

Estudio teórico del espectro rovibracional del trímero de Argón

M. Márquez-Mijares^{a, b}, J. Rubayo-Soneira^a, R. Pérez de Tudela^b, T. González-Lezana^{b,†}, O. Roncero^b, S. Miret-Artés^b, G. Delgado-Barrio^b y P. Villarreal^b

a) Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas, Ciudad de La Habana, Cuba

b) Instituto de Física Fundamental, CSIC, Madrid, España, tglezana@imaff.cfmac.csic.es

Recibido el 15/07/2008. Aprobado en versión final el 05/05/2009.

Sumario. El sistema Ar_3 se ha estudiado mediante un método variacional cuántico exacto basado en la utilización de funciones Gaussianas distribuidas para describir las distancias interatómicas Ar-Ar. Este trabajo contiene el espectro de niveles rovibracionales del trímero para el caso en el que el momento angular total J sea 0 ó 1. Para describir la rotación, se ha empleado un método aproximado, donde las autofunciones radiales del caso estrictamente vibracional, se utilizan en la resolución aproximada del problema en el que $J > 0$. Además de los niveles energéticos, se han calculado las correspondientes constantes rotacionales asociadas a los mismos. Dos posibles métodos para obtener dichas constantes son analizados en detalle.

Abstract. The Ar_3 system has been studied by means of an exact quantum mechanical variational method based in the use of distributed Gaussian functions to describe the interparticle Ar-Ar distances. This work includes the rovibrational levels spectra for the zero total angular momentum, $J=0$, case and for $J=1$. In order to describe the rotational part, we have used an approximate method in which the eigenfunctions obtained in the purely vibrational problem are employed in the solution of the $J > 0$ case. Besides the energy levels, rotational constants have been calculated. Different approaches for the calculation of such constants are comparatively analysed.

Palabras clave. Variational methods in atomic physics, 31.15.xt, vibrational levels molecular 33.20.Tp

1 Introducción

El trímero Ar_3 ha sido objeto de estudio en numerosas ocasiones. Así por ejemplo, el espectro vibracional y la estructura geométrica de los correspondientes estados ligados del sistema cuando el momento angular total es nulo, $J=0$, se han investigado empleando diferentes métodos teóricos¹⁻¹². Este sistema molecular, en comparación con los correspondientes trímeros formados por gases nobles más ligeros^{6,7}, como el Helio, presenta estructuras rígidas y localizadas espacialmente. No es de extrañar, por tanto, que mucho del interés suscitado por

el Ar_3 esté relacionado con la investigación del papel que juegan, en la función de energía potencial, los términos que describen interacciones de tres cuerpos^{1,4,9-17}. En particular, en un estudio reciente realizado empleando un método cuántico variacional exacto en el que se emplean funciones Gaussianas distribuidas (FGD)^{18,19} para describir la distancia interatómica que separa a cada par de átomos de Ar, se encontró que la inclusión de términos no aditivos de tres cuerpos puede modificar notablemente la estructura geométrica promedio de algunos de los estados ligados vibracionales⁹. Aparte del análisis del espectro puramente vibracional, existen intentos previos de

investigar aspectos relativos de la rotación de la molécula. Así, se han calculado las constantes rotacionales A , B y C asociadas a diferentes niveles vibracionales^{4,9,10,15,20}. También se han llevado a cabo cálculos del espectro rovibracional correspondiente, como el de la referencia [20], en el que se utilizaron coordenadas de Jacobi para obtener los estados ligados para $J=1$, o el trabajo reciente realizado por Kalický *et al.*¹⁵ en el que se resolvieron, mediante un método exacto con coordenadas hiperesféricas, los casos de $J=0-6$.

En este trabajo se aborda el caso del trímero Ar_3 para valores no nulos del momento angular total, en particular $J = 1$. Para ello, empleamos un método aproximado en el que el problema puramente vibracional ($J=0$) se separa del rotacional ($J > 0$). Así, tras resolverse el Hamiltoniano vibracional mediante el arriba mencionado método FGD, las autofunciones vibracionales correspondientes se emplean, junto con funciones rotacionales estándar $|J\Omega M\rangle$ donde Ω y M son las proyecciones de \mathbf{J} en los ejes z de los sistemas de referencia fijos al cuerpo y el espacio respectivamente, como base en la que diagonalizar el Hamiltoniano rovibracional. Este método ha sido utilizado recientemente²¹ para este mismo sistema empleando el potencial de la referencia [15] en el que las contribuciones no-aditivas que describen términos de tres cuerpos se han obtenido mediante cálculos *ab initio*. Aquí emplearemos exclusivamente potenciales de pares para obtener los espectros rovibracionales del trímero Ar_3 para los casos $J=0$, y 1. El cálculo de las constantes rotacionales se realiza evaluando los valores medios en los estados ligados vibracionales concretos. La viabilidad del método para la descripción de la rotación de Ar_3 se discutirá comparando con los resultados de investigaciones previas en este sistema.

En la Sección 2 describiremos someramente la teoría del método utilizado; en la Sección 3 se presentarán y discutirán los resultados, y finalmente en la Sección 4 expondremos las conclusiones.

2 Teoría

Tal y como se ha comentado antes, la solución de la parte vibracional se obtiene mediante la aplicación del método FGD. El lector interesado en una descripción detallada de este método puede encontrar información suficiente en los artículos de revisión de las refs. [18,19] y las primeras aplicaciones del mismo en trímeros de gases nobles de las refs. [6,22]. En dicho procedimiento, se emplean coordenadas de pares (R_1, R_2, R_3) , en las que la función de onda total se expresa:

$$\Phi_k(R_1, R_2, R_3) = \sum_j a_j^{(k)} \phi_j(R_1, R_2, R_3) \quad (1)$$

donde las funciones de base ϕ se escriben como producto de funciones Gaussianas, φ , como sigue:

$$\phi_j(R_1, R_2, R_3) = N_{l_1 l_2 l_3}^{-1/2} \varphi_{l_1}(R_1) \varphi_{l_2}(R_2) \varphi_{l_3}(R_3) \quad (2)$$

siendo $N_{l_1 l_2 l_3}$ una constante de normalización. Cada

una de las funciones de base descritas en la Ec. (2) constituye una estructura triangular concreta. El total de la base utilizada está formado, por tanto, por una colección finita de triángulos. Para describir la parte rotacional, consideramos el Hamiltoniano del caso general de un trompo asimétrico²³:

$$H_{rot} = \frac{1}{2}(A+C)J^2 + \frac{1}{2}(A-C)(J_A^2 + \kappa J_B^2 - J_C^2) \quad (3)$$

donde κ corresponde al factor de asimetría de Ray²⁴, definido como $\kappa = (2B-A-C)/(A-C)$. La expresión de los elementos de matriz de H_{rot} en la base vibrotacional $|k; J\Omega M\rangle$, resulta ser diagonal en J y M , pudiéndose expresar como:

$$\langle k; J\Omega M | H_{rot} | k'; J'\Omega M' \rangle = \sum_{jj'} a_{jj'}^{(k,k')} \langle \varphi_j; \Omega | H_{rot}^{JM} | \varphi_{j'}; \Omega' \rangle \quad (4)$$

con $a_{jj'}^{(k,k')} = a_j^{(k)} a_{j'}^{(k')}$. Las integrales en cada una de las coordenadas radiales R_i presentes en los elementos de matriz de la ecuación (4) se resuelven, de forma aproximada, como el producto de los solapamientos de cada par de funciones Gaussianas en la correspondiente coordenada radial por el valor del Hamiltoniano rotacional, $H_{rot}^* \equiv H_{rot}(R_1^*, R_2^*, R_3^*)$, en las posiciones R_i^* ^{18,19}. Estos valores corresponden a los centros de las funciones Gaussianas obtenidas como producto de las dos FGD que intervienen, para cada coordenada radial, en la expresión (4). La matriz del Hamiltoniano rotacional es diagonal en los números cuánticos J y M , pero no en Ω , que no constituye por tanto un buen número cuántico, sino aproximado, ya que tenemos:

$$\langle J\Omega M | H_{rot}^* | J\Omega' M' \rangle = \frac{A^* - C^*}{2} D^* \sqrt{f(J, \Omega \pm 1)} \delta_{\Omega \pm 2, \Omega'} + \left[\frac{A^* + C^*}{2} J(J+1) + \frac{A^* - C^*}{2} [F^* J(J+1) + (G^* - F^*) \Omega^2] \right] \delta_{\Omega \Omega'} \quad (5)$$

donde el símbolo $*$ indica que las correspondientes expresiones están evaluadas en las consiguientes coordenadas R^* definidas anteriormente. En la Ecuación (5) se han utilizado las constantes $F = (\kappa + 1)/2$, $D = (\kappa - 1)/2$ y $G = -1$, correspondientes a la base de un rotor casi oblat¹⁹, y se tiene el operador:

$$f(J, \Omega \pm 1) = \frac{1}{4} [J(J+1) - \Omega(\Omega \pm 1)] [J(J+1) - (\Omega \pm 1)(\Omega \pm 2)] \quad (6)$$

Para evaluar las constantes rotacionales (A, B, C) presentes en la ecuación (5), en este trabajo, hemos empleado dos métodos diferentes, cuyos esquemas y las consiguientes coordenadas empleadas se muestran en la Figura 1:

(i) **Método I:** (M1) utilización de las expresiones de ref. [25], obtenidas en un sistema de referencia en el que se satisfacen las condiciones de Eckart [26]:

$$A = \frac{\hbar^2}{2} \frac{\mu_1 R^2 \sin^2 \alpha + \mu_2 r^2 \sin^2 \beta}{\mu_1 R^2 \mu_2 r^2 \sin^2 \theta}, \quad B = \frac{\hbar^2}{2} \frac{\mu_1 R^2 \cos^2 \alpha + \mu_2 r^2 \cos^2 \beta}{\mu_1 R^2 \mu_2 r^2} \quad (7)$$

$$C = \frac{\hbar^2}{2} \frac{1}{\mu_1 R^2 + \mu_2 r^2};$$

y (ii) **Método 2:** (M2) utilizando las constantes rotacionales que se obtienen de la inversión del tensor momento de inercia en un sistema de ejes principales de inercia, con el eje z dirigido en la dirección perpendicular al plano de la molécula. En este caso tendremos:

$$A = \frac{3\hbar^2}{m} \left[\sum_{i=1}^3 R_i^2 - 2 \sqrt{\sum_{i=1, j>i}^3 (R_i^4 - R_i^2 R_j^2)} \right]^{-1}$$

$$B = \frac{3\hbar^2}{m} \left[\sum_{i=1}^3 R_i^2 + 2 \sqrt{\sum_{i=1, j>i}^3 (R_i^4 - R_i^2 R_j^2)} \right]^{-1}$$

$$C = \frac{3\hbar^2}{2m} \left[\sum_{i=1}^3 R_i^2 \right]^{-1}$$

siendo m la masa del átomo de Ar. Esta última es la elección que se hizo en nuestro estudio de la ref. [21]. En M1, las expresiones de la Ecuación (7) aparecen en función de las coordenadas de Jacobi, r para la distancia Ar-Ar, R para la distancia del tercer átomo de Ar al centro de masas del diátomo Ar₂ y el ángulo θ entre los vectores r y R . En este trabajo, hemos utilizado la conversión de dichas coordenadas a las distancias R_i empleadas en el método FGD, y más concretamente, los valores en las posiciones R_i^* del cálculo de los elementos de matriz de H_{rot} . Asimismo, μ_1 y μ_2 denotan las masas reducidas de los sistemas Ar₂ y Ar-Ar₂ respectivamente y los ángulos α y β vienen dados por $\beta = \alpha + \theta$ y $\alpha = \arctan(\delta \cos\theta / (1 + \delta \sin\theta))$, con $\delta^2 = I_2 I_2^0 \cdot [I_1 I_1^0]^{-1}$, donde los momentos de inercia I_i e I_i^0 (este último correspondiente a la configuración de equilibrio en forma de T, mostrada en la figura 1 con círculos en línea discontinua), están asociados a las masas reducidas μ_i definidas anteriormente. Nótese que el resto de constantes que aparecen en la Ecuación (5) puede obtenerse a partir de la terna A , B y C , y por consiguiente, su cálculo queda sujeto a la elección que de entre los dos procedimientos aquí descritos se haga.

Aparte de la obtención de los espectros rovibracionales correspondientes a $J=0$ y 1, en este trabajo sobre el trímero de Ar, también se han calculado valores de las constantes rotacionales para algunos de los estados ligados vibracionales. Para ello, se calcula el promedio de las expresiones (7) y (8) correspondientes a los métodos M1 y M2 respectivamente para cada nivel vibracional k . Para llevar a cabo esto, hacemos uso de los pseudopesos estadísticos $P_j^{(k)}$ definidos ^{6,18,19} como

$P_j^{(k)} = a_j^{(k)} \langle \Phi_k | \phi_j \rangle$. El valor medio de la constante asociado a un estado vibracional k es la suma de los productos del valor del pseudopeso para cada función triangular de nuestra base, por el valor de la constante en dicho triángulo. Otro procedimiento, no utilizado aquí, consiste en la utilización de expresiones analíticas en función de las constantes rotacionales para ajustar los espectros vi-

brotales para $J > 0$ ^{15,20}.

Tal y como se describe en nuestro estudio previo sobre Ar₃, debido a que en el método FGD no se impone la simetría total, Γ , en el cálculo de los espectros rovibracionales, es necesario asignar la misma a cada uno de los niveles energéticos. Se sigue para ello el procedimiento detallado en la ref. [21], trabajo en el que se puso de manifiesto su validez mediante comparación con la asignación realizada en un cálculo con coordenadas hipersféricas.

En este cálculo se ha utilizado el potencial de par Ar-Ar de Aziz de la ref. [27]. Se ha omitido, por consiguiente, cualquier término no-aditivo correspondiente a posibles efectos de tres cuerpos.

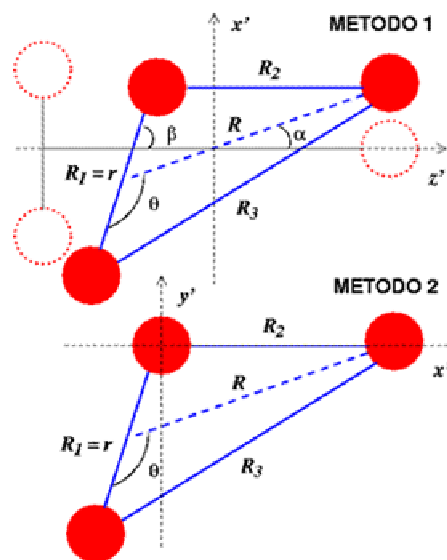


Figura 1. Esquema de las coordenadas utilizadas en los dos métodos para obtener las constantes rotacionales. Ver texto para más detalles.

Tabla I

Energías de los estados ligados de Ar₃ para $J=0$, obtenidos en este trabajo (en la 2ª columna). El índice k y la simetría total Γ se incluyen en la 1ª y 3ª columnas respectivamente. Los resultados de Wright y Hutson, se muestran en la 4ª columna.

k	$E (cm^{-1})$	Γ	$E (cm^{-1}) a$
1	-254.89	A ₁	-254.90
2,3	-232.37	E	-232.38
4	-224.28	A ₁	-224.29
5	-211.94	A ₁	-211.96
6,7	-211.82	E	-211.83
8,9	-205.03	E	-205.04
10	-198.24	A ₁	-198.25
11,12	-195.38	E	-195.40
13	-193.51	A ₁	-193.53
14	-190.20	A ₂	-190.22

a) Referencias [5,20].

3 Resultados

Nuestra investigación acerca del trímero Ar_3 comienza con el cálculo del espectro puramente vibracional a $J=0$. En la Tabla I se presentan los correspondientes niveles energéticos en comparación con los obtenidos, con el mismo potencial en la refs. [5,20]. La simetría de cada uno de los estados, incluida también en la Tabla, se ha calculado siguiendo el procedimiento descrito en la ref. [21]. Tal y como se indica en ese trabajo, para el caso de $J=0$, es posible además discriminar entre las representaciones A_1 , E o A_2 utilizando, en cálculos de FGD separados, bases, aparte de la aquí indicada en la Ec. (2), que incluyan el caso de dos y tres partículas idénticas. Así por ejemplo hay que indicar que el nivel $k = 12$, el único asignado a la representación A_2 , es a su vez el único que aparece exclusivamente cuando se utiliza la base de la Ec. (2), en la que no se ha supuesto igualdad alguna entre las partículas que constituyen el trímero. De igual forma, en dicha base, los estados de la representación E ($k = 2-3, 6-7, 8-9$ y $11-12$) aparecen por duplicado. Finalmente aquellos estados asignados a la representación A_1 ($k = 1, 4, 5, 10$ y 13) son los únicos que aparecen cuando se consideran tres partículas iguales en la base del cálculo de FGD. La asignación mostrada en Tabla I es totalmente consistente con la de los trabajos previos de Wright y Hutson arriba mencionados, en los que los casos A_1 y A_2 quedaban separados en bloques diferentes (simétrico y antisimétrico) del Hamiltoniano expresado en coordenadas de Jacobi [5].

Por otro lado, en dichos trabajos, las dos componentes degeneradas correspondientes a la representación irreducible E, aparecen por separado, una en cada bloque. El acuerdo entre los resultados de este trabajo y los mostrados en las refs. [5,20] es muy bueno. Además, el valor obtenido para el estado fundamental, aquí denotado como $k = 1$ es idéntico, en la precisión aquí escogida con el obtenido por Ernesti y Hutson [10].

En la Figura 2, se han representado las funciones de densidad de probabilidad radiales para el primer estado vibracional de cada una de las tres representaciones irreducibles A_1 , E y A_2 en las coordenadas R_1 y R_2 , obtenidas mediante integración en la coordenada R_3 del módulo al cuadrado de la función de onda total mostrada en la Ecuación (1). Una representación similar se mostró en la ref. [6], aunque en dicho trabajo las densidades de probabilidad correspondían exclusivamente al caso totalmente simétrico de la representación A_1 . Para los tres ejemplos seleccionados aquí se observa una fuerte localización espacial, con máximos alrededor de $7 a_0$. Sólo, la densidad del estado $k = 14$ parece extenderse hasta $9 a_0$ en ambas coordenadas radiales.

Mediante la aplicación del método explicado en la Sección 2, se ha investigado además el caso de $J=1$. En la Tabla II se presenta el espectro rovibracional calculado con el método M2 para el valor de A, B y C. Hay que hacer notar que las diferencias en los valores precisos de las energías observadas por utilizar bien el método M1 o el M2 aquí presentados sólo afectan a la tercera cifra decimal. Más sensibles a dicha elección sin embargo son, tal y como veremos posteriormente, los valores prome-

dio de las constantes rotacionales en cada uno de los estados vibracionales. En la Tabla II se han escogido los primeros niveles rovibracionales de las representaciones irreducibles incluidas en el grupo D_3 : $A_1', A_1'', A_2', A_2'', E'$ y E'' , donde los grupos con ' (") corresponden a valores pares (impares) de Ω . La comparación con los resultados de ref. [20] de los espectros rovibracionales a $J=1$ se ve dificultada por la omisión, en dicho trabajo, del valor correspondiente de Ω . Tampoco se dice nada acerca de la simetría total de cada nivel, y la información acerca de la presunta simetría vibracional de cada uno de ellos, no corresponde con la asignación, contrastada por otro lado con el resultado de cálculos exactos en coordenadas hiperesféricas, realizada con el método de FGD. A pesar de ello, el acuerdo mostrado en la Tabla II para las energías de los niveles es ciertamente bueno.

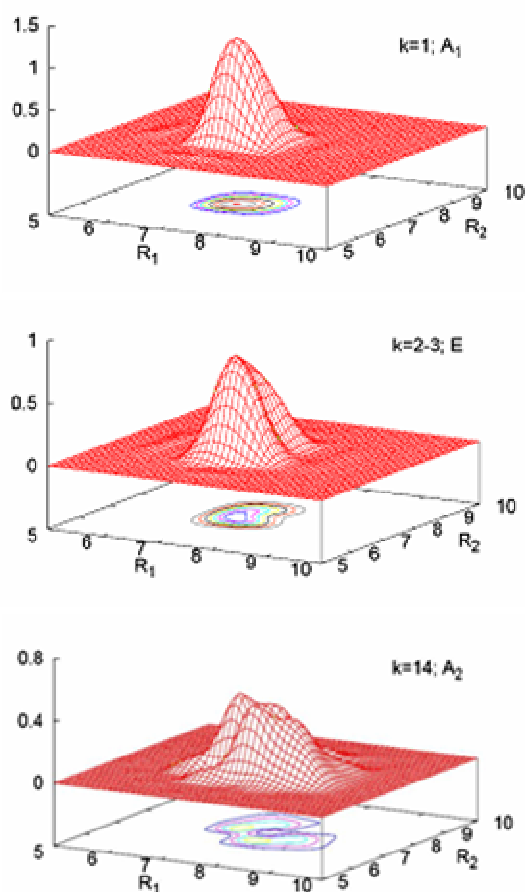


Figura 2. Densidades de probabilidad radiales correspondientes a los estados $k = 1$ (arriba), $2-3$ (centro) y $k = 14$ (abajo), primeros estados ligados de $J=0$ de las representaciones irreducibles A_1 , E y A_2 respectivamente. Las unidades de las distancias son a_0 , y las de las densidades de probabilidad a_0^{-1} .

Nuestro estudio del espectro rovibracional del trímero de Argon se completa con la obtención de las constantes rotacionales asociadas a los primeros estados vibracionales, cuyas energías se mostraron en la Tabla I. Los resul-

tados obtenidos mediante los métodos M1 y M2, se muestran en la Tabla III. En dicha Tabla se han incluido los resultados obtenidos en la ref. [20], donde las expresiones utilizadas para el cálculo de las constantes rotacionales no son, sin embargo, ni las de la Ecuación (7) ni la (8), sino las obtenidas por Hutson *et al.*²⁸. En el trabajo de Ernesti y Hutson de la referencia [10], sin embargo, las constantes rotacionales se calcularon mediante el método M1, llegándose a un resultado idéntico al que se presenta en la Tabla III para el estado vibracional fundamental obtenido en el estudio de la ref. [20].

El acuerdo entre las predicciones del presente cálculo de FGD y los resultados de Wright es muy bueno. La máxima diferencia es de unos 3 MHz en los casos más desfavorables para el valor de \bar{B} , pero no supera nunca 1 MHz en el caso de C.

A la vista de la Tabla III se puede concluir que no existe diferencia alguna entre utilizar el método M1 y M2. Sin embargo, la dependencia con el método utilizado se hace mucho más evidente si, en vez de considerar su valor medio, \bar{B} , uno considera las propias constantes A y B. Aunque no se muestran en la Tabla III, al utilizar el método M1, en el que se satisfacen las condiciones de Eckart²⁶, la diferencia entre los valores de A y B correspondientes a los estados ligados del problema vibracional, $J = 0$, es muy pequeña, de tal forma que se tiene que prácticamente $A \sim B$ para todos los casos (con la única excepción de $k = 13$, para el que se llega a obtener que las dos constantes rotacionales difieren en casi 5 MHz). Los valores obtenidos con el método M2, en el que se hace uso de los momentos principales de inercia, por el contrario, lleva a diferencias de hasta varias decenas de MHz en la mayoría de los casos. En estudios previos^{10,15} se ha considerado que la geometría promedio, al menos de los primeros estados vibracionales, es la de un trompo simétrico, en el que se verifica la cuasi estricta igualdad entre A y B. Únicamente, en el cálculo de la ref. [4] se encontraron diferencias entre ambas constantes rotacionales que iban desde 1 MHz para el estado fundamental, hasta los 40-50 MHz encontrados para los primeros estados de *bending* de las simetrías A' y A''. La comparación que se ha establecido aquí entre resultados obtenidos con los procedimientos M1 y M2 parece indicar que la condición de trompo simétrico se satisface cuando se utiliza un sistema de ejes que respete las condiciones de Eckart²⁶ (esto es, el método M1). A este respecto hay que señalar que el presente cálculo de FGD no impone de inicio, como se hace en trabajos previos, dicha igualdad, sino que en el Hamiltoniano rotacional utilizado, mostrado en la Ecuación (5) los valores de las constantes rotacionales no han de verificar condición alguna previa. Nótese que la dependencia de H_{rot} en la constante rotacional B aparece por medio del parámetro de asimetría κ , del que dependen a su vez las constantes F y D. Así, nuestro método difiere substancialmente de la elección adoptada en la ref. [15], en la que el cálculo de las constantes rotacionales se efectuó por medio de un ajuste a una expresión de los niveles de energía rovibracionales de un trompo si-

métrico en el que, por defecto, $A = B$. También en la ref. [20] se utilizó, como una de las posibles formas de determinación de las constantes rotacionales, dicha igualdad para poder ajustar los estados ligados para $J=1$.

Tabla II

Igual que en Tabla I para $J=1$. El valor de la componente de J a lo largo del eje z del sistema ligado al cuerpo, Ω , para los niveles obtenidos en el cálculo FGD se incluye en la 2ª columna.

Γ^a	k	Ω	$E (cm^{-1})$	$E (cm^{-1})^b$
E''	1	1	-254.80	-254.81
	2,3	1	-232.28	-232.34
A_2'	1	0	-254.77	-254.78
	4	0	-224.17	-224.18
A_1''	2,3	1	-232.28	-232.26
	6,7	1	-211.74	-211.72
E'	2,3	0	-232.25	-232.24
	6,7	0	-211.71	-211.69
A_2''	2,3	1	-232.28	-232.25
	6,7	1	-211.74	-211.84
A_1'	14	0	-190.09	-190.10

^{a)} La asignación de simetría se refiere exclusivamente al cálculo de FGD ^{b)}Referencia [20].

Tabla III

Constantes rotacionales, en MHz, obtenidos mediante los métodos M1 (Ec. (7)) y M2 (Ec. (8)) correspondientes a los estados vibracionales k , mostrados en Tabla I para $J=0$. \bar{B} indica el valor medio $(A+B)/2$. El valor de C para el método M2 es idéntico al obtenido con M1.

k	M1		M2	Ref. [20]	
	\bar{B}	C	\bar{B}	\bar{B}	C
1	1740.5	862.5	1740.5	1741.3	862.2
2,3	1713.8	839.0	1713.8	1715.5	838.6
4	1693.4	832.5	1693.3	1694.4	832.3
5	1689.1	813.9	1689.1	1691.3	813.5
6,7	1687.9	811.1	1687.9	1690.1	810.6
8,9	1670.1	807.7	1670.1	1672.1	807.3
10	1666.8	785.1	1666.8	1668.8	784.8
11,12	1674.5	775.0	1674.5	1676.9	774.6
13	1654.2	790.3	1654.2	1655.9	790.0
14	1655.5	790.2	1655.5	1658.4	789.7

4 Conclusiones

En este trabajo hemos estudiado el espectro rovibracional del trímero Ar₃ mediante un método basado en la utilización de funciones Gaussianas distribuidas para describir las distancias entre átomos. El tratamiento supone la separación de la vibración respecto de la rotación. Una vez resuelta la primera, las autofunciones del espectro

puramente vibracional, esto es para $J=0$, se utilizan en la base en la que se diagonaliza el Hamiltoniano rotacional, para el que se ha escogido el correspondiente al caso general de un rotor asimétrico en el que las constantes rotacionales no guardan, en principio, relación alguna entre ellas. Para la expresión de las constantes rotacionales se han empleado dos posibilidades diferentes: por un lado se ha escogido un sistema de referencia definido por las condiciones de Eckart; por otro lado, las constantes se han obtenido utilizando los ejes principales de inercia con el eje z en la dirección perpendicular al plano de la molécula, en el que se diagonaliza el tensor de inercia. Las predicciones para las constantes rotacionales difieren, en un caso y otro, exclusivamente en la diferencia existente entre las constantes rotacionales A y B , pero no en el valor medio de las mismas ni en la constante C . La comparación con resultados previos utilizando el mismo potencial de pares Ar-Ar, revela un muy buen acuerdo.

La asignación de la simetría de los niveles de energía tanto para el espectro a $J=0$ como $J=1$, se ha llevado a cabo mediante un procedimiento sugerido recientemente.

Referencias

1. T. R. Horn, R. B. Gerber, J. J. Valentini and M. A. Ratner, *J. Chem. Phys.* 94, 6728 (1991).
2. S. W. Rick, D. L. Lynch and J. D. Doll, *J. Chem. Phys.* 95, 3506 (1991).
3. D. M. Leitner, J. D. Doll and R. M. Whitnell, *J. Chem. Phys.* 94, 6644 (1991).
4. A. R. Cooper, S. Jain and J. M. Hutson, *J. Chem. Phys.* 98, 2160 (1993).
5. N. J. Wright and J. M. Hutson, *J. Chem. Phys.* 110, 902 (1999).
6. T. González-Lezana, J. Rubayo-Soneira, S. Miret-Artés, F. A. Gianturco, G. Delgado-Barrio and P. Villarreal, *J. Chem. Phys.* 110, 9000 (1999).
7. D. Blume, C. H. Greene and B. D. Esry, *J. Chem. Phys.* 113, 2145 (2000).
8. D. Blume and C. H. Greene, *J. Chem. Phys.* 113, 4242 (2000).
9. I. Baccarelli, F. A. Gianturco, T. González-Lezana, G. Delgado-Barrio, S. Miret-Artés and P. Villarreal, *J. Chem. Phys.* 122, 144319 (2005).
10. A. Ernesti and J. M. Hutson, *J. Chem. Phys.* 103, 3386 (1995).
11. S. Garashchuk and J. C. Light, *J. Chem. Phys.* 114, 3929 (2001).
12. P.-N. Roy, *J. Chem. Phys.* 119, 5437 (2003).
13. C. Chakravarty, R. J. Hinde, D. M. Leitner and D. J. Wales, *Phys. Rev. E* 56, 363 (1997).
14. G. Chalasiński, M. M. Szcześniak and R. A. Kendall, *J. Chem. Phys.* 101, 8860 (1994).
15. F. Karlický, B. Lepetit, R. Kalus and F. X. Gadea, *J. Chem. Phys.* 126, 174305 (2007).
16. R. Bukowski and K. Szalewicz, *J. Chem. Phys.* 114, 9518 (2001).
17. A. Malijevský and A. Malijevský, *Mol. Phys.* 20, 3335 (2003).
18. T. González-Lezana, S. Miret-Artés, G. Delgado-Barrio, P. Villarreal, J. Rubayo-Soneira, I. Baccarelli, F. Paesani and F. A. Gianturco, *Comp. Phys. Comm.* 145, 156 (2002).
19. I. Baccarelli, F. A. Gianturco, T. González-Lezana, G. Delgado-Barrio, S. Miret-Artés and P. Villarreal, *Phys. Rep.* 452, 1 (2007).
20. N. J. Wright, PhD Thesis, Chem. Departm., Univ. of Durham, UK (1998).
21. M. Márquez-Mijares, T. González-Lezana, O. Roncero, S. Miret-Artés, G. Delgado-Barrio and P. Villarreal, *Chem. Phys. Lett.* 460, 417 (2008).
22. T. González-Lezana, J. Rubayo-Soneira, S. Miret-Artés, F. A. Gianturco, G. Delgado-Barrio and P. Villarreal, *Phys. Rev. Lett.* 82, 1648 (1999).
23. H. W. Kroto, *Molecular Rotation Spectra*, Dover Publications, New York (1992).
24. B. S. Ray, *Z. Phys.* 78, 74 (1932).
25. A. Ernesti and J. M. Hutson, *Chem. Phys. Lett.* 222, 257 (1994).
26. C. Eckart, *Phys. Rev.* 47, 552 (1968).
27. R. A. Aziz, *J. Chem. Phys.* 99, 4518 (1993).
28. J. M. Hutson, J. A. Beswick and N. Halberstadt, *J. Chem. Phys.* 90, 1337 (1988).