA VALDES FERNANDEZ
ALUMNA

REVISO

LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISION DE CBI

DR. JOSE ANTONIO DE LOS REYES
HEREDIA

PRESIDENTE

DR. SALVADOR ANTONIO CRUZ JIMENEZ

VOCAL

DR. ELEUTERIO CASTAÑO TOSTADO

VOCAL

DR. ALEJANDRO PALMA ALMENDRA

VOCAL

DR. RICARDO MENDEZ FRAGOSO

SECRETARIO

Román Linares Romero,
DR. ROMAN LINARES ROMERO

Dedicatoria

A mi esposo Ingmar compañero de mi vida, por todo su amor, comprensión y seguir aquí conmigo. Te quiero con todo mi corazón

A mi Tita Luz Pérez, a mi Papá Juan Ignacio Valdés y a Renato Prada los quiero y los extraño mucho, no importa cuanto tiempo pase.

A mi hermana Ana María te quiero con todo mi corazón, a mi Mamá y a mi Tía Graciela con mucho cariño y a la tres por quererme y seguir aquí conmigo. Las quiero mucho.

A Elda, Ixchel y Fabricio con cariño.

Agradecimientos

Agradezco a:

A mis Profesores Dra. María Villa y Villa y Dr. Román Linares Romero, por el tiempo, ayuda, paciencia, explicaciones, amabilidad y conocimientos brindados para la realización de esta tesis.

A Ingmar por su apoyo, cariño, compañía y comprensión.

A mi Mamá, Marisa Fernández por su lectura del texto incontables veces, aún cuando es Psicoanalista y tiene problemas visuales, por las corrección de ortografía y redacción, así como por su soporte, consejos, comprensión y aguante.

A mi Tía Graciela, a Rosa Mar, a Ignacio y a María Teresa por toda su orientación y desinteresado apoyo.

A mi hermana, Ana María por enseñarme a leer y a estudiar.

A Renato Prada Dropeza por haberme obligado y confiar en mí para continuar mis estudios de posgrado.

A CONACYT por los años de beca, con el número de becario 189343 para realizar los estudios de Doctorado.

A la Universidad Autónoma Metropolitana por sus instalaciones, recursos y autorización para realizar mis estudios doctorales y a todo su personal por su amabilidad.

Al Pueblo Mexicano por haber pagado mis estudios y darme la oportunidad de tener una formación a través de las distintas Instituciones Públicas en las cuales me ha permitido estudiar, Preparatoria abierta SEP, UV, UNAM y UAM-I. Así, como a todos mis Profesores de los distintos grados por todo su esfuerzo y conocimiento enseñados. Espero que más mexicanos tengan la misma oportunidad que yo.

A la Dra. Teresa de la Selva por la ayuda con la traducción al inglés del artículo.

Al apoyo otorgado como ayudante de mayo de 2006 a mayo de 2007 por el SNI, CONACYT con el No. Exp. 474 por el Dr. Eduardo Piña Garza.

Índice general

Contenido	I
Introducción	III
1. Hamiltoniano Molecular	1
1.1. Aproximación de Born-Oppenheimer	1
1.2. Moléculas diatómicas	5
1.2.1. Moléculas poliatómicas	9
1.3. Espectroscopía	11
1.3.1. Espectroscopía Raman	12
2. Espectro Rotacional Molecular	15
2.1. Dinámica rotacional en Mecánica Clásica	15
2.2. Dinámica rotacional en Mecánica Cuántica	17
2.2.1. Operadores de segundo orden	18
2.2.2. Representación irreducible del operador $\hat{L}_a^2 + r\hat{L}_b^2$	19
2.2.3. Bases canónica y esferoconal en términos de teoría de grupos en $SO(3)$	21
2.3. Sistemas coordenados	21
2.3.1. Ángulos de Euler	21
2.3.2. Coordenadas esferoconales	25
2.4. Espectro rotacional	27
2.4.1. Cuerpo rígido esférico	31
2.4.2. Cuerpo rígido simétrico: oblato y prolato	32
2.4.3. Cuerpo rígido asimétrico	34

2.5. Parámetro de asimetría	37
2.5.1. Parámetro de Ray	37
2.5.2. Parámetro de Lukàcs	38
2.5.3. Parámetro de Piña	39
3. Cuerpo rígido asimétrico	41
3.1. La historia del problema	41
3.2. Hamiltoniano en coordenadas esferoconales	43
3.2.1. Base coordenada esferoconal	43
3.2.2. Momento angular en coordenadas esferoconales	45
3.2.3. Hamiltoniano asimétrico en coordenadas esferoconales	45
3.3. Ecuación de Lamé	46
3.4. Casos simétrico y asimétrico	50
4. Rotor más asimétrico	55
4.1. Caso $\sigma = \pi/6$	55
4.1.1. Tipo s , ℓ par.	58
4.1.2. Tipo y , ℓ par.	59
4.1.3. Tipo x , ℓ par.	60
4.1.4. Tipo s , ℓ impar.	61
4.1.5. Tipo y , ℓ impar.	62
4.1.6. Tipo x , ℓ impar.	63
4.2. Valores propios	64
4.3. Confrontación con el experimento	64
Conclusiones	73
Apéndice	75
Bibliografía	91

Introducción

Una molécula es un sistema ligado de electrones y más de un núcleo y la teoría que nos permite describir su estructura es la mecánica cuántica no relativista. La descripción de la estructura molecular es considerablemente más complicada que la de los átomos aislados, pero el problema se simplifica considerablemente porque *la masa de los electrones es mucho más pequeña que la de los núcleos*, mientras que las fuerzas a las cuales están sujetos los electrones y los núcleos son comparables en intensidad. Como resultado, el movimiento del núcleo es mucho más lento que el de los electrones, y el núcleo ocupa posiciones casi fijas dentro de la molécula. Este hecho permite estudiar la estructura molecular a partir del estudio por separado de los movimientos rotacional y vibracional de los núcleos y del movimiento electrónico.

Del análisis de diferentes espectros moleculares, experimentalmente, se encuentra que cuando los átomos se asocian para formar moléculas, las capas internas de electrones (están fuertemente unidas a sus respectivos núcleos) no sufren perturbaciones considerables como consecuencia de la unión de los átomos y por tanto, permanecen localizadas alrededor de cada núcleo. Por otro lado, los electrones externos se distribuyen en toda la molécula, y es la distribución de carga de estos electrones (llamados de valencia) la que provee la fuerza de amarre entre los átomos para formar la molécula. El orden de magnitud de la separación entre los niveles de energía para el movimiento electrónico de los átomos de valencia es del orden de unos cuantos eV, es decir, es del mismo orden que la energía de amarre de los electrones externos en átomos aislados.

Por otra parte, los movimientos nucleares se pueden dividir en el movimiento traslacional y rotacional del arreglo completo de núcleos en equilibrio (sistema cuasi-rígido) y las vibraciones internas de los núcleos alrededor de sus posiciones de equilibrio. Si uno trabaja en el sistema del centro de masa, simplemente resuelve la parte traslacional del sistema de núcleos y uno se preocupa sólo de los espectros rotacional y vibracional del sistema. Obtener las energías vibracionales de la molécula se puede hacer directamente al suponer que los núcleos ejecutan oscilaciones pequeñas alrededor de sus posiciones de equilibrio y determinando los modos normales de vibración. Cada modo normal está asociado con una frecuencia característica ω y la correspondiente solución cuántica está dada por el espectro de un oscilador armónico cuya energía base está dada por $E_v = \hbar\omega/2$. Estas energías son típicamente 100 veces más pequeñas que las energías electrónicas.

Para poder caracterizar de manera completa la estructura molecular, hay que en-

tender la parte rotacional. La *mayor parte* de la literatura que trata el problema sobre el movimiento rotacional se resume en los siguientes casos:

- Si 2 de los 3 momentos principales de inercia son iguales, a la molécula se le llama *simétrica*. En este caso el espectro de energía rotacional se obtiene fácilmente al escribir la ecuación de Schrödinger en ángulos de Euler. Un ejemplo de una molécula simétrica es el amoníaco NH_3 .
- Si los 3 momentos principales de inercia son iguales, se dice que la molécula es *esférica*. Este caso se resuelve de la misma manera que el anterior. El metano CH_4 es una molécula de este tipo.

Hasta aquí todo bien, sin embargo, cuando en la literatura se refieren a las moléculas cuyos tres momentos principales de inercia son diferentes, las llamadas moléculas asimétricas, se hacen afirmaciones como las siguientes:

- Para las moléculas asimétricas no es posible realizar un tratamiento simple del movimiento rotacional y los niveles de energía y las funciones de onda deben ser calculadas numéricamente [8].
- Refiriéndose a los niveles de energía para el espectro rotacional de la molécula asimétrica, H.W. Kroto ha escrito en su libro [23] páginas 99-100 “En el caso de gran asimetría, como usted puede imaginar, los niveles no pueden formar ningún patrón simple y obvio y el espectro resultante puede estar muy enredado”.

En este contexto es natural preguntarse sobre la posibilidad de encontrar un tratamiento analítico y no numérico de este problema. Detrás de la declarada *imposibilidad* se encuentra el hecho de que la ecuación de Schrödinger asociada al movimiento rotacional asimétrico, no es separable cuando se escribe en términos de los ángulos de Euler. Este interesante problema es el que dio origen a la presente tesis. Nuestro objetivo fundamental fue encontrar una alternativa que nos permitiera calcular el espectro rotacional de lo que denominamos en este trabajo como: *la molécula más asimétrica*. Esta molécula constituye un caso particular de las moléculas asimétricas y la hemos denominado como la *más* asimétrica porque para toda molécula, simétrica o asimétrica, es posible definir un parámetro de asimetría σ (ángulo). En el caso de una molécula simétrica este parámetro toma los valores extremos: $\sigma = 0^\circ$ o $\sigma = 60^\circ$, a su vez, el valor más alejado de estos dos valores es $\sigma = 30^\circ$ y la molécula correspondiente es la *más* asimétrica, debido a que el valor de su parámetro de asimetría es el que está *más* alejado del correspondiente valor para los casos simétricos. Una característica fundamental de las componentes del operador de momento angular para la molécula más asimétrica es que presentan simetrías adicionales entre sí, respecto a las simetrías que presentan estos mismos operadores cuando describen a las moléculas asimétricas en general. Esta es la característica que hace especial a la molécula más asimétrica y es la razón por la que se estudia en este trabajo. Bajo estas premisas, las contribuciones principales de esta tesis son:

1.- Haber reconocido el papel privilegiado de la molécula más asimétrica, dentro del conjunto de moléculas asimétricas.

2.- Haber logrado separar la ecuación de Schrödinger asociada al movimiento rotacional de la molécula más asimétrica, mediante el método de separación de variables, utilizando para ello las coordenadas esferoconales en términos de coordenadas elípticas de Jacobi.

3.- Haber calculado los valores propios del hamiltoniano rotacional para el caso más asimétrico.

4.- Haber calculado las funciones propias de la ecuación diferencial ordinaria resultante de la separación (ecuación de Lamé), por el método de Frobenius.

5.- Haber confrontado el espectro energético rotacional teórico obtenido en esta investigación con el espectro obtenido experimentalmente para la forma $-CHCH_2-CH$ del ciclopropeno (esta molécula no es estrictamente una molécula de las más asimétricas, pero es muy cercana, ya que tiene una $\sigma = 29.588^\circ$). El resultado obtenido es una muy buena concordancia entre ambos espectros.

Este trabajo tuvo como inspiración el artículo [54] escrito por E. Piña, quien sugirió a su vez trabajar en la formulación cuántica de este problema. Los resultados obtenidos fueron publicados en [66] y dieron origen a una serie de investigaciones posteriores de Ley-Koo y Méndez-Fragoso [28, 29, 39, 40, 41] en los cuales se discute el problema cuántico general de las moléculas asimétricas.

Actualmente hemos aprendido que en realidad algunos de los resultados obtenidos en esta tesis constituyen confirmaciones de ciertos aspectos de un problema que ya había sido resuelto. Existen una serie de artículos poco citados en literatura (y desconocidos para nosotros al inicio de la realización de esta tesis) donde se exponen diferentes enfoques del problema, por ejemplo en 1959 Spence [61] escribió el operador de momento angular en coordenadas esferoconales y exploró su aplicación al problema cuántico del cuerpo rígido asimétrico. Diez años más tarde, Lukàcs y Smorodinskii [31] estudiaron también las funciones de onda de los cuerpos rígidos asimétricos en coordenadas esferoconales. En 1973 Lukàcs [32] rediscute el problema y analiza las simetrías del problema. Ese mismo año [48] y posteriormente en 1976 [47] J. Patera y P. Winternitz, utilizando teoría de grupos, mostraron que los polinomios de Lamé y Heun constituían una nueva base para las representaciones del grupo de rotaciones. En estos artículos se resuelve la ecuación de Laplace para el grupo $O(3)$ utilizando el método de factorización, es decir, construyen las funciones propias mediante operadores escalera y mencionan explícitamente el papel de esta solución en el espectro rotacional de las moléculas asimétricas.

A este respecto es conveniente recordar que los problemas integrables en Mecánica Cuántica se resuelven habitualmente de dos formas: 1) Resolviendo la ecuación de movimiento por el método de Frobenius y 2) mediante el método de factorización. Esto sucede por ejemplo en el oscilador armónico donde, utilizando el método 1, se encuentra la solución a la ecuación de Hermite proponiendo soluciones en serie de potencias, o mediante el método 2, introduciendo combinaciones lineales de \hat{x} y \hat{p} llamadas operadores

de ascenso (\hat{a}^\dagger) y descenso \hat{a} . En esta tesis utilizamos el método de Frobenius para resolver la ecuación de Laplace en coordenadas esferoconales. Este método ya había sido utilizado en [31], sin embargo el cálculo de los valores propios del operador \hat{L}^2 se limita a los primeros estados propios, específicamente, para $\ell=0, 1$ y 2 . En esta tesis extendemos el cálculo de los valores propios hasta $\ell=30$. La solución por el método de factorización se discute en [48, 47], aunque no se reportan valores numéricos de los eigenvalores para valores del parámetro de asimetría específicos. En este contexto podemos afirmar que el cálculo explícito de valores propios constituye un aporte original de esta tesis y del artículo [66], y que si bien la teoría para hacerlo existía en principio perdida en la literatura, no había sido implementada explícitamente con la amplitud alcanzada en [66]. Posteriormente en [28, 29], se han introducido programas de cómputo que facilitan la obtención del espectro rotacional de las moléculas asimétricas. Es pertinente precisar que la solución en [31, 48, 47] es válida para todo valor del parámetro de asimetría, mientras que en esta tesis se estudia únicamente el caso más asimétrico, sin embargo la extensión al caso general es directa. Así otro aporte importante de este trabajo es haber distinguido la importancia del caso totalmente antisimétrico.

Esta tesis está organizada de la siguiente manera:

En el Capítulo 1 se expone la aproximación Born-Oppenheimer. Como hemos mencionado esta aproximación nos permite separar los distintos espectros, es decir, el electrónico del nuclear, separando aquellos en los que a su vez consiste este último, a saber, los espectros vibracionales puros, rotacional puros y vibra-rotacionales. El capítulo termina con una breve sección de espectroscopía, ya que esta técnica experimental es la que se utiliza para obtener los espectros moleculares.

El Capítulo 2 está dedicado al estudio cuántico de la dinámica rotacional y se incluye una discusión de las características principales del problema desde la óptica de la teoría de grupos. En este capítulo se introducen las coordenadas esferoconales, las cuales son relevantes para la separabilidad de la ecuación de Schrödinger asociada al movimiento rotacional de las moléculas asimétricas. Concluimos el capítulo con una presentación de los casos separables en ángulos de Euler, esto es, los casos: oblato, prolato y asimétrico. La contribución de este capítulo al presente trabajo es la de sentar las bases teóricas que permitan la búsqueda de nuevos caminos para hacer separable el caso más asimétrico.

El Capítulo 3 comienza con un breve resumen de la historia detrás de la solución del problema cuántico del cuerpo rígido asimétrico. A continuación se plantea la ecuación de Schrödinger del movimiento rotacional asimétrico en coordenadas esferoconales y se muestra explícitamente su separabilidad. Aunque en [66] sólo se analizó la separabilidad para el caso más asimétrico, en este capítulo se expone que la separabilidad es válida para cualquier molécula asimétrica, como se muestra en [20, 61, 48, 47] y más recientemente en [28, 29].

En el Capítulo 4 obtenemos las funciones propias y los valores propios para las ecuaciones de Lamé resultantes de la separación de variables del hamiltoniano rotacional, para el caso de la molécula más asimétrica, utilizando para ello el método de Frobenius.

El capítulo concluye con la confrontación de los resultados teóricos obtenidos en esta investigación con el espectro rotacional que se obtiene de manera experimental, para la forma $-CHCH_2 - CH$ del ciclopropeno.

Para terminar este trabajo con una sección de conclusiones y finalizamos con un apéndice cuyo objetivo es el de mostrar los valores propios de energía encontrados para la molécula más asimétrica hasta $\ell=30$.

1

Hamiltoniano Molecular

En este capítulo se discute la aproximación de Born-Oppenheimer y su importancia para el análisis espectral de las moléculas. Se incluye también una discusión breve de la técnica experimental para medir estos espectros.

1.1. Aproximación de Born-Oppenheimer

Una molécula es un conjunto eléctricamente neutro de dos o más átomos que se mantienen unidos mediante enlaces químicos. Las moléculas tienen geometrías fijas en el equilibrio -longitudes (con lo que se puede definir un tamaño) y ángulos- a partir de las cuales oscilan a través de movimientos rotacionales y vibracionales. El tamaño de las moléculas es variado y va desde pocos angstroms (\AA) a varias docenas de \AA . Por ejemplo, la molécula más pequeña es el hidrógeno diatómico (H_2) cuya longitud es de 0.72\AA , mientras que la molécula más grande que se conoce es la Mesoporous silica, la cual tiene un diámetro de 1000\AA (100 nm).

La teoría que nos permite estudiar a las moléculas es la mecánica cuántica. La molécula más simple es el ión molecular H_2^+ , la cual está compuesta de 2 protones y un electrón. El enlace químico en este caso se debe al único electrón y es el más simple posible. Por otra parte, la ecuación de Schrödinger asociada a esta molécula se puede resolver fácilmente debido a la falta de repulsión electrón-electrón.

En general, la solución de la ecuación de Schrödinger asociada a una molécula más compleja es sumamente intrincada y por lo tanto, no se puede resolver analíticamente; sin embargo, debido a la naturaleza de la estructura molecular, es posible realizar

aproximaciones que nos permiten entender cuantitativamente el problema. Para ello se introduce la aproximación de Born-Oppenheimer [7], que es la base que nos permite estudiar el espectro rotacional de la molécula, por separado de los espectros vibracional y electrónico. Esta aproximación nos dice que, en primer lugar, podemos separar la función de onda molecular en una parte electrónica y otra nuclear, y que la parte nuclear, a su vez, también se puede separar en parte vibracional y rotacional. El artículo original de Born-Oppenheimer trata con moléculas diatómicas, es decir, moléculas con dos átomos cuyo hamiltoniano era perturbado y es a través de dicha perturbación que los autores demostraban que podían separar las contribuciones nucleares (rotacionales, vibracionales) y eléctricas del espectro molecular.

Así, comenzamos con un problema de la mecánica cuántica molecular. Si suponemos que los núcleos y los electrones son masas puntuales, y despreciamos las interacciones espín órbita, entonces el hamiltoniano molecular cuántico en la representación de coordenadas es

$$\hat{H}_{mol} = - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e'^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e'^2}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{i > j} \frac{e'^2}{r_{ij}}, \quad (1.1)$$

donde α y β denotan los núcleos, e i y j denotan los electrones. El primer término de la ecuación (1.1) es el operador de energía cinética de los núcleos. El segundo término es el operador energía cinética de los electrones. El tercer término es la energía potencial de las repulsiones entre los núcleos, donde se llama $r_{\alpha\beta}$ a la distancia entre los núcleos α y β , cuyos números atómicos son Z_{α} y Z_{β} respectivamente. El cuarto término es la energía potencial de las atracciones entre los electrones y los núcleos, donde $r_{i\alpha}$ es la distancia entre el electrón i y el núcleo α . El último término es la energía potencial de las repulsiones entre los electrones, se denomina r_{ij} la distancia entre los electrones i y j . El nivel cero de energía potencial en la ecuación (1.1) corresponde a situar todas las cargas (electrones y núcleos) infinitamente separadas unas de otras.

Las funciones de onda del operador Hamiltoniano de la molécula se obtienen a partir de la ecuación de Schrödinger

$$\hat{H}_{mol} \psi(q_i, q_{\alpha}) = E \psi(q_i, q_{\alpha}), \quad (1.2)$$

donde q_i y q_{α} simbolizan las coordenadas electrónicas y nucleares respectivamente. El hamiltoniano molecular de la ecuación (1.1) se puede simplificar mediante aproximaciones muy precisas. La clave reside en el hecho de que los núcleos son mucho más pesados que los electrones: $m_{\alpha} \gg m_e$. Cuantitativamente la masa de los electrones es $m_e = 9,1 \times 10^{-31}$ Kg., mientras que la masa de los protones es $m_{\alpha} = 1,675 \times 10^{-27}$ Kg., como el núcleo está formado de protones y neutrones, la masa del núcleo básico es unas 1800 veces más grande que la masa de los electrones. Esto nos permite entender por qué los electrones se mueven mucho más rápido que los núcleos y en buena aproximación, es factible considerar que los núcleos están fijos mientras los electrones llevan a cabo su movimiento. Clásicamente, puede decirse que, durante el tiempo de un ciclo del movimiento de los electrones, el cambio en la configuración nuclear es despreciable. De esta forma, si consideramos fijos

los núcleos, podemos omitir los términos de energía cinética nuclear de la ecuación (1.1) para obtener la ecuación de Schrödinger para el movimiento electrónico:

$$\left(\hat{H}_{el} + V_{NN}\right)\psi_{el} = U\psi_{el}, \quad (1.3)$$

donde definimos el operador hamiltoniano puramente electrónico \hat{H}_{el} como

$$\hat{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_\alpha \sum_i \frac{Z_\alpha e'^2}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{i>j} \frac{e'^2}{r_{ij}}, \quad (1.4)$$

y el término de repulsión nuclear viene dado por

$$V_{NN} = \sum_\alpha \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta e'^2}{r_{\alpha\beta}}. \quad (1.5)$$

Los valores propios U en la ecuación (1.3) representan la energía electrónica incluyendo la repulsión internuclear. Las distancias internucleares $r_{\alpha\beta}$ en (1.3) no se tratan como variables, sino que se fijan y para cada configuración posible podemos resolver la ecuación para obtener un conjunto de funciones de onda y sus correspondientes energías electrónicas, con lo cual las $r_{\alpha\beta}$ se convierten en parámetros de las soluciones. Cada miembro de este conjunto corresponde a un estado electrónico molecular diferente. De esta forma, las funciones de onda y las energías dependen paraméricamente de la configuración nuclear:

$$\psi_{el} = \psi_{el,n}(q_i, q_\alpha), \quad y \quad U = U_n(q_\alpha), \quad (1.6)$$

donde n simboliza los números cuánticos electrónicos.

Las variables en la ecuación de Schrödinger (1.3) son, por tanto, las coordenadas electrónicas. La cantidad V_{NN} es independiente de esas coordenadas y es una constante para una configuración nuclear dada. Ahora, la omisión de un término constante C en el hamiltoniano no afecta a las funciones de onda, simplemente hace que cada valor propio de la energía disminuya en C . Por consiguiente, si V_{NN} se omite en la ecuación (1.3), obtenemos

$$\hat{H}_{el}\psi_{el} = E_{el}\psi_{el}, \quad (1.7)$$

donde la energía puramente electrónica E_{el} (que depende paraméricamente de las coordenadas nucleares q_α) está relacionada con la energía electrónica incluyendo la repulsión internuclear mediante

$$U = E_{el} + V_{NN}. \quad (1.8)$$

Por lo que podemos omitir la repulsión internuclear de la ecuación de Schrödinger. De esta forma, se encuentra E_{el} para una configuración particular de los núcleos mediante la resolución de la ecuación (1.7) y podemos calcular U a partir de la ecuación (1.8), donde la constante V_{NN} se obtiene fácilmente de (1.5) empleando las mismas posiciones nucleares que se han supuesto anteriormente.

Si representamos la energía electrónica, incluyendo la repulsión internuclear para un estado ligado de una molécula diatómica frente a la separación internuclear R , vemos que en $R = 0$ la repulsión internuclear hace que U tienda a infinito. La separación internuclear en el mínimo de esta curva se denomina distancia internuclear de equilibrio, R_e . La diferencia entre el límite de U para una separación internuclear infinita y su valor para R_e , se denomina energía de disociación de equilibrio o energía de disociación desde el mínimo de la energía potencial (ver figura (1.1)).

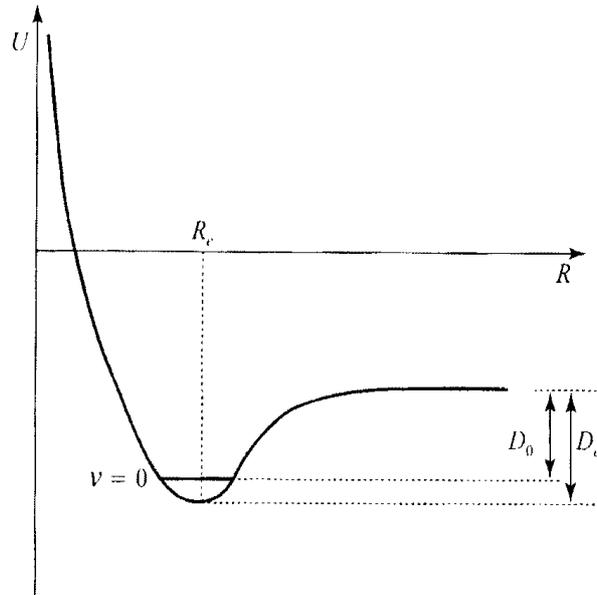


Figura 1.1: Energía electrónica incluyendo la repulsión internuclear, en función de la distancia internuclear R . Imagen I.R. Levine, p. 362, [27].

Si suponemos que hemos resuelto la ecuación de Schrödinger electrónica, vamos a considerar los movimientos nucleares. De acuerdo con nuestra descripción, los electrones se mueven mucho más rápido que los núcleos. Cuando los núcleos cambian ligeramente su configuración (digamos de q'_α a q''_α) los electrones se ajustan inmediatamente al cambio, ya que la función de onda electrónica pasa de $\psi_{el}(q_i, q'_\alpha)$ a $\psi_{el}(q_i, q''_\alpha)$ y la energía electrónica de $U(q'_\alpha)$ a $U(q''_\alpha)$. Conforme los núcleos se mueven, la energía electrónica varía suavemente según una función de los parámetros que definen la configuración nuclear, y $U(q_\alpha)$ llega a ser, en efecto, la energía potencial para el movimiento nuclear. Los electrones actúan como un muelle que conecta los núcleos: conforme cambia la distancia internuclear, cambia la energía almacenada en el muelle.

Bajo estas consideraciones la ecuación de Schrödinger para el movimiento nuclear es

$$\hat{H}_N \psi_N = E_N \psi_N, \quad (1.9)$$

donde

$$\hat{H}_N = - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + U(q_{\alpha}). \quad (1.10)$$

Las variables en la ecuación de Schrödinger nuclear son las coordenadas nucleares, simbolizadas por q_{α} . El valor propio de la energía E en la ecuación (1.9) es la energía total de la molécula, ya que el hamiltoniano (1.10) incluye los operadores para ambas energías, nuclear y electrónica. E es simplemente un número y no depende de ninguna coordenada. Nótese que para cada estado electrónico debemos resolver una ecuación de Schrödinger nuclear diferente, ya que U es distinta para cada estado.

Así, veremos que la energía total para un estado electrónico de una molécula diatómica E es aproximadamente la suma de las energías electrónica, vibracional, rotacional y translacional

$$E \approx E_{elec} + E_{vib} + E_{rot} + E_{tr}, \quad (1.11)$$

la constante E_{elec} viene dada por $E_{elec} = U(R_e)$.

La aproximación consiste en separar los movimientos electrónico y nuclear, misma que se conoce con el nombre de aproximación de Born- Oppenheimer. En el tratamiento matemático de esta aproximación la verdadera función de onda molecular se aproxima adecuadamente mediante

$$\psi(q_i, \bar{q}_{\alpha}) \approx \psi_{el}(q_i, \bar{q}_{\alpha}) \psi_N(q_{\alpha}), \quad (1.12)$$

donde \bar{q}_{α} significa que estamos viendo al núcleo como congelado o detenido en su configuración, si $(m_e/m_{\alpha})^{1/4} \ll 1$. La aproximación de Born-Oppenheimer introduce poco error para el estado electrónico fundamental de las moléculas diatómicas. Para los estados electrónicos excitados las correcciones son mayores que para el estado fundamental, pero usualmente son todavía pequeñas si se comparan con los errores introducidos por la aproximación empleada para resolver la ecuación de Schrödinger electrónica de las moléculas polielectrónicas.

1.2. Moléculas diatómicas

Es posible dar inicio al estudio del movimiento nuclear examinando el movimiento nuclear en un estado electrónico ligado de una molécula diatómica. A partir de las ecuaciones (1.9) y (1.10) la ecuación de Schrödinger para este caso es

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_{\beta}} \nabla_{\beta}^2 + U(R) \right] \psi_N = E \psi_N, \quad (1.13)$$

donde α y β denota a los núcleos, y la función de onda para el movimiento nuclear ψ_N es función de las 6 coordenadas nucleares. La ecuación (1.13) está escrita en coordenadas cartesianas; sin embargo, es bien sabido que las coordenadas adecuadas para tratar el problema son las tres coordenadas del centro de masa (donde introducimos el subíndice

cm para denotarlo) y las tres coordenadas relativas (donde introducimos el subíndice rel para denotarlas). Reescribiendo la ecuación de Schrödinger (1.13) en estas coordenadas tenemos

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M_{cm}} \nabla_{cm}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{rel}^2 + U(R_{rel}) \right] \psi(\mathbf{R}_{cm}, \mathbf{R}_{rel}) = E_{int} \psi(\mathbf{R}_{cm}, \mathbf{R}_{rel}), \quad (1.14)$$

donde $\mu = m_\alpha m_\beta / (m_\alpha + m_\beta)$. Nótese que en estas coordenadas la energía potencial no ha cambiado debido a que depende sólo de la coordenada relativa. La ventaja de trabajar en las nuevas coordenadas es que podemos separar variables en la ecuación de Schrödinger. Proponiendo que la función de onda se pueda escribir como un producto de funciones

$$\psi(\mathbf{R}_{cm}, \mathbf{R}_{rel}) = \psi(\mathbf{R}_{cm}) \psi(\mathbf{R}_{rel}), \quad (1.15)$$

la ecuación (1.14) se reescribe como un par de ecuaciones de Schrödinger

$$-\frac{\hbar^2}{2M_{cm}} \nabla_{cm}^2 \psi_{cm}(\mathbf{R}_{cm}) = E_{cm} \psi_{cm}(\mathbf{R}_{cm}), \quad (1.16)$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{rel}^2 + U(R_{rel}) \right) \psi_{int}(\mathbf{R}_{rel}) = E_{int} \psi_{int}(\mathbf{R}_{rel}). \quad (1.17)$$

La solución de la primera ecuación es simple y está dada por una onda plana

$$\psi(\mathbf{R}_{cm}) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \mathbf{P}_{cm} \cdot \mathbf{R}_{cm}\right). \quad (1.18)$$

Físicamente corresponde al movimiento de traslación de una partícula libre de masa $M = m_\alpha + m_\beta$, en la posición del centro de masa. Una vez resuelta esta ecuación nos podemos olvidar de este movimiento traslacional de la molécula y concentrarnos en la parte no trivial del movimiento.

Para resolver el movimiento interno de la molécula debemos resolver la ecuación de Schrödinger (1.17) en la que ψ_{int} es función de las coordenadas relativas de un núcleo con respecto al otro. Para ello empleamos las coordenadas esféricas de un núcleo relativas al otro. En las coordenadas esféricas relativas el radio r es la distancia internuclear R y denotaremos las coordenadas angulares mediante θ_N y ϕ_N . La energía potencial en la ecuación (1.17) depende solamente de R , por lo que se trata de un problema de fuerzas centrales, de ahí que

$$\psi_{N,int} = W(R) Y_J^M(\theta_N, \phi_N), \quad J = 0, 1, 2, \dots, \quad M = -J, \dots, J, \quad (1.19)$$

donde Y_J^M son las funciones armónicas esféricas para los números cuánticos J y M y de la solución para el átomo de hidrógeno radial en términos de la función $W(R)$ obtenemos

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[W''(R) + \frac{2}{R} W'(R) \right] + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2} W(R) + U(R)W(R) = E_{int} W(R). \quad (1.20)$$

Esta ecuación diferencial se simplifica definiendo $F(R)$ como

$$F(R) \equiv RW(R). \quad (1.21)$$

Sustituyendo $W = F/R$ en la ecuación (1.19) obtenemos

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}F''(R) + \left[U(R) + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2} \right] F(R) = E_{int}F(R), \quad (1.22)$$

que se puede considerar como una ecuación de Schrödinger unidimensional con energía potencial efectiva $U(R) + J(J+1)\hbar^2/(2\mu R^2)$.

La solución exacta de la ecuación de Schrödinger electrónica en general es complicada, por lo que con frecuencia se emplean procedimientos aproximados. De esta forma, la aproximación más simple consiste en desarrollar $U(R)$ por medio de una serie de Taylor en torno a R_e

$$U(R) = U(R_e) + U'(R_e)(R - R_e) + \frac{1}{2}U''(R_e)(R - R_e)^2 + \frac{1}{6}U'''(R_e)(R - R_e)^3 + \dots \quad (1.23)$$

En la separación internuclear de equilibrio R_e la pendiente de la curva $U(R)$ es cero, de manera que $U'(R_e) = 0$. Podemos anticipar que la molécula vibrará en torno a la separación internuclear de equilibrio R_e . Para R próximas a R_e , $(R - R_e)^3$, y las potencias superiores serán pequeñas por lo que podemos desprestigiar estos términos. Ahora bien, si definimos la constante de fuerza de equilibrio k_e como $k_e \equiv U''(R_e)$, tenemos

$$U(R) \approx U(R_e) + \frac{1}{2}k_e(R - R_e)^2 = U(R_e) + \frac{1}{2}k_ex^2, \quad (1.24)$$

donde $k_e \equiv U''(R_e)$ y $x \equiv R - R_e$, así aproximamos $U(R)$ mediante una parábola. Con el cambio de variable independiente $x \equiv R - R_e$ la ecuación (1.20) se transforma en

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}S''(x) + \left[U(R_e) + \frac{1}{2}k_ex^2 + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu(x + R_e)^2} \right] S(x) \approx E_{int}S(x), \quad (1.25)$$

donde $S(x) \equiv F(R)$. Desarrollando $1/(x + R_e)^2$ mediante otra serie de Taylor tenemos la siguiente aproximación

$$\frac{1}{(x + R_e)^2} = \frac{1}{R_e^2(1 + x/R_e)^2} = \frac{1}{R_e^2} \left(1 - 2\frac{x}{R_e} + 3\frac{x^2}{R_e^2} + \dots \right) \approx \frac{1}{R_e^2}. \quad (1.26)$$

Suponemos que $x \equiv R - R_e$ es pequeño, de forma que desprestigiamos los términos posteriores al primero en (1.26). La sustitución de (1.26) en (1.24) y el reagrupamiento de los términos nos da

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}S''(x) + \frac{1}{2}k_ex^2S(x) \approx \left[E_{int} - U(R_e) - \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R_e^2} \right] S(x). \quad (1.27)$$

La ecuación (1.27) es la misma que la ecuación de Schrödinger para un oscilador armónico unidimensional de coordenada x , masa μ , energía potencial $\frac{1}{2}k_e x^2$, y eigenvalores de energía $E_{int} - U(R_e) - J(J+1)\hbar^2/(2\mu(R_e)^2)$. Por lo que podemos igualar el término entre corchetes en (1.27) a los valores propios del oscilador armónico y tendremos

$$E_{int} - U(R_e) - \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R_e^2} \approx \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu_e, \quad \text{con } n = 0, 1, 2, \dots$$

de lo cual concluimos que

$$E_{int} \approx U(R_e) + \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu_e + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R_e^2} S(x), \quad (1.28)$$

donde la frecuencia vibracional ν_e , evaluada alrededor del punto vibracional de equilibrio está dada por

$$\nu_e = \sqrt{\frac{k_e}{\mu}} / (2\pi). \quad (1.29)$$

De (1.28) y (1.13) concluimos que la energía molecular E_{int} es aproximadamente la suma de las energías rotacional, vibracional y electrónica

$$E_{int} \approx E_{rot} + E_{vib} + E_{elec}, \quad (1.30)$$

donde la energía electrónica $U(R_e) = E_{elec}$, la energía vibracional $(n + \frac{1}{2}) h\nu_e$, y la energía rotacional $J(J+1)\hbar^2/(2\mu(R_e)^2)$, mientras que las funciones de onda están dadas por el producto de las funciones de onda asociadas a cada movimiento independiente

$$\psi_N = \psi_{elec}\psi_{vib}\psi_{rot}. \quad (1.31)$$

En resumen, para describir la estructura molecular hemos recurrido a la justificación de separar las energías electrónica y nuclear de la molécula; esto es posible porque el movimiento nuclear es muy lento respecto al movimiento de los electrones en la molécula, y por consiguiente, los movimientos nucleares no afectan significativamente los estados de energía electrónicos. La ecuación de onda puede resolverse para los electrones en un marco de referencia nuclear fijo. Por último, hemos visto que las energías rotacionales, por lo general, son mucho menores que las energías vibracionales. Ver figura (1.2)

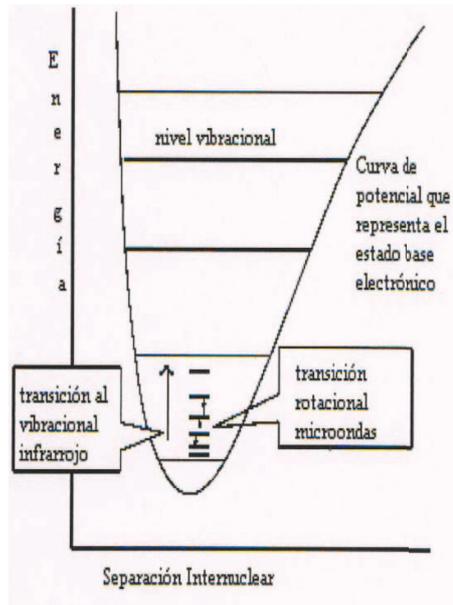


Figura 1.2: Separación de los estados de energía. Imagen de C. R. Nave, HyperPhysics, 2008: [http : //hyperphysics.phy – astr.gsu.edu/hbase/molecule/rotrig.html#c1](http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/molecule/rotrig.html#c1) [44].

El orden de magnitud de la contribución electrónica es de $\sim 1\text{eV}$, ya en la parte nuclear el orden de magnitud de la contribución vibracional en el infrarrojo va de las diferentes contribuciones \sim de 10^{-1} a 10^{-3} eV; por último, la más pequeña energéticamente hablando es la rotacional que se encuentra en el microondas que va de \sim de 10^{-3} a 10^{-5} eV como se puede ver en la figura (1.3).

Estos niveles de energía caen en grupos anchos y separados que se dice corresponden a diferentes estados electrónicos de la molécula. Superpuesta se encuentra la estructura fina dada a los diferentes estados rotacionales de la molécula y a los sucesivos niveles de energía rotacionales.

Esta simplicidad de la estructura de los niveles de energía sugirió que era posible encontrar un método de solución aproximada de la ecuación de onda incluyendo su separación en tres ecuaciones, una ecuación que describe el movimiento de los electrones, otra que describe el movimiento vibracional del núcleo y otra que describe el movimiento rotacional del núcleo [46, 23, 27, 70].

1.2.1. Moléculas poliatómicas

Hasta ahora sólo hemos visto como funciona la aproximación de Born-Oppenheimer para moléculas diatómicas, una pregunta obvia es ¿Qué sucede cuando tenemos moléculas poliatómicas? No expondremos el resultado en detalle, dado que las aproximaciones siguen las mismas líneas que en el caso de la molécula diatómica. Lo que debemos resaltar es que las conclusiones generales sobre la separación de los movimientos sigue

siendo válida.

Como hemos visto, es conveniente trabajar en un sistema de referencia anclado en el centro de masa, es decir, en uno que satisfaga

$$\sum m_i x_i = 0, \quad \sum m_i y_i = 0, \quad \sum m_i z_i = 0, \quad (1.32)$$

donde la suma se hace considerando el número de núcleos en la molécula. Con esta elección del sistema de coordenadas podemos ignorar la energía translacional por estar ya resuelta (movimiento de partícula libre) y nos quedamos con un hamiltoniano compuesto por la energía cinética nuclear y por una energía potencial proveniente de resolver la energía electrónica.

Dentro de la energía cinética nuclear se encuentra que la molécula tiene nuevos términos, pues la energía vibra-rotacional proviene de las moléculas blandas, lo que nos proporciona un término más en la energía, por lo tanto, tenemos:

$$E_{cN} = E_{crot} + E_{cvib} + E_{cvibrot}. \quad (1.33)$$

El primero y segundo términos son las energías cinéticas rotacional y vibracional de la molécula. El término final es la energía de la interacción entre la rotación y la vibración de la molécula. En el caso poliatómico es precisamente de esta forma como podemos hacer una analogía con la molécula diatómica, ya que se puede considerar la energía de la molécula formada por varias partes, a saber, la energía vibrarrotacional, la vibracional y la rotacional con sus funciones de onda respectivas

$$\psi_N = \psi_{vib} \psi_{rot} \psi_{rotvib}. \quad (1.34)$$

En su aplicación a las moléculas poliatómicas, se resuelve directamente el problema de la clasificación de sus términos electrónicos (pues son los más grandes), es decir, el de la clasificación de los niveles de energía para una distribución dada de los núcleos.

La clasificación que se obtiene de esta manera se refiere precisamente a la distribución determinada de los núcleos, de forma que cuando éstos se desplazan la configuración, en general, queda modificada. Dicha distribución corresponde a la posición de equilibrio de los núcleos. En este caso la clasificación sigue poseyendo un cierto sentido también para pequeñas vibraciones de los núcleos y para las rotaciones pero obviamente, pierde su significado, si las vibraciones no se pueden considerar pequeñas y cuando las contribuciones vibracionales y rotacionales están mezcladas.

Hasta aquí hemos visto que los espectros rotacional, vibracional y electrónico se pueden estudiar de manera separada para las moléculas poliatómicas, de forma tal que ahora podemos continuar con el estudio del espectro rotacional para dichas moléculas [27, 23, 70].

1.3. Espectroscopía

La espectroscopia es el estudio de la interacción de la radiación electromagnética con la materia. El análisis espectral de esta interacción permite detectar la absorción o emisión de radiación electromagnética a ciertas longitudes de onda, y relacionar éstas con los niveles de energía implicados en una transición cuántica, lo cual permitirá identificar y/o cuantificar el elemento o moléculas que forman las muestras objeto del análisis. Las técnicas espectroscópicas son aquellas en las que el elemento de análisis sufre procesos de absorción o emisión, y entre ellas podemos encontrar técnicas atómicas y moleculares.

La espectroscopia molecular, por su parte, estudia cómo responden las moléculas cuando incide sobre ellas una radiación electromagnética de menor energía, misma que no tiene capacidad para romper los enlaces moleculares y liberar los átomos constituyentes, pero que sí puede hacer variar los movimientos rotacionales y vibracionales de los átomos con respecto a los ejes de sus enlaces moleculares (niveles energéticos rotacionales y vibracionales) e igual que en el caso anterior se puede medir tanto la energía absorbida como la emitida. De esta forma, para ver las características de una molécula se pueden suponer como un conjunto de niveles de energía, que al introducirle energía va a tener como resultado transiciones. Así, estadísticamente, cada nivel de energía tiene una población, si mandamos energía (ondas electromagnéticas) esa población se va a mover por la transición que se llevó a cabo dentro de esos niveles de energía, la que será de absorción cuando pase a un nivel de energía mayor y de emisión cuando pase a un nivel de energía menor.

Los espectros electrónicos van del rango visible al ultravioleta, mientras que los de rotación y vibración están en el infrarrojo, infrarrojo lejano y microondas; además de que la óptica a emplear es muy diferente en cada zona espectral. A la precisión en la longitud de onda o la frecuencia con la que se quiera conocer el espectro, se le llamará resolución.

En los espectros moleculares las líneas o bandas nunca son muy estrechas, por lo que el espectro electrónico aparecerá ensanchado debido a las transiciones vibracionales y además, si no se tiene suficiente cuidado, las interacciones intermoleculares en líquidos y sólidos también ensancharán el espectro. Por ello, para obtener los espectros en la espectroscopía molecular no es necesario, en términos generales, acudir a refinamientos tan especiales como en el caso de la espectroscopía atómica.

Como se mencionó al principio, la espectroscopía molecular trata principalmente de la absorción y emisión de radiación en la región espectral, la que comienza alrededor de los $10^{-7}m$ a 10^3 \AA de longitud de onda, donde la irradiación con luz de menor longitud de onda (mayor energía) conduciría a la disociación molecular o a la dispersión de rayos X. Más complejo resulta situar un límite superior a las longitudes de onda de la radiación que influyen sobre las moléculas, porque incluso las ondas de radio son absorbidas por algunas especies moleculares. Ver figura (1.3) en la que se muestra el espectro electromagnético

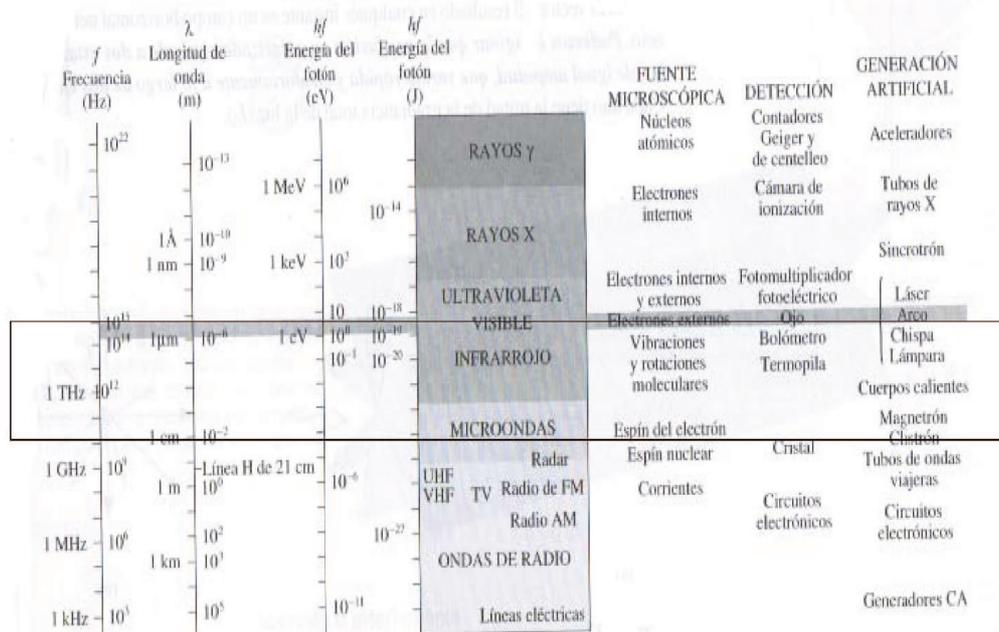


Figura 1.3: Rangos del espectro electromagnético, se encuadra la parte del espectro para vibraciones y rotaciones moleculares. Imagen de E. Hecht, p.257, [16].

De la misma manera que con los átomos, los espectros moleculares, tanto de absorción como de emisión, se explican con base en las transiciones entre los posibles estados de energía de las moléculas.

Las transiciones entre los niveles electrónicos se encuentran en el rango de frecuencias de la radiación visible o ultravioleta y dan lugar al espectro electrónico. Cuando dichas transiciones se producen entre niveles vibracionales de un mismo estado electrónico, ocasionan radiaciones en el infrarrojo cercano y el espectro de rotación (transiciones entre niveles rotacionales de un mismo estado vibracional) que corresponde a la zona del infrarrojo lejano y microondas [60, 65].

1.3.1. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica muy utilizada en el caso molecular, pues se emplea para observar frecuencias vibracionales y rotacionales. Debido que el rango de frecuencias en el que se encuentran las moléculas cae dentro de las posibilidades de aplicación experimental de la espectroscopía Raman, ésta se incluye en este capítulo.

Explicamos el efecto Raman como un ejemplo de espectroscopía molecular no convencional.

Para explicar con detalle el efecto Raman comenzamos explicando sus bases, aunque hasta el momento nos hemos referido solamente a una parte de los fenómenos que se producen en la interacción de la radiación con la materia, es decir, de la emisión y la absorción de radiación por átomos o moléculas en frecuencias coincidentes con las propias del sistema material. Pero existe otro fenómeno que se presenta cuando la frecuencia de la luz que interacciona con el sistema no coincide con ninguna de sus frecuencias propias, llamado fenómeno de dispersión.

Cuando el campo sinusoidal de una onda electromagnética monocromática actúa sobre una molécula en una frecuencia diferente de todas las posibles transiciones permitidas en dicha molécula, las cargas que la constituyen efectúan oscilaciones forzadas en la frecuencia del campo de la onda electromagnética.

La amplitud de las oscilaciones forzadas es proporcional al campo de la onda y por lo tanto, también será proporcional al momento dipolar de las cargas en estas oscilaciones, tras lo cual:

$$\mathbf{D} = \xi \mathbf{E}, \quad (1.35)$$

donde \mathbf{D} es el operador momento dipolar total, \mathbf{E} es el campo eléctrico de la onda, y ξ es un parámetro propio de la molécula que se conoce como polarizabilidad y que depende de las distancias internucleares.

Para una molécula diatómica desarrollamos $\xi(R)$ en serie de potencias de la distancia internuclear alrededor de su valor en la posición de equilibrio y entonces:

$$\xi = \xi(R) = \xi(R_{e0}) + \left(\frac{\partial \xi}{\partial R} \right)_{R=R_{e0}} (R - R_{e0}) + \dots \quad (1.36)$$

En el segundo sumando encontramos el término $(R - R_{e0})$ que depende de la vibración de los núcleos, por lo que dicho término se puede desarrollar como: $R - R_{e0} = (\Delta R)_0 \cos(2\pi\nu_e t + \varphi)$; donde hemos introducido el valor de la frecuencia nuclear ν_e .

Como el campo eléctrico de onda es una onda que se puede expresar de la siguiente manera:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu t), \quad (1.37)$$

así, el momento dipolar forzado de la molécula será el que sigue:

$$\begin{aligned} \mathbf{D} &\simeq \mathbf{E}_0 \xi(R_{e0}) \cos(2\pi\nu t) + \mathbf{E}_0 \left(\frac{\partial \xi}{\partial R} \right)_{R=R_{e0}} (\Delta R)_0 [\cos(2\pi\nu_e t + \varphi) \cos(2\pi\nu t)] = \\ &= \mathbf{E}_0 \xi(R_{e0}) \cos(2\pi\nu t) + 1/2 \mathbf{E}_0 \left(\frac{\partial \xi}{\partial R} \right)_{R=R_{e0}} (\Delta R)_0 \{ \cos(2\pi(\nu_e + \nu)t + \varphi) + \\ &\quad + \cos(2\pi(\nu - \nu_e)t - \varphi) \}, \end{aligned} \quad (1.38)$$

de manera que el momento dipolar oscilante de la molécula en la ecuación anterior aparece explícitamente como la suma de tres contribuciones, la primera es

$$\mathbf{D}_1 = \mathbf{E}_0 \xi(R_{e0}) \cos(2\pi\nu t), \quad (1.39)$$

la cual oscila con la frecuencia del campo excitante y producirá la emisión de radiación de esa misma frecuencia. Esta radiación se conoce como dispersión de Rayleigh.

La segunda contribución al momento dipolar es

$$\mathbf{D}_2 = 1/2\mathbf{E}_0 \left(\frac{\partial \xi}{\partial R} \right)_{R=R_{e0}} (\Delta R)_0 \cos(2\pi(\nu_e + \nu)t + \varphi), \quad (1.40)$$

que oscila a la frecuencia que resulta de la superposición de la onda y de la vibración de los núcleos.

Por último, la tercera contribución es:

$$\mathbf{D}_3 = 1/2\mathbf{E}_0 \left(\frac{\partial \xi}{\partial R} \right)_{R=R_{e0}} (\Delta R)_0 \cos(2\pi(\nu - \nu_e)t - \varphi), \quad (1.41)$$

la que oscila con la diferencia entre ambas frecuencias. Las dos contribuciones radiadas por el segundo y tercer sumando en (1.38) constituyen lo que se conoce como dispersión Raman. La correspondiente al tercer sumando (1.41) se llama línea de Stokes y la del segundo sumando (1.40) línea anti-Stokes [60, 56, 57].

2

Espectro Rotacional Molecular

En este capítulo abordamos el problema del espectro rotacional de las moléculas. Comenzaremos nuestro repaso estudiando el problema desde el punto de vista de la mecánica clásica y pasaremos después al problema cuántico.

2.1. Dinámica rotacional en Mecánica Clásica

El movimiento de un cuerpo rígido está descrito por 6 grados de libertad y se puede entender como la composición de 2 movimientos independientes. Una traslación de algún punto del cuerpo (por conveniencia el centro de masa) más una rotación alrededor de ese punto. La traslación da cuenta de 3 de los 6 grados de libertad, mientras que en la rotación están involucrados los restantes 3 grados de libertad. Para describir los grados de libertad rotacionales, uno siempre estudia el fenómeno en 2 sistemas de referencia, un sistema de coordenadas inercial (fijo) y el otro un sistema de coordenadas fijo con respecto al cuerpo. La relación entre estos dos sistemas de referencia se hace usualmente a través de los 3 ángulos de Euler.

Si el origen del sistema de coordenadas fijo al cuerpo coincide con en el centro de masa del mismo, la energía cinética del cuerpo se puede escribir como

$$T = T_{tras} + T_{rot} = \frac{1}{2}MV^2 + \frac{1}{2}\boldsymbol{\omega}^T \cdot \{I\} \cdot \boldsymbol{\omega}, \quad (2.1)$$

donde M es la masa total del cuerpo, \mathbf{V} es la velocidad del centro de masa, $\boldsymbol{\omega}$ es el vector de velocidad angular e $\{I\}$ es el tensor de inercia. Esta ecuación es la versión

clásica del resultado discutido en la sección 1.2, que nos permitió separar el movimiento de traslación de la molécula, de su movimiento de rotación.

En cuanto al vector de momento angular \mathbf{L} se encuentra que éste está relacionado con el vector velocidad angular mediante la relación

$$\mathbf{L} = \{I\} \cdot \boldsymbol{\omega}, \quad (2.2)$$

con lo cual se puede reescribir a la energía cinética rotacional como

$$T_{rot} = \frac{1}{2} \boldsymbol{\omega}^T \cdot \{I\} \cdot \boldsymbol{\omega}. \quad (2.3)$$

Escribiendo estas ecuaciones explícitamente en términos de los ejes principales de inercia¹ obtenemos

$$T_{rot} = \frac{1}{2} I_a \omega_a^2 + \frac{1}{2} I_b \omega_b^2 + \frac{1}{2} I_c \omega_c^2, \quad (2.4)$$

o dado que

$L_a = I_a \omega_a$, $L_b = I_b \omega_b$, $L_c = I_c \omega_c$, la podemos escribir en términos de las componentes del momento angular

$$T_{rot} = \frac{L_a^2}{2I_a} + \frac{L_b^2}{2I_b} + \frac{L_c^2}{2I_c} = \frac{1}{2} \mathbf{L}^T \cdot \{I\}^{-1} \cdot \mathbf{L}. \quad (2.5)$$

En estas ecuaciones los índices a, b y c etiquetan las diferentes coordenadas cartesianas en el sistema de ejes principales de inercia fijo en la molécula. I_a, I_b e I_c son los momentos principales de inercia y corresponden a las componentes no nulas del tensor $\{I\}$ en este sistema de referencia. Una propiedad básica de los momentos principales de inercia es que ninguno de los tres momentos principales de inercia puede ser mayor que la suma de los otro dos, por ejemplo: $I_a + I_b \geq I_c$.

Ahora bien, si sobre el cuerpo rígido no actúan torcas externas, el vector de momento angular \mathbf{L} se conserva. Esto implica también que no existe una función potencial y por tanto, el hamiltoniano H es igual a la energía cinética. Sabemos que si H no depende explícitamente del tiempo, H se conserva, y más aún, como estamos trabajando en coordenadas cartesianas entonces H es la energía E del sistema y ésta se conserva. En resumen, tenemos cuatro cantidades conservadas, la energía E de la molécula y las tres componentes del momento angular

$$E = \frac{L_a^2}{2I_a} + \frac{L_b^2}{2I_b} + \frac{L_c^2}{2I_c}, \quad (2.6)$$

$$\mathbf{L} = L_a \hat{i} + L_b \hat{j} + L_c \hat{k}. \quad (2.7)$$

Nótese que la energía rotacional depende del valor de los tres momentos principales de inercia. En general, podemos clasificar la rotación de los diferentes cuerpos rígidos en función del valor de los momentos principales de inercia. Decimos que un cuerpo rígido es:

¹Los ejes principales de inercia son ejes coordenados donde el tensor de inercia es diagonal. Estos ejes se obtienen calculando los vectores propios de la ecuación característica asociada a $\{I\}$.

- esférico: si sus tres momentos principales de inercia son iguales: $I_a = I_b = I_c$. En este caso los 3 ejes principales pueden escogerse arbitrariamente, cuidando que sean perpendiculares entre sí.
- simétrico: si dos de sus momentos principales de inercia son iguales y uno es diferente. En este caso uno de los ejes principales de inercia puede elegirse arbitrariamente.
- asimétrico: si sus tres momentos principales de inercia son diferentes: $I_a \neq I_b \neq I_c$.

Es precisamente un caso particular del problema asimétrico el que resolvemos en esta tesis.

2.2. Dinámica rotacional en Mecánica Cuántica

Cuando resolvemos un problema en mecánica cuántica, lo que hacemos es promover los observables clásicos a operadores. En el caso del rotor, la información de las propiedades de rotación están codificadas en el vector de momento angular, el cual ahora se promueve a operador

$$L_a \rightarrow \hat{L}_a, \quad L_b \rightarrow \hat{L}_b, \quad L_c \rightarrow \hat{L}_c. \quad (2.8)$$

Estos operadores son los generadores de las rotaciones y satisfacen el álgebra de Lie

$$[\hat{L}_a, \hat{L}_b] = i\hbar \varepsilon_{abc} \hat{L}_c, \quad (2.9)$$

donde (2.9) denota el conmutador y ε_{abc} es el tensor completamente antisimétrico de Levi-Civita. Esta álgebra de Lie es el álgebra del grupo $SO(3)^2$ y también es el álgebra de Lie del grupo $SU(2)^3$. Dado que estos operadores no conmutan, entonces uno debe encontrar el máximo número de operadores independientes compuestos de estos tres operadores y que conmuten entre sí. Este problema es discutido ampliamente en los libros de texto de Mecánica Cuántica donde se expone que los dos operadores que satisfacen este requisito son \hat{L}^2 y \hat{L}_c ⁴

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_c] = 0, \quad (2.10)$$

²El grupo ortogonal especial $SO(3)$ es el grupo de rotaciones formado por todas las matrices de 3×3 de determinante 1 y cuyas entradas toman valores en el campo de los números reales \mathbb{R} . La operación de grupo está dada por la multiplicación de matrices. El grupo deja invariante \mathbf{L}^2 .

³ $SU(2)$ es el grupo especial unitario de grado 2 y está compuesto de todas las matrices unitarias de 2×2 con determinante igual a 1, cuyas entradas toman valores en el campo de los números complejos \mathbb{C} y con la operación de grupo dada por la multiplicación de matrices.

⁴Recordemos que \hat{L}^2 conmuta no sólo con \hat{L}_c , sino también con \hat{L}_a y \hat{L}_b , pero debido al álgebra de Lie (2.9), sólo se puede tomar una componente de \hat{L} en el álgebra de operadores que conmutan. Usualmente se toma \hat{L}_z .

y por lo tanto, los estados propios son funciones propias comunes de ambos operadores. Se encuentra que en coordenadas esféricas las funciones propias son los armónicos esféricos y los valores propios están dados por

$$\hat{L}^2 Y_\ell^m(\theta, \phi) = \hbar^2 \ell(\ell + 1) Y_\ell^m(\theta, \phi), \quad (2.11)$$

$$\hat{L}_c Y_\ell^m(\theta, \phi) = \hbar m Y_\ell^m(\theta, \phi). \quad (2.12)$$

En estas ecuaciones $\ell \in \mathbb{N}$ y $-\ell \leq m \leq \ell$. Es decir, para cada valor de ℓ , m toma $2\ell + 1$ valores. A esta representación cuántica de las rotaciones la llamaremos la *representación canónica*.

Por otro lado, sabemos que existe una relación íntima entre las representaciones de los grupos de Lie y las funciones especiales de la física matemática, y que estas funciones no sólo dependen del grupo bajo consideración, sino también de la base en que se trabaja. Con esto en mente, en 1973, J. Patera y P. Winternitz [47] se preguntaron si existía una base diferente a la canónica para el grupo $O(3)$. La respuesta a la que llegaron es afirmativa y mostraron que la base está dada en términos de coordenadas esferoconales. Debemos mencionar que los primeros en darse cuenta de la utilidad de estas coordenadas en el espectro rotacional de las moléculas asimétricas fueron A. Kramers and G. P. Ittman en 1929 [20].

2.2.1. Operadores de segundo orden

La forma en que se llega a la conclusión de que existen dos bases para el grupo $SO(3)$ es la siguiente. En [47] se mostró que la clasificación de polinomios de segundo orden en los generadores de un grupo de Lie lleva a la clasificación de las diferentes posibles bases del grupo y este problema está relacionado al problema de separar variables en la ecuación de Laplace de variedades homogéneas.

El operador de segundo orden más general en el álgebra de $SO(3)$ se puede escribir como

$$\hat{N} = \sum_{ik} A_{ik} \hat{L}_i \hat{L}_k, \quad (2.13)$$

y sin pérdida de generalidad nos podemos restringir a operadores simétricos, mismos que satisfacen $A_{ik} = A_{ki}$ (i.e., A es una matriz simétrica real). El problema de clasificar el operador es equivalente a resolver el problema de valores propios de la matriz A .

La información que se obtiene de esta clasificación es más completa que la que se obtiene de clasificar operadores de primer orden, ya que cualquier operador de este tipo puede ser rotado por ejemplo a \hat{L}_c . Así, las funciones base definidas como funciones propias de un operador de primer orden constituyen simplemente la base canónica.

Regresando a la matriz A en su representación diagonal, los valores propios representan simplemente el inverso de los momentos principales de inercia $A_{aa} = 1/I_a$, etc. La clasificación depende ahora del número de valores propios diferentes de la matriz A

- Si todos los valores propios de A son iguales (caso esférico), $\hat{N} \sim \hat{L}^2$ y no determina una base.
- Si dos de los valores propios son iguales y uno diferente (caso simétrico), podemos suponer sin pérdida de generalidad que $A_{aa} = A_{bb}$, entonces $\hat{N} = A_{aa}(\hat{L}_a^2 + \hat{L}_b^2) + A_{cc}\hat{L}_c^2$ y utilizando el operador \hat{L}^2 podemos reescribir al operador como $\hat{N} = A_{aa}\hat{L}^2 + (A_{cc} - A_{aa})\hat{L}_c^2$. Tenemos así que el operador \hat{N} está dado en términos de los operadores \hat{L}^2 y \hat{L}_c , por lo que sus funciones propias constituyen nuevamente la base canónica.
- Si todos los valores propios de A son distintos (caso asimétrico) entonces

$$\hat{N} = A_{aa}\hat{L}_a^2 + A_{bb}\hat{L}_b^2 + A_{cc}\hat{L}_c^2 = A_{cc}\hat{L}^2 + (A_{aa} - A_{cc}) \left(\hat{L}_a^2 + \frac{A_{bb} - A_{cc}}{A_{aa} - A_{cc}} \hat{L}_b^2 \right).$$

Con lo cual obtenemos un nuevo operador: $\hat{L}_a^2 + r\hat{L}_b^2$, adicionalmente a \hat{L}^2 para representar a \hat{N} y por tanto, las funciones propias comunes a estos operadores nos proveen de una nueva base. Considerando sin pérdida de generalidad que $I_a < I_b < I_c$, entonces $A_{aa} > A_{bb} > A_{cc}$ y por consiguiente, el parámetro $r = \frac{A_{bb} - A_{cc}}{A_{aa} - A_{cc}}$ está definido en el rango: $0 < r < 1$. Las coordenadas adecuadas en este caso son las coordenadas esferoconales.

Nótese que el parámetro r es una medida de la asimetría de la molécula, ya que depende de los tres momentos principales de inercia. Debemos, además, mencionar que en el caso asimétrico la historia está aún incompleta. Como veremos en el capítulo siguiente, para especificar la base debemos incluir adicionalmente de los operadores \hat{L}^2 y $\hat{L}_a^2 + r\hat{L}_b^2$, tres operadores discretos que realizan reflexiones en los tres planos cartesianos xy , yz y zx .

2.2.2. Representación irreducible del operador $\hat{L}_a^2 + r\hat{L}_b^2$

Para concluir esta discusión mencionemos que existen varias formas equivalentes de escribir el operador $\hat{L}_a^2 + r\hat{L}_b^2$, una de ellas y la cual utilizamos en esta tesis se debe a R. D. Spence [61] y se obtiene al escribir la matriz A en las partes irreducibles. Es bien sabido que la descomposición en sus partes irreducibles de una matriz simétrica A está dada por una matriz simétrica de traza nula y la traza de la matriz ($\text{Tr}A$), esto es

$$\hat{N} = \left(A_{aa} - \frac{1}{3}\text{Tr}A \right) \hat{L}_a^2 + \left(A_{bb} - \frac{1}{3}\text{Tr}A \right) \hat{L}_b^2 + \left(A_{cc} - \frac{1}{3}\text{Tr}A \right) \hat{L}_c^2 + \frac{1}{3}\text{Tr}A \hat{L}^2. \quad (2.14)$$

Ahora bien, hemos visto que el operador $\hat{L}_a^2 + r\hat{L}_b^2$ depende del parámetro adimensional r . La idea es escribir la matriz de traza nula en términos de 3 parámetros adimensionales (e_1, e_2, e_3), para que su escritura sea isomórfica (es decir, que dependa de manera similar de las 3 componentes de $\hat{\mathbf{L}}$). Sin embargo, al final estos parámetros deben obedecer dos

condiciones, para que sólo uno de ellos sea independiente. Si escribimos las componentes de la matriz de traza nula en la forma

$$A_{aa} - \frac{1}{3}\text{Tr}A = Pe_1, \quad A_{bb} - \frac{1}{3}\text{Tr}A = Pe_2, \quad A_{cc} - \frac{1}{3}\text{Tr}A = Pe_3,$$

de la propiedad de traza nula obtenemos la condición

$$e_1 + e_2 + e_3 = 0. \quad (2.15)$$

La segunda condición la obtenemos al calcular la traza del cuadrado de la matriz de traza nula

$$\left(A_{aa} - \frac{1}{3}\text{Tr}A\right)^2 + \left(A_{bb} - \frac{1}{3}\text{Tr}A\right)^2 + \left(A_{cc} - \frac{1}{3}\text{Tr}A\right)^2 = P^2(e_1^2 + e_2^2 + e_3^2),$$

de la cual obtenemos

$$\frac{1}{3}[(A_{aa} - A_{bb})^2 + (A_{bb} - A_{cc})^2 + (A_{cc} - A_{aa})^2] = P^2(e_1^2 + e_2^2 + e_3^2).$$

Con la idea de que nuestras convenciones coincidan con las del artículo [54], multiplicamos ambos lados de la ecuación anterior por $\frac{2}{3}$, de lo cual una solución a la ecuación es

$$P^2 = \frac{2}{9} \left[\left(\frac{1}{I_a} - \frac{1}{I_b} \right)^2 + \left(\frac{1}{I_b} - \frac{1}{I_c} \right)^2 + \left(\frac{1}{I_c} - \frac{1}{I_a} \right)^2 \right], \quad (2.16)$$

$$\frac{3}{2} = e_1^2 + e_2^2 + e_3^2. \quad (2.17)$$

Obtenemos finalmente que el operador cuadrático \hat{N} , en términos de sus representaciones irreducibles es

$$\hat{N} = \frac{1}{3}\text{Tr}A \hat{L}^2 + P(e_1 \hat{L}_a^2 + e_2 \hat{L}_b^2 + e_3 \hat{L}_c^2). \quad (2.18)$$

Donde, debido a las ecuaciones (2.15) y (2.17), sólo uno de los parámetros e_i , es independiente. Nótese que esta representación se logra si hubiéramos parametrizado el inverso de los momentos de inercia como

$$\frac{1}{I_i} = \frac{1}{3}\text{Tr}A + Pe_i. \quad (2.19)$$

Dado que estamos considerando que $I_a < I_b < I_c$, los nuevos parámetros e_i satisfacen

$$e_1 > e_2 > e_3. \quad (2.20)$$

2.2.3. Bases canónica y esferoconal en términos de teoría de grupos en $SO(3)$

Para finalizar esta sección mencionemos la razón que se le da al hecho de que existan dos sistemas coordenados que sirvan como base al grupo $SO(3)$, desde el punto de vista de teoría de grupos.

- La primera base de $O(3)$ es la *base canónica*, la cual es una base de *tipo subgrupo* y corresponde a la reducción del grupo $O(2) \subset O(3)$. Las funciones base en este caso son funciones propias del conjunto completo de operadores \hat{L}^2 y \hat{L}_c , donde \hat{L}^2 es el operador de Casimir de $O(3)$ y \hat{L}_c es el generador de rotaciones alrededor del eje x_c .
- La segunda base es del tipo *no-subgrupo* en el sentido de que las funciones base son funciones propias del operador $e_1\hat{L}_a^2 + e_2\hat{L}_b^2 + e_3\hat{L}_c^2$ que no es el generador de subgrupo alguno. Esta base corresponde a la reducción $D_2 \subset SO(3)$, donde D_2 es el grupo diédrico⁵. El conjunto completo de operadores lo integran también los operadores \hat{L}^2 y los operadores discretos \hat{X} y $\hat{P}\hat{Z}$, donde \hat{X} es el operador de reflexiones en el plano yz , \hat{Z} es el operador de reflexiones en el plano xy y \hat{P} es el operador de paridad.

Una vez que sabemos que existen 2 diferentes bases de funciones para representar al grupo $SO(3)$, presentemos de manera breve los dos sistemas coordenados en los cuales se escriben las funciones propias. Para la base canónica hemos mencionado que las coordenadas adecuadas son las coordenadas esféricas o de manera equivalente los ángulos de Euler. Para la base no-canónica el sistema coordenado está dado por las coordenadas esferoconales.

Formas	Representación	Operador ∇^2	funciones propias
$SO(3) \supset SO(2)$	canónica	coordenadas esféricas	armónicos esféricos
$SO(3) \supset D_2$	no canónica	coordenadas esferoconales	Lamé

Cuadro 2.1: En esta tabla resumimos los resultados de esta sección para las dos reducciones diferentes del grupo $SO(3)$.

2.3. Sistemas coordenados

2.3.1. Ángulos de Euler

La parametrización más conocida y por ello significativa para la matriz de rotación, se presenta con los ángulos de Euler. Dicha parametrización se encuentra en muchos

⁵El grupo abeliano diédrico consiste de la identidad y de las rotaciones en ángulos de π alrededor de los ejes x , y y z .

trabajos de mecánica tanto clásica como cuántica que tratan sobre rotaciones, de ahí la importancia de explicarlos.

La matriz de rotación depende de tres ángulos, que se designan como ángulos de Euler y la cual se obtiene como el producto de tres rotaciones sucesivas

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}_3 \mathbf{R}_2 \mathbf{R}_1. \quad (2.21)$$

Estas tres rotaciones tienen en común que los tres ejes de rotación son vectores constantes.

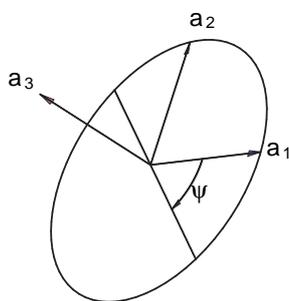


Figura 2.1: La rotación de \mathbf{R}_1 alrededor del eje OX_3 . Imagen de E. Piña, p.28, [55]

La primera rotación \mathbf{R}_1 tiene por eje de rotación al vector en la dirección del eje coordenado OX_3 , donde O es el origen

$$\mathbf{n}_1 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (2.22)$$

y el ángulo de rotación de \mathbf{R}_1 , se designa con la letra ψ con lo cual:

$$\mathbf{R}_1 = \begin{pmatrix} \cos \psi & -\text{sen} \psi & 0 \\ \text{sen} \psi & \cos \psi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (2.23)$$

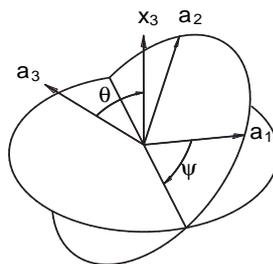


Figura 2.2: Segunda rotación, el eje OX_3 se inclina un ángulo θ respecto a la dirección original. Imagen de E. Piña [55] p.28.

La segunda rotación \mathbf{R}_2 tiene por eje de rotación al vector en la dirección del eje coordenado OX_1 ,

$$\mathbf{n}_2 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (2.24)$$

y el ángulo de rotación de esta \mathbf{R}_2 se designa con la letra θ , por lo que

$$\mathbf{R}_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta & -\text{sen} \theta \\ 0 & \text{sen} \theta & \cos \theta \end{pmatrix}. \quad (2.25)$$

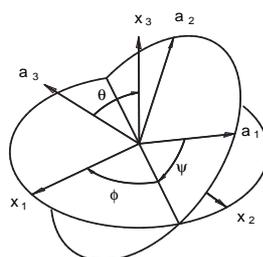


Figura 2.3: La rotación completa, una vez efectuada la última rotación de un ángulo ϕ . Imagen de E. Piña, p.28,[55]

La tercera matriz de rotación \mathbf{R}_3 es muy semejante a la matriz \mathbf{R}_1 , donde el eje de rotación será el mismo eje coordenado OX_3 ,

$$\mathbf{n}_3 = \mathbf{n}_1 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (2.26)$$

y el ángulo de rotación será denotado por la letra ϕ , lo que nos da

$$\mathbf{R}_3 = \begin{pmatrix} \cos \phi & -\text{sen} \phi & 0 \\ \text{sen} \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (2.27)$$

Estos tres ángulos ψ, θ y ϕ son llamados ángulos de Euler.

Cada una de las tres matrices, \mathbf{R}_1 , \mathbf{R}_2 y \mathbf{R}_3 es una función de sólo un ángulo. Cualquier matriz de rotación será el producto de las matrices \mathbf{R}_1 , \mathbf{R}_2 y \mathbf{R}_3 y este producto será igual a

$$\begin{aligned} \mathbf{R}_1 \mathbf{R}_2 \mathbf{R}_3 &= \begin{pmatrix} \cos \phi & -\text{sen} \phi & 0 \\ \text{sen} \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta & -\text{sen} \theta \\ 0 & \text{sen} \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \psi & -\text{sen} \psi & 0 \\ \text{sen} \psi & \cos \psi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \cos \phi \cos \psi - \text{sen} \phi \text{sen} \psi \cos \theta & -\cos \phi \text{sen} \psi - \text{sen} \phi \cos \psi \cos \theta & \text{sen} \theta \text{sen} \phi \\ \text{sen} \phi \cos \psi + \cos \phi \text{sen} \psi \cos \theta & -\text{sen} \phi \text{sen} \psi + \cos \phi \cos \psi \cos \theta & -\text{sen} \theta \cos \phi \\ \text{sen} \phi \text{sen} \psi & \text{sen} \theta \text{sen} \psi & \cos \theta \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (2.28)$$

Esta última expresión es la matriz de rotación \mathbf{R} en función de los tres ángulos de Euler. En las figuras (2.1), (2.2) y (2.3) se muestran sucesivamente las tres rotaciones. En la primera figura se efectúa la rotación \mathbf{R}_1 alrededor del eje OX_3 del ángulo ψ . El vector que estaba en la dirección $\begin{pmatrix} \cos \psi \\ -\text{sen} \psi \\ 0 \end{pmatrix}$ se encuentra ahora en la dirección $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$, alrededor de la cual se realiza la segunda rotación de un ángulo θ respecto a la dirección original. Por esta segunda rotación el eje OX_3 se inclina un ángulo θ respecto a la dirección original figura (2.2). La tercera figura muestra la rotación completa una vez efectuada la última rotación de un ángulo ϕ que envía la dirección $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$ a la dirección $\begin{pmatrix} \cos \psi \\ \text{sen} \psi \\ 0 \end{pmatrix}$. Ahora bien, se tiene la siguiente propiedad

$$\mathbf{R} \begin{pmatrix} \cos \psi \\ \text{sen} \psi \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \phi \\ \text{sen} \phi \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (2.29)$$

Esta dirección es llamada línea de nodos que es la intersección del plano X_1OX_2 antes de rotar, con el plano X_1OX_2 después de rotar, y corresponde al eje intermedio de rotación.

Por otro lado las coordenadas elípticas de Jacobi son formas estándar de las funciones elípticas. Sus tres funciones básicas se denotan como $cn(u, k)$, $dn(u, k)$ y $sn(u, k)$, donde k se conoce como módulo elíptico. Surgen de la inversión de la integral elíptica de primera clase

$$u = K(\phi, k) = \int_0^{\phi} \frac{dt}{\sqrt{1 - k^2 \text{sen}^2 t}} \quad (2.33)$$

Donde $0 < k^2 < 1$, $k = \text{mod } u$ es el módulo elíptico, y $\phi = am(u, k) = am(u)$ es la amplitud de Jacobi dada por

$$\phi = K^{-1}(u, k) = am(u, k) \quad (2.34)$$

y de esta definición se obtienen sus tres funciones básicas como

$$\text{sen } \phi = \text{sen}(am(u, k)) = \text{sn}(u, k), \quad (2.35)$$

$$\text{cos } \phi = \text{cos}(am(u, k)) = \text{cn}(u, k), \quad (2.36)$$

$$\sqrt{1 - k^2 \text{sen}^2 \phi} = \sqrt{1 - k^2 \text{sen}^2(am(u, k))} = \text{dn}(u, k). \quad (2.37)$$

Su comportamiento se muestra en la figura(2.5).

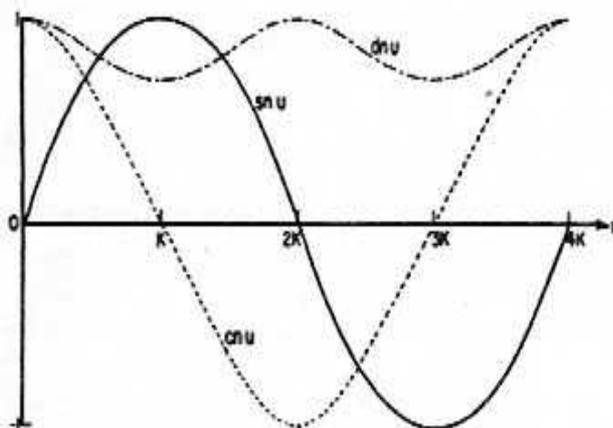


Figura 2.5: Comportamiento de las elípticas de Jacobi básicas. Imagen de M. Abramowitz y I.A. Stegun [1] p.570.

En 1973 Patera y Winternitz [47] introdujeron las coordenadas esferoconales en elípticas de Jacobi como coordenadas para tratar el problema de las rotaciones de las moléculas asimétricas. Cambiando de etiquetas, λ por χ_1 y μ por χ_2 , la transformación de las coordenadas esferoconales a las coordenadas cartesianas es la siguiente:

$$x = r \text{dn}(\chi_1, k_1) \text{sn}(\chi_2, k_2), \quad (2.38)$$

$$y = r \text{cn}(\chi_1, k_1) \text{cn}(\chi_2, k_2), \quad (2.39)$$

$$z = r \text{sn}(\chi_1, k_1) \text{dn}(\chi_2, k_2), \quad (2.40)$$

donde las constantes k_1 y k_2 deben satisfacer la condición

$$k_1^2 + k_2^2 = 1, \quad (2.41)$$

para que las superficies $r = \text{etc.}$ sean esferas: $x^2 + y^2 + z^2 = r^2$. Esta condición está en acuerdo con el hecho de que sólo existe un parámetro libre en la teoría de rotaciones asimétricas.

En la figura (2.4) se muestra la forma que adoptan las coordenadas llamadas esferoconales y a continuación presentamos algunas formas que nos pueden ser de utilidad:

$$\text{sn}^2(\chi_i, k_i) + \text{cn}^2(\chi_i, k_i) = 1, \quad (2.42)$$

$$k_i^2 \text{sn}^2(\chi_i, k_i) + \text{dn}^2(\chi_i, k_i) = 1, \quad (2.43)$$

$$\text{dn}^2(\chi_i, k_i) - k_i^2 \text{cn}^2(\chi_i, k_i) = 1 - k_i^2, \quad (2.44)$$

donde $i = 1, 2$.

También nos serán de gran utilidad las relaciones de derivación respecto a las coordenadas:

$$\frac{d\text{sn}}{d\chi_i}(\chi_i, k_i) = \text{cn}(\chi_i, k_i) \text{dn}(\chi_i, k_i), \quad (2.45)$$

$$\frac{d\text{cn}}{d\chi_i}(\chi_i, k_i) = -\text{sn}(\chi_i, k_i) \text{dn}(\chi_i, k_i), \quad (2.46)$$

$$\frac{d\text{dn}}{d\chi_i}(\chi_i, k_i) = -k_i^2 \text{sn}(\chi_i, k_i) \text{cn}(\chi_i, k_i). \quad (2.47)$$

2.4. Espectro rotacional

En esta sección abordamos el problema del espectro rotacional de las moléculas, tal y como se entendía hasta 1973 en la mayoría de los libros de texto, es decir no incluimos el tratamiento de Kramers e Ittman.

Para encontrar el operador hamiltoniano de la mecánica cuántica de un trompo rígido se rempazan L_a, L_b, L_c en la ecuación (2.5) por sus operadores correspondientes. De esta manera se involucran operadores diferenciales con coordenadas que describen la rotación. Las coordenadas apropiadas son aquellas que describen la orientación de la molécula relativa a un sistema no rotante con el sistema coordenado XYZ en el centro de masa. Llamamos a este sistema no rotante el sistema coordenado de punto fijo (estrictamente hablando se traslada con la molécula).

Para especificar la orientación de los ejes principales de la molécula fija a, b y c respecto a los ejes fijos X, Y y Z debemos especificar tres ángulos. Al colocar el origen en el centro de masa, el punto O , primero se especifica la orientación de uno de los ejes principales, digamos el eje c , si damos la orientación de los ángulos θ y ϕ , donde θ es el ángulo entre OZ y Oc , y ϕ es el ángulo entre OX y la proyección de Oc en el plano XY .

Ahora necesitamos los operadores de \hat{L}_a , \hat{L}_b y \hat{L}_c en la ecuación (2.5). Ya que $\hat{L}_Z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$ y no se encuentra nada especial en el eje Z , los operadores correspondientes a la componente del momento angular a lo largo de algún eje serán $-i\hbar \frac{\partial}{\partial \beta}$, donde β es el ángulo de rotación alrededor del eje.

Los ángulos de rotación alrededor de OZ , de Oc y de ON , (donde ON es la línea de nodos) son ϕ , ψ y θ respectivamente. Entonces los operadores para las componentes de $\hat{\mathbf{L}}$ alrededor de estos ejes son:

$$\hat{L}_Z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}, \quad \hat{L}_c = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \psi}, \quad \hat{L}_N = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \theta}. \quad (2.48)$$

Para obtener las expresiones para \hat{L}_a , \hat{L}_b y \hat{L}_c debemos relacionar estos operadores a los de la (2.48).

Las componentes de \hat{L}_N salen de la definición del producto punto, el producto punto de $\hat{\mathbf{L}}$ con el vector unidad e_N dirigido sobre ON

$$\hat{L}_N = e_N \cdot \hat{\mathbf{L}}. \quad (2.49)$$

Si se escribe \hat{L} de la siguiente manera

$$\hat{\mathbf{L}} = e_a \hat{L}_a + e_b \hat{L}_b + e_c \hat{L}_c, \quad (2.50)$$

donde e_a , e_b y e_c son los vectores unidad a lo largo de los ejes mutuamente perpendiculares a , b y c , donde

$$\hat{L}_N = (e_N \cdot e_a) \hat{L}_a + (e_N \cdot e_b) \hat{L}_b + (e_N \cdot e_c) \hat{L}_c. \quad (2.51)$$

La cantidad $(e_N \cdot e_a)$ es el coseno de los ángulos entre N y el eje a . El ángulo $NOa = (\frac{\pi}{2} - \psi)$ nos permite encontrar

$$e_N \cdot e_a = \text{sen} \psi,$$

de forma análoga se obtiene que

$$e_N \cdot e_b = \text{cos} \psi,$$

$$e_N \cdot e_c = 0.$$

Por lo que

$$\hat{L}_N = \text{sen} \psi \hat{L}_a + \text{cos} \psi \hat{L}_b. \quad (2.52)$$

Para \hat{L}_Z tenemos $\hat{L}_Z = e_2 \cdot \hat{\mathbf{L}}$ y con un tratamiento análogo al anterior se encuentra

$$\hat{L}_Z = -\text{sen} \theta \text{cos} \psi \hat{L}_a + \text{sen} \theta \text{sen} \psi \hat{L}_b + \text{cos} \theta \hat{L}_c. \quad (2.53)$$

Podemos obtener de (2.52) y (2.53) \hat{L}_a y \hat{L}_b , que al resolver se obtiene

$$\hat{L}_a = -\text{cos} \psi \text{csc} \theta \hat{L}_Z + \text{cos} \psi \cot \theta \hat{L}_c + \text{sen} \psi \hat{L}_N \quad (2.54)$$

$$\hat{L}_b = \text{sen} \psi \text{csc} \theta \hat{L}_Z - \text{sen} \psi \cot \theta \hat{L}_c + \text{cos} \psi \hat{L}_N. \quad (2.55)$$

Al remplazar las cantidades físicas por los operadores y cuando se hace uso de (2.48) obtenemos los operadores deseados en el sistema de la molécula o anclado

$$\hat{L}_a = i\hbar \left[\cos\psi \csc\theta \frac{\partial}{\partial\phi} - \cos\psi \cot\theta \frac{\partial}{\partial\psi} - \operatorname{sen}\psi \frac{\partial}{\partial\theta} \right] \quad (2.56)$$

$$\hat{L}_b = i\hbar \left[-\operatorname{sen}\psi \csc\theta \frac{\partial}{\partial\phi} + \operatorname{sen}\psi \cot\theta \frac{\partial}{\partial\psi} - \cos\psi \frac{\partial}{\partial\theta} \right] \quad (2.57)$$

$$\hat{L}_c = -i\hbar \frac{\partial}{\partial\psi}. \quad (2.58)$$

De la ecuación (2.5) obtenemos que el operador hamiltoniano de acuerdo con lo expuesto en el capítulo 1, en el sistema de ejes coordenados en la molécula

$$\hat{H}_{rot} = \frac{\hat{L}_a^2}{2I_a} + \frac{\hat{L}_b^2}{2I_b} + \frac{\hat{L}_c^2}{2I_c}. \quad (2.59)$$

Ahora podemos elevar al cuadrado los operadores (2.56) a (2.58), sustituirlos en la ecuación (2.59) y formar la ecuación de Schrödinger para la rotación.

En lugar de resolver la ecuación de Schrödinger directamente, encontraremos los eigenvalores de energía rotacional usando las propiedades de varios operadores. Con este propósito necesitamos también los operadores del sistema de laboratorio o inercial \hat{L}_X , \hat{L}_Y y \hat{L}_Z para las componentes del momento angular a lo largo de los ejes fijos X , Y y Z .

Se encuentra de la (2.48) la misma forma de los operadores (2.56) a (2.58) para la molécula fija. Las componentes que se encuentran son

$$\hat{L}_X = i\hbar \left[\cos\phi \cot\theta \frac{\partial}{\partial\phi} - \cos\phi \csc\theta \frac{\partial}{\partial\psi} + \operatorname{sen}\phi \frac{\partial}{\partial\theta} \right], \quad (2.60)$$

$$\hat{L}_Y = i\hbar \left[-\operatorname{sen}\phi \cot\theta \frac{\partial}{\partial\phi} - \operatorname{sen}\phi \csc\theta \frac{\partial}{\partial\psi} - \cos\phi \frac{\partial}{\partial\theta} \right], \quad (2.61)$$

$$\hat{L}_Z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial\phi}. \quad (2.62)$$

El operador para el momento angular total al cuadrado de una molécula rígida es:

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_a^2 + \hat{L}_b^2 + \hat{L}_c^2 = \hat{L}_X^2 + \hat{L}_Y^2 + \hat{L}_Z^2, \quad (2.63)$$

y utilizando ya sea (2.56-2.58) o (2.60-2.62), se obtiene

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[\csc^2\theta \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} + \csc^2\theta \frac{\partial^2}{\partial\psi^2} - 2\cot\theta \csc\theta \frac{\partial^2}{\partial\psi\partial\phi} + \frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \cot\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right]. \quad (2.64)$$

Ahora evaluamos algunos conmutadores, que necesitaremos en nuestro análisis, y así obtenemos

$$[\hat{L}_X, \hat{L}_Y] = i\hbar \hat{L}_Z, \quad \text{etc.} \quad (2.65)$$

$$\left[\hat{L}_a, \hat{L}_b \right] = -i\hbar \hat{L}_c, \quad \text{etc.} \quad (2.66)$$

donde el etc. indica otras dos relaciones de conmutación formadas por permutaciones cíclicas de las suscritas.

De la (2.63), (2.65) y (2.66), junto con las identidades conmutantes se encuentran

$$\left[\hat{L}^2, \hat{L}_c \right] = 0, \quad \text{etc.} \quad (2.67)$$

$$\left[\hat{L}^2, \hat{L}_Z \right] = 0, \quad \text{etc.} \quad (2.68)$$

También encontramos que cada componente del espacio de punto fijo para el momento angular conmuta con cada componente de la molécula fija:

$$\left[\hat{L}_Z, \hat{L}_c \right] = 0, \quad \text{etc.} \quad (2.69)$$

La ecuación (2.69) contiene nueve relaciones de conmutación.

Ahora consideremos los conmutadores del hamiltoniano con los operadores del momento angular, así se obtiene

$$\left[\hat{H}_{rot}, \hat{L}^2 \right] = \frac{1}{2I_a} \left[\hat{L}_a^2, \hat{L}^2 \right] + \frac{1}{2I_b} \left[\hat{L}_b^2, \hat{L}^2 \right] + \frac{1}{2I_c} \left[\hat{L}_c^2, \hat{L}^2 \right]. \quad (2.70)$$

Para el primer conmutador a la derecha se encuentra

$$\left[\hat{L}_a^2, \hat{L}^2 \right] = \hat{L}_a \left[\hat{L}_a, \hat{L}^2 \right] + \left[\hat{L}_a, \hat{L}^2 \right] \hat{L}_a, \quad (2.71)$$

que por la ecuación (2.67) es cero. Se infiere que las permutaciones cíclicas para los conmutadores en la ecuación (2.70) son nulos, por lo que:

$$\left[\hat{H}_{rot}, \hat{L}^2 \right] = 0. \quad (2.72)$$

De la misma manera se encuentra:

$$\left[\hat{H}_{rot}, \hat{L}_Z \right] = \frac{1}{2I_a} \left[\hat{L}_a^2, \hat{L}_Z \right] + \frac{1}{2I_b} \left[\hat{L}_b^2, \hat{L}_Z \right] + \frac{1}{2I_c} \left[\hat{L}_c^2, \hat{L}_Z \right]. \quad (2.73)$$

Mediante la ecuación (2.69) encontramos que:

$$\left[\hat{H}_{rot}, \hat{L}_Z \right] = 0, \quad \text{etc.} \quad (2.74)$$

También

$$\begin{aligned} \left[\hat{H}_{rot}, \hat{L}_c \right] &= \frac{1}{2I_a} \left[\hat{L}_a^2, \hat{L}_c \right] + \frac{1}{2I_b} \left[\hat{L}_b^2, \hat{L}_c \right] + \frac{1}{2I_c} \left[\hat{L}_c^2, \hat{L}_c \right] \\ &= \frac{1}{2I_a} \hat{L}_a \left[\hat{L}_a, \hat{L}_c \right] + \frac{1}{2I_a} \left[\hat{L}_a, \hat{L}_c \right] \hat{L}_a + \frac{1}{2I_b} \hat{L}_b \left[\hat{L}_b, \hat{L}_c \right] + \frac{1}{2I_b} \left[\hat{L}_b, \hat{L}_c \right] \hat{L}_b, \end{aligned}$$

con lo cual

$$[\hat{H}_{rot}, \hat{L}_c] = i\hbar \left(\frac{1}{2I_a} - \frac{1}{2I_b} \right) (\hat{L}_a \hat{L}_b + \hat{L}_b \hat{L}_a). \quad (2.75)$$

Ahora consideremos las eigenfunciones Ψ del hamiltoniano rotacional: $\hat{H}\Psi = E\Psi$. Donde se retira la subnotación rotacional por estar implícita. Cuando los operadores $\hat{L}_X, \hat{L}_Y, \hat{L}_Z$ obedecen las relaciones de conmutación del momento angular general, como en la ecuación (2.65), entonces los eigenvalores de \hat{L}^2 y \hat{L}_Z serán $J(J+1)\hbar^2$ y $M\hbar$ respectivamente, donde M va de un rango de $-J$ a J y donde J es un entero. Así se llega a las siguientes relaciones funcionales para nuestro caso:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.76)$$

$$\hat{L}^2\Psi = J(J+1)\hbar^2\Psi \quad J = 0, 1, 2, \dots \quad (2.77)$$

$$\hat{L}_Z^2\Psi = M\hbar\Psi \quad M = 0, \pm 1, \dots, \pm J \quad (2.78)$$

donde $\sqrt{J(J+1)}\hbar$ es la magnitud del momento angular rotacional total y $M\hbar$ es la componente del mismo a lo largo del eje en el espacio de punto fijo [27].

Ya que las eigenfunciones de $\hat{L}_Z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$ son $e^{iM\phi}/(2\pi)^{1/2}$, las eigenfunciones para la molécula tienen la forma

$$\Psi = F(\theta, \psi) (2\pi)^{-1/2} e^{iM\phi}. \quad (2.79)$$

Por último las constantes de rotación de la molécula poliatómica se definen como

$$A \equiv \frac{h}{8\pi^2 I_a} \geq B \equiv \frac{h}{8\pi^2 I_b} \geq C \equiv \frac{h}{8\pi^2 I_c} \quad (2.80)$$

donde se utiliza $I_a \leq I_b \leq I_c$.

2.4.1. Cuerpo rígido esférico

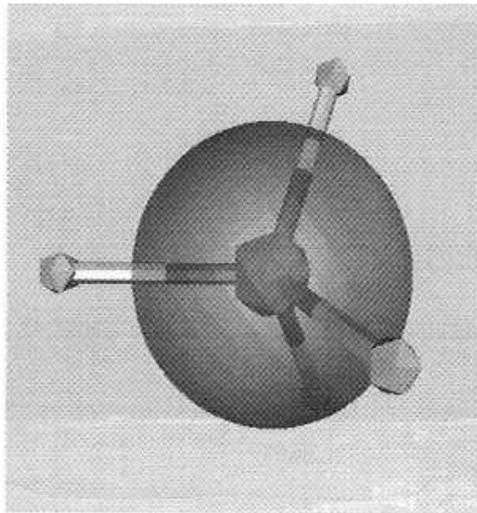


Figura 2.6: Ejemplo de molécula esférica CH_4 . Imagen de V. Luaña p.120, [30].

Hemos definido un cuerpo rígido esférico como aquel que tiene sus tres momentos principales de inercia iguales $I_a = I_b = I_c$. En este caso tenemos de acuerdo con la ecuación (2.59) que el operador Hamiltoniano está dado por la expresión

$$\hat{H} = \frac{\hat{L}_a^2}{2I} + \frac{\hat{L}_b^2}{2I} + \frac{\hat{L}_c^2}{2I} = \frac{\hat{L}^2}{2I}, \quad (2.81)$$

y la correspondiente ecuación de Schrödinger es

$$\left(\frac{1}{2I}\right) \hat{L}^2 \Psi = E \Psi. \quad (2.82)$$

Utilizando (2.77), encontramos los eigenvalores de energía:

$$\left(\frac{1}{2I}\right) J(J+1)\hbar^2 \Psi = E \Psi \quad \Rightarrow \quad E = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I} \quad \text{con } J = 0, 1, 2, \dots \quad (2.83)$$

En general, el hamiltoniano rotacional no conmuta con \hat{L}_c , sin embargo, el hamiltoniano del cuerpo rígido esférico sólo involucra el operador \hat{L}^2 que sí conmuta con \hat{L}_c , por lo que: $[\hat{H}, \hat{L}_c] = 0$. Por lo tanto, las eigenfunciones de la molécula esférica pueden elegirse como eigenfunciones de \hat{L}_c .

Las componentes del momento angular a lo largo del eje fijo del cuerpo rígido obedecen las relaciones de conmutación del momento angular general (2.8), excepto que en lugar de i se reemplaza por $-i$ (ver ec. 2.66). En esta forma tenemos que en todas las ecuaciones de operadores escalera los eigenvalores resultantes no tienen cambio y se concluye que los eigenvalores y eigenvectores de \hat{L}_c son:

$$\hat{L}_c \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{iK\psi} \right) = K\hbar \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{iK\psi} \right) \quad \text{con } K = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J. \quad (2.84)$$

El número cuántico K proporciona el momento angular rotacional sobre la componente a lo largo del eje fijo molecular de un cuerpo rígido esférico. Como las eigenfunciones del cuerpo rígido esférico tienen la forma

$$H_{JKM}(\theta) \left(\frac{1}{2\pi} \right) e^{iM\phi} e^{iK\psi}. \quad (2.85)$$

Tenemos tres números cuánticos J , K y M pero la energía depende sólo de J , como K y M cada una tiene $2J+1$ valores diferentes para cada valor de J , los niveles del cuerpo rígido esférico rotacional son $(2J+1)^2$ degenerados.

2.4.2. Cuerpo rígido simétrico: oblato y prolato

Para un cuerpo rígido simétrico tenemos dos casos de interés: $I_a = I_b$ o $I_b = I_c$. El caso en que $I_a = I_b$ (ver figura (2.7)) se conoce como el caso *oblato*. En este caso el eje

principal c es el eje de simetría. El hamiltoniano de un cuerpo rígido oblato está dado por:

$$\hat{H} = \frac{\hat{L}_a^2 + \hat{L}_b^2}{2I_b} + \frac{\hat{L}_c^2}{2I_c} = \frac{\hat{L}^2 - \hat{L}_c^2}{2I_b} + \frac{\hat{L}_c^2}{2I_c}. \quad (2.86)$$

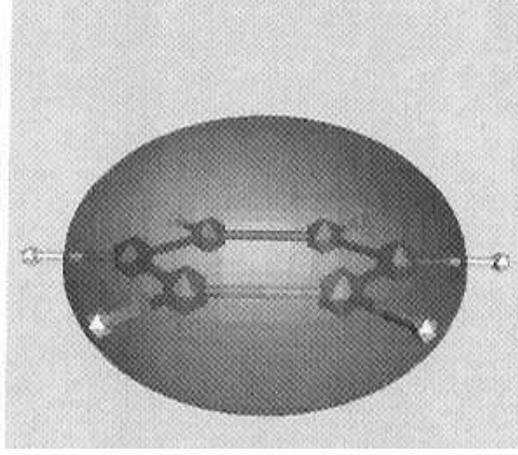


Figura 2.7: Ejemplo de molécula oblativa C_6H_6 . Imagen de V. Luaña, p.120, [30].

Como \hat{L}_c conmuta con \hat{L}^2 y con \hat{L}_c^2 , el hamiltoniano \hat{H} del cuerpo rígido oblato conmuta con \hat{L}_c y las eigenfunciones de energía se pueden escoger como eigenfunciones de \hat{L}_c al igual que en el caso esférico. Tenemos entonces

$$\hat{L}_c^2 \Psi = \hat{L}_c (\hat{L}_c \Psi) = K \hbar \hat{L}_c \Psi = K^2 \hbar^2 \Psi \quad \text{con} \quad K = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J. \quad (2.87)$$

Físicamente, el número cuántico K proporciona el momento angular rotacional sobre la componente a lo largo del eje fijo molecular de la molécula simétrica.

Los eigenvalores de energía son fáciles de encontrar haciendo uso de las ecuaciones (2.87) y (2.77). De la ecuación de Schrödinger con el hamiltoniano dado por (2.59), tenemos

$$\left(\frac{\hat{L}^2 - \hat{L}_c^2}{2I_b} + \frac{\hat{L}_c^2}{2I_c} \right) \Psi = E \Psi \quad \Rightarrow \quad \frac{J(J+1)\hbar^2 - K^2\hbar^2}{2I_b} \Psi + \frac{K^2\hbar^2}{2I_c} \Psi = E \Psi. \quad (2.88)$$

De donde obtenemos

$$E = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I_b} + K^2\hbar^2 \left(\frac{1}{2I_c} - \frac{1}{2I_b} \right). \quad (2.89)$$

O en términos de las constantes de rotación (2.80)

$$\frac{E}{h} = BJ(J+1) + (C - B)K^2 \quad \text{con} \quad J = 0, 1, 2, \dots \quad K = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J \quad (2.90)$$

Nótese que en el caso oblato $(C - B) < 0$.

El caso en el que $I_b = I_c$ se conoce como el caso *prolato*. En este caso el eje de simetría es el eje a (ver figura (2.4.2)). Para obtener sus eigenvalores de energía sólo debemos intercambiar los índices a y c de todas las ecuaciones del caso oblato y tomar en cuenta que $I_b = I_c$. Explícitamente, los valores de energía son

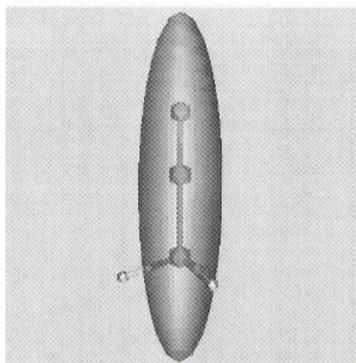


Figura 2.8: La molécula prolata $H_3C - CN$. Imagen de V. Luaña p.120, [30].

$$\frac{E}{h} = BJ(J + 1) + (A - B)K^2 \quad \text{con } J = 0, 1, 2, \dots \quad K = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm J. \quad (2.91)$$

Ya que las eigenfunciones de la energía de la molécula simétrica son eigenfunciones de \hat{L}_c y \hat{L}_Z , tienen la forma

$$G_{JKM}(\theta) \left(\frac{1}{2\pi} \right) e^{iM\phi} e^{iK\psi}. \quad (2.92)$$

El factor θ puede encontrarse mediante la solución directa de la ecuación de Schrödinger o por el uso de operadores escalera.

La energía de la molécula simétrica depende de J y de K^2 . Donde se encuentra una degeneración de $(2J + 1)$ veces que está asociada con el valor M . Además, aparece una doble degeneración asociada a $K \neq 0$ cuyos valores están asociados a $+|K|$ y $-|K|$, que dan los mismos valores de K^2 . Es de este modo como se encuentra que las degeneraciones en la molécula simétrica son entonces $4J + 2$ para $K \neq 0$ y $2J + 1$ para $K = 0$ [27].

2.4.3. Cuerpo rígido asimétrico

En esta revisión del espectro cuántico de los cuerpos rígidos haremos una exposición breve del caso asimétrico, considerando la visión que se tiene generalmente del problema en los libros de texto y en muchos artículos. Esta visión debió haber cambiado a mitad de

la década de los setenta, sin embargo, es una visión que se mantuvo durante los años posteriores. El problema principal consiste en la insistencia en resolver el problema utilizando los ángulos de Euler, lo cual hace que la ecuación de Schrödinger no sea separable y que por tanto, se utilice la teoría de perturbaciones para tratar el problema. Dejaremos para el próximo capítulo la exposición del problema utilizando las coordenadas esferoconales, las cuales, como hemos mencionado, son las adecuadas para tratar el problema.

El hamiltoniano del cuerpo rígido asimétrico (ver figura (2.9)) es:

$$\hat{H} = \frac{\hat{L}_a^2}{2I_a} + \frac{\hat{L}_b^2}{2I_b} + \frac{\hat{L}_c^2}{2I_c} = \frac{hA}{\hbar^2} \hat{L}_a^2 + \frac{hB}{\hbar^2} \hat{L}_b^2 + \frac{hC}{\hbar^2} \hat{L}_c^2 \quad (2.93)$$

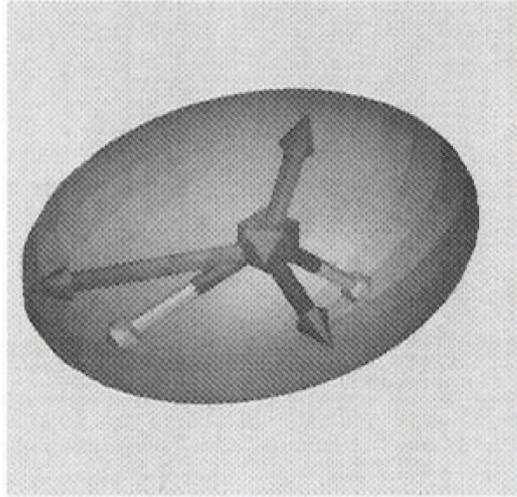


Figura 2.9: Ejemplo de molécula asimétrica H_2O que tiene simetría C_{2v} . Imagen de V. Luaña p.120, [30].

Como se podrá suponer, la dificultad que se arguye para no poder resolver el problema es notar que aunque el hamiltoniano conmuta con el operador \hat{L}^2 ($[\hat{H}, \hat{L}^2] = 0$), no conmuta con el operador \hat{L}_c ($[\hat{H}, \hat{L}_c] \neq 0$) y por tanto, no se puede utilizar este operador para etiquetar los estados de la molécula⁶ Una consecuencia de este hecho a nivel de la ecuación de Schrödinger es que es no separable y se introducen otros métodos para remediar la situación.

La forma de tratar el problema es introducir teoría de perturbaciones. La idea principal del método consiste en encontrar los eigenvalores del hamiltoniano \hat{H} al realizar un desarrollo de las eigenfunciones desconocidas Ψ_i en términos de algún conjunto ortonormal ϕ_i y resolver la ecuación secular resultante

$$\det \left[\left\langle \phi_m \left| \hat{H} \right| \phi_n \right\rangle - E_i \delta_{mn} \right] = 0. \quad (2.94)$$

⁶Ahora sabemos que se debe tomar el operador (2.18), pero esta conclusión se pasó por alto durante mucho tiempo.

En donde suponemos que las funciones Ψ_i son la función de onda del hamiltoniano que describe al cuerpo rígido asimétrico (2.93). El conjunto ortonormal completo que se utiliza para hacer el desarrollo son, en este caso, las funciones de onda del problema simétrico, que son funciones de las mismas coordenadas (ángulos de Euler) y satisfacen las mismas condiciones de frontera que las funciones del cuerpo rígido asimétrico:

$$\Psi_i = \sum_{J'} \sum_{K'} \sum_{M'} c_{i,J',M',K'} \phi_{J',M',K'} \quad (2.95)$$

donde $\phi_{J',M',K'}$ están dadas por (2.92).

La función de la molécula asimétrica Ψ_i es una eigenfunción de \hat{L}^2 con eigenvalores

$$J(J+1)\hbar^2,$$

en la que sólo se incluyen en la suma las funciones de la molécula simétrica que tienen los mismos valores J que Ψ_i .

De manera similar, como Ψ_i es una eigenfunción de L_Z con eigenvalores $M\hbar$, solamente se incluyen los valores de φ que tienen los mismos valores para M que Ψ_i . La suma infinita (2.95) sobre los números cuánticos J' , K' y M' por lo tanto, se reduce a una suma finita sobre los $2J+1$ valores posibles de K :

$$\Psi_i = \sum_{K'=-J} c_{i,J',M',K'} \phi_{J',M',K'} \quad (2.96)$$

donde J y M son los números cuánticos de la molécula asimétrica para el momento angular rotacional total y sus componentes a lo largo del espacio de punto fijo. Correspondientemente, el determinante secular en (2.94) se reduce a un determinante finito del orden $2J+1$:

$$\det(H_{K'K''} - E_i \delta_{K'K''}) = 0 \quad (2.97)$$

$$\hat{H}_{K'K''} \equiv \int \varphi_{J',M',K'}^* \hat{H} \varphi_{J',M',K''} d\tau \quad (2.98)$$

donde K' y K'' tienen un rango de $-J$ a $+J$.

Para las funciones de onda conocidas del cuerpo rígido molecular simétrico (2.92) y el hamiltoniano del cuerpo rígido molecular asimétrico (2.93), la integral $H_{K'K''}$ se puede evaluar. Así encontramos

$$\hat{H}_{K'K''} = \delta_{K'',K'} \left(\frac{1}{2} \hbar \right) \{ (2C - A - B) K'^2 + (A + B) J(J+1) \} \quad (2.99)$$

$$+ \delta_{K'',K'+2} \left(\frac{1}{4} \hbar \right) (B - A) \sqrt{J(J+1) - K'(K'+1)} \sqrt{J(J+1) - (K'+1)(K'+2)}$$

$$+ \delta_{K'',K'+2} \left(\frac{1}{4} \hbar \right) (B - A) \sqrt{J(J+1) - K'(K'+1)} \sqrt{J(J+1) - (K'+1)(K'+2)}$$

En general, las raíces de (2.97) son todas diferentes, de manera que para cada valor de J y M tenemos $2J + 1$ energías diferentes. Para unos determinados valores de J y M se arreglan las energías $2J + 1$ en orden creciente y se agrega la etiqueta τ para cada valor de la función de onda de la molécula asimétrica, con el objeto de indicar a que energía pertenece

$$\Psi_i = \Psi_{JM\tau} \quad (2.100)$$

donde τ tiene un rango de $-J$ a J conforme E se incrementa. El índice τ es más un número que lleva la cuenta que un verdadero número cuántico. La degeneración de los niveles de energía de la molécula asimétrica es $2J + 1$ que corresponde a la función de onda de la molécula con los mismos valores de J y de M como ψ_i [27, 23].

Así,

para el nivel $J = 0$: Trivialmente $E_{J=0} = 0$.

para el nivel $J = 1$:

$$\begin{vmatrix} \hat{H}_{-1,-1} - E & \hat{H}_{-1,1} & 0 \\ \hat{H}_{1,-1} & \hat{H}_{1,1} - E & 0 \\ 0 & 0 & \hat{H}_{0,0} - E \end{vmatrix} =$$

$$\begin{vmatrix} h(C + \frac{A+B}{2}) - E & h(B - A)/2 & 0 \\ h(B - A)/2 & h(C + \frac{A+B}{2}) - E & 0 \\ 0 & 0 & h(A + B) - E \end{vmatrix} = 0$$

que proporciona $E_{J=1} : B + C, A + C, A + B$. etc. Como resultado general, los niveles con K par y los niveles con K impar no se mezclan.

Para J grandes la ecuación secular es una ecuación algebraica de alto grado en E , razón por la cual tenemos que recurrir a procedimientos de aproximación para hacer los cálculos. Además, existen programas de computacionales disponibles que diagonalizan la matriz hamiltoniana del cuerpo rígido asimétrico que alcanzan eigenvalores de energía bastante precisos (dándole los momentos de inercia) [27].

2.5. Parámetro de asimetría

2.5.1. Parámetro de Ray

La molécula más asimétrica se puede imaginar como un caso intermedio entre una molécula simétrica prolata ($A > B = C$) y una oblata ($A = B > C$). El procedimiento para construir el diagrama de correlación sería:

Utilizar los valores reales de A y C para obtener los niveles de energía de sendas moléculas simétricas prolata y oblata;

Interpolar linealmente los niveles de la molécula simétrica, recordando que el número cuántico J se conserva.

El parámetro que mide en esta forma de analizar el problema de la asimetría de una molécula fue nombrado y descubierto por Ray en 1932 [58],

$$\kappa = \frac{(2B - A - C)}{(A - C)}, \quad (2.101)$$

da una medida cuantitativa del grado de asimetría para el estudio de las moléculas. Podemos ver que:

$$-1 \text{ (para la molécula simétrica prolata)} \leq \kappa \leq +1 \text{ (para la molécula simétrica oblata)}.$$

Vemos que cuando la molécula es prolata tiene el valor $\kappa = -1$, $B = C$

$$\kappa = \frac{(B - A)}{(A - B)} = -1,$$

cuando la molécula es oblata tiene valor $\kappa = +1$, $A = B$

$$\kappa = \frac{(B - C)}{(B - C)} = 1,$$

El caso a tratar en este trabajo es el de la molécula más asimétrica esto es el caso en medio $\kappa = 0$

$$\kappa = 0 = 2B - A - C,$$

lo que implica

$$B = (A + C)/2$$

que es caso de análisis de este trabajo. Los niveles de la molécula asimétrica se etiquetan dando el valor de J y los valores de $|K|$ de los estados de la molécula simétrica con los que correlaciona [23, 27].

2.5.2. Parámetro de Lukàcs

Un parámetro alternativo al de Ray, fue introducido por Lukàcs en términos de una de las constantes k definidas en la ecuación (2.41). En [32] Lukàcs trabaja el problema cuántico de las rotaciones asimétricas en la representación trigonométrica de las coordenadas esferoconales e introdujo el operador

$$\hat{H}^* = e_1 \hat{L}_a^2 + e_2 \hat{L}_b^2 + e_3 \hat{L}_c^2,$$

donde define el conjunto de parámetros $\{e_i\}$ en términos de k , de la siguiente manera

$$e_1 = -(1 + k^2), \quad e_2 = 2k^2 - 1, \quad e_3 = 2 - k^2. \quad (2.102)$$

Claramente estos parámetros satisfacen la ecuación (2.15), pero tienen una normalización diferente a la ecuación (2.17). Como no trabajaremos con esta parametrización del conjunto $\{e_i\}$, no abundaremos más sobre ésta y referimos al lector al artículo original [32].

2.5.3. Parámetro de Piña

Un parámetro diferente al de Lukács, también para el caso en que trabajamos en la formulación de los $\{e_i\}$, lo hemos denominado el parámetro de asimetría σ de Piña, el cual está definido de la siguiente manera [54]:

$$\begin{aligned} e_1 &= \cos \sigma, \\ e_2 &= \cos(\sigma - 2\pi/3), \\ e_3 &= \cos(\sigma + 2\pi/3), \quad (0 \leq \sigma \leq \pi/3), \end{aligned} \quad (2.103)$$

donde $e_1 > e_2 > e_3$. El parámetro σ toma valores entre 0 y $\pi/3$, esto es: $0 \leq \sigma \leq \pi/3$.

Cuando el valor de $\sigma = 0$, corresponde al caso del cuerpo rígido molecular simétrico prolato y los valores de $\{e_i\}$ son

$$e_1 = 1, \quad e_2 = -\frac{1}{2}, \quad e_3 = -\frac{1}{2}. \quad (2.104)$$

El valor $\sigma = \pi/3$ corresponde al caso del cuerpo rígido molecular simétrico oblato. En este caso

$$e_1 = \frac{1}{2}, \quad e_2 = \frac{1}{2}, \quad e_3 = -1. \quad (2.105)$$

El caso $\sigma = \pi/6$ lo denominaremos en esta tesis, como el correspondiente al del cuerpo rígido molecular más asimétrico (que es el objeto de estudio de este trabajo). La razón del nombre es que es el caso intermedio entre el caso oblato y prolato. En este caso

$$e_1 = \frac{\sqrt{3}}{2}, \quad e_2 = 0, \quad e_3 = -\frac{\sqrt{3}}{2}. \quad (2.106)$$

Otros casos de interés son: el caso $\sigma = 15^\circ = \pi/12$ es asimétrico tendiente al prolato, en este caso

$$e_1 = \frac{\sqrt{6} + \sqrt{2}}{4}, \quad e_2 = \frac{\sqrt{2} - \sqrt{6}}{4}, \quad e_3 = -\frac{1}{\sqrt{2}}, \quad (2.107)$$

y el caso $\sigma = 45^\circ = \pi/4$ es asimétrico tendiente al oblato, donde

$$e_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad e_2 = \frac{\sqrt{6} - \sqrt{2}}{4}, \quad e_3 = -\frac{\sqrt{6} + \sqrt{2}}{4}. \quad (2.108)$$

En este sistema de ecuaciones los tres momentos de inercia han sido reemplazados por un solo parámetro σ , que es para nosotros el parámetro de asimetría. Históricamente se utiliza el parámetro κ de asimetría introducido por Ray [58]. Nuestro parámetro de asimetría σ se relaciona con el de Ray κ por medio de

$$\sigma = \arccos \frac{3 - \kappa}{2\sqrt{3 + \kappa^2}}. \quad (2.109)$$

El uso de parámetros diferentes se debe al uso en matemáticas de los parámetros e_1 , e_2 y e_3 que son frecuentemente encontrados en la obra de Weierstrass en la teoría de funciones elípticas.

A continuación se resume en una tabla el valor de los diferentes parámetros $\{e_i\}$ y $\{k_j\}$, para diferentes valores del parámetro de asimetría σ .

σ	0°	15°	30°	45°	60°
e_1	1	$\frac{\sqrt{6}+\sqrt{2}}{4}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{2}$
e_2	$-\frac{1}{2}$	$\frac{\sqrt{2}-\sqrt{6}}{4}$	0	$\frac{\sqrt{6}-\sqrt{2}}{4}$	$\frac{1}{2}$
e_3	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{\sqrt{6}+\sqrt{2}}{4}$	-1
k_1^2	0	$\frac{3-\sqrt{3}}{3+\sqrt{3}}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{2\sqrt{3}}{3+\sqrt{3}}$	1
k_2^2	1	$\frac{2\sqrt{3}}{3+\sqrt{3}}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3-\sqrt{3}}{3+\sqrt{3}}$	0

Cuadro 2.2: Valores numéricos del conjunto $\{e_i\}$, para valores diferentes del parámetro de asimetría σ [28].

3

Cuerpo rígido asimétrico

3.1. La historia del problema

Comenzaremos este capítulo haciendo un breve resumen de la historia detrás de la solución del problema cuántico del cuerpo rígido asimétrico. Buena parte de la historia la hemos tomado de los autores que a continuación se mencionan.

La historia comienza en 1929 cuando Kramers e Ittmann extendieron la teoría sobre el cuerpo rígido al caso de la Mecánica Cuántica [20, 21, 22], así como con los avances logrados por Kolossoff [19] y Reiche [59], quienes discutiendo el problema de la separación de variables en el caso clásico, introdujeron las coordenadas esferoconales (el primero) y realizaron la separación mediante el método de Hamilton-Jacobi (el segundo). Como resultado obtuvieron que el problema cuántico es separable e integrable en términos de las funciones de Lamé. La solución al problema es exacta; sin embargo, en términos prácticos no se aplicó debido a que las funciones de Lamé deben ser implementadas numéricamente.

Por otro lado, en la misma época (1926) Witmer [68] y Lütgemeier [34] habían comenzado el análisis de las rotaciones de las moléculas con pequeñas asimetrías, utilizando la teoría de perturbaciones (ver sección [2.4.3]. En el desarrollo del método se utilizaron como funciones conocidas las soluciones simétricas (oblatas y prolatas). Las investigaciones posteriores siguieron esta ruta perturbativa [64, 27, 46], hasta consolidarse como la teoría estándar en la literatura para tratar el problema de las moléculas asimétricas. Prueba de ello son las diferentes expresiones encontradas en los libros de texto sobre el tema. Por ejemplo, un libro básico sobre el tema [23] escrito por el químico Harold Walter Kroto, ganador del Premio Nobel de Química en el año 1996, menciona:

“En el caso de gran asimetría, como usted puede imaginar, los niveles no pueden formar ningún patrón simple y obvio y el espectro resultante puede estar muy enredado”.

En la literatura de gran consulta para los físicos las cosas no eran muy diferentes. Por ejemplo, en [25] Landau y Lifshitz mencionan:

“Para el caso $I_a \neq I_b \neq I_c$, el cálculo de los niveles de energía en forma general es imposible”.

No obstante que ésta es la historia más visible, existen trabajos poco conocidos (han sido citados muy pocas veces) en la literatura, donde se aborda el problema en la forma que lo hicieron Kramers e Ittmann. Por ejemplo, en 1959 Spence [61] escribió el momento angular en coordenadas esferoconales y exploró su aplicación al problema cuántico del cuerpo rígido asimétrico. Diez años más tarde, Lukac y Smorodinskii [31] estudiaron también las funciones de onda del cuerpo rígido asimétrico en coordenadas esferoconales. Fue esta época donde hubo varios artículos más sobre el tema, por ejemplo, en 1973 Patera y Winternitz [47], abordan el problema desde la óptica de la teoría de grupos, donde su objetivo principal era clasificar todas las bases coordenadas en las que se puede representar al grupo de rotaciones $O(3)$. Los autores muestran que existen dos bases, las llamadas canónica y no canónica (ver sección [2.2.3]), señalando que en el caso no canónico la base está formada por las funciones de Lamé y que las coordenadas naturales son las coordenadas esferoconales. En esta referencia los autores discuten el problema de manera completa en el espacio de kets, así como en la representación de coordenadas esferoconales. Explican también la relación entre las dos bases y calculan explícitamente los coeficientes de Clebsch-Gordan. Curiosamente, esta serie de artículos no hicieron mucho eco en la comunidad interesada en el tema y se siguieron trabajando los problemas asimétricos utilizando teoría de perturbaciones.

Es en este contexto de desconocimiento de la literatura de los setenta que, en 1999 [54], E. Piña retoma el problema. A diferencia del artículo de Kramers e Ittmann que trabajan con las coordenadas esferoconales en su representación algebraica, E. Piña introduce las coordenadas en su representación en funciones elípticas de Jacobi.¹ Adicionalmente, a diferencia de Patera y Winternitz² que utilizan el operador $\hat{L}_a^2 + r\hat{L}_b^2$ [ver sección [2.2.2](ec. 2.14)], E. Piña introduce el operador en términos de sus representaciones irreducibles: $Q\hat{L}^2 + P(e_1\hat{L}_a^2 + e_2\hat{L}_b^2 + e_3\hat{L}_c^2)$ (ec. 2.18)³. Más aún, en esta referencia se presentan explícitamente las soluciones a la ecuación de Lamé para $\ell = 1, 2$ y 3 , donde ℓ es el número cuántico asociado al operador \hat{L}^2 , y se incluyen las respectivas energías propias en términos de los parámetros de asimetría de las moléculas. En 2006 [66], Piña y Valdés extendieron el análisis numérico para incluir estados excitados de mayor orden en el caso de la molécula más asimétrica. Estos trabajos dieron origen a una serie de publicaciones de Ley-Koo y Méndez-Fragoso, donde introdujeron diferentes evaluaciones numéricas para calcular eficientemente los estados energéticos de cualquier molécula asimétrica. En estos trabajos también se pusieron de manifiesto diferentes propiedades del problema (ver por

¹Debemos mencionar que Patera y Winternitz [47], también trabajan en esta representación.

²Spence [61] también trabaja con este operador.

³Lukacs y Smorodinskii [31] trabajan con este operador, aunque con una diferente normalización.

ejemplo la toolbox en [41]).

3.2. Hamiltoniano en coordenadas esferoconales

El objetivo de esta sección es escribir explícitamente la ecuación de Schrödinger para la molécula asimétrica en coordenadas esferoconales. De lo discutido en el capítulo anterior podemos inferir que dos veces el operador hamiltoniano está dado en este caso por (ver ec. (2.18))

$$\hat{H} = \frac{1}{6}\text{Tr}A \hat{L}^2 + \frac{P}{2}(e_1 \hat{L}_a^2 + e_2 \hat{L}_b^2 + e_3 \hat{L}_c^2), \quad (3.1)$$

donde $(\hat{L}_a, \hat{L}_b, \hat{L}_c)$ son las componentes del operador momento angular en el sistema del cuerpo o de la molécula.

La ecuación de Schrödinger estacionaria es

$$\left[\frac{1}{6}\text{Tr}A \hat{L}^2 + \frac{P}{2}(e_1 \hat{L}_a^2 + e_2 \hat{L}_b^2 + e_3 \hat{L}_c^2) \right] \Psi = E\Psi. \quad (3.2)$$

Calculando explícitamente el primer término obtenemos que

$$(e_1 \hat{L}_a^2 + e_2 \hat{L}_b^2 + e_3 \hat{L}_c^2)\Psi = \frac{2E - Q\hbar\ell(\ell + 1)}{P}\Psi \equiv E^*\Psi. \quad (3.3)$$

De esta manera el problema del cuerpo rígido asimétrico se reduce a obtener los valores propios de la ecuación

$$\hat{H}^*\Psi = (e_1 \hat{L}_a^2 + e_2 \hat{L}_b^2 + e_3 \hat{L}_c^2)\Psi = E^*\Psi. \quad (3.4)$$

y de la ecuación

$$\hat{\mathbf{L}}^2(\chi_1, \chi_2)\Psi = \hbar^2\ell(\ell + 1)\Psi. \quad (3.5)$$

En lo que sigue llamaremos hamiltoniano asimétrico al hamiltoniano (3.4).

3.2.1. Base coordenada esferoconal

En los casos simétrico y esférico ya hemos visto que, en el sistema anclado al cuerpo, debemos conocer las componentes del operador de momento angular como función de los tres ángulos de Euler. En el caso asimétrico debemos conocer los momentos angulares pero esta vez en términos de las coordenadas esferoconales. Esto es precisamente lo que calcularemos a continuación. Escribiremos las ecuaciones mediante las coordenadas esferoconales χ_1, χ_2 escritas en términos de funciones elípticas de Jacobi.

$$\mathbf{u} = \begin{pmatrix} \text{dn}(\chi_1, k_1)\text{sn}(\chi_2, k_2) \\ \text{cn}(\chi_1, k_1)\text{cn}(\chi_2, k_2) \\ \text{sn}(\chi_1, k_1)\text{dn}(\chi_2, k_2) \end{pmatrix}, \quad (3.6)$$

en donde \mathbf{u} es el vector unitario rotado por la matriz de rotación en el vector constante

$$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (3.7)$$

y donde tenemos que las constantes k_1^2 y k_2^2 en términos de los parámetros de asimetría son

$$k_1^2 = \frac{e_2 - e_3}{e_1 - e_3}, \quad k_2^2 = \frac{e_1 - e_2}{e_1 - e_3}, \quad (3.8)$$

Entonces se encuentra una base de tres vectores $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2$ y \mathbf{e}_3 dados a partir de \mathbf{u} como:

$$\mathbf{e}_1 = \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial \chi_1} = \begin{pmatrix} -k_1^2 \operatorname{sn}(\chi_1, k_1) \operatorname{cn}(\chi_1, k_1) \operatorname{sn}(\chi_2, k_2) \\ -\operatorname{sn}(\chi_1, k_1) \operatorname{dn}(\chi_1, k_1) \operatorname{cn}(\chi_2, k_2) \\ \operatorname{cn}(\chi_1, k_1) \operatorname{dn}(\chi_1, k_1) \operatorname{dn}(\chi_2, k_2) \end{pmatrix} \quad (3.9)$$

$$\mathbf{e}_2 = \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial \chi_2} = \begin{pmatrix} \operatorname{cn}(\chi_2, k_2) \operatorname{dn}(\chi_2, k_2) \operatorname{dn}(\chi_1, k_1) \\ -\operatorname{sn}(\chi_2, k_2) \operatorname{dn}(\chi_2, k_2) \operatorname{cn}(\chi_1, k_1) \\ -k_2^2 \operatorname{sn}(\chi_2, k_2) \operatorname{cn}(\chi_2, k_2) \operatorname{sn}(\chi_1, k_1) \end{pmatrix} \quad (3.10)$$

y el tercer vector lo tomamos simplemente como \mathbf{u}

$$\mathbf{e}_3 = \mathbf{u}.$$

Estos tres vectores son ortogonales entre sí

$$\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2 = \mathbf{u} \cdot \mathbf{e}_1 = \mathbf{u} \cdot \mathbf{e}_2 = 0, \quad (3.11)$$

y la norma de los vectores \mathbf{e}_1 y \mathbf{e}_2 es

$$\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_1 = \mathbf{e}_2 \cdot \mathbf{e}_2 = F, \quad (3.12)$$

con F dada por

$$F = [e_1 - \operatorname{sn}^2(\chi_2, k_2)(e_1 - e_2)] - [e_3 + \operatorname{sn}^2(\chi_1, k_1)(e_2 - e_3)]. \quad (3.13)$$

Una forma conveniente de escribir este mismo factor está dada por

$$F = \mathcal{P}_2(\chi_2) - \mathcal{P}_1(\chi_1). \quad (3.14)$$

donde definimos

$$\mathcal{P}_1(\chi_1) = [e_3 + \operatorname{sn}^2(\chi_1, k_1)(e_2 - e_3)], \quad (3.15)$$

y

$$\mathcal{P}_2(\chi_2) = [e_1 - \operatorname{sn}^2(\chi_2, k_2)(e_1 - e_2)]. \quad (3.16)$$

3.2.2. Momento angular en coordenadas esferoconales

Comencemos escribiendo el momento angular en estas coordenadas esferoconales χ_1 , χ_2 en términos de funciones elípticas de Jacobi. Partimos de que el operador momento angular puede definirse como:

$$\hat{\mathbf{L}} = -i\hbar \mathbf{r} \times \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}. \quad (3.17)$$

En este caso, en particular, tenemos que $\mathbf{r} = r\mathbf{u}$ y $\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}$ es el operador gradiente como para cualquier otra coordenada generalizada.

Desarrollando para este caso obtenemos:

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} = \mathbf{u} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\mathbf{e}_1}{\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_1} \frac{\partial}{\partial \chi_1} + \frac{1}{r} \frac{\mathbf{e}_2}{\mathbf{e}_2 \cdot \mathbf{e}_2} \frac{\partial}{\partial \chi_2}. \quad (3.18)$$

Así, el operador de momento angular (3.17) es:

$$\hat{\mathbf{L}}(\chi_1, \chi_2) = -i\hbar(r\mathbf{u}) \times \left(\mathbf{u} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\mathbf{e}_1}{F} \frac{\partial}{\partial \chi_1} + \frac{1}{r} \frac{\mathbf{e}_2}{F} \frac{\partial}{\partial \chi_2} \right), \quad (3.19)$$

donde hemos utilizado (3.14). Elaborando los productos vectoriales obtenemos finalmente:

$$\hat{\mathbf{L}}(\chi_1, \chi_2) = i\hbar \frac{1}{\mathcal{P}_2(\chi_2) - \mathcal{P}_1(\chi_1)} \left[\mathbf{e}_1 \frac{\partial}{\partial \chi_2} - \mathbf{e}_2 \frac{\partial}{\partial \chi_1} \right]. \quad (3.20)$$

También nos es de utilidad obtener el operador $\hat{\mathbf{L}}^2$

$$\hat{\mathbf{L}}^2(\chi_1, \chi_2) = \hat{\mathbf{L}}^T \hat{\mathbf{L}} = -\hbar^2 \frac{1}{F} \left(\mathbf{e}_1^T \frac{\partial}{\partial \chi_2} - \mathbf{e}_2^T \frac{\partial}{\partial \chi_1} \right) \frac{1}{F} \left(\mathbf{e}_1 \frac{\partial}{\partial \chi_2} - \mathbf{e}_2 \frac{\partial}{\partial \chi_1} \right),$$

El cual, efectuando las derivadas y productos escalares, queda como

$$\hat{\mathbf{L}}^2(\chi_1, \chi_2) = -\frac{\hbar^2}{F} \left(\frac{\partial^2}{\partial \chi_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial \chi_2^2} \right) = -\frac{\hbar^2}{\mathcal{P}_2(\chi_2) - \mathcal{P}_1(\chi_1)} \left(\frac{\partial^2}{\partial \chi_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial \chi_2^2} \right) \quad (3.21)$$

3.2.3. Hamiltoniano asimétrico en coordenadas esferoconales

Para escribir el hamiltoniano asimétrico:

$$\hat{H}^* = \frac{1}{2} (e_1 L_x^2 + e_2 L_y^2 + e_3 L_z^2),$$

en coordenadas esferoconales, podemos definir una matriz \mathcal{E} que es análoga a la matriz de inercia:

$$\mathcal{E} = \begin{pmatrix} e_1 & 0 & 0 \\ 0 & e_2 & 0 \\ 0 & 0 & e_3 \end{pmatrix}. \quad (3.22)$$

En términos de esta matriz el hamiltoniano asimétrico se escribe como:

$$\hat{\mathbf{H}}^*(\chi_1, \chi_2) = \frac{1}{2} \hat{\mathbf{L}}^T \boldsymbol{\mathcal{E}} \hat{\mathbf{L}}. \quad (3.23)$$

Para realizar esta operación, nótese que:

$$\mathbf{u} \cdot \boldsymbol{\mathcal{E}} \cdot \mathbf{u} = e_2 - (e_2 - e_3) \operatorname{sn}^2(c\chi_1, k_1) - (e_1 - e_2) \operatorname{sn}^2(c\chi_2, k_2), \quad (3.24)$$

o en términos de las funciones (3.15) y (3.16)

$$\mathbf{u} \cdot \boldsymbol{\mathcal{E}} \cdot \mathbf{u} = -\mathcal{P}_2(\chi_2) - \mathcal{P}_1(\chi_1). \quad (3.25)$$

La evaluación de \hat{H}^* es ahora directa

$$2\hat{H}^*(\chi_1, \chi_2) = -\frac{i\hbar^2}{F} \left(\mathbf{e}_2^T \frac{\partial}{\partial \chi_1} - \mathbf{e}_1^T \frac{\partial}{\partial \chi_2} \right) \left(-\frac{i\hbar^2}{F} \left(\boldsymbol{\mathcal{E}} \mathbf{e}_2^T \frac{\partial}{\partial \chi_1} - \boldsymbol{\mathcal{E}} \mathbf{e}_1^T \frac{\partial}{\partial \chi_2} \right) \right)$$

y en las nuevas coordenadas se observa:

$$2\hat{H}^*(\chi_1, \chi_2) = \frac{-\hbar^2}{\mathcal{P}_2(\chi_2) - \mathcal{P}_1(\chi_1)} \left[\mathcal{P}_2(\chi_2) \frac{\partial^2}{\partial \chi_1^2} + \mathcal{P}_1(\chi_1) \frac{\partial^2}{\partial \chi_2^2} \right]. \quad (3.26)$$

3.3. Ecuación de Lamé

La propiedad más interesante de la ecuación (3.26) es que es separable en coordenadas esferoconales y por lo tanto, las soluciones a la ecuación de valores propios se reescriben en términos de dos ecuaciones diferenciales de una variable. Estas ecuaciones resultan ser ecuaciones de Lamé⁴. Para separar explícitamente la ecuación (3.26) comenzamos, como es habitual, proponiendo que la función de onda se escriba como un producto de funciones:

$$\Psi = \Lambda_1(\chi_1) \Lambda_2(\chi_2). \quad (3.27)$$

con lo cual la ecuación de Schrödinger asimétrica queda como

$$\begin{aligned} 2\hat{H}^*(\chi_1, \chi_2) \Lambda_1(\chi_1) \Lambda_2(\chi_2) &= \Lambda_2(\chi_2) \mathcal{P}_2(\chi_2) \frac{\partial^2 \Lambda_1(\chi_1)}{\partial \chi_1^2} + \Lambda_1(\chi_1) \mathcal{P}_1(\chi_1) \frac{\partial^2 \Lambda_2(\chi_2)}{\partial \chi_2^2}. \\ &= \frac{2E^*}{\hbar^2} F \Lambda_1(\chi_1) \Lambda_2(\chi_2), \end{aligned}$$

que desacopladas son ecuaciones de Lamé en la forma de Weierstrass y vendrían a ser el equivalente a nuestra ecuación de Schrödinger [54].

$$\frac{d^2 \Lambda_1(\chi_1)}{d\chi_1^2} - [\ell(\ell+1) \mathcal{P}_1(\chi_1) - \frac{2E^*}{\hbar^2}] \Lambda_1(\chi_1) = 0 \quad (3.28)$$

⁴Lamé era matemático e ingeniero y dedicó su investigación a la propagación del calor y fue el primero en introducir el uso de sistemas de coordenadas curvilíneas para tratar diversos tipos de ecuaciones. Dio su nombre a una ecuación diferencial, obtenida al separar la ecuación de Laplace en coordenadas elipsoidales (llamadas elípticas por Lamé)

$$\frac{d^2 \Lambda_2(\chi_2)}{d\chi_2^2} + [\ell(\ell + 1)\mathcal{P}_2(\chi_2) - \frac{2E^*}{\hbar^2}] \Lambda_2(\chi_2) = 0 \quad (3.29)$$

donde hemos introducido las constantes de separación

$$h_1 = -\frac{2E^*\ell(\ell + 1)}{\hbar^2} \quad \text{y} \quad h_2 = +\frac{2E^*\ell(\ell + 1)}{\hbar^2}. \quad (3.30)$$

Nótese que en estas variables la ecuación de valores propios para el operador \hat{L}^2 también es separable

$$\hat{\mathbf{L}}^2(\chi_1, \chi_2) \Lambda_1(\chi_1) \Lambda_2(\chi_2) = \Lambda_2(\chi_2) \frac{d^2 \Lambda_1}{d\chi_1^2} + \Lambda_1(\chi_1) \frac{d^2 \Lambda_2}{d\chi_2^2} \quad (3.31)$$

$$= \hbar^2 \ell(\ell + 1) F \Lambda_1(\chi_1) \Lambda_2(\chi_2). \quad (3.32)$$

Kramers e Ittmann en su formulación de 1929 [20] también encuentran una forma de la ecuación de Schrödinger en las coordenadas cocónicas o esferoconales (los detalles acerca del cómo se obtiene esta ecuación se encuentran en el artículo de Méndez-Fragoso y Ley-Koo [41])

$$\left\{ \frac{\mu}{\mu - \lambda} \left[\sqrt{-4f(\lambda)} \frac{\partial}{\partial \lambda} \right]^2 + \frac{\lambda}{\mu - \lambda} \left[\sqrt{4f(\mu)} \frac{\partial}{\partial \mu} \right]^2 + \frac{2E}{\hbar^2} \right\} \Psi = 0.$$

Donde $f(\nu) = (a - \nu)(b - \nu)(c - \nu)$, con $\nu = \lambda, \mu$; además esta ecuación es separable en una solución factorizable

$$\Psi(\lambda, \mu) = \Lambda(\lambda) M(\mu)$$

Que, para cada función, satisfacen respectivamente las ecuaciones diferenciales de Lamé:

$$\left(\sqrt{-4f(\lambda)} \frac{\partial}{\partial \lambda} \right)^2 \Lambda(\lambda) = \left(-\frac{2E}{\hbar^2} + A\lambda \right) \Lambda(\lambda)$$

$$\left(\sqrt{4f(\mu)} \frac{\partial}{\partial \mu} \right)^2 M(\mu) = \left(\frac{2E}{\hbar^2} - A\mu \right) M(\mu)$$

donde A es una constante de separación y se elije el valor $\ell(\ell + 1)$ como eigenvalor del operador del momento angular al cuadrado. Se identifica como solución de la ecuación de Schrödinger presentada para las coordenadas esferoconales con los armónicos esferoconales de Lamé y que permite escribirlos como una superposición de los armónicos esféricos:

$$L_{\ell n \lambda}(\lambda) L_{\ell n \lambda}(\mu) = \sum_{m=-\ell}^{\ell} a_m^{\ell} P_{\ell}^m(\cos \theta) e^{im\varphi}.$$

La derivación de las expresiones (2.32) respecto a λ y μ proporciona la identificación de las singularidades removibles en las soluciones de las ecuaciones diferenciales de Lamé y éstas son:

$$\begin{aligned}
& A = 1; \quad \sqrt{a-\lambda}, \quad \sqrt{b-\lambda}, \quad \sqrt{\lambda-c}; \\
& \sqrt{(b-\lambda)(\lambda-c)}, \quad \sqrt{(a-\lambda)(\lambda-c)}, \quad \sqrt{(a-\lambda)(b-\lambda)}; \quad \sqrt{(a-\lambda)(b-\lambda)(\lambda-c)}. \\
& B = 1; \quad \sqrt{a-\mu}, \quad \sqrt{\mu-b}, \quad \sqrt{\mu-c}; \\
& \sqrt{(\mu-b)(\mu-c)}, \quad \sqrt{(a-\mu)(\mu-c)}, \quad \sqrt{(a-\mu)(\mu-b)}; \quad \sqrt{(a-\mu)(\mu-b)(\mu-c)}.
\end{aligned}$$

Que corresponden a un tipo de especie 1, tres tipos de especie 2, tres tipos de especie 3 y un tipo de especie 4. Los productos de tales especies y tipos nos conducen a las correspondientes especies AB y tipos de los polinomios armónicos esferoconales de Lamé. Esto se verá extendido para todas las simetrías moleculares y son el origen de la clasificación de tipos de acuerdo al grupo V o D_2 de 8 elementos, y se encontrarán sus expresiones en coordenadas esferoconales en términos de funciones elípticas de Jacobi.

Es necesario aclarar que en esta tesis utilizamos la clasificación de Landau y no la de Krammers e Ittmann para el grupo D_2 .

$$1. \Psi = \Pi; \quad 2. \Psi = x\Pi, \Psi = y\Pi, \Psi = z\Pi;$$

$$3. \Psi = yz\Pi, \Psi = xz\Pi, \Psi = xy\Pi; \quad 4. \Psi = xyz\Pi.$$

que tienen paridades bien definidas cuando $(x \rightarrow -x, y \rightarrow -y, z \rightarrow -z)$: 1. $(+++)$; 2. $(-++)$, $(+-+)$, $(++-)$; 3. $(+--)$, $(-+-)$, $(--+)$; 4. $(---)$ y cada uno de ellos tiene un factor polinomial que se escribe como los productos:

$$\Pi = \prod_{r=1}^N \left(\frac{x^2}{a-\theta_r} + \frac{y^2}{b-\theta_r} + \frac{z^2}{c-\theta_r} \right) = \prod_{r=1}^N r^2 \left(\frac{(\lambda-\theta_r)(\mu-\theta_r)}{-f(\theta_r)} \right).$$

Ahora podemos definir la matriz $\mathcal{A}(\theta_r)$ en términos de a, b, c y θ_r :

$$\mathcal{A}(\theta_r) = \begin{pmatrix} \frac{1}{a^2-\theta_r} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{b^2-\theta_r} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{c^2-\theta_r} \end{pmatrix} \quad (3.33)$$

y nos da la forma $\mathbf{u}^T \mathcal{A}(\theta_r) \mathbf{u}$ para construir las 8 formas de la función de onda Ψ expuestas anteriormente.

Salimos de nuestro recuento histórico de Krammers e Ittmann para regresar a nuestro sistema con e_1, e_2 y e_3 en términos de la cual se define la matriz análoga de inercia \mathcal{E} . También regresamos a las coordenadas esferoconales $\lambda = \chi_1$ y $\mu = \chi_2$ y definimos una matriz $\mathcal{A}(\alpha_j)$ en términos de su matriz inversa

$$\mathcal{A}^{-1}(\alpha) = \begin{pmatrix} e_1 & 0 & 0 \\ 0 & e_2 & 0 \\ 0 & 0 & e_3 \end{pmatrix} - \alpha \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (3.34)$$

donde el parámetro α se calcula de manera que satisfaga la ecuación diferencial de Lamé.

Para el caso $\ell = 2n$, un entero par, la función Ψ puede escribirse en términos del vector unitario \mathbf{u} . Esta última expresión corresponde al factor polinomial de Lamé que describen Kramers e Ittmann y Méndez-Fragoso y Ley-Koo, pero ahora está presentado en esferoconales con elípticas de Jacobi en las que se substituye u_x por x , u_y por y y u_z por z para los distintos tipos. Ésta es una de las cuatro funciones pares de diferentes tipos pertenecientes al grupo V o D_2 , para ℓ par.

Más adelante se muestran las otras cuatro funciones impares que también tienen como base la forma:

$$\prod_j \mathbf{u}^T \mathcal{A}(\alpha_j) \mathbf{u},$$

el caso anterior es el tipo s de acuerdo a la clasificación de Landau [25] cuya equivalencia en Kramers e Ittmann, según la clasificación de los polinomios de Lamé, es 1 y su paridad es $(+++)$.

Respecto a la siguiente forma polinomial su clasificación es tipo x y para Kramers e Ittmann es yx , con paridad $(+-)$

$$u_y u_z \prod_j \mathbf{u}^T \mathcal{A}(\alpha_j) \mathbf{u},$$

Ahora la clasificación es tipo y y para Kramers e Ittmann es xz , con paridad $(-+-)$

$$u_z u_x \prod_j \mathbf{u}^T \mathcal{A}(\alpha_j) \mathbf{u}, \quad (3.35)$$

La clasificación es tipo z y para Kramers e Ittmann es xy , con paridad $(--)$

$$u_x u_y \prod_j \mathbf{u}^T \mathcal{A}(\alpha_j) \mathbf{u},$$

donde hay $n + 1$ funciones de primera clase y n funciones de cada una de las otras tres clases.

Para $\ell = 2n + 1$, un entero impar, se tienen n funciones de la clase; donde su clasificación es tipo s impar y para Kramers e Ittmann es xyz , con paridad $(---)$

$$u_x u_y u_z \prod_j \mathbf{u}^T \mathcal{A}(\alpha_j) \mathbf{u},$$

y $n + 1$ funciones de cada una de las clases siguientes:

La primera cuya clasificación es tipo x impar y para Kramers e Ittmann es z , con paridad $(-++)$

$$u_x \prod_j \mathbf{u}^T \mathcal{A}(\alpha_j) \mathbf{u},$$

La clasificación es tipo y impar y para Krammers e Ittmann es y , con paridad $(+ - +)$

$$u_y \prod_j \mathbf{u}^T \mathcal{A}(\alpha_j) \mathbf{u}. \quad (3.36)$$

Por último, la clasificación es tipo z impar y para Krammers e Ittmann es x , con paridad $(+ + -)$

$$u_z \prod_j \mathbf{u}^T \mathcal{A}(\alpha_j) \mathbf{u}.$$

En la función de onda cada término es una combinación lineal de un número de factores ℓ de las componentes del vector \mathbf{u} .

De un cálculo directo resulta:

$$\mathbf{u}^T \mathcal{A}(\alpha) \mathbf{u} = \frac{\{\mathcal{P}_1(\chi_1) - \alpha\} \{\mathcal{P}_2(\chi_2) - \alpha\}}{\{e_1 - \alpha\} \{e_2 - \alpha\} \{e_3 - \alpha\}}, \quad (3.37)$$

donde las alfas resultan ser las raíces de los dos polinomios en términos de las funciones $\mathcal{P}_1(\chi_1)$ y $\mathcal{P}_2(\chi_2)$ [54, 66].

Tras lo cual se observa que el hamiltoniano es invariante respecto al cambio de signo de las componentes del vector \mathbf{u} . Estos tres cambios de signo y la identidad constituyen las cuatro componentes del grupo D_2 que es básico [25] en la Mecánica cuántica del cuerpo rígido molecular [54, 66].

3.4. Casos simétrico y asimétrico

Para los casos simétricos oblatos y prolato la función de onda se puede convertir en armónicos esféricos $Y_{\ell\mathcal{M}}(\theta, \psi)$, con $-\ell \leq \mathcal{M} \leq \ell$. Más adelante en esta misma sección veremos que Ley-Koo y Méndez-Fragoso [28], mediante operadores escalera encuentran tres matrices que les permiten obtener con armónicos esféricos los valores de 0° , 15° , 30° , 45° y 60° . (En esta investigación encontramos los de 30° para la molécula más asimétrica utilizando el método de Frobenius sobre una ecuación diferencial de Lamé, asunto que se presenta en el siguiente capítulo).

Debido a que el operador hamiltoniano es cuadrático en las componentes del momento angular, en los casos simétricos se tiene una doble degeneración en los niveles de energía marcados con los enteros $\pm\mathcal{M}$. En estos casos es mejor utilizar las funciones de onda $(Y_{\ell,\mathcal{M}} \pm Y_{\ell,-\mathcal{M}})/\sqrt{2}$, que son funciones reales y se pueden escribir en las formas (3.35) y (3.36), y se clasifican mediante los elementos del grupo D_2 en cuatro tipos asociados a la paridad. Este cambio de base de funciones fue hecho por Wang [67] en uno de sus primeros trabajos sobre moléculas asimétricas utilizando notación matricial.

Por tal motivo, las funciones de onda en el caso oblató ($\sigma = \pi/3$) son

$$\Psi_{\ell\mathcal{M}}^c = \left[\frac{(2\ell+1)(\ell-\mathcal{M})!}{8\pi(\ell+\mathcal{M})!} \right]^{1/2} P_{\ell}^{\mathcal{M}}(\cos\theta) \cos \mathcal{M}\Psi \quad (3.38)$$

$$\Psi_{\ell\mathcal{M}}^s = \left[\frac{(2\ell+1)(\ell-\mathcal{M})!}{8\pi(\ell+\mathcal{M})!} \right]^{1/2} P_{\ell}^{\mathcal{M}}(\cos\theta) \sen \mathcal{M}\Psi \quad (3.39)$$

donde $0 < \mathcal{M} \leq \ell$, y

$$\Psi_{\ell 0} = \left[\frac{(2\ell+1)}{4\pi} \right]^{1/2} P_{\ell}(\cos\theta). \quad (3.40)$$

Estas funciones reales se clasifican fácilmente de acuerdo al grupo D_2 tal como se muestra en la tabla 3.

	$\Psi_{\ell\mathcal{M}}^c$	$\Psi_{\ell\mathcal{M}}^s$	$\Psi_{\ell 0}$
tipo simétrico	par ℓ , par \mathcal{M}	non ℓ , par \mathcal{M}	par ℓ
tipo x	non ℓ , non \mathcal{M}	par ℓ , non \mathcal{M}	
tipo y	par ℓ , non \mathcal{M}	non ℓ , non \mathcal{M}	
tipo z	non ℓ , par \mathcal{M}	par ℓ , par \mathcal{M}	non ℓ

Tabla 3.1. Clasificación de las funciones oblatas de acuerdo al grupo D_2 .

Donde los parámetros se calculan para satisfacer la ecuación diferencial de Lamé.

De esta manera se conoce que las funciones de onda están formadas por factores identificables que son funciones de los parámetros α_j , mismos que son las raíces de los polinomios de Lamé y nos proporcionan el espectro de energía.

Nótese que en el caso $\sigma = 0^\circ$ (prolato) se observa una simetría tipo x , donde $k_1^2 = 0$ y $k_2^2 = 1$:

El caso $\sigma = 60^\circ$ (oblató) se encuentra que tiene una simetría tipo z , donde $k_1^2 = 1$ y $k_2^2 = 0$

El caso $\sigma = 15^\circ$ (asimétrico tendiente al prolato), donde $k_1^2 = \frac{3-\sqrt{3}}{3+\sqrt{3}}$ y $k_2^2 = \frac{2\sqrt{3}}{3+\sqrt{3}}$

El caso $\sigma = 30^\circ$ es el más asimétrico por ser la mitad del camino entre el oblató y el prolato, donde $k_1^2 = \frac{1}{2}$ y $k_2^2 = \frac{1}{2}$.

El caso $\sigma = 45^\circ$ es asimétrico tendiente al oblató, donde $k_1^2 = \frac{2\sqrt{3}}{3+\sqrt{3}}$ y $k_2^2 = \frac{3-\sqrt{3}}{3+\sqrt{3}}$
[28]

Para el caso $\mathcal{M} = 0$ se encuentra un nivel de energía. Tales niveles son doblemente degenerados para los valores más altos (lo que también se sabe por simetría Landau). A ese valor constante se le resta un valor constante que está entre $(-\ell < \mathcal{M} < \ell)$ y en realidad \mathcal{M} se encuentra entre $0 < |\mathcal{M}| < \ell$. Esto nos dice que los niveles serán $\ell + 1$.

Es interesante observar cómo el método seguido por Ley-Koo y Méndez Fragoso [28] permite mostrar, en las coordenadas presentadas en la sección anterior, un conjunto de tres matrices que nos dan los valores con operadores escalera para $\sigma = 0^\circ, 15^\circ, 30^\circ, 45^\circ$ y 60° .

E. Ley-Koo y R. Méndez-Fragoso nos dicen que se sabe que la ecuación de Schrödinger para los estados rotacionales de las moléculas asimétricas son separables en coordenadas esferoconales e integrables en términos de funciones de Lamé. La evaluación de las funciones de Lamé integrables no es eficiente, lo que limita su aplicación práctica. Ellos hicieron una evaluación matricial de los estados rotacionales, que formularon e implementaron numéricamente para cualquier molécula asimétrica, usando como base los armónicos esféricos. La matriz del hamiltoniano fue construida en el sistema de la molécula y se construyó en la base escogida en la que se muestra que se separa en bloques de $(\ell + 1) \times (\ell + 1)$ y $(\ell + l)$. La diagonalización de los bloques sucesivos conduce a valores sucesivos precisos de eigenenergías y los eigenvalores para todos los valores de los parámetros de asimetría σ .

Nuevamente parten de las ecuaciones (3.4) y (3.5) en coordenadas esferoconales con elípticas de Jacobi, pero las componentes de los momentos angulares son dependientes del operador al cuadrado. En consecuencia, la construcción de la matrices de tales operadores requiere los elementos de matriz de los operadores de momento angular en x, y y z al cuadrado en la base escogida. Las eigenfunciones del momento angular general son:

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{L}}^2 |\ell m_k\rangle &= \hbar^2 \ell(\ell + 1) |\ell m_k\rangle \\ \hat{L}_k |\ell m_k\rangle &= \hbar m_k |\ell m_k\rangle\end{aligned}$$

Las dos últimas expresiones involucran sólo elementos diagonales para el operador de momento angular al cuadrado y el operador de momento angular en k . Para las otras componentes se tienen el operador \hat{L}_i y el operador \hat{L}_j , $(i, j, k) = \text{cíclico}(x, y, z)$ y utilizan sus conexiones con los operadores de creación y aniquilación:

$$\begin{aligned}\hat{L}_i &= \frac{1}{2} (\hat{L}_+ + \hat{L}_-) \\ \hat{L}_j &= \frac{1}{2i} (\hat{L}_+ - \hat{L}_-)\end{aligned}$$

Cuyos efectos en los estados $|\ell m_k\rangle$ son:

$$\hat{L}_\pm |\ell m_k\rangle = \hbar C_\pm(\ell m_k) |\ell m_k \pm 1\rangle \quad (3.41)$$

$$C_\pm(\ell m_k) = \sqrt{(\ell \mp m_k)(\ell \pm m_k + 1)} \quad (3.42)$$

y los operadores de creación y aniquilación al cuadrado dan

$$\begin{aligned}\hat{L}_i^2 &= \frac{1}{4} \left(\hat{L}_+ \hat{L}_+ + \hat{L}_+ \hat{L}_- + \hat{L}_- \hat{L}_+ + \hat{L}_- \hat{L}_- \right) \\ \hat{L}_j^2 &= \frac{1}{4} \left(-\hat{L}_+ \hat{L}_+ + \hat{L}_+ \hat{L}_- + \hat{L}_- \hat{L}_+ - \hat{L}_- \hat{L}_- \right)\end{aligned}$$

y sus efectos sobre los estados $|\ell m_k\rangle$ se encuentran al aplicar sucesivamente las ecuaciones (3.42). El primer término sube m_k en 2, los siguientes dos términos dejan el mismo valor de m y los últimos términos bajan m_k en 2. Se muestra la forma explícita de los elementos de matriz de \hat{H}^* para los casos específicos de $k = x, y$ y z :

$$\begin{aligned}\langle \ell m'_x | \hat{H}^* | \ell m_x \rangle &= \frac{\hbar^2}{2} \left\{ (e_1 m_x^2 + \frac{e_2 + e_3}{4} \{ C_+(\ell, m_x - 1) C_-(\ell, m_x) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + C_-(\ell, m_x + 1) C_+(\ell, m_x) \} \right) \delta_{m'_x, m_x} \\ &\quad + \frac{e_2 + e_3}{4} \{ C_+(\ell, m_x + 1) C_+(\ell, m_x) \delta_{m'_x, m_x + 2} \right. \\ &\quad \left. + C_-(\ell, m_x + 1) C_-(\ell, m_x) \} \delta_{m'_x, m_x - 2} \right\}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\langle \ell m'_y | \hat{H}^* | \ell m_y \rangle &= \frac{\hbar^2}{2} \left\{ (e_2 m_y^2 + \frac{e_3 + e_1}{4} \{ C_+(\ell, m_y - 1) C_-(\ell, m_y) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + C_-(\ell, m_y + 1) C_+(\ell, m_y) \} \right) \delta_{m'_y, m_y} \\ &\quad + \frac{e_3 + e_1}{4} \{ C_+(\ell, m_y + 1) C_+(\ell, m_y) \delta_{m'_y, m_y + 2} \right. \\ &\quad \left. + C_-(\ell, m_y + 1) C_-(\ell, m_y) \} \delta_{m'_y, m_y - 2} \right\}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\langle \ell m'_z | \hat{H}^* | \ell m_z \rangle &= \frac{\hbar^2}{2} \left\{ (e_3 m_z^2 + \frac{e_1 + e_2}{4} \{ C_+(\ell, m_z - 1) C_-(\ell, m_z) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + C_-(\ell, m_z + 1) C_+(\ell, m_z) \} \right) \delta_{m'_z, m_z} \\ &\quad + \frac{e_1 + e_2}{4} \{ C_+(\ell, m_z + 1) C_+(\ell, m_z) \delta_{m'_z, m_z + 2} \right. \\ &\quad \left. + C_-(\ell, m_z + 1) C_-(\ell, m_z) \} \delta_{m'_z, m_z - 2} \right\}\end{aligned}$$

Las reglas de selección del momento angular están dadas por $\Delta m_k = 0, \pm 2$, que separan la matriz de orden $(2\ell + 1) \times (2\ell + 1)$ en dos bloques tridiagonales, uno para los valores pares de m_k y otro para los valores impares, de dimensión $(\ell + 1) \times (\ell + 1)$ y $(\ell \times \ell)$ para ℓ par, y de la otra forma para ℓ non. Las matrices son simétricas respecto a la diagonal. Se reclasifican las especies de los estados de las moléculas asimétricas de dos tipos ℓ par y ℓ non cada una con cuatro especies de paridad en sus eigenestados y renombran ℓ par $(1, yz, xz, xy) \rightarrow (s, x, y, z)$ que era la forma de Landau y para ℓ impar $(x, y, z, xyz) \rightarrow (z, y, x, s)$.

Los autores explican que las paridades, los estados y los tipos son una propiedad que proviene de las funciones de Lamé y se dan en todos los casos, ya sea oblató, prolato

o asimétrico. Encuentran los valores de $E^*(\sigma)/\hbar^2$ en los casos $\sigma=0^\circ, 15^\circ, 30^\circ, 45^\circ$ y 60° para $\ell=4$ y $\ell=5$ en tablas y en gráficos para $\ell=1$ al 10, 20 y 30.

Para obtener sus resultados recurrieron al programa de Bunge “Fast eigensolver for dense real-symmetric matrices” [9]. A continuación se presenta, a guisa de ejemplo, la Tabla de $\ell=4$ par y $\ell=5$ impar, para eigenvalores $E_{\ell n}^*/\hbar^2$. Los gráficos, interesantes en sí mismos, se sugiere revisarlos en el artículo original [28] debido a su extensión.

σ	0°	15°	30°	45°	60°
1	-5	-5.473250986388	-6.244997998398	-6.802660752510	-7
2	-4.25	-5.338481167238	-6.227082711779	-6.0801748635022	-7
3	-4.25	-3.148009322103	-2.291287847478	-1.8539140965900	-1.75
4	-2	-1.972119503577	-1.896955692857	-1.802947261305	-1.75
5	-2	-1.329409766122	0	1.329409766122	2
6	1.75	1.802947261305	1.8969556928567	1.972119503577	2
7	1.75	1.8539140965900	2.291287847478	3.148009322103	4.25
8	7	6.0801748635022	6.227082711779	5.338481167238	4.25
9	7	6.802660752510	6.244997998398	5.473250986388	5

Tabla 3.2. Tabla de $\ell=4$ par, para eigenvalores $E_{\ell n}^*/\hbar^2$.

σ	0°	15°	30°	45°	60°
1	-7.5	-8.536090033912	-9.95422298349734	-10.91578693906	-11.25
2	-6.75	-8.474382041737	-9.94987437106620	-10.91568701091	-11.25
3	-6.75	-5.303300858899	-4.64443406791265	-4.50841166929	-4.5
4	-4.5	-4.5	-4.5	-4.5	-4.5
5	-4.5	-3.216394830185	-1.18540161279861	0.3091852212618	0.75
6	-0.75	-0.5001621309019	0	0.5001621309019	0.75
7	-0.75	-0.3091852212618	1.18540161279861	3.216394830185	4.5
8	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
9	4.5	4.50841166929	4.64443406791265	5.303300858899	6.75
10	11.25	10.91568701091	9.94987437106620	8.474382041737	6.75
11	11.25	10.91578693906	9.95422298349734	8.536090033912	7.5

Tabla 3.3. Tabla de $\ell=5$ impar, para eigenvalores $E_{\ell n}^*/\hbar^2$.

4

Rotor más asimétrico

4.1. Caso $\sigma = \pi/6$

En el presente capítulo se muestran los resultados obtenidos en esta investigación, en la cual utilizamos el método de Frobenius aplicado a una ecuación diferencial de Lamé con el objeto de obtener los eigenvalores y las eigenfunciones de los ocho tipos de la molécula más asimétrica.

Lamé fue el primero en introducir el uso de sistemas de coordenadas curvilíneas para tratar diversos tipos de ecuaciones. Dio su nombre a una ecuación diferencial, obtenida al separar la ecuación de Laplace en coordenadas elipsoidales (llamadas elípticas por Lamé.)

También es conveniente recordar que en el capítulo anterior se definió la energía E^* mediante la ecuación (3.3).

Comenzaremos recordando la ecuación de Lamé en forma de Weierstrass (3.28)

$$\frac{d^2\Lambda_1(\chi_1)}{d\chi_1^2} - [\ell(\ell+1)\mathcal{P}_1(\chi_1) - \frac{2E^*}{\hbar^2}]\Lambda_1(\chi_1) = 0$$

Esta ecuación tiene la forma [12, 69]:

$$\frac{d^2W}{dz^2} - [Bp(z) + A]W = 0$$

donde claramente podemos ver que $W = \Lambda_1(\chi_1)$, $B = \ell(\ell+1)$, $p(z) = \mathcal{P}_1(\chi_1)$, $z = \chi_1$ y $A = -\frac{2E^*}{\hbar^2}$, para este caso también sabemos que existe otra forma de la ecuación de

Lamé tipo Jacobi de la forma [12, 69]:

$$\frac{d^2W}{dx^2} + \frac{1}{2} \left[\frac{1}{x-e_1} + \frac{1}{x-e_2} + \frac{1}{x-e_3} \right] \frac{dW}{dx} = \frac{A+Bx}{4(x-e_1)(x-e_2)(x-e_3)} W$$

y sustituyendo y reacomodando encontramos que:

$$\frac{d^2\Lambda}{dx^2} + \left[\frac{1/2}{x-e_1} + \frac{1/2}{x-e_2} + \frac{1/2}{x-e_3} \right] \frac{d\Lambda}{dx} - \frac{\ell(\ell+1)x - 2E^*/\hbar^2}{4(x-e_1)(x-e_2)(x-e_3)} \Lambda = 0. \quad (4.1)$$

De manera que si se cambian las variables por

$$x = \mathcal{P}_1(\chi_1) \quad (4.2)$$

donde, $\mathcal{P}_1(\chi_1)$ está definida en (3.15) encontramos la ecuación de Lamé que necesitamos [12, 66].

En este capítulo se va a estudiar el caso más asimétrico, que se determina por la condición de ser cero el valor del parámetro e_2 (recordemos que ℓ es el número cuántico asociado al momento angular).

El caso más asimétrico sucede para el valor $\sigma = \pi/6$. Para este caso $e_1 = -e_3 = \sqrt{3}/2$. Con lo cual se ha logrado simplificar respecto del caso general, como por ejemplo:

$$k_1^2 = k_2^2 = 1/2. \quad (4.3)$$

En el caso más asimétrico la ecuación de Lamé se convierte en:

$$2w(1-w^2) \frac{d^2\Lambda(w)}{dw^2} + (1-3w^2) \frac{d\Lambda(w)}{dw} + \left(\frac{\ell(\ell+1)}{2} w + b \right) \Lambda(w) = 0 \quad (4.4)$$

en la ecuación anterior, ya no utilizamos la variable x y la sustituimos por una variable w cuya relación es $x = \sqrt{3}w/2$ donde también redefinimos la energía y pasamos de E^* a un valor de energía b mediante $2E^*/\hbar^2 = -\sqrt{3}b$ [54, 66].

Las soluciones a esta ecuación diferencial son de ocho tipos, siete de ellas son el producto de una raíz cuadrada por un polinomio en w , mientras que la octava es precisamente el polinomio $P(w)$. En la tabla 4.1 se clasifican los ocho tipos de polinomios pares e impares.

tipo grupo D_2	Ψ	funciones asimétricas
simétrico par	$\prod_j \mathbf{u}^T \mathcal{A}(\alpha_j) \mathbf{u}$	$P(w)$
x par	$u_y u_z \prod_j \mathbf{u}^T \mathcal{A}(\alpha_j) \mathbf{u}$	$\sqrt{w(1-w)} P(w)$
y par	$u_z u_x \prod_j \mathbf{u}^T \mathcal{A}(\alpha_j) \mathbf{u}$	$\sqrt{1-w^2} P(w)$
z par	$u_x u_y \prod_j \mathbf{u}^T \mathcal{A}(\alpha_j) \mathbf{u}$	$\sqrt{w(1+w)} P(w)$

tipo grupo D_2	Ψ	funciones asimétricas
simétrico impar	$u_x u_y u_z \prod_j \mathbf{u}^T \mathcal{A}(\alpha_j) \mathbf{u}$	$\sqrt{w(1-w^2)}P(w)$
x impar	$u_x \prod_j \mathbf{u}^T \mathcal{A}(\alpha_j) \mathbf{u}$	$\sqrt{1+w}P(w)$
y impar	$u_y \prod_j \mathbf{u}^T \mathcal{A}(\alpha_j) \mathbf{u}$	$\sqrt{w}P(w)$
z impar	$u_z \prod_j \mathbf{u}^T \mathcal{A}(\alpha_j) \mathbf{u}$	$\sqrt{1-w}P(w)$

Tabla 4.1 Clasificación de acuerdo al grupo D_2 de las funciones para el caso más asimétrico.

Dada una solución a la ecuación $\Lambda(w)$ para un valor particular del entero ℓ y para la constante de separación relacionada a la energía b ; luego $\Lambda(-w)$ será también una solución con la misma ℓ pero constante de separación $-b$. Esta propiedad produce una simplificación al obtener las soluciones de la ecuación de Lamé para la molécula más asimétrica.

Del capítulo anterior recordemos que el grupo diédrico D_2 consta de 8 elementos que hemos definido en la tabla 4.1 y que existe otra forma de nombrarlos dada en el capítulo anterior. De esta manera se encuentra que para cada función de tipo s (simétrico) e y elementos del grupo D_2 , la constante de separación $b \neq 0$ se presenta en una dupla con dos valores permitidos $\pm b$. El polinomio correspondiente se diferencia sólo en el signo en las potencias impares de w . Para estos dos tipos de funciones s e y se encuentran los valores de $b = 0$, que se presentan sólo una vez para cada valor de ℓ . Si el residuo de dividir ℓ entre 4 es ℓ o 2 entonces la función que tiene el valor 0 es de tipo y . Si el residuo después de dividir ℓ entre 4 es 0 o 3 entonces la función en la que se encuentra el valor 0 es de tipo s .

Para las funciones de tipo x y z nunca se presentará el valor 0 en b . Además, para cada eigenfunción de tipo x con eigenvalor b y polinomio $P(w)$, existe una eigenfunción de tipo z con eigenvalor de $-b$ y polinomio $P(-w)$, que tiene una diferencia de signo en los coeficientes con potencia impar. Estas características del caso de la molécula más asimétrica nos permiten ignorar las funciones de tipo z , ya que están implícitas en las funciones de tipo x [66].

Si se considera la solución particular del caso más asimétrico de la ecuación de Lamé con la constante de energía b igual a cero, en este caso las funciones de Lamé se pueden escribir en términos de los polinomios de Jacobi que obedecen la ecuación diferencial [35, 45].

Estudiamos así sólo 6 tipos de funciones que ocupan los 6 primeros lugares en la tabla 1, excluyendo de esta manera el tipo z .

4.1.1. Tipo s , ℓ par.

En el caso simétrico con ℓ par la ecuación diferencial que satisface al polinomio es la misma (4.4):

$$2w(1-w^2)\frac{d^2P(w)}{dw^2} + (1-3w^2)\frac{dP(w)}{dw} + \left(\frac{\ell(\ell+1)}{2}w + b\right)P(w) = 0, \quad (4.5)$$

si se sustituye el polinomio:

$$P(w) = \sum_{j=0}^k a_j w^j \quad (4.6)$$

y se igualan a cero los coeficientes de todas las potencias de w , se encuentran los siguientes resultados:

1.1 El grado del polinomio es $k = \ell/2$.

1.2 Se tienen $k + 1$ ecuaciones lineales homogéneas que relacionan los $k + 1$ coeficientes del polinomio. La matriz de este sistema de ecuaciones lineales es función del parámetro b . La solución no trivial existe únicamente cuando el determinante es cero, este determinante tiene $k + 1$ valores diferentes de b . Los coeficientes de los polinomios pueden encontrarse por recurrencia comenzando con a_0 y b .

1.3 La forma explícita de las ecuaciones para los coeficientes es:

$$\begin{aligned} ba_0 + a_1 &= 0 \\ (2m+1)(m+1)a_{m+1} + ba_m + (\ell/2 - m + 1)(\ell - 1 + 2m)a_{m-1} &= 0 \\ (m = 1, 2, \dots, k-1) \\ (\ell/2 - k + 1)(2k - 1 + \ell)a_{k-1} + ba_k &= 0. \end{aligned} \quad (4.7)$$

1.4 La matriz del sistema de ecuaciones (4.7) es tridiagonal. El determinante de esta matriz produce los eigenvalores b . Cada uno de estos polinomios de grado j es el determinante de la submatriz de dimensión $j \times j$. Definimos $y_0 = 1$, $y_1(b) = b$, y

$$y_{j+1}(b) = by_j(b) - A_j y_{j-1}(b), \quad (j = 1, 2, \dots, k) \quad (4.8)$$

donde A_j es el producto de dos entradas de la matriz tridiagonal a ambos lados de la diagonal principal en las posiciones $(j, j+1)$ y $(j+1, j)$:

$$A_j = j(2j-1)\left[\frac{\ell(\ell+1)}{2} - (j-1)(2j-1)\right]. \quad (4.9)$$

El polinomio característico para determinar los valores de b es $y_{k+1}(b)$.

De manera similar se escriben las ecuaciones para los otros 5 tipos de polinomios. La ecuación diferencial es distinta en cada caso. El conjunto de ecuaciones lineales para los coeficientes es también diferente, pero para todos los casos utilizamos el mismo método de solución y en cada uno de ellos la matriz para los coeficientes del polinomio resulta ser tridiagonal, motivo por el cual la ecuación algebraica para los eigenvalores b se obtendrá mediante recurrencias similares con constantes diferentes A_j [66].

4.1.2. Tipo y , ℓ par.

Para el caso tipo y con ℓ par y $\Lambda(w) = \sqrt{1-w^2}P(w)$, lo que se sustituye en la ecuación diferencial (4.4), se obtiene:

$$2w(1-w^2)\frac{d^2P(w)}{dw^2} + (1-7w^2)\frac{dP(w)}{dw} + \left(\frac{(\ell-2)(\ell+3)}{2}w + b\right)P(w) = 0. \quad (4.10)$$

al sustituirse en (4.10) el polinomio (4.6) e igualar a cero los coeficientes de todas las potencias de w , se obtendrán los siguientes resultados:

2.1 El grado del polinomio es $k = \ell/2 - 1$.

2.2 Se tienen $k + 1$ ecuaciones lineales homogéneas que relacionan los $k + 1$ coeficientes del polinomio. La matriz de este sistema de ecuaciones lineales es función del parámetro b . La solución no trivial existe únicamente cuando el determinante es cero, mismo que tiene $k + 1$ valores diferentes de b . Los coeficientes de los polinomios pueden encontrarse por recurrencia comenzando con b y a_0 .

2.3 La forma desarrollada de las ecuaciones para los coeficientes es

$$\begin{aligned} ba_0 + a_1 &= 0 \\ (2m+1)(m+1)a_{m+1} + ba_m + (\ell/2 - m)(\ell + 1 + 2m)a_{m-1} &= 0 \\ (m = 1, 2, \dots, k-1) \\ (\ell/2 - k)(2k + 1 + \ell)a_{k-1} + ba_k &= 0. \end{aligned} \quad (4.11)$$

2.4 Mediante recurrencia se encuentra una familia de polinomios de grado j igual al determinante de la submatriz de dimensión $j \times j$. Nuevamente definimos $y_0 = 1$, $y_1(b) = b$, y

$$y_{j+1}(b) = by_j(b) - A_j y_{j-1}(b), \quad (j = 1, 2, \dots, k) \quad (4.12)$$

donde A_j es el producto de dos entradas de la matriz tridiagonal a ambos lados de la diagonal principal en las posiciones $(j, j + 1)$ y $(j + 1, j)$:

$$A_j = j(2j - 1) \left[\frac{\ell(\ell + 1)}{2} - j(2j + 1) \right]. \quad (4.13)$$

El polinomio característico para determinar los valores de b es $y_{k+1}(b)$.

4.1.3. Tipo x , ℓ par.

Del caso tipo x con ℓ par y $\Lambda(w) = \sqrt{w(1-w)}P(w)$, lo que se sustituye en la ecuación diferencial (4.4), resulta:

$$2w(1-w^2)\frac{d^2P(w)}{dw^2} + (3-2w-7w^2)\frac{dP(w)}{dw} + \left(\frac{(\ell-2)(\ell+3)}{2}w + b - 3/2 \right) P(w) = 0, \quad (4.14)$$

si se sustituye el polinomio (4.6) en (4.14) y se igualan los coeficientes de todas las potencias de w a cero, se obtienen los siguientes resultados:

3.1 El grado del polinomio es $k = \ell/2 - 1$.

3.2 Se tienen $k+1$ ecuaciones lineales homogéneas que relacionan los $k+1$ coeficientes del polinomio. La matriz de este sistema de ecuaciones lineales es función del parámetro b . La solución no trivial existe únicamente cuando el determinante es cero, este determinante tiene $k + 1$ valores diferentes de b . Los coeficientes de los polinomios pueden encontrarse por recurrencia comenzando con b y a_0 .

3.3 Las formas explícitas de las ecuaciones para los coeficientes son:

$$\begin{aligned} (b - 3/2)a_0 + 3a_1 &= 0 \\ (2m + 3)(m + 1)a_{m+1} + [b - 3/2 - 2m]a_m + (\ell/2 - m)(\ell + 1 + 2m)a_{m-1} &= 0 \\ (m = 1, 2, \dots, k - 1) \\ (\ell/2 - k)(2k + 1 + \ell)a_{k-1} + (b - 3/2 - 2k)a_k &= 0. \end{aligned} \quad (4.15)$$

3.4 Mediante recurrencia se encuentra una familia de polinomios de grado j igual al determinante de la submatriz de dimensión $j \times j$. Lo siguiente es definir $y_0 = 1$, $y_1(b) = b - 3/2$, y

$$y_{j+1}(b) = (b - 2j - 3/2)y_j(b) - A_j y_{j-1}(b), \quad (j = 1, 2, \dots, k) \quad (4.16)$$

donde A_j es el producto de dos entradas de la matriz tridiagonal a ambos lados de la diagonal principal en las posiciones $(j, j + 1)$ y $(j + 1, j)$:

$$A_j = j(2j + 1) \left[\frac{\ell(\ell + 1)}{2} - j(2j + 1) \right]. \quad (4.17)$$

El polinomio característico para determinar los valores de b es $y_{k+1}(b)$.

4.1.4. Tipo s , ℓ impar.

En el caso tipo s con ℓ impar $\Lambda(w) = \sqrt{w(1 - w^2)}P(w)$, lo que se sustituye en la ecuación diferencial (4.4) se encuentra:

$$2w(1 - w^2) \frac{d^2 P(w)}{dw^2} + (3 - 9w^2) \frac{dP(w)}{dw} + \left(\frac{(\ell - 3)(\ell + 4)}{2} w + b \right) P(w) = 0, \quad (4.18)$$

si se sustituye el polinomio (4.6) en (4.18) y se igualan los coeficientes de todas las potencias de w a cero, se obtendrán los siguientes resultados:

4.1 El grado del polinomio es $k = (\ell - 3)/2$.

4.2 Se tienen $k + 1 = (\ell - 1)/2$ ecuaciones lineales homogéneas que relacionan los $k + 1$ coeficientes del polinomio. La matriz de este sistema de ecuaciones lineales es función del parámetro b . La solución no trivial existe únicamente cuando el determinante es cero, mismo que tiene $k + 1$ valores diferentes de b . Los coeficientes de los polinomios pueden encontrarse por recurrencia comenzando con b y a_0 .

4.3 La forma explícita de las ecuaciones para los coeficientes es:

$$\begin{aligned} ba_0 + 3a_1 &= 0 \\ (2m + 3)(m + 1)a_{m+1} + ba_m + [\ell(\ell + 1)/2 - (m + 1)(2m + 1)]a_{m-1} &= 0 \\ (m = 1, 2, \dots, k - 1) \\ (\ell/2 + k + 1)(\ell - 2k - 1)a_{k-1} + ba_k &= 0. \end{aligned} \quad (4.19)$$

4.4 Mediante recurrencia se encuentra una familia de polinomios de grado j igual al determinante de la submatriz de dimensión $j \times j$. Nuevamente definimos $y_0 = 1$, $y_1(b) = b$, y

$$y_{j+1}(b) = by_j(b) - A_j y_{j-1}(b), \quad (j = 1, 2, \dots, k) \quad (4.20)$$

donde A_j es el producto de dos entradas de la matriz tridiagonal a ambos lados de la diagonal principal en las posiciones $(j, j + 1)$ y $(j + 1, j)$:

$$A_j = j(2j + 1) \left[\frac{\ell(\ell + 1)}{2} - (j + 1)(2j + 1) \right]. \quad (4.21)$$

El polinomio característico para determinar los valores de b es $y_{k+1}(b)$.

4.1.5. Tipo y , ℓ impar.

En el caso tipo y con ℓ impar $\Lambda(w) = \sqrt{w}P(w)$ lo que se sustituye en la ecuación diferencial (4.4) se obtiene:

$$2w(1 - w^2) \frac{d^2P(w)}{dw^2} + (3 - 5w^2) \frac{dP(w)}{dw} + \left(\frac{(\ell - 1)(\ell + 2)}{2} w + b \right) P(w) = 0, \quad (4.22)$$

al sustituirse el polinomio (4.6) en (4.22) e igualarse los coeficientes de todas las potencias de w a cero, se tendrán los siguientes resultados:

5.1 El grado del polinomio es $k = (\ell - 1)/2$.

5.2 Se tienen $k + 1$ ecuaciones lineales homogéneas que relacionan los $k + 1$ coeficientes del polinomio. La matriz de este sistema de ecuaciones lineales es función del parámetro b . La solución no trivial existe únicamente cuando el determinante es cero, este determinante tiene $k + 1$ valores diferentes de b . Los coeficientes de los polinomios pueden encontrarse por recurrencia comenzando con b y a_0 .

5.3 La forma explícita de las ecuaciones para los coeficientes es:

$$\begin{aligned} ba_0 + 3a_1 &= 0 \\ (2m + 3)(m + 1)a_{m+1} + ba_m + [\ell(\ell + 1)/2 - m(2m - 1)]a_{m-1} &= 0 \\ (m = 1, 2, \dots, k - 1) \\ (\ell + 2k)(\ell - 2k + 1)a_{k-1}/2 + ba_k &= 0. \end{aligned} \quad (4.23)$$

5.4 Mediante recurrencia se encuentra una familia de polinomios de grado j igual al determinante de la submatriz de dimensión $j \times j$. Nuevamente definimos $y_0 = 1$, $y_1(b) = b$, y

$$y_{j+1}(b) = by_j(b) - A_j y_{j-1}(b), \quad (j = 1, 2, \dots, k) \quad (4.24)$$

donde A_j es el producto de dos entradas de la matriz tridiagonal a ambos lados de la diagonal principal en las posiciones $(j, j + 1)$ y $(j + 1, j)$:

$$A_j = j(2j + 1) \left[\frac{\ell(\ell + 1)}{2} - j(2j - 1) \right]. \quad (4.25)$$

El polinomio característico para determinar los valores de b es $y_{k+1}(b)$.

4.1.6. Tipo x , ℓ impar.

Finalmente, para el caso tipo x con ℓ impar $\Lambda(w) = \sqrt{1+w}P(w)$ lo que se sustituye en la ecuación diferencial (4.4) resulta:

$$2w(1-w^2)\frac{d^2P(w)}{dw^2} + (1+2w-5w^2)\frac{dP(w)}{dw} + \left(\frac{(\ell-1)(\ell+2)}{2}w + b + 1/2\right)P(w) = 0. \quad (4.26)$$

al sustituir el polinomio (4.6) en (4.26) e igualar los coeficientes de todas las potencias de w a cero, se tienen los siguientes resultados:

6.1 El grado del polinomio es $k = (\ell - 1)/2$.

6.2 Se tienen $k + 1 = (\ell + 1)/2$ ecuaciones lineales homogéneas que relacionan los $k+1$ coeficientes del polinomio. La matriz de este sistema de ecuaciones lineales es función del parámetro b . La solución no trivial existe únicamente cuando el determinante es cero, este determinante tiene $k + 1$ valores diferentes de b . Los coeficientes de los polinomios pueden encontrarse por recurrencia comenzando con b y a_0 .

6.3 Las formas explícitas de las ecuaciones para los coeficientes son

$$\begin{aligned} (b + 1/2)a_0 + a_1 &= 0 \\ (2m + 1)(m + 1)a_{m+1} + [(b + 1/2) + 2m]a_m + (\ell - 2m + 1)(\ell + 2m)a_{m-1}/2 &= 0 \\ (m = 1, 2, \dots, k - 1) \\ (\ell - 2k + 1)(2k + \ell)a_{k-1}/2 + (b + 1/2 + 2k)a_k &= 0. \end{aligned} \quad (4.27)$$

6.4 Mediante recurrencia se encuentra una familia de polinomios de grado j igual al determinante de la submatriz de dimensión $j \times j$. Definimos ahora $y_0 = 1$, $y_1(b) = b + 1/2$, y

$$y_{j+1}(b) = (b + 2j + 1/2)y_j(b) - A_j y_{j-1}(b), \quad (j = 1, 2, \dots, k) \quad (4.28)$$

donde A_j es el producto de dos entradas de la matriz tridiagonal a ambos lados de la diagonal principal en las posiciones $(j, j + 1)$ y $(j + 1, j)$:

$$A_j = j(2j - 1)\left[\frac{\ell(\ell + 1)}{2} - j(2j - 1)\right]. \quad (4.29)$$

El polinomio característico para determinar los valores de b es $y_{k+1}(b)$ [66].

4.2. Valores propios

Lo primero que se debe enfatizar en el caso de los eigenvalores que se obtienen para la molécula más asimétrica es que, a diferencia de los eigenvalores para los casos oblatos y prolato que son degenerados, los eigenvalores para el caso más asimétrico no son degenerados, mientras que el espectro de eigenvalores de b es casi degenerado. Conforme ℓ es más grande, los eigenvalores de b se agrupan en pares de valores cada vez más cercanos. Esto ocurre para diferentes tipos en el grupo D_2 y como corresponde a la misma raíz para dos polinomios en b , dicha raíz se obtiene mediante el algoritmo de Euclides (el que también es válido para polinomios) produciendo en una primera aproximación para el valor más alto de los eigenvalores una fórmula para b , esto es, se toman de la lista de eigenvalores (ver apéndice) los valores más grandes de b , para las primeras ℓ , luego se redondean en enteros y se obtienen sus máximos comunes divisores, éstos a su vez se plantean de una manera heurística en una fórmula que predice los valores de energía:

$$b = \frac{\ell(2\ell - 1)}{4}. \quad (4.30)$$

Esta predicción nos proporciona un eigenvalor 1 % menor que el valor real de b en las listas y tiene un error que hay que tomar en cuenta al utilizarlo, pero que nos es muy útil para obtener las raíces de polinomios de eigenvalores de grado alto. El siguiente conjunto de eigenvalores, que corresponde a los segundos más grandes en las listas de ℓ , se consigue al obtener sus máximos comunes divisores y se plantea de una manera heurística una fórmula que se aproxima en un 1 % mayor al verdadero mediante $b = \ell(\ell - 3)/2$.

Al final de este capítulo en la tabla 4.2 se presentan los eigenvalores de $\ell = 0$ a $\ell = 7$ y en el apéndice (para no aburrir al lector) se presentan los restantes eigenvalores de b para los polinomios hasta $\ell = 30$. Los eigenvalores b en la tabla 4.2 y tabla A.1 de eigenvalores para cada valor de ℓ están ordenados por su clasificación en tipos en el grupo D_2 . Al ordenarlos podemos observar que para los eigenvalores del número ℓ par, el eigenvalor más alto de b es siempre del tipo s , y que el orden de mayor a menor se repite cíclicamente como s, x, y, z . Por otro lado, se observa que para los valores del número ℓ impar, el eigenvalor más alto de b es siempre del tipo z , y que el orden de mayor a menor se repite cíclicamente como z, y, x, s , que es el orden inverso del caso par [66].

4.3. Confrontación con el experimento

Consideramos conveniente relacionar los resultados del presente trabajo con una molécula estudiada experimentalmente. La principal dificultad radica en la química orgánica misma, pues todos los compuestos que contienen carbono adoptan diversas formas al combinar el carbono con otros elementos, dando lugar a moléculas distintas. En 2006 [66] pusimos como ejemplo la molécula de óxido de etileno cuando el hidrógeno se ve reemplazado por deuterio $CD_3 - C = OD$, dato obtenido de las tablas de sus constantes de rotación $A = 20399$ MHz, $B = 15457$ MHz y $C = 11544$ MHz [64]. Por su parte,

Méndez-Fragoso y Ley-Koo en 2011 [41] encontraron en los datos de NIST [45], una molécula aún más cercana a 30° con 29.588° que es el ciclopropeno C_3H_4 . De acuerdo con NIST C_3H_4 es una molécula que se encuentra en la naturaleza en tres formas: aleno, propino y ciclopropeno.

La primera de ellas, el aleno (del que NIST declara hay tres formas diferentes) es un hidrocarburo en el que un átomo de carbono se enlaza, mediante un doble enlace, con otros dos átomos de carbono. La extensión de dobles enlaces más allá del segundo da lugar a una especie relacionada y que está constituida por los cumulenos, de los cuales se conocen alrededor de 150 productos naturales que incluyen un grupo funcional aleno o cumuleno [4]. Como ejemplo de aleno tenemos $H_2C=CC=H_2$ cuyos valores experimentales de constantes de rotación de acuerdo a NIST son:

$$\begin{aligned}A &= 117600.541 \text{ MHz} \\B &= 8374.299 \text{ MHz} \\C &= 82614.946 \text{ MHz}.\end{aligned}$$

Estos datos nos indican que su forma molecular es prolata, razón por la cual no nos es útil para comparar con nuestra molécula de estudio. La segunda molécula, el propino es un hidrocarburo en el que el carbono se enlaza, mediante un triple enlace, con otros átomos. Es un gas incoloro, de olor característico, más denso que el aire y puede extenderse a ras del suelo [14]. Se le utiliza en soldaduras y NIST da cuenta de once formas distintas de propino. Como ejemplo de esta molécula tenemos $CH_3C^{13}CCH$, de la cual NIST no proporciona información acerca de sus valores experimentales de constantes de rotación, pero sí nos dice que es prolata y por lo mismo, no nos sirve para ilustrar nuestra molécula de estudio. Por último, tenemos el ciclopropeno (del que NIST notifica seis formas). Esta molécula es un hidrocarburo monocíclico formado por la unión de tres carbonos con presencia de, al menos, un doble enlace en su estructura. Es el cicloalqueno más sencillo de todos y tiene una estructura triangular, porque el anillo se encuentra sumamente tensionado. Es importante señalar que el ciclopropeno despierta un enorme interés para ser estudiado, interés que es directamente proporcional a la dificultad para ser preparado [14]. Para poder evaluar si es ésta la molécula que buscamos, recurrimos a NIST para tener información acerca de sus constantes experimentales de rotación y éstas son:

$$\begin{aligned}A &= 30061.2906 \text{ MHz} \\B &= 21825.7814 \text{ MHz} \\C &= 13795.7624 \text{ MHz}.\end{aligned}$$

Ahora bien, si calculamos su ángulo para nuestro parámetro de asimetría σ a través de κ se obtiene que da 29.588° y entonces sí es de nuestro interés por ser muy próxima a los 30° de nuestra molécula de estudio. Por otro lado, al estudiar más a fondo las referencias de NIST, encontramos el artículo de Stigliani, Laurie y Li en (1975) [63], en el cual nos informan de varias formas de ciclopropeno y nos percatamos que de las cuatro

formas que reseñan, sólo $-CHCH_2 - CH$ posee las siguientes constantes de rotación experimental

$$\begin{aligned} A &= 30061.00 \pm 0.13 \text{ MHz} \\ B &= 21825.84 \pm 0.06 \text{ MHz} \\ C &= 13795.83 \pm 0.07 \text{ MHz}. \end{aligned} \quad (4.31)$$

Y por consiguiente, nos sirve pues las otras formas de cilopropeno bajan su asimetría porque tienen otros valores para sus constantes de rotación y por lo mismo, para el ángulo que utilizamos para nuestro parámetro de asimetría.

Para encontrar los eigenvalores E y sus unidades de energía que son estados estacionarios, hacemos el siguiente cálculo partiendo de la ecuación (3.2) y utilizando el hecho de que $E^*/\hbar^2 = -(\sqrt{3}b)/2$:

$$E = \hbar^2 \left(\frac{1}{6} \text{Tr} A \ell(\ell + 1) + \frac{P E^*}{2 \hbar^2} \right) = \hbar^2 \left(\frac{1}{6} \text{Tr} A \ell(\ell + 1) - \frac{P \sqrt{3}}{2} b \right). \quad (4.32)$$

Sabemos que:

$$\text{Tr} A = \frac{4\pi}{\hbar} (A + B + C), \quad P^2 = \frac{2}{9} \frac{16\pi^2}{\hbar^2} [(A - B)^2 + (B - C)^2 + (C - A)^2]$$

y despejando para P y sustituyendo en la ecuación (4.32) queda como:

$$E = 4\pi\hbar \left(\frac{1}{6} \ell(\ell + 1)(A + B + C) - \frac{\sqrt{2}\sqrt{3}}{3} \sqrt{(A - B)^2 + (B - C)^2 + (C - A)^2} b \right).$$

Explícitamente ya definimos cuales son nuestros valores (4.31), que son los parámetros de asimetría A , B y C para la molécula que nos conviene entonces:

$$E = \frac{2}{3} \pi \hbar \left(\ell(\ell + 1)(65682.67) - \sqrt{2}\sqrt{3}(19921.21)b \right)$$

como

$$\hbar = 6.58211899 \times 10^{-16} \text{ eV s}$$

$$\frac{2}{3} \pi \hbar = 2.09439510(6.58211899 \times 10^{-16}) \text{ eV} \times 10^6 = 13.785557776 \times 10^{-10} \text{ eV}$$

en términos de eV

$$E = 13.785557776 \times 10^{-10} \text{ eV} \left(\ell(\ell + 1)(65682.67) - \sqrt{6}(19921.21)b \right). \quad (4.33)$$

Una vez encontrados los valores propios de energía E en eV (ver tabla 4.2) y recordando que son estados estacionarios, procedemos a cambiarlos a frecuencia (como se acostumbra en espectroscopía molecular experimental en Mhz o Ghz) a través, de $E = h\nu$ donde es ν la frecuencia primero en Hz y luego convertida a Mhz; para poder restar estados

estacionarios y encontrar sus cambios, que es lo que se mide experimentalmente, en espectroscopía (saltos entre niveles de energía a través, de sus frecuencias).

Los datos experimentales con los que comparamos son los saltos de niveles de energía de la molécula $-CHCH_2-CH$ y se encuentran en NIST [45]. Dicha molécula en realidad está en 29.588° y no a 30° exactos como encontramos teóricamente. Tal diferencia y la concordancia de los mismos es una prueba incontrovertible, de la validez del tratamiento teórico del problema, ya que la diferencia entre espectros es muy moderada.

A continuación damos tres ejemplos ilustrativos de saltos de niveles de energía que se acercaron a los valores del NIST y una tabla 4.3 que informa de más casos encontrados al restar niveles estacionarios de la tabla 4.2.

El primer ejemplo de salto entre eigenvalores de energía. Lo encontramos entre $\ell = 0$ para el único tipo s y para $\ell = 1$ para el primer valor en orden descendente tipo z y encontramos al restarlos: 35655.57 Mhz que se acerca bastante al valor experimental del NIST 35621.29 ± 0.02 Mhz.

El segundo ejemplo de salto entre eigenvalores de energía, se encuentra entre $\ell = 5$ y el segundo valor tipo s y para $\ell = 4$ para el segundo valor en orden descendente tipo z y encontramos al restarlos: 170051.6 Mhz que se acerca mucho al valor experimental del NIST 170089.11 ± 0.02 Mhz.

El tercer ejemplo de salto entre eigenvalores de energía, lo encontramos entre $\ell = 7$ para el tercer valor tipo z y para $\ell = 7$ para el tercer valor en orden descendente tipo y y encontramos al restarlos: 133609.9 Mhz que se acerca bastante al valor experimental del NIST 135126.122 ± 0.02 Mhz.

Finalmente presentamos la tabla 4.2 de eigenvalores y la tabla 4.3 con los casos encontrados teóricos y experimentales.

En la tabla 4.2. Se presentan los eigenvalores de energía b obtenidos de $\ell = 0$ hasta $\ell = 7$. Se presenta su tipo según el grupo diédrico D_2 convención de Landau, también su energía a través de la ecuación (4.33) en eV y después su frecuencia ν en Mhz.

tipo D_2	ℓ	b	en eV	en Mhz
s	0	0	0	0
x	1	$-1/2$	2.147302×10^{-4}	5.192153×10^4
y	1	0	1.810949×10^{-4}	4.378855×10^4
z	1	$1/2$	1.474596×10^{-4}	3.565557×10^4
s	2	$-\sqrt{3}$	6.598007×10^{-4}	1.595391×10^5
z	2	$-3/2$	6.441905×10^{-4}	1.557646×10^5
y	2	0	5.432846×10^{-4}	1.313656×10^5
x	2	$3/2$	4.423787×10^{-4}	1.069667×10^5
s	2	$\sqrt{3}$	4.267685×10^{-4}	1.031922×10^5
x	3	$-3/2 - \sqrt{6}$	1.352254×10^{-3}	3.269735×10^5
y	3	$-\sqrt{15}$	1.347107×10^{-3}	3.257291×10^5
z	3	$3/2 - \sqrt{6}$	1.150442×10^{-3}	2.781757×10^5
s	3	0	1.086569×10^{-3}	2.627313×10^5
x	3	$-3/2 + \sqrt{6}$	1.022697×10^{-3}	2.472869×10^5
y	3	$\sqrt{15}$	8.260314×10^{-4}	1.997335×10^5
z	3	$3/2 + \sqrt{6}$	8.208847×10^{-4}	1.984891×10^5
s	4	$-2\sqrt{13}$	2.294652×10^{-3}	5.551810×10^5
z	4	$-5/2 - \sqrt{22}$	2.294652×10^{-3}	5.548445×10^5
y	4	$-\sqrt{7}$	1.988930×10^{-3}	4.809212×10^5
x	4	$5/2 - \sqrt{22}$	1.958299×10^{-3}	4.735147×10^5
s	4	0	1.810949×10^{-3}	4.378855×10^5
z	4	$-5/2 + \sqrt{22}$	1.663598×10^{-3}	4.022563×10^5
y	4	$\sqrt{7}$	1.632967×10^{-3}	3.948498×10^5
x	4	$5/2 + \sqrt{22}$	1.327245×10^{-3}	3.209265×10^5
s	4	$2\sqrt{13}$	$1,325854 \times 10^{-3}$	$3,205900 \times 10^5$

tipo D_2	ℓ	b	en eV	en Mhz
x	5	-11.494146638192	0	0
y	5	$-2\sqrt{33}$	2.147302×10^{-4}	5.192153×10^4
z	5	-5.362930518686	1.810949×10^{-4}	4.378855×10^4
s	5	$-3\sqrt{3}$	1.474596×10^{-4}	3.565557×10^4
x	5	-1.368783880494	6.598007×10^{-4}	1.595391×10^5
y	5	0	6.441905×10^{-4}	1.557646×10^5
z	5	1.368783880494	5.432846×10^{-4}	1.313656×10^5
s	5	$3\sqrt{3}$	4.423787×10^{-4}	1.069667×10^5
x	5	5.362930518686	4.267685×10^{-4}	1.031922×10^5
y	5	$2\sqrt{33}$	1.352254×10^{-3}	3.269735×10^5
z	5	11.494146638192	1.347107×10^{-3}	3.257291×10^5
s	6	-16,16,78391092457	4.932056×10^{-3}	1.192566×10^6
z	6	-16,78276990032	4.931979×10^{-3}	1.192547×10^6
y	6	$-2\sqrt{21}$	4.419538×10^{-3}	1.068640×10^6
x	6	-9,1143254179154	4.416118×10^{-3}	1.067813×10^6
s	6	-3.507183211088	4.038923×10^{-3}	9.766072×10^5
z	6	-2.831555517594	3.993473×10^{-3}	9.656175×10^5
y	6	0	3.802992×10^{-3}	9.195595×10^5
x	6	2.831555517594	3.612512×10^{-3}	8.735016×10^5
s	6	3.507183211088	3.567062×10^{-3}	8.625119×10^5
z	6	9,1143254179154	3.189866×10^{-3}	7.713063×10^5
y	6	$2\sqrt{21}$	3.186447×10^{-3}	7.704796×10^5
x	6	16,78276990032	2.674005×10^{-3}	6.465717×10^5
s	6	16,78391092457	2.673929×10^{-3}	6.465532×10^5

tipo D_2	ℓ	b	en eV	en Mhz
x	7	-23.075580584559	6.622965×10^{-3}	1.601426×10^6
y	7	-23.073326277447	6.622813×10^{-3}	1.601389×10^6
z	7	-14.013838001339	6.013376×10^{-3}	1.454028×10^6
s	7	-14	6.012445×10^{-3}	1.453803×10^6
x	7	-6.708039653464	5.521910×10^{-3}	1.335192×10^6
y	7	-6.444301678145	5.504169×10^{-3}	1.330902×10^6
z	7	-1.769782236685	5.189711×10^{-3}	1.254867×10^6
s	7	0	5.070657×10^{-3}	1.226079×10^6
x	7	1.769782236685	4.951602×10^{-3}	1.197292×10^6
y	7	6.444301678145	4.637145×10^{-3}	1.121257×10^6
z	7	6.708039653464	4.619403×10^{-3}	1.116967×10^6
s	7	14	4.128868×10^{-3}	9.983560×10^5
x	7	14.013838001339	4.127937×10^{-3}	9.981309×10^5
y	7	23.073326277447	3.518500×10^{-3}	8.507696×10^5
z	7	23.075580584559	3.518349×10^{-3}	8.507330×10^5

Tabla 4.2. Eigenvalores de energía b obtenidos de $\ell = 0$ hasta $\ell = 7$ en eV y Mhz.

En la Tabla 4.3. Se muestran los saltos entre eigenvalores, convertidos a frecuencia en Mhz en la tabla 4.2, en la siguiente columna su valor experimental obtenido del NIST para la molécula $-CHCH_2-CH$ del ciclopropeno. Por último a que salto entre estados de energía corresponde, según su tipo en el grupo diédrico D_2 convención de Landau, así como su posición en la tabla 4.2 y entre que ℓ ocurre.

Salto entre valores (Mhz)	Valor del Nist (Mhz)	entre elementos D_2 y ℓ
35655.57	35621.29±0.02	$s(1, \ell = 0) - z(1, \ell = 1)$
24398.94	24029,680±0.02	$y(1, \ell = 2) - x(1, \ell = 2)$
106966.7	106860.325±0.01	$s(1, \ell = 3) - z(1, \ell = 2)$
195607.9	195955.301±0.02	$x(1, \ell = 3) - y(1, \ell = 2)$
174983.5	174623.476±0.02	$z(1, \ell = 3) - s(2, \ell = 2)$
92766.80	92868.18±0.01	$y(2, \ell = 3) - x(1, \ell = 2)$
95296.88	95444.193±0.01	$z(2, \ell = 3) - s(2, \ell = 2)$
106966.7	106860.325±0.01	$s(1, \ell = 3) - z(1, \ell = 2)$
15444.36	15089.62±0.03	$s(1, \ell = 3) - x(2, \ell = 3)$
198171.7	197495.388±0.02	$x(2, \ell = 5) - y(1, \ell = 4)$
170051.6	170089.11±0.02	$s(2, \ell = 5) - z(2, \ell = 4)$
149020.1	149548.938±0.01	$y(3, \ell = 5) - x(2, \ell = 4)$
148938.4	149279.120±0.01	$z(3, \ell = 5) - x(2, \ell = 4)$
102195.3	102488,675±0.01	$x(2, \ell = 6) - z(3, \ell = 6)$
204179.8	204576.617±0.02	$z(4, \ell = 7) - s(4, \ell = 6)$
133609.9	135126,122±0.02	$z(3, \ell = 7) - y(3, \ell = 7)$

Tabla 4.3. Saltos entre eigenvalores en Mhz y su valor experimental NIST.

Conclusiones

A la luz de la discusión realizada a lo largo de esta tesis, la conclusión más importante acerca del estudio del espectro rotacional de las moléculas es que este problema tiene solución analítica para todo tipo de molécula: esférica, simétrica y asimétrica, y no sólo para los dos primeros tipos como la mayor parte de la literatura afirma.

Ahora sabemos que la solución completa para el caso asimétrico se conoce desde la década de los setenta y es un hecho que la solución no fue registrada por buena parte de la comunidad que trabaja en espectroscopia molecular; por lo tanto, la solución parecía haber quedado pendiente. En este contexto los trabajos [54, 66] volvieron a poner de manifiesto el problema y en [66] se hizo un análisis completo para el caso más asimétrico, confirmando que el punto clave para resolver el problema está en trabajar en un sistema coordenado esferoconal.

Originalmente creímos que de todas las moléculas asimétricas sólo la más asimétrica se podría resolver analíticamente, de ahí que en [66] proponíamos realizar métodos perturbativos alrededor de esta solución para tratar el problema de moléculas cercanas a la más asimétrica. Fue gracias a los trabajos posteriores de los Dres. Ley-Koo y Méndez-Fragoso [28, 29] que nos percatamos de que ése no era el caso. Por otra parte, el estudio de la generalización del problema a todas las moléculas asimétricas nos llevó a conocer la vieja literatura sobre este asunto [61, 31, 32, 33].

Al día de hoy, teniendo una visión completa de los trabajos elaborados sobre el tema, concluimos que a pesar de que ya se sabía mucho sobre el problema de las moléculas asimétricas, el trabajo [66] y esta tesis, contienen aportes originales al tema y por tanto, a la ciencia.

Un aporte lo constituye sin duda la discusión y caracterización de la molécula más asimétrica. Como hemos visto, el nombre viene del hecho de que es la molécula cuyo valor del parámetro de asimetría ($\sigma = 30^\circ$) equidista de los valores del parámetro para las moléculas simétricas ($\sigma = 0^\circ$ y $\sigma = 60^\circ$). Esta molécula es importante porque de todo el conjunto de moléculas asimétricas, es la que refleja el mayor número de simetrías entre las componentes del operador momento angular, como puede verse del hecho simple que para esta molécula $k_1^2 = k_2^2 = 1/2$. Este caso no había sido enfatizado en la literatura previa a [66].

El segundo aporte original de [66] lo constituye sin duda el cálculo por vez primera de los valores propios del operador hamiltoniano para la molécula más asimétrica hasta

$\ell = 15$ y en esta tesis hasta $\ell = 30$. En [32] ya se habían calculado explícitamente los valores propios para el operador hamiltoniano de cualquier molécula asimétrica, pero sólo hasta $\ell = 3$. Hasta donde sabemos, no existe en la literatura previa a [66] un cálculo tan extenso de estos valores propios. Posteriormente a [28, 29] aparecieron en la literatura métodos eficientes para el cálculo de los valores propios [39, 41].

Finalmente, en la literatura previa a [66], aunque se tenía la solución formal del problema rotacional, no se presentaba confrontación alguna de los resultados teóricos con los experimentales para moléculas asimétricas. En este contexto la comparación de los espectros teórico y experimental en el caso de la molécula $-CHCH_2 - CH$ del ciclopropeno (la cual aunque no es del tipo más asimétrica si es muy cercana) y la concordancia de los mismos es una prueba incontrovertible, de la validez del tratamiento teórico del problema, ya que la diferencia entre espectros es muy pequeña.

Es posible extender la investigación reportada en este trabajo, en varias direcciones. En [42] se mencionan varios temas de posible investigación, como por ejemplo la interacción de moléculas con momento dipolar eléctrico, interactuando con un campo eléctrico uniforme.

Otra posible ruta de investigación es buscar soluciones en forma tal, que prediga los eigenvalores de energía de manera analítica para la molécula más asimétrica. El interés en este tema surge debido a que los patrones de los valores de energía dan lugar precisamente a indagar una serie del tipo de la de Balmer o la distribución de Rayleigh-Jeans.

Apéndice

En este apéndice se presenta la Tabla A.1 que contiene los eigenvalores de energía b para los polinomios de $\ell = 8$ hasta $\ell = 30$ (de $\ell = 0 - 7$ se presentan en la Tabla 4.2) aunque se tienen los valores hasta $\ell = 50$.

ℓ	Tipo	b
8	s	± 30.3678275070123
8	x, z	± 30.3677753371381
8	y	± 19.8799558776245
8	z, x	± 19.8764578561354
8	s	± 11.0360795803739
8	x, z	± 10.949286970928
8	y	± 4.33443817624644
8	z, x	± 3.44060445193073
8	s	0
9	z, x	± 38.6602918232738
9	y	± 38.6602811125303
9	x, z	± 26.7521663013226
9	s	± 26.7513277147715
9	z, x	± 16.4384418576797
9	y	± 16.4128810481322
9	x, z	± 8.00461661312847
9	s	± 7.63979485960849
9	z, x	± 2.1580492334976
9	y	0
10	s	± 47.9528649646037
10	x, z	± 47.9528628075232
10	y	± 34.6267329990633
10	z, x	± 34.6265398453568
10	s	± 22.8721621755032
10	x, z	± 22.8651867293832
10	y	± 12.8448184810677
10	z, x	± 12.7179634066876
10	s	± 5.13682188750577
10	x, z	± 4.02645371505514
10	y	0

ℓ	Tipo	b
11	z, x	± 58.2455056491701
11	y	± 58.245505221429
11	x, z	± 43.5024224454497
11	s	± 43.502379328453
11	z, x	± 30.3184753280879
11	y	± 30.3166758473324
11	x, z	± 18.7890799018142
11	s	± 18.7494797998074
11	z,x	± 9.26422979269084
11	y	± 8.79546969003276
11	x, z	± 2.5367084226849
11	s	0
12	s	± 69.5381933887331
12	x, z	± 69.5381933049892
12	y	± 53.3787715124891
12	z, x	± 53.3787621276328
12	s	± 38.7704174638424
12	x, z	± 38.7699730516097
12	y	± 25.7810284091082
12	z, x	± 25.7695705527514
12	s	± 14.6046016690127
12	x, z	± 14.4345829402282
12	y	± 5.91990928868307
12	z, x	± 4.59441661644294
12	s	0
13	z, x	± 81.83091588023716
13	y	± 81.830915864016
13	x, z	± 64.255565603662
13	s	± 64.2555636029947
13	z, x	± 48.2253783140692
13	y	± 48.2252723291192
13	x, z	± 33.7940412829763
13	s	± 33.7909105594589
13	z, x	± 21.0799222455574
13	y	± 21.0243743697317
13	x, z	± 10.4943386986705
13	s	± 9.91952164290954
13	z, x	± 2.907729145445
13	y	0

ℓ	Tipo	b
14	s	± 95.1236649296825
14	x, z	± 95.123664926568928
14	y	± 76.132683413936
14	z, x	± 76.132682994804036
14	s	± 58.6822486303082
14	x, z	± 58.6822240700879
14	y	± 42.8173767363793
14	z, x	± 42.8165591447652
14	s	± 28.620990959129427
14	x, z	± 28.6041510322987
14	y	± 16.3244223667596
14	z, x	± 16.1087758357521
14	s	± 6.68737187193915
14	x, z	± 5.14797794636587
14	y	0
15	z, x	± 109.4164347698555773
15	y	± 109.41643476926258
15	x, z	± 89.010046827009155
15	s	± 89.0100467404952
15	z, x	± 70.140462054122614
15	y	± 70.14045649788885
15	x, z	± 52.846648689261596
15	s	± 52.8464429052577
15	z, x	± 37.19316897069773
15	y	± 37.1883478499097996
15	x, z	± 23.321012881185754
15	s	± 23.2479042392256
15	z, x	± 11.7000964582398
15	y	± 11.0175745445891
15	x, z	± 3.27245385545921
15	s	0

ℓ	Tipo	b
16	s	± 124.70922119987358
16	x, z	± 124.70922119976139
16	y	± 102.88760173696878
16	z, x	± 102.88760171933720
16	s	± 82.59967828669005
16	x, z	± 82.59967705513579
16	y	± 63.87984320828330
16	z, x	± 63.87979298118629
16	s	± 46.78158812224046
16	x, z	± 46.780269756235406
16	y	± 31.402655962957184
16	z, x	± 31.379624751336646
16	s	± 18.010727564908580
16	x, z	± 17.747427770023798
16	y	± 7.441790038168881
16	z, x	± 5.689576329295611
16	s	0
17	z,x	± 141.00202108166360
17	y	± 141.00202108164245
17	x,z	± 117.76530904354479
17	s	± 117.76530903999142
17	z,x	± 96.05967001981243
17	y	± 96.05966975159650
17	x,z	± 75.91587144072805
17	s	± 75.91585949680038
17	z,x	± 57.37979433817463
17	y	± 57.37944721510473
17	x,z	± 40.52668738264168
17	s	± 40.51983224583010
17	z,x	± 25.519779891402116
17	y	± 25.427719822966516

ℓ	Tipo	b
17	x,z	± 12.885247615566382
17	s	± 12.093694983220127
17	z,x	± 3.631850151428118
17	y	0
18	s	± 158.2948320225083
18	x,z	± 158.29483202250438
18	y	± 133.6431396715230
18	z,x	± 133.64313967081375
18	s	± 110.52027586481998
18	x, z	± 110.5202758072939
18	y	± 88.9540548118549
18	z, x	± 88.95405203452236
18	s	± 68.98466309613816
18	x, z	± 68.98457456930832
18	y	± 50.673899398485
18	z, x	± 50.67195060118892
18	s	± 34.134084663228485
18	x,y	± 34.10412957492011
18	y	± 19.668331678603014
18	z,x	± 19.355671357234634
18	s	± 8.185065634790888
18	x,z	± 6.221001689732962
18	y	0
19	z,x	± 176.5876521657872
19	y	± 176.5876521657867
19	x,z	± 150.5210715205616
19	s	± 150.5210715204213
19	z,x	± 125.98137692351723
19	y	± 125.98137691134384
19	x,z	± 102.99392910704861
19	s	± 102.99392847368965

ℓ	Tipo	b
19	z,x	± 81.594439333212
19	y	± 81.5944173646741
19	x,z	± 61.83556192189765
19	s	± 61.83502871711708
19	z,x	± 43.80302305962967
19	y	± 43.7938070767735
19	x,z	± 27.681904054747132
19	s	± 27.569674453174656
19	z,x	± 14.05262029436583
19	y	± 13.150942579859699
19	x,z	± 3.9866451722569662
19	s	0
20	s	± 195.88048004866965
20	x,z	± 195.88048004866957
20	y	± 168.39908748299675
20	z,x	± 168.3990874829692
20	s	± 142.44288333773713
20	x,z	± 142.44288333519168
20	y	± 118.03515881560664
20	z,x	± 118.03515867362063
20	s	± 95.20800162741925
20	x,z	± 95.20799630343285
20	y	± 74.00728225619416
20	z,x	± 74.00714103908307
20	s	± 54.50292273173302
20	x,z	± 54.500213976313276
20	y	± 36.821575665379555
20	z,x	± 36.78402908586867
20	s	± 21.300947447158276
20	x,z	± 20.93745935085171
20	y	± 8.918652187369055

ℓ	Tipo	b
20	z,x	± 6.743616732917528
20	s	0
21	z,x	± 216.173314502907339
21	y	± 216.173314502907313
21	x,z	± 187.277174106109961
21	s	± 187.277174106104589
21	z,x	± 159.904725835579267
21	y	± 159.904725835052633
21	x,z	± 134.077493091564336
21	s	± 134.077493060212240
21	z,x	± 109.824569335411270
21	y	± 109.824568071683091
21	x,z	± 87.186524090216237
21	s	± 87.186487725526290
21	z,x	± 66.222631222163526
21	y	± 66.221865029879270
21	x,z	± 47.028885506445101
21	s	± 47.016998491093040
21	z,x	± 29.811848989007305
21	y	± 29.678369097315194
21	x,z	± 15.204416428247805
21	s	± 14.191692094170304
21	z,x	± 4.337403337514734
21	y	0

ℓ	Tipo	b
22	s	± 237.466154584203166
22	x, z	± 237.466154584203161
22	y	± 207.155320664070201
22	z, x	± 207.155320664069160
22	s	± 178.366850122526219
22	x, z	± 178.366850122418296
22	y	± 151.120739914946589
22	z, x	± 151.120739908116534
22	s	± 125.443570401714119
22	x,y	± 125.443570107207515
22	y	± 101.371636644465457
22	z,x	± 101.371627507253013
22	s	± 78.9563689609644536
22	x,z	± 78.9561592411385612
22	y	± 58.2756289977518473
22	z,x	± 58.2720322164706881
22	s	± 39.4701639015471565
22	x,z	± 39.42441365293749280
22	y	± 22.91151319891749240
22	z,x	± 22.49591673919190868
22	s	± 9.643692825616163813
22	x,z	± 7.258489327196277761
22	y	0

ℓ	Tipo	b
23	z,x	± 259.75899952098032
23	y	± 259.75899952098032
23	x,z	± 228.03351849951454
23	s	± 228.03351849951434
23	z,x	± 197.82921302762703
23	y	± 197.82921302760511
23	x,z	± 169.16474957185650
23	s	± 169.16474957038649
23	z,x	± 142.06457201311111
23	y	± 142.06457194559153
23	x,z	± 116.56145517264216
23	s	± 116.56145292594880
23	z,x	± 92.700728340482913
23	y	± 92.700672551895334
23	x,z	± 70.548129165883234
23	s	± 70.547081681118879
23	z,x	± 50.209721531367144
23	y	± 50.194869177491691
23	x,z	± 31.913200804911104
23	s	± 31.757501501053859
23	z,x	± 16.342393009695789
23	y	± 15.217833463880607
23	x,z	± 4.6845742284567797
23	s	0

ℓ	Tipo	b
24	s	± 283.05184867660541
24	x, z	± 283.05184867660541
24	y	± 249.91176054735649
24	z, x	± 249.91176054735646
24	s	± 218.29177978679311
24	x, z	± 218.29177978678869
24	y	± 188.20940352702614
24	z, x	± 188.20940352671320
24	s	± 159.68723934141694
24	x,y	± 159.68723932616275
24	y	± 132.75511655448444
24	z,x	± 132.75511601259813
24	s	± 107.45345961129662
24	x,z	± 107.45344513836418
24	y	± 83.839130747556826
24	z,x	± 83.838835573837046
24	s	± 61.997754984370662
24	x,z	± 61.993144364845466
24	y	± 42.083951778147280
24	z,x	± 42.029433343908499
24	s	± 24.502404458515978
24	x,z	± 24.033567822376758
24	y	± 10.361107612397831
24	z,x	± 7.7664761107299244
24	s	0

ℓ	Tipo	b
25	z,x	± 307.34470152111430
25	y	± 307.34470152111430
25	x,z	± 272.79004098448819
25	s	± 272.79004098448819
25	z,x	± 239.75452208745056
25	y	± 239.75452208744967
25	x,z	± 208.25460667170170
25	s	± 208.25460667163574
25	z,x	± 178.31130884673292
25	y	± 178.31130884333200
25	x,z	± 149.95196126421920
25	s	± 149.95196113575650
25	z,x	± 123.21295813166787
25	y	± 123.21295445967077
25	x,z	± 98.144285083405617
25	s	± 98.144204264762427
25	z,x	± 74.817992209539653
25	y	± 74.816614289904257
25	x,z	± 53.350026388421489
25	s	± 53.331929261565220
25	z,x	± 33.988894639953260
25	y	± 33.810099136329534
25	x,z	± 17.467980630021877
25	s	± 16.230902061811305
25	z,x	± 5.0285235857995195
25	y	0

ℓ	Tipo	b
26	s	± 332.63755760976320
26	x, z	± 332.63755760976320
26	y	± 296.66835496814299
26	z, x	± 296.66835496814299
26	s	± 262.21741663581084
26	x, z	± 262.21741663581066
26	y	± 229.30028178904874
26	z, x	± 229.30028178903496
26	s	± 197.93657008687081
26	x,y	± 197.93657008612163
26	y	± 168.15147450472241
26	z,x	± 168.15147447473851
26	s	± 139.97802372089252
26	x,z	± 139.97802280760874
26	y	± 113.46068823891819
26	z,x	± 113.46066666610218
26	s	± 88.661636006549656
26	x,z	± 88.661237523604649
26	y	± 65.674090026832012
26	z,x	± 65.668342474167814
26	s	± 44.666336481724647
26	x,z	± 44.602526649486913
26	y	± 26.075576261034363
26	z,x	± 25.552488631568239
26	s	± 11.071651350862055
26	x,z	± 8.2682776913588979
26	y	0

ℓ	Tipo	b
27	z,x	± 358.93041656655658
27	y	± 358.93041656655658
27	x,z	± 321.54669843777546
27	s	± 321.54669843777546
27	z,x	± 285.68044409036126
27	y	± 285.68044409036122
27	x,z	± 251.34636552407716
27	s	± 251.34636552407430
27	z,x	± 218.56285290380292
27	y	± 218.56285290363968
27	x,z	± 187.35324778457715
27	s	± 187.3532477767677
27	z,x	± 157.74773156091978
27	y	± 157.74773133780450
27	x,z	± 129.78625047899789
27	s	± 129.78624484958682
27	z,x	± 103.52334290867721
27	y	± 103.52323094831892
27	x,z	± 79.037227653492270
27	s	± 79.035469733311627
27	z,x	± 56.453562980093430
27	y	± 56.431955443155169
27	x,z	± 36.041370931278024
27	s	± 35.838679951123433
27	z,x	± 18.582364007834095
27	y	± 17.232166868178603
27	x,z	± 5.3695542080473104
27	s	0

ℓ	Tipo	b
28	s	± 386.22327807145442
28	x, z	± 386.22327807145442
28	y	± 347.42506796315470
28	z, x	± 347.42506796315470
28	s	± 310.14358825663243
28	x, z	± 310.14358825663242
28	y	± 274.39280539917852
28	z, x	± 274.39280539917794
28	s	± 240.19001817979410
28	x,z	± 240.19001817975889
28	y	± 207.55695250192136
28	z,x	± 207.55695250035361
28	s	± 176.52135419553834
28	x,z	± 176.52135414190827
28	y	± 147.11939652001050
28	z,x	± 147.11939508060601
28	s	± 119.39951135463554
28	x,z	± 119.39948069256366
28	y	± 93.429050873805369
28	z,x	± 93.428530514985533
28	s	± 69.308682674671553
28	x,z	± 69.301678061364763
28	y	± 47.220170573422942
28	z,x	± 47.146582202219953
28	s	± 27.632662068281926
28	x,z	± 27.054412705904903
28	y	± 11.775953273756449
28	z,x	± 8.7644764490895957
28	s	0

ℓ	Tipo	b
29	z,x	± 414.51614185033425
29	y	± 414.51614185033425
29	x,z	± 374.30346062655667
29	s	± 374.30346062655667
29	z,x	± 335.60683547138468
29	y	± 335.60683547138468
29	x,z	± 298.43955757081330
29	s	± 298.43955757081318
29	z,x	± 262.81795104098979
29	y	± 262.81795104098226
29	x,z	± 228.76232116866395
29	s	± 228.76232116831192
29	z,x	± 196.29831029673738
29	y	± 196.29831028403527
29	x,z	± 165.45890369606179
29	s	± 165.45890333472174
29	z,x	± 136.28753028606656
29	y	± 136.28752207897280
29	x,z	± 108.84318011959681
29	s	± 108.84303046664080
29	z,x	± 83.210105970946084
29	y	± 83.207918367317197
29	x,z	± 59.523520152812031
29	s	± 59.498149313044732
29	z,x	± 38.072686356608693
29	y	± 37.845366522209195
29	x,z	± 19.686538461495703
29	s	± 18.222692118314438
29	z,x	± 5.7079205229328264
29	y	0

ℓ	Tipo	b
30	s	± 443.80900766703968
30	x,z	± 443.80900766703968
30	y	± 402.18187393044207
30	z,x	± 402.18187393044207
30	s	± 362.07017412612248
30	x,z	± 362.07017412612248
30	y	± 323.48658512058815
30	z,x	± 323.48658512058812
30	s	± 286.44655577919972
30	x, z	± 286.44655577919813
30	y	± 250.96913374718205
30	z, x	± 250.96913374710385
30	s	± 217.07812919285748
30	x, z	± 217.07812918988937
30	y	± 184.80380378367486
30	z, x	± 184.80380369446964
30	s	± 154.18541823817277
30	x,z	± 154.18541608634053
30	y	± 125.27528220481279
30	z,x	± 125.27524025613970
30	s	± 98.145816822811390
30	x,z	± 98.145155468180074
30	y	± 72.904992907015753
30	z,x	± 72.896614186918552
30	s	± 49.747878313615241
30	x,z	± 49.664055992219319
30	y	± 29.175044469975233
30	z,x	± 28.540806603585281
30	s	± 12.474545139458304
30	x,z	± 9.2555632302576286
30	y	0

Tabla A1. Eigenvalores de b de $\ell = 8$, hasta $\ell = 30$, para las moléculas en el caso más asimétrico.

Bibliografía

- [1] M. Abramowitz y I.A. Stegun, Handbook of Mathematical Functions With Formulas, Graphs and Mathematical Tables, Ed. National Bureau of Standards, USA, 1972. 2.5
- [2] R. A. Alberty y F. Danils, Fisicoquímica, Ed. C.E.C.S.A, México, 1984.
- [3] G. E. Andrews, R. Askey, y R. Roy, Special Functions, Cambridge University Press, 1999.
- [4] C. Aragoncillo, *aleno y sus propiedades*, *Anales de Química*, **106** (4) 268,(2010). 4.3
- [5] G. Bautista, Propiedades Analíticas del Espectro de Rotación Molecular; Tesis de Maestría en Ciencias Física por la Universidad Autónoma Metropolitana, Sin editar, (2005).
- [6] L.C. Biedenharn y J.D. Louck, Angular Momentum in Quantum Physics, Addison-Wesley, MA, 1981.
- [7] M. Born y J.R. Oppenheimer, *Zur Quantentheorie der Molekeln*, *Ann. Physik*, **84** (20), 457(1927). 1.1
- [8] B. H. Bransden y C.J. Joachain , Physics of Atoms and Molecules, Longman Group Limited, UK, 1992. (document)
- [9] C. Bunge, *Fast eigensolver for dense real-symmetric matrices*, *Phys. Comm*, **138**, 92(2001). 3.4
- [10] Byron Jr. F.W., Fuller R. W.; *Mathematics of Classical and Quantum Physics*; Ed. Dover; USA, (1992).
- [11] G. Castellan, Fisicoquímica, Ed. Alhambra mexicana, México, 1999.
- [12] Lamé equation, Encyclopedia of Mathematics. URL,2013. 4.1, 4.1
[http : //www.encyclopediaofmath.org/index.php/](http://www.encyclopediaofmath.org/index.php/)
- [13] H. Goldstein, Classical Mechanics, Addison-Wesley, MA, 1980.
- [14] R.W. Griffin, Química orgánica moderna, Editorial Reverté, S.A., 1981. 4.3

- [15] H. Hamncock, Lectures on the theory of elliptic functions, Dover Phonix editions, New York, 2004.
- [16] E. Hecht, Fundamentos de Física, Ed. Thomson and Learning, México D.F, 2004. 1.3
- [17] E. W. Hobson, The Theory of Spherical and Ellipsoidal Harmonics, USA, 1955.
- [18] G. W. King, R. M. Hainer y P. C. Cross, *The asymmetric rotor I. Calculation and Symmetry Classification of Energy levels*, J. Chem Phys. **11** 27 (1943).
- [19] G. Kolossoff, *Über Behandlung zyklischer Systeme mit Variationsprinzipien mit Anwendungen auf die Mechanik starrer Körper*, Math. Ann, **60**, 232 (1905). 3.1
- [20] H. A. Kramers y G. P. Ittmann, *Zur Quantelung des asymmetrischen Kreisels*, Zs. f. Phys. **53** (1929) 553.
- [21] H. A. Kramers y G. P. Ittmann, *Zur Quantelung des asymmetrischen Kreisels II*, Zs. f. Phys. **58** (1929) 217.
- [22] H. A. Kramers y G. P. Ittmann, *Zur Quantelung des asymmetrischen Kreisels III*, Zs. f. Phys. **60** (1930) 663. (document), 2.2, 2.3.2, 3.1, 3.3
- [23] H.W. Kroto, Molecular Rotation Spectroscopy, Dover, New York, 1992. 3.1
- [24] K.J. Laidler y J.H. Meiser, Fisicoquímica, Grupo editorial patria, México, 1997. 3.1
- [25] L. D. Landau y E. M. Lifshitz, Quantum Mechanics, Pergamon Press, London, 1956. (document), 1.2, 1.2.1, 2.4.3, 2.5.1, 3.1
- [26] L.D. Landau y E. M. Lifshitz, Mecánica, Editorial Reverté, Sevilla,1985.
- [27] I. N. Levine, Química Cuántica, Prentice Hall, Madrid, 2001. 3.1, 3.3, 3.3
I. N. Levine, Molecular Spectroscopy, Editorial Ed. Willey-Interscience publications, New York, 1975.
- [28] E. Ley-Koo y R. Méndez-Fragoso, *Properties of the spectra of asymmetric molecules: matrix evaluation in bases of spherical harmonics and common generating functions*, *Rev. Mex. Fis.*, **54**,69 (2008). 1.1, 1.2, 1.2.1, 2.4, 2.4.2, 2.4.3, 2.5.1, 3.1
- [29] E. Ley-Koo y R. Méndez-Fragoso, *Rotational states of asymmetric molecules revisited: matrix evaluation and generating function of Lamé functions*, *Rev. Mex. Fis.*, **54**, 162(2008). (document), 2.2, 3.4, 3.4, 3.4, 4.3
(document), 4.3
- [30] V. Luaña, *L3-Rotación de moléculas poliatómicas*, España, 2003, p. 120.
[http : //azufre.quimica.uniovi.es/EspMol/leccion3.pdf](http://azufre.quimica.uniovi.es/EspMol/leccion3.pdf) 2.6, 2.7, 2.8, 2.9

- [31] I. Lukàcs y Ya A. Smorodinskii, *The wave functions of an asymmetric top*, *Soviet Physics JETP*; **30** 4, 728 (1970).
- [32] I. Lukàcs., *A complete set of the Quantum-Mechanical Observables on a Two-Dimensional Sphere.*, *Theor. Math. Phys.*; **14**, 271 (1973). (document), 3.1, 3, 4.3
- [33] I. Lukàcs y Ya A. Smorodinskii, *Separation of Variables in Sphericoconical coordinates system and Schrödinger Equation for a case of Noncentral Forces*, *Theor. Math. Phys.*; **14**, 125 (1973). (document), 2.5.2, 2.5.2, 4.3
- [34] F. Lütgemeier, *Zur Quantentheorie des drei- und mehrtomigen Moleküls*. *Z. Physik* **38**, 251(1926). 4.3
3.1
- [35] W. Magnus y F. Oberhettinger, Functions of Mathematical Physics, Chelsea, New York, 1954. 4.1
- [36] LA. Makhlouf, *On the Periodic Solutions of a particular Lamé Equation*, *Celestial Mechanics and Dynamical Astronomy* 52 (1991). 397.
- [37] S. G. MacDonald y D. M. Burns, Física para las ciencias de la vida y de la salud, Ed. Fondo Educativo Intramericano, S.A., USA, 1978.
- [38] R. Mecke, *Das rotationsschwingungsspektrum des Wasserdampfes, I*, *Z. Phy.*, **81**, 313 (1933).
- [39] R. Méndez-Fragoso y E. Ley-Koo, *Lamé sphericoconal harmonics in atoms and molecules*, *International Journal of Quantum Chemistry*, **110**, 2765 (2010). (document), 4.3
- [40] R. Méndez-Fragoso y E. Ley-Koo, *The hydrogen atom in a semi-infinite space with an elliptical cone*, *International Journal of Quantum Chemistry*, **111**, 2882 (2011). (document)
- [41] R. Méndez-Fragoso y E. Ley-Koo, *Rotations of Asymmetric Molecules and the Hydrogen Atom*, *F Advances in Quantum Chemistry* Vol.**62**, 137-213 (2011). (document), 2.3.2, 3.1, 3.3, 4.3, 4.3
- [42] R. Méndez-Fragoso., *Descripción geométrica y dinámica común del átomo de Hidrógeno y rotaciones de moléculas asimétricas, confinados en conos elípticos*; Tesis de Doctorado en Ciencias Física por la UNAM, Sin editar, (2011). 4.3
- [43] P. M. Morse y H. Feshbach, Methods of Theoretical Physics, McGraw-Hill, New York, p.659, 1953. 2.4
- [44] C. R. Nave, HyperPhysics, publicado en línea por la Universidad de Georgia, USA, 1988. [http : //hyperphysics.phy - astr.gsu.edu/hbase/molecule/rotrig.html#c1](http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/molecule/rotrig.html#c1). 1.2

- [45] NIST Handbook of Mathematical Functions, Editado por Frank W. J. Olver, Daniel W. Lozier, Boisvert y Charles W. Clark; Ed. Cambridge, New York, 2010. 4.1, 4.3, 4.3
NIST, Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database; NIST Standard Reference Database Number 101 Release 16a, August 2013, Editor: Russell D. Johnson III. [http : //cccbdb.nist.gov/](http://cccbdb.nist.gov/)
- [46] L.Pauling, E.B. Wilson, Introduction to quantum mechanics, Courier Dover Publications, New York, 1985. 1.2, 3.1
L.Pauling, R. Hayward, The architecture of molecules, ed. W. H Freeman and company, San Francisco and London, 1964
- [47] J. Patera y P. Winternitz, *A new basis for the representation of the rotation group. Lamé and Heun Polinomials*, *Journal of Mathematical Physics*, **14**, 1130(1973).
- [48] J. Patera y P. Winternitz, *On bases for irreducible representations of $O(3)$ suitable for systems with an arbitrary finite symmetry group*, *The Journal of Chemical Physics*, **65**, 2725(1976). (document), 2.2, 2.2.1, 2.3.2, 3.1, 1
- [49] E. Piña, *A new parametrization of the rotation matrix*, *Am. J. of Phys.*, **51**(4)375 (1983). (document)
- [50] E. Piña, *Solution by the separation method of the motion of rigid body with no forces*, *Rev. Mex. Fis.*, **43**(2), 205(1997).
- [51] E. Piña, *Algunas propiedades de los operadores de escalera*, *Rev. Mex. Fis.*, **41**(6)(1995) 913.
- [52] Piña E; *On the motion of the symmetric Lagrang's top*; *Rev. Mex. Fis.*, **39** 10 (1993).
- [53] E. Piña. *The non-symmetric top*, E.A. Lacombe, J. Llibre (Eds.), *Hamiltonian Systems and Celestial Mechanics*. World Scientific, Singapore, 1993, p. 149.
- [54] E. Piña, *Some Properties of the Spectra of Asymmetric Molecules*, *J. of Molec. Struct. (THEOCHEM)* **493** (1999). 159. (document), 2.2.2, 2.5.3, 3.1, 3.3, 3.3, 4.1, 4.3
- [55] E. Piña, Dinámica de Rotaciones, Ed. UAM, México D.F. 1996. 2.1, 2.2, 2.3, 2.3.1
- [56] C.V. Raman, *Methods of improving visibility*, *Nature*, **108** 367 (1921). 1.3.1
- [57] C.V. Raman, K.S. Krishnan, *A new type of secondary radiation*, *Nature*, **121**,619 (1928). 1.3.1
- [58] B. S. Ray, *Über die Eigenwerte des asymmetrischen Kreisels*, *Zs. f. Phys.* **78**, 74 (1932). 2.5.1, 2.5.3
- [59] F. Reiche, *Zur Quantelung des asymmetrischen Kreisels*, *Physik. Z.*, **19**, 394 (1918). 3.1

- [60] C. Sánchez, Física cuántica, Ed. Pirámide, Madrid, 2002. 1.3, 1.3.1
- [61] R. D. Spence, *Angular Momentum in sphero-conal coordinates*, *Am. J. Phys.*, **27**, 329 (1959). (document), 2.2.2, 3.1, 2, 4.3
- [62] H. Stephani, An Introduction to special and General Relativity, Cambridge University Press, Cambridge (3edithion.), 2004.
- [63] W. Stigliani, V. Laurie y J.C. Li *Microwave spectrum and structure of cyclopropene*, *The Journal of Chemical Physics*, **62** (1975), 1890. 4.3
- [64] C.H. Townes y A.L. Schawlow, Microwave Spectroscopy, Dover, New York, 1975. 3.1, 4.3
- [65] A. Unsöld, El nuevo cosmos, Ed. Siglo XXI, México D.F. 1977. 1.3
- [66] M.T. Valdés y E. Piña, *The rotational spectra of the most asymmetric molecules*, *Rev. Mex. Fis.*, **52**(3)220, (2006). (document), 3.1, 3.3, 4.1, 4.1, 4.1.1, 4.1.6, 4.2, 4.3, 4.3
- [67] S. C. Wang, *On the asymmetrical top in quantum mechanics*, *Phys. Rev.* **34**, 243,(1929). 3.4
- [68] E. E. Witmer, *The quantization of the rotational motion of the polyatomic molecule by the new wave mechanics*, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.*, **1360**, (1927). 3.1
- [69] E. T. Whittaker, A Treatise on the Analytical Dynamics of Particles and Rigid Bodies, Cambridge University Press, London, 1965. 4.1
E. T. Whittaker y G.N. Watson, A Course of Modern Analysis, Cambridge University Press, London, 1965.
- [70] J.E. Wollrab. Rotational spectra and molecular structure, Academic Press, New York, 1967. 1.2, 1.2.1