



**VNiVERSiDAD
D SALAMANCA**

CAMPUS DE EXCELENCIA INTERNACIONAL

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA

Trabajo de Fin de Grado:

**ESTRUCTURA FINA E HIPERFINA DE
MOLECULAS DIATÓMICAS
FINE AND HYPERFINE STRUCTURE OF
DIATOMIC MOLECULES**

Trabajo realizado por Francisco José Jiménez Alonso

Índice general

1. Objetivo	1
2. Antecedentes	3
3. Metodología y fundamento teórico	9
3.1. Hamiltoniano completo	9
3.2. Hamiltoniano efectivo	11
3.3. Método matricial y representación matricial del hamiltoniano efectivo . . .	13
3.3.1. Método matricial	14
3.3.2. Bases de funciones	16
3.3.3. Elementos de matriz	17
4. Resultados	22
4.1. Estructura del programa	23
4.2. Mezcla de funciones de base en un sistema de dos niveles	24
4.3. Estructura de la representación matricial del Hamiltoniano efectivo	27
4.4. Ejemplo: $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$	31
5. Conclusiones	39
6. Synopsis	41

1. Objetivo

El tratamiento mecano-cuántico de las moléculas que presentan la totalidad de los libros de Química-Física (por ejemplo [1, 2]) se basa en considerar fundamentalmente las interacciones electrostáticas entre las partículas, núcleos y electrones que las forman. Esta descripción de las moléculas, que es suficiente para un gran número de aplicaciones, muestra sus carencias en estudios que implican métodos espectroscópicos de muy alta resolución o donde ciertos aspectos de la naturaleza cuántica de las moléculas se ponen de manifiesto, como es el campo del campo de las moléculas frías [3–6]. En estas situaciones es necesario tener en cuenta explícitamente que:

- Los núcleos no son simplemente bolas de carga positiva, sino que poseen estructura interna [7].
- El movimiento de los electrones en la molécula, y de la propia molécula en sí misma, crea campos magnéticos que interaccionan con los momentos magnéticos de los electrones y núcleos.

Lo cual permite lograr un buen acuerdo entre los resultados experimentales y los cálculos teóricos. La consideración de estos efectos físicos da lugar a una serie de desplazamientos y desdoblamientos de los niveles de energía moleculares predichos por el modelo puramente electrostático que se denominan estructura fina e hiperfina de la molécula [8] según sea atribuible a la existencia de spin electrónico (estructura fina) o a los espines nucleares (estructura hiperfina).

El objetivo de este trabajo es describir la estructura hiperfina de las moléculas en el caso más sencillo posible, las moléculas diatómicas de capa cerrada (estado electrónico $^1\Sigma$). El interés experimental en estudiar la estructura hiperfina de este tipo de moléculas deriva de la enorme importancia que durante los últimos 20 años ha adquirido el campo de las moléculas frías y ultrafrías [3–6, 9].

Campo donde múltiples grupos experimentales y teóricos pretenden emplear moléculas diatómicas a bajísima temperatura como plataforma para buscar nuevos estados de la materia, llevar a cabo medidas de altísima precisión de constantes físicas, descubrir nuevos fenómenos propios de fases condensadas y simularlos en condiciones controladas, desarrollar técnicas para el control de las reacciones químicas e implementar q-bits que pudieran usarse para construir ordenadores cuánticos. Para todas estas aplicaciones las moléculas deben estar a temperaturas próximas al cero absoluto (por debajo de 10^{-3} Kelvin) y el estado cuántico debe estar perfectamente definido, de manera que la estructura hiperfina se vuelve relevante para el problema. El conocimiento y la determinación de la estructura hiperfina de las moléculas diatómicas es, por lo tanto, una condición ineludible para la realización de todos estos estudios.

2. Antecedentes

Denominaremos niveles energéticos [1, 2, 10] a las energías cuánticamente accesibles por un átomo o una molécula. El valor de estas energías puede variar en función de las circunstancias pero, en cualquier caso, representan el conjunto de energías discretas accesibles por el sistema atómico o molecular.

Si utilizásemos los fundamentos de la mecánica clásica [11], llegaríamos a la conclusión de que tanto los átomos como las moléculas pueden alcanzar cualquier valor de energía y por tanto que esta no está cuantizada, es decir, sería continua. Esto nos impediría hablar de niveles energéticos así como utilizar técnicas espectroscópicas de cualquier tipo, lo cual no se ajusta a la realidad. En cambio, incontables resultados experimentales han demostrado que la energía está cuantizada, es decir, existen solamente unos niveles concretos de energía que pueden llegar a alcanzar tanto los átomos como las moléculas. La mecánica cuántica [1, 2, 10] predice esta cuantización de la energía y permite calcular los valores accesibles de la misma, estudiar la transición entre niveles inducida por radiación (espectroscopía), determinar la distribución interna de los niveles energéticos atómicos y moleculares así como explicar el resultado de experimentos o experiencias que involucren estos conceptos.

Estos niveles de energía discretos se pueden dividir y clasificar en diferentes tipos, en función de su origen y de la separación entre los mismos, dando lugar a una jerarquía de niveles en la que los primeros, caracterizados por una mayor separación energética, están soportando otro tipo de niveles con una separación uno o varios ordenes de magnitud inferior a la de los anteriores. Estos, a su vez, soportan otros subniveles con una separación aún menor, etc. Globalmente, lo que tendríamos son niveles formados por subniveles que, a su vez, soportan otros subniveles. Esto se debe a que cada uno de estos nuevos subniveles puede verse como el resultado de sumar a la energía del nivel que lo soporta una energía uno o varios órdenes de magnitud menor, obtenida de considerar nuevas interacciones o

efectos físicos mucho menos energéticos.

En el caso de una molécula diatómica [1, 2, 8, 10] tendríamos en primer lugar unos niveles de energía denominados niveles o estados electrónicos, en los que la separación energética es máxima. Cada uno de estos niveles o estados electrónicos, que corresponden a diferentes disposiciones de los electrones alrededor de los núcleos, soporta diferentes niveles vibracionales cuya separación es varios ordenes de magnitud menor. Los niveles vibracionales soportan otros niveles, los rotacionales que, a su vez, también podrían subdividirse en niveles finos ¹ y, adicionalmente, en niveles hiperfinos ². Cuantas más interacciones, por pequeñas que sean, tengamos en cuenta dentro de la molécula más exactos serán nuestros niveles energéticos y en más subniveles se podrán subdividir estos a su vez, al incorporar interacciones cada vez menos energéticas.

En mecánica cuántica los observables³ se describen mediante operadores. La energía, al ser un observable, puede ser descrita por un operador denominado hamiltoniano [1, 2, 10] y que representaremos como \hat{H} . Conocido el hamiltoniano de un sistema físico es posible determinar su evolución temporal, a través de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, y los valores de energía accesibles al mismo, a través de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

Donde los autovalores (E) del operador hamiltoniano son precisamente las energías antes mencionadas y donde Ψ , una de las funciones propias del hamiltoniano, representa la función de onda⁴.

La forma más sencilla de escribir el hamiltoniano molecular para una molécula diatómi-

¹Niveles asociados a interacciones que involucran a los espines electrónicos.

²Niveles asociados a interacciones que involucran los núcleos.

³Aquellas propiedades físicas que pueden ser medidas.

⁴Una función matemática que contiene toda la información accesible sobre el sistema físico en un estado determinado.

ca cuyos núcleos se denominan α y β es: [1, 2, 10]

$$\begin{aligned}
\hat{H}_C = & -\frac{\hbar^2}{2M_\alpha}\nabla_\alpha^2 - \frac{\hbar^2}{2M_\beta}\nabla_\beta^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_{i=1}^n\nabla_i^2 \\
& -\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\sum_{i=1}^n\frac{Z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\sum_{i=1}^n\frac{Z_\beta e^2}{r_{i\beta}} \\
& +\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\sum_{i=1}^n\sum_{j>1}^n\frac{e^2}{r_{ij}} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{R_{\alpha\beta}}
\end{aligned} \tag{2.2}$$

Donde los dos primeros términos representan las energías cinéticas nucleares, el tercer término representa la energía cinética de los n electrones que forman la molécula, el cuarto y quinto término son las atracciones electroestáticas entre cada uno de los núcleos y los electrones, el sexto término es la repulsión electrónica y el último término es la repulsión nuclear. Si se observan las interacciones consideradas entre las partículas que forman la molécula, se verifica que son todas de naturaleza electroestática. De ahí que al hamiltoniano (2.2) se le denomine hamiltoniano coulombiano.

Para poder simplificar la resolución del hamiltoniano coulombiano, es decir la búsqueda de sus autovalores asociados, se asume que los movimientos de los electrones y de los núcleos ocurren en escalas diferentes de tiempo⁵. Esta aproximación, denominada aproximación de Born-Oppenheimer [1, 2, 10], permite desacoplar el movimiento electrónico del nuclear y, por lo tanto, estudiar la dinámica de ambos tipos de partículas mediante hamiltonianos diferentes. En particular, denominaremos hamiltoniano electrónico \hat{H}_E al que describe el movimiento de los electrones.

$$\begin{aligned}
\hat{H}_E = & -\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_{i=1}^n\nabla_i^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\sum_{i=1}^n\frac{Z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\sum_{i=1}^n\frac{Z_\beta e^2}{r_{i\beta}} \\
& +\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\sum_{i=1}^n\sum_{j>1}^n\frac{e^2}{r_{ij}} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{R_{\alpha\beta}}
\end{aligned} \tag{2.3}$$

En el hamiltoniano electrónico (2.3) las coordenadas nucleares juegan el papel de parámetros y, por lo tanto, la correspondiente ecuación de Schrödinger independiente del

⁵Esta suposición surge del hecho de ser la masa de los núcleos muy superior a la de los electrones. Por tanto, la velocidad de desplazamiento de los núcleos con respecto a la de los electrones será varios órdenes de magnitud inferior.

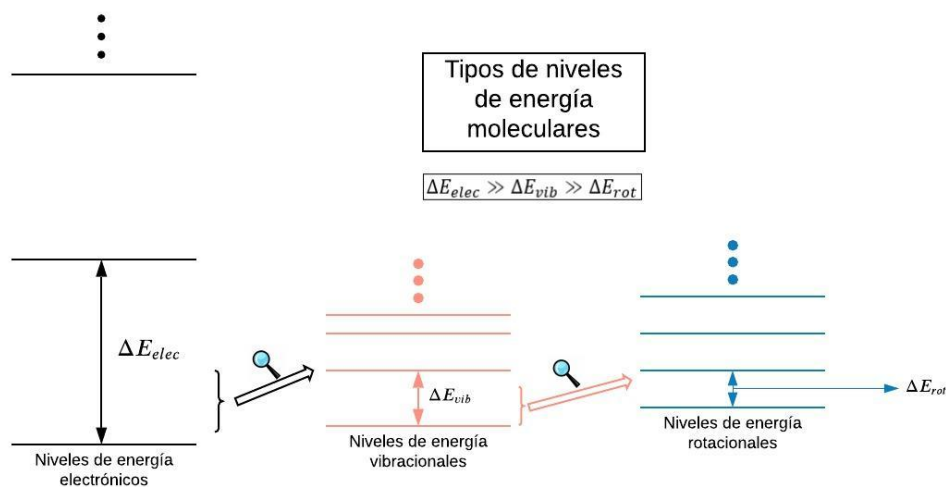


Figura 2.1: Jerarquía de niveles energéticos (electrónicos, vibracionales y rotacionales) moleculares.

tiempo debe resolverse para cada geometría nuclear. Tal resolución permite calcular los diferentes niveles de energía electrónicos (o energía electrónica) accesibles a la molécula dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer así como las funciones de onda electrónicas asociadas. Los niveles de energía electrónicos dependerán de las coordenadas nucleares y pueden verse como hipersuperficies en el espacio de las coordenadas nucleares denominadas superficies de energía potencial.

El movimiento de los núcleos, separado del movimiento electrónico por la aproximación de Born-Oppenheimer, se describe mediante el hamiltoniano nuclear [1, 2, 10]. En este operador el papel del potencial lo juega una de las superficies de energía potencial obtenidas a partir del hamiltoniano electrónico (2.3) que, haciendo una analogía clásica, podría verse como la superficie sobre la que se mueven los núcleos. Al resolver la ecuación nuclear de Schrödinger se obtienen las posibles energías nucleares asociadas a la vibración y rotación de la molécula para el estado electrónico asociado a la energía potencial empleada.

Hasta este punto hemos descrito los niveles de energía cuantizados electrónicos, vibracionales y rotacionales.

La separación entre dichos tipos de niveles sigue el siguiente orden:

$$\Delta E_{\text{elec}} \gg \Delta E_{\text{vib}} \gg E_{\text{rot}}$$

Siendo ΔE_{elec} , ΔE_{vib} y ΔE_{rot} las separaciones entre niveles electrónicos, vibracionales y rotacionales, respectivamente. La figura 2.1 muestra como se dispondrían en la práctica los tres tipos de niveles hasta ahora considerados; cada nivel electrónico soporta diferentes niveles vibracionales que, a su vez, soportan cada uno de ellos diferentes niveles rotacionales.

Es importante destacar que, de modo implícito, la figura 2.1 y la discusión sobre la misma que hemos desarrollado suponen que los movimientos asociados a los niveles electrónicos, vibracionales y rotacionales pueden tratarse de manera separada. Pese a tratarse de una aproximación, esta suposición funciona muy bien y la adoptaremos en lo que resta del trabajo. Esto permite calcular de una manera relativamente sencilla la energía de todos los subniveles vibracionales y rotacionales para el nivel electrónico fundamental o para cualesquiera de los niveles electrónicos.

Quedarían aún dos tipos de niveles por definir, que serían los niveles finos e hiperfinos. Los niveles finos vienen de considerar los espines electrónicos y las interacciones asociadas a estos y los hiperfinos surgirían de considerar la estructura nuclear, incluyendo tanto los espines nucleares como el momento cuadrupolar de los núcleos.

Como se expuso en la sección anterior, nuestro objetivo será estudiar la estructura de niveles hiperfinos de una molécula diatómica $^1\Sigma$. Al considerar moléculas diatómicas en este estado, el spin electrónico será cero y no aparecerán interacciones finas. En particular, nos centraremos en la estructura hiperfina de los niveles rotacionales soportados por el nivel electrónico y vibracional fundamental, que son los estados más relevantes en los estudios experimentales de moléculas frías y ultrafrías [3–6].

Como discutiremos posteriormente, para realizar el estudio de los niveles hiperfinos de moléculas $^1\Sigma$ [8] habrá que ir mas allá de las aproximaciones realizadas anteriormente para el cálculo aproximado de niveles electrónicos. En otras palabras, el tratamiento teórico de los niveles hiperfinos se enmarca dentro de los efectos que no cumplen la aproximación de Born-Oppenheimer.

En concreto, para este tratamiento consideraremos:

- Que los niveles electrónicos no son independientes entre sí, y que por lo tanto por tanto el movimiento electrónico y nuclear no son independientes el uno del otro sino que están interrelacionados. Esto afectaría al punto en el que se separa el hamiltoniano electrónico del nuclear en el hamiltoniano coulombiano al desacoplar los diferentes movimientos.
- Además se tendrán en cuenta interacciones no coulombianas⁶, así como la estructura interna del núcleo.
- Finalmente, también se podría tener en cuenta el efecto de campos magnéticos o eléctricos en el sistema y más concretamente en los niveles de energía de este⁷.

Para ello utilizaremos un hamiltoniano al que denominaremos hamiltoniano molecular completo [8], que tendrá en cuenta todas las interacciones incluidas en el hamiltoniano coulombiano más un enorme número interacciones de distinto origen y, en general, mucha menor intensidad.

⁶Siendo estas las interacciones entre todos los momentos dipolares magnéticos posibles dentro del sistema.

⁷Efecto Zeeman en el caso de ser un campo magnético o efecto Stark en el caso de un campo eléctrico.

3. Metodología y fundamento teórico

3.1. Hamiltoniano completo

Como hemos mencionado en la sección anterior, dentro de la molécula existen más interacciones además de las coulombianas recogidas en el hamiltoniano coulombiano. En concreto, una descripción completa de los niveles moleculares [8, 12] requiere también tener en cuenta las interacciones asociadas a los momentos de espín¹, a la rotación de la molécula y a la estructura interna de los núcleos.

Dentro de una molécula diatómica tenemos cuatro posibles fuentes de momento angular [13]:

- Momento angular electrónico (\mathbf{L})
- Momento angular rotacional asociado a la molécula (\mathbf{N})
- Momento de espín electrónico (\mathbf{S})
- Momento de espín nuclear (\mathbf{I})

Además el núcleo tiene una distribución de carga no esférica, lo cual hará que en este trabajo no nos sea suficiente considerar los núcleos como cargas puntuales, sino que debe tenerse en cuenta que su distribución de carga está caracterizada por momentos eléctricos de orden superior [7] no nulos².

Tanto el momento angular electrónico como el rotacional se encuentran de modo implícito en el hamiltoniano coulombiano. El hamiltoniano fino sería el que recoge el momento de espín electrónico y las interacciones asociadas a éste. Por último, el hamiltoniano hiperfino recogería tanto las interacciones entre los momentos de espín nuclear entre

¹Tanto electrónicos como nucleares.

²En particular su momento cuadrupolar eléctrico.

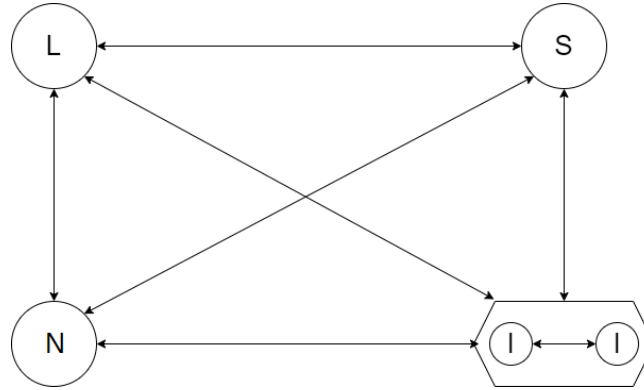


Figura 3.1: Representación esquemática de las interacciones entre los momentos magnéticos asociados a los momentos angulares de una molécula.

sí y con otros momentos angulares, así como las interacciones relacionadas con el momento de cuadrupolo nuclear eléctrico. Al trabajar con una molécula diatómica, tendremos dos momentos de espín nuclear así como dos cuadrupolos nucleares eléctricos.

La interacción entre los diferentes momentos angulares puede racionalizarse si tenemos en cuenta que asociado a cada momento angular tenemos un momento dipolar magnético que, a efectos prácticos, funciona como un pequeño imán. Dichos momentos pueden interactuar entre sí, dando lugar a las interacciones finas e hiperfinas cuyos operadores asociados se recogen en los correspondientes hamiltonianos.

El problema es obtener una forma explícita de los hamiltonianos fino e hiperfino que permita calcular sus autovalores y sus autovectores de manera sencilla. El punto de partida para la obtención de esta forma explícita es el cálculo del hamiltoniano molecular completo [8]. Este hamiltoniano molecular completo incluye todas las interacciones posibles entre las partículas que forman la molécula³. Sin embargo, este hamiltoniano no puede ser utilizado directamente por dos razones:

- El hamiltoniano completo incluye un gran número de términos.
- El espacio de Hilbert sobre el que está definido el hamiltoniano es de dimensionalidad infinita.

El gran número de términos existentes en el hamiltoniano completo puede entenderse

³Incluyendo no sólo las de naturaleza electrostática sino también las interacciones magnéticas, nucleares, etc.

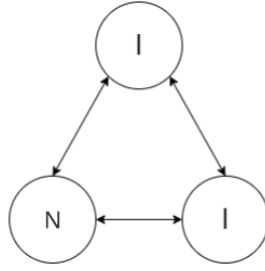


Figura 3.2: Representación esquemática de las interacciones entre los momentos magnéticos asociados a los momentos angulares de una molécula $^1\Sigma$.

si tenemos en cuenta que asociado a cada fuente de momento angular en la molécula existe un momento dipolar magnético. Dichos momentos magnéticos interactúan entre sí dando lugar a múltiples interacciones magnéticas (Figura 3.1).

En el caso de las moléculas diatómicas de capa cerrada ($^1\Sigma$), no existen momentos angulares electrónicos y de spin netos. Esto reduce drásticamente el número de posibles interacciones magnéticas existentes en la molécula (Figura 3.2).

El espacio de Hilbert sobre el que está definido el hamiltoniano completo es el formado por las funciones de cuadrado integrable que dependen de todas las coordenadas electrónicas y nucleares y cuya dimensión es infinita.

El modo de sortear los problemas planteados se basa en emplear transformaciones de Van Vleck [8], que hacen posible reducir la dimensionalidad del problema y trabajar solamente en un subespacio del espacio de Hilbert al mismo tiempo que se incorpora, de manera aproximada, la influencia de los estados que forman el resto del espacio de Hilbert.

En la práctica, las transformaciones de Van Vleck se emplean para sustituir el hamiltoniano completo por un hamiltoniano efectivo [8,12], cuya validez se restringe al subespacio de trabajo y cuyo tratamiento es más sencillo que el del hamiltoniano completo.

3.2. Hamiltoniano efectivo

Por lo tanto, resulta más sencillo de operar con este hamiltoniano efectivo ya que reduce la dimensionalidad del problema al incorporar en forma de constantes la influencia de todos los estados del espacio de Hilbert no incluidos en el subespacio de trabajo,

así como las interacciones que involucran a esos estados.

A la hora de estudiar la estructura fina e hiperfina de moléculas, las transformaciones de Van Vleck se aplican de la siguiente manera [8]:

- Se seleccionan los estados de interés, es decir, se selecciona el subespacio del espacio de Hilbert en el que se trabajará.
- Se particulariza el hamiltoniano completo para el subespacio de trabajo incorporando el efecto de los estados del subespacio complementario mediante la teoría de perturbaciones.
- El resultado de este proceso es un nuevo hamiltoniano, llamado hamiltoniano efectivo, válido sólo en el subespacio de trabajo y que incorpora la influencia del resto del espacio de Hilbert a través de constantes de acoplamiento.
- El hamiltoniano efectivo es siempre mucho más sencillo de tratar que el completo al operar sobre un espacio de menor dimensionalidad y al poseer menos términos⁴.
- Las constantes de acoplamiento suelen ser susceptibles de determinación experimental y, en algunos casos, pueden ser evaluadas mediante cálculos de estructura electrónica [14].

En el caso que nos ocupa, determinar los niveles hiperfinos de una molécula diatómica $^1\Sigma$, nuestro subespacio de trabajo será el formado por los niveles rotacionales e hiperfinos correspondientes al nivel vibracional fundamental del estado electrónico fundamental. Dejamos fuera, por lo tanto, todos los niveles vibracionales y electrónicos salvo los indicados anteriormente. En estas condiciones, el hamiltoniano efectivo puede escribirse como la suma de las contribuciones: [8, 12, 15, 16]

$$\hat{H}_{rot} = B_v \mathbf{N}^2 - D_v \mathbf{N}^2 \cdot \mathbf{N}^2 \quad (3.1)$$

y

$$\hat{H}_{hip} = \sum_{i=1}^2 \mathbf{V}_i \cdot \mathbf{Q}_i + \sum_{i=1}^2 c_i \mathbf{N} \cdot \mathbf{I}_i + c_3 \mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{T} \cdot \mathbf{I}_2 + c_4 \mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{I}_2 \quad (3.2)$$

⁴Muchos términos del hamiltoniano completo se incorporan a la definición de las constantes de acoplamiento, de manera que no es necesario tratarlos explícitamente.

Estas ecuaciones corresponden al hamiltoniano rotacional y al hiperfino, respectivamente. Ambos hamiltonianos han sido separados por comodidad, siendo su suma el hamiltoniano efectivo.

El hamiltoniano rotacional (3.1) consta del término de rotor rígido y de la corrección asociada a la distorsión centrífuga. En el hamiltoniano hiperfino (3.2) encontramos 4 contribuciones asociadas a 4 interacciones distintas [8, 12, 15, 16]:

- La contribución $\sum_{i=1}^2 \mathbf{V}_i \cdot \mathbf{Q}_i$ representa la interacción de cuadrupolo eléctrico para cada uno de los dos núcleos y describe la interacción entre el cuadrupolo nuclear (\mathbf{Q}_i) y el gradiente del campo eléctrico en la posición de ese mismo núcleo (\mathbf{V}_i).
- El segundo término se denomina spin-rotación y representa la interacción entre los momentos dipolares magnéticos asociados a los espines nucleares con el momento dipolar magnético generado por la rotación de la propia molécula, siendo c_1 y c_2 las constantes de acoplamiento asociadas a dicha interacción para ambos núcleos.
- Los dos términos finales describen las interacciones entre los momentos dipolares magnéticos nucleares. La primera parte se denomina interacción tensorial y la segunda parte interacción escalar. La interacción escalar es de naturaleza puramente directa, es decir, a través del espacio sin que medien otras partículas. El término tensorial, sin embargo, recoge contribuciones directas y también indirectas, es decir, mediadas por los electrones⁵ [2].

3.3. Método matricial y representación matricial del hamiltoniano efectivo

Una vez definido y obtenido el hamiltoniano efectivo de una molécula diatómica $^1\Sigma$, debemos proceder al cálculo de sus autofunciones y autovalores, representando estos últimos las energías hiperfinas de la molécula para cada nivel rotacional sobre los niveles vibracional y electrónico elegidos. El procedimiento empleado para cumplir este objetivo debe adaptarse a las condiciones en las que se obtuvo el hamiltoniano efectivo, es de-

⁵Globalmente, estos dos términos son los que permiten entender y justificar la espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear [2].

cir, debe consistir en la diagonalización del hamiltoniano en el subespacio del espacio de Hilbert ⁶ donde esté definido.

En esta sección introduciremos el método que emplearemos para diagonalizar el hamiltoniano efectivo definido por (3.1) y (3.2) (sección 3.3.1), describiremos diferentes bases del subespacio del espacio de Hilbert que permiten implementar el método de diagonalización (sección 3.3.2) y presentaremos la forma explícita de los elementos que forman la representación matricial del hamiltoniano efectivo (sección 3.3.3).

3.3.1. Método matricial

Debido a la complejidad del cálculo asociado a la resolución de la ecuación de Schrödinger derivada de nuestro hamiltoniano efectivo, se debe utilizar un método de aproximación para simplificar el proceso.

El método matricial [2, 10] es el método más comúnmente empleado en Química para encontrar los autovalores y las autofunciones que definan los estados de un sistema atómico-molecular. Este método se basa en el uso de la representación matricial del operador hamiltoniano. El punto de partida de dicho método es seleccionar una base del subespacio de Hilbert donde se se desea resolver el hamiltoniano. Las funciones que forman la base deben ser funciones de cuadrado integrable, linealmente independientes y deben permitir expresar cualquier función del subespacio como una combinación lineal de ellas⁷. Supondremos, sin pérdida de generalidad, que nuestra base está formada por funciones ortonormales.

Cualquier función (Ψ) del subespacio de trabajo podrá expandirse en términos de las funciones de la base ($\Phi_k, k = 1, \dots, N$):

$$|\Psi\rangle = \sum_{k=1}^N c_k |\Phi_k\rangle \quad (3.3)$$

Donde N es la dimensión del subespacio y c_k representa los coeficientes de la expansión. En la mayor parte de las aplicaciones, $N = \infty$ y es preciso truncar la base para adaptar el tamaño del problema a nuestros recursos computacionales.

Si sustituimos la expansión (3.3) en la ecuación de Schrödinger independiente del

⁶Espacio definido por los niveles vibracional y electrónico seleccionados anteriormente.

⁷Esto dará lugar a una base completa.

tiempo ($\hat{H}\Psi = E\Psi$) obtendríamos la siguiente expresión:

$$\hat{H} \sum_{k=1}^N c_k |\Phi_k\rangle = \sum_{k=1}^N c_k \hat{H} |\Phi_k\rangle = E \sum_{k=1}^N c_k |\Phi_k\rangle \quad (3.4)$$

Al ser todas las funciones que forman esta base $|\Phi_k\rangle$ ortonormales, se cumple la siguiente igualdad:

$$\langle \Phi_{k'} | \Phi_k \rangle = \int \int \dots \int \Phi_{k'}^*(coordenadas) \Phi_k(coordenadas) d(coordenadas) = \delta_{k',k} \quad (3.5)$$

Esto nos permitirá simplificar enormemente la ecuación (3.4). Para ello multiplicamos ambos miembros en (3.4) por el complejo conjugado de la una función de base genérica $\Phi_{k'}$ ($k' = 1, \dots, N$) e integramos sobre todas las coordenadas, lo que conduce a:

$$\sum_{k=1}^N \langle \Phi_{k'} | \hat{H} | \Phi_k \rangle c_k = E \sum_{k=1}^N c_k \langle \Phi_{k'} | \Phi_k \rangle = E \sum_{k=1}^N c_k \delta_{k',k} = E c_{k'} \quad (3.6)$$

Esta expresión representa realmente un sistema de N ecuaciones acopladas cuya representación matricial es la siguiente:

$$\begin{pmatrix} \langle \Phi_{1'} | \hat{H} | \Phi_1 \rangle & \langle \Phi_{1'} | \hat{H} | \Phi_2 \rangle & \dots & \langle \Phi_{1'} | \hat{H} | \Phi_N \rangle \\ \langle \Phi_{2'} | \hat{H} | \Phi_1 \rangle & \langle \Phi_{2'} | \hat{H} | \Phi_2 \rangle & \dots & \langle \Phi_{2'} | \hat{H} | \Phi_N \rangle \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \langle \Phi_{N'} | \hat{H} | \Phi_1 \rangle & \langle \Phi_{N'} | \hat{H} | \Phi_2 \rangle & \dots & \langle \Phi_{N'} | \hat{H} | \Phi_N \rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \dots \\ c_N \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \dots \\ c_N \end{pmatrix}$$

Esta ecuación demuestra que obtener los coeficientes c_i que permiten expresar una función de onda en términos de una base y la energía propia (E) asociada a dicha función de onda equivale a diagonalizar la matriz hermítica que representa el hamiltoniano en la base elegida. El truncamiento de la base asegura que el sistema de ecuaciones lineales siempre será de dimensión finita y computacionalmente manejable.

Los resultados obtenidos siguiendo esta metodología serán aproximados, excepto en el caso que no fuera necesario truncar la base por ser esta finita, y mejorarán al aumentar el tamaño de la base. En particular, las energías propias aproximadas⁸ serán siempre mayores que las energías propias exactas y se aproximarán a estas de manera monótona

⁸Los autovalores de la representación matricial del hamiltoniano.

al equivaler el método matricial al método variacional con coeficientes lineales [2, 10].

En caso de que los resultados no sean satisfactorios con el tamaño de la base elegido, la naturaleza variacional del método nos asegura que basta aumentar el tamaño de la base para que los resultados mejoren.

3.3.2. Bases de funciones

Como se concluye de la discusión presentada en la sección anterior, una parte esencial del método matricial es la selección de la base en la que se representará el hamiltoniano. Por un lado, es imprescindible disponer de una base de funciones para poder aplicar el método. Por otro lado, la elección de una base u otra puede llevar a representaciones matriciales del hamiltoniano más o menos diagonales. Cuanto más diagonalmente dominante sea dicha representación, más rápida será su diagonalización y más fácil será la interpretación de los resultados.

En nuestro subespacio de trabajo únicamente algunos operadores de momento angular son necesarios para la descripción matemática del mismo: \mathbf{I}_1^2 , \mathbf{I}_2^2 , $\mathbf{I}_{1,z}$, $\mathbf{I}_{2,z}$, \mathbf{N}^2 y \mathbf{M}_N . Los dos primeros operadores representan el cuadrado de los momentos angulares nucleares de spin, mientras que sus proyecciones sobre el eje z vienen dadas por $\mathbf{I}_{1,z}$ y $\mathbf{I}_{2,z}$, respectivamente. Por su parte, \mathbf{N}^2 y \mathbf{M}_N representan el cuadrado del momento angular de rotación y su proyección sobre el eje z . Por tanto, las bases que nosotros utilizaremos dependerán exclusivamente de los números cuánticos asociados a estos operadores de momento angular.

En mecánica clásica, los momentos lineales y angulares se pueden sumar según las reglas de adición de vectores. Lo mismo ocurre en mecánica cuántica, con la salvedad de que la suma de momentos angulares debe realizarse respetando el principio de incertidumbre, en un proceso que se denomina acoplamiento [17]. Como los momentos angulares \mathbf{I}_1 , \mathbf{I}_2 y \mathbf{N} pueden acoplarse o no siguiendo distintas secuencias ⁹, puede generarse más de una base empleando los números cuánticos asociados a \mathbf{I}_1^2 , \mathbf{I}_2^2 , $\mathbf{I}_{1,z}$, $\mathbf{I}_{2,z}$, \mathbf{N}^2 y \mathbf{M}_N . Aunque todas las bases llevan a los mismos resultados, aquella base que lleve a la representación matricial del hamiltoniano más diagonalmente dominante será “mejor”.

Al estudiar la estructura hiperfina de moléculas $^1\Sigma$, tres bases resultan ser de utilidad

⁹Cada una de estas secuencias se denominan esquemas de acoplamiento.

[16, 18]:

- **Base desacoplada (BD)**, formada por las funciones

$$|I_1, M_1, I_2, M_2, N, M_N\rangle$$

siendo I_1 , I_2 y N los números cuánticos de spin asociados a los operadores \mathbf{I}_1^2 , \mathbf{I}_2^2 y \mathbf{N}^2 y M_1 , M_2 y M_N las correspondientes proyecciones.

- **Base acoplada (BA)**, formada por las funciones

$$|(I_1, I_2), I, M_I, N, M_N\rangle$$

siendo I y M_I los números cuánticos asociados a los operadores de spin nuclear totales.

- **Base totalmente acoplada (BTA)**, formada por las funciones

$$|N, (I_1, I_2), I, F, M_F\rangle$$

siendo F y M_F los números cuánticos asociados a los operadores de momento angular total.

Cada una de las tres bases está formada por funciones ortonormales. Es importante destacar que los núcleos siempre se consideran en estado fundamental, con lo que I_1 e I_2 serán constantes.

La transformación entre distintas bases se realiza mediante transformaciones unitarias cuyos elementos de matriz están formados por coeficientes de acoplamiento $3j$, $6j$, etc [17].

3.3.3. Elementos de matriz

Para construir la representación matricial de las dos contribuciones al hamiltoniano efectivo (ecuaciones (3.1) y (3.2)) debemos determinar los elementos de matriz de los diferentes términos que aparecen en ellas en una de las bases discutidas en la sección anterior.

Por razones que serán discutidas en la sección 4, emplearemos la base totalmente acoplada (BTA), cuyos elementos indicaremos de la siguiente manera:

$$|N, (I_1, I_2), I, F, M_F\rangle$$

En la práctica, se determinan los niveles hiperfinos para un isotópologo concreto de la molécula diatómica, con lo que los valores de los números cuánticos I_1 e I_2 son constantes¹⁰. Los valores del número cuántico de spin total están determinados por los valores de I_1 y I_2 a través de la regla de acoplamiento de momentos angulares:

$$I \rightarrow |I_1 - I_2|, \dots, I_1 + I_2$$

Estando estos valores consecutivos espaciados en una unidad. Finalmente, los posibles valores del número cuántico de momento angular total F para un nivel rotacional dado vienen dados por el acoplamiento entre el correspondiente valor del número cuántico rotacional N e I :

$$F \rightarrow |N - I|, \dots, N + I$$

En la práctica, la representación matricial del hamiltoniano se construye para valores de N entre 0¹¹ y un valor máximo N_{max} , que determina el tamaño de la base. En concreto, el número de funciones de base (a) es:

$$a = (N_{max} + 1)^2(2I_1 + 1)(2I_2 + 1) \quad (3.7)$$

Si con el valor elegido de N_{max} no conseguimos resultados satisfactorios, siempre tendremos la posibilidad de mejorar los resultados simplemente aumentando el valor de N_{max} , teniendo siempre cuidado de que la dimensión de la matriz no supere la capacidad de cálculo del ordenador donde se vaya a realizar la diagonalización.

A continuación, se presentan los elementos de matriz para las distintas contribuciones de los hamiltonianos rotacional e hiperfino en la base totalmente acoplada [8, 15]:

¹⁰Las que correspondan a los isótopos nucleares.

¹¹Siendo $N = 0$ el estado rotacional fundamental.

- Término rotacional de rotor rígido ($\hat{H}_{rr} = B_v \mathbf{N}^2$)

$$\begin{aligned} \langle N, (I_1, I_2) I, F, M_F | \hat{H}_{rr} | N', (I_1, I_2) I', F', M'_F \rangle &= B_v N(N+1) \cdot \\ \delta_{I,I'} \delta_{N,N'} \delta_{F,F'} \delta_{M_F,M'_F} \end{aligned} \quad (3.8)$$

- Término de distorsión centrífuga ($\hat{H}_{dc} = D_v \mathbf{N}^2 \cdot \mathbf{N}^2$)

$$\begin{aligned} \langle N, (I_1, I_2) I, F, M_F | \hat{H}_{dc} | N', (I_1, I_2) I', F', M'_F \rangle &= D_v N^2(N+1)^2 \cdot \\ \delta_{I,I'} \delta_{N,N'} \delta_{F,F'} \delta_{M_F,M'_F} \end{aligned} \quad (3.9)$$

- Término de interacción de cuadrupolo nuclear ($\hat{H}_{qn} = \sum_{i=1} \mathbf{V}_i \cdot \mathbf{Q}_i$)

$$\begin{aligned} \langle N(I_1, I_2) I, F, M_F | \hat{H}_{qn} | N', (I_1, I_2) I', F', M'_F \rangle &= \delta_{F,F'} \delta_{M_F,M'_F} \cdot \\ (-1)^{N'+N+I_1+I_2+I+F} \begin{Bmatrix} I & N & F \\ N' & I' & 2 \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} N & 2 & N' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} & \\ \sqrt{(2N+1)(2N'+1)(2I+1)(2I'+1)} \cdot & \\ \left(\frac{eQq_1}{4} (-1)^{I'} \frac{\begin{Bmatrix} I_1 & I & I_2 \\ I' & I_1 & 2 \end{Bmatrix}}{\begin{pmatrix} I_1 & 2 & I_1 \\ -I_1 & 0 & I_1 \end{pmatrix}} + \frac{eQq_2}{4} (-1)^I \frac{\begin{Bmatrix} I_2 & I & I_1 \\ I' & I_2 & 2 \end{Bmatrix}}{\begin{pmatrix} I_2 & 2 & I_2 \\ -I_2 & 0 & I_2 \end{pmatrix}} \right) & \end{aligned} \quad (3.10)$$

- Término de interacción spin-rotacion ($\hat{H}_{srot} = \sum_{i=1}^2 c_i \mathbf{N} \cdot \mathbf{I}_i$)

$$\begin{aligned}
\langle N(I_1, I_2)I, F, M_F | \hat{H}_{srot} | N', (I_1, I_2)I', F', M'_F \rangle &= -\delta_{F,F'} \delta_{M_F, M'_F} \delta_{N, N'} \\
&\sum_{F'', M''_F} \left[(-1)^{F+3F''+2N+I_1+I_2-M''_F-M_F} (2F''+1) \cdot \right. \\
&(2F+1) \sqrt{(2N+1)N(N+1)(2I+1)(2I'+1)} \cdot \\
&\left[\sum_{p=-1}^1 \begin{pmatrix} F & 1 & F'' \\ -M_F & p & M''_F \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F'' & 1 & F \\ -M''_F & -p & M_F \end{pmatrix} \right] \cdot \\
&\begin{Bmatrix} N & F & I \\ F'' & N & 1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} I & F'' & N \\ F & I' & 1 \end{Bmatrix} \cdot \\
&\left(c_1 (-1)^{I+2I'} \sqrt{I_1(I_1+1)(2I_1+1)} \begin{Bmatrix} I_1 & I & I_2 \\ I' & I_1 & 1 \end{Bmatrix} + \right. \\
&\left. c_2 (-1)^{2I+I'} \sqrt{I_2(I_2+1)(2I_2+1)} \begin{Bmatrix} I_2 & I & I_1 \\ I' & I_2 & 1 \end{Bmatrix} \right) \left. \right] \quad (3.11)
\end{aligned}$$

A la hora de programar esta expresión hay que tener en cuenta una serie de consideraciones basadas en la simetría de los coeficientes 3j y 6j:

- Los valores del número cuántico F'' serán $F-1$, F y $F+1$ si $F \neq 0$ o 1 si $F=0$. Existe otra relación triangular que involucra los números cuánticos F'' , N e I que no necesita ser tenida en cuenta explícitamente puesto que el módulo que calcula los coeficientes 6j se encarga de implementarla.
 - La suma sobre p realmente no es tal puesto que la simetría de los coeficientes 3j implica que solamente cuando $p = M_F - M''_F$ el producto de los dos coeficientes 3j puede ser distinto de cero.
- Término de interacción spin-spin tensorial ($\hat{H}_{ten} = c_3 \mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{T} \cdot \mathbf{I}_2$)

$$\begin{aligned}
& \langle N, (I_1, I_2)I, F, M_F | \hat{H}_{ten} | N', (I_1, I_2)I', F', M'_F \rangle = c_3 \sqrt{30} \\
& \delta_{F, F'} \delta_{M_F, M'_F} (-1)^{N' + N + I + F} \begin{pmatrix} N & 2 & N' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} N & I & F \\ I' & N' & 2 \end{Bmatrix} \cdot \\
& \begin{Bmatrix} I_1 & I_1 & 1 \\ I_2 & I_2 & 1 \\ I & I' & 2 \end{Bmatrix} \sqrt{(2N+1)(2N'+1)(2I+1)(2I'+1)} \cdot \\
& \sqrt{I_1(I_1+1)(2I_1+1)I_2(I_2+1)(2I_2+1)} \quad (3.12)
\end{aligned}$$

- Término de interacción spin-spin escalar ($\hat{H}_{sc} = c_4 \mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{I}_2$)

$$\begin{aligned}
& \langle N, (I_1, I_2)I, F, M_F | \hat{H}_{sc} | N', (I_1, I_2)I', F', M'_F \rangle = \frac{c_4}{2} \cdot \\
& \delta_{N, N'} \delta_{I, I'} \delta_{F, F'} \delta_{M_F, M'_F} [I(I+1) - I_1(I_1+1) - I_2(I_2+1)] \quad (3.13)
\end{aligned}$$

Una base puede clasificarse como “buena” para calcular los niveles hiperfinos de una molécula si el término o los términos dominantes en el hamiltoniano efectivo son directamente diagonales en dicha base. En estas condiciones la representación matricial del hamiltoniano será diagonalmente dominante, lo que hace más sencilla su diagonalización y la interpretación de los resultados.

La base totalmente acoplada es la mejor opción en ausencia de campos externos, puesto que todas las contribuciones al hamiltoniano son diagonales en dos de los números cuánticos que definen la base (F y M_F), como atestiguan las deltas de Kronecker $\delta_{F, F'}$ y δ_{M_F, M'_F} que aparecen en todos los elementos de matriz.

4. Resultados

Los conceptos e ideas expuestos en el tema anterior se ilustrarán mediante el cálculo de la estructura hiperfina de la molécula $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$, cuyas constantes de acoplamiento teóricas [16] son:

$^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$								
I_{Rb}	I_{Cs}	$B_0(\text{GHz})$	$(eQq)_{\text{Rb}}(\text{MHz})$	$(eQq)_{\text{Cs}}(\text{MHz})$	$c_{\text{Rb}}(\text{kHz})$	$c_{\text{Cs}}(\text{kHz})$	$c_3(\text{kHz})$	$c_4(\text{kHz})$
5/2	7/2	0.511	-1.803	0.051	0.029	0.197	0.057	5.117

Estas constantes son representativas de lo encontrado en la mayor parte de los dímeros alcalinos. En la tabla anterior no se ha incluido la constante de distorsión centrífuga por no disponer de su valor. En cualquier caso, la inclusión o no de la constante de distorsión centrífuga apenas modifica los desdoblamientos hiperfinos de los niveles rotacionales de la molécula ya que, como discutiremos en esta sección:

- El acoplamiento entre niveles rotacionales es muy débil independientemente de que se incluya o no la distorsión centrífuga.
- Dentro de un mismo nivel rotacional el efecto de la distorsión centrífuga se basa en desplazar en la misma proporción todos los niveles hiperfinos, con lo que su espaciado final permanece inalterado.

La selección de la molécula $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$, un dímero de alcalino, se basa en que este tipo de dímeros son los que emplean la inmensa mayoría de grupos experimentales trabajando en el campo de las moléculas frías y ultrafrías [3–6]. La razón es que las técnicas empleadas para formar moléculas a bajísimas temperaturas parten de los átomos constituyentes ya enfriados a la temperatura deseada [19], lo que puede realizarse de modo eficiente para los átomos alcalinos.

4.1. Estructura del programa

Esquema del programa de Python

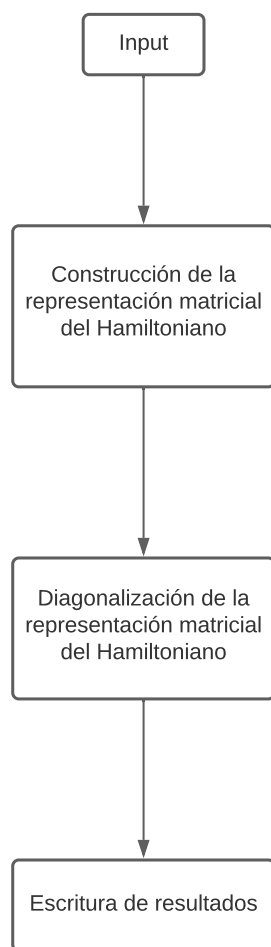


Figura 4.1: Estructura del programa realizado en Python 3 para el cálculo de los niveles hiperfinos de las moléculas diatómicas.

El cálculo de los niveles hiperfinos de la molécula $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$ se ha llevado a cabo mediante un programa de ordenador escrito en el lenguaje Python 3 [20] y estructurado en las siguientes partes (ver figura 4.1):

- Se suministran al programa los datos necesarios para resolver el problema. En par-

ticular se pasan al resto del programa los siguientes datos:

Valores de las constantes de acoplamiento que determinan la intensidad de los diferentes términos del hamiltoniano efectivo y parámetros que determinan el tamaño de la base (spines nucleares y valor máximo del número cuántico rotacional).

- Construcción de la representación matricial del hamiltoniano efectivo a partir de la forma explícita de los elementos de matriz presentada en la sección 3.3.3.
- Diagonalización de la representación matricial del hamiltoniano efectivo construida en el paso anterior a fin de obtener los niveles de energía hiperfinos ¹ y las funciones de onda hiperfinas ².
- Escritura en fichero de los niveles de energía y las funciones de onda para poder analizarlos en detalle y representarlos gráficamente.

4.2. Mezcla de funciones de base en un sistema de dos niveles

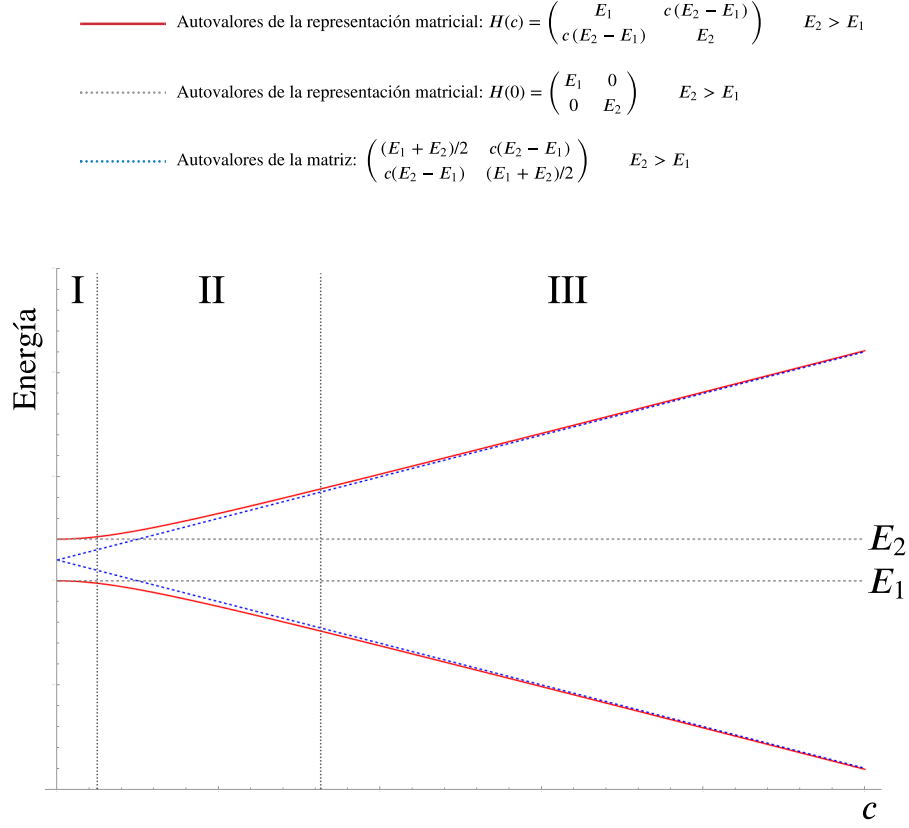
Antes de presentar los resultados es muy conveniente analizar como se mezclan dos funciones de base (Φ_1 y Φ_2) en términos del acoplamiento entre ambas. Por simplicidad consideraremos un sistema caracterizado por dos niveles de energía, aunque los resultados son generalizables a cualquier sistema independientemente de su naturaleza. Como se ha comentado anteriormente, los dos niveles de energía asociados a este sistema de dos funciones pueden obtenerse diagonalizando una representación matricial bidimensional del hamiltoniano en la base formada por Φ_1 y Φ_2 . En concreto, la representación matricial vendrá dada por:

$$H(c) = \begin{pmatrix} E_1 & c(E_2 - E_1) \\ c(E_2 - E_1) & E_2 \end{pmatrix} \quad (4.1)$$

Donde $E_1 = \langle \Phi_1 | \hat{H} | \Phi_1 \rangle$, $E_2 = \langle \Phi_2 | \hat{H} | \Phi_2 \rangle$ y $E_2 > E_1$. Los elementos diagonales E_1 y E_2 son los autovalores de $H(0)$ y c un parámetro que determina la intensidad del acoplamiento entre las funciones de base respecto a la diferencia entre los niveles de energía del sistema

¹Los autovalores de la representación matricial del hamiltoniano.

²Los autovectores de la representación matricial del hamiltoniano.



Región I: $|\Psi_1\rangle \approx |\Phi_1\rangle$ y $|\Psi_2\rangle \approx |\Phi_2\rangle$

Región III: $|\Psi_1\rangle \approx \frac{1}{\sqrt{2}}(|\Phi_1\rangle - |\Phi_2\rangle)$ y $|\Psi_2\rangle \approx \frac{1}{\sqrt{2}}(|\Phi_1\rangle + |\Phi_2\rangle)$

Figura 4.2: Autoestados (líneas rojas) de un sistema de dos niveles en función del parámetro c que mide la intensidad del acoplamiento entre las funciones de base frente a separación entre los niveles de energía en ausencia de acoplamiento. Las líneas discontinuas corresponden al caso de acoplamiento nulo (líneas negras) y al caso en que los niveles sin acoplar se encuentran degenerados (líneas azules).

en ausencia de acoplamiento (E_1 y E_2). Las energías propias del sistema físico serán los autovalores de $H(c)$, cuyos valores se representan mediante líneas rojas en la figura 4.2.

El análisis de las energías propias del sistema de dos niveles en términos de la constante c permite distinguir tres regiones:

- **Región I:** El acoplamiento es tan débil que los autoestados de $H(c)$ prácticamente coinciden con E_1 y E_2 , cuyos valores están representados mediante líneas discontinuas negras en la figura 4.2. En estas condiciones las autofunciones exactas Ψ_1 y Ψ_2 que describen los estados del sistema de dos niveles y las funciones de base Φ_1 y Φ_2 serían aproximadamente iguales:

$$\Psi_1 \approx \Phi_1 \text{ y } \Psi_2 \approx \Phi_2$$

- **Región III:** Los autovalores de $H(c)$ coinciden con los de la matriz:

$$\begin{pmatrix} (E_1 + E_2)/2 & c(E_2 - E_1) \\ c(E_2 - E_1) & (E_1 + E_2)/2 \end{pmatrix}$$

Estando representados mediante líneas azules discontinuas en la figura 4.2. Esta coincidencia es un ejemplo de como, para acoplamientos muy intensos ($c \uparrow\uparrow$), los autovalores de $H(c)$ están determinados por sus elementos no diagonales y son independientes de los valores concretos de los elementos diagonales siempre que la traza de la representación matricial se mantenga constante. En esta región de acoplamiento intenso, la mezcla entre las funciones de base es máxima y se encuentra que:

$$\Psi_1 \approx \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_1 - \Phi_2) \text{ y } \Psi_2 \approx \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_1 + \Phi_2)$$

- **Región II:** Representa una situación intermedia entre las descritas para las regiones I y III. Los niveles de energía exactos (líneas rojas en la figura 4.2) muestran un cruce evitado y la mezcla entre las funciones de base progresa desde la situación de ausencia de mezcla (región I) hasta la mezcla completa (región III).

Resumiendo, la mezcla entre dos funciones de la base Φ_1 y Φ_2 se debe a los elementos no diagonales ($\langle \Phi_1 | \hat{H} | \Phi_2 \rangle = \langle \Phi_2 | \hat{H} | \Phi_1 \rangle$) de la representación matricial del hamiltoniano que los “conectan” y el grado de mezcla es proporcional al cociente:

$$\frac{|\langle \Phi_1 | \hat{H} | \Phi_2 \rangle|}{|\langle \Phi_2 | \hat{H} | \Phi_2 \rangle - \langle \Phi_1 | \hat{H} | \Phi_1 \rangle|}$$

4.3. Estructura de la representación matricial del Hamiltoniano efectivo

La discusión desarrollada en la sección anterior y la simetría rotacional [17] del hamiltoniano efectivo, es decir su invarianza rotacional, permiten deducir muchas características de la representación matricial de este sin necesidad de calcularla.

En primer lugar, el hamiltoniano efectivo es independiente de la orientación de la molécula en el espacio, es decir, es invariante bajo rotaciones. Un resultado fundamental de la Mecánica Clásica [11], que se traslada a la Mecánica Cuántica [17], es la conservación del momento angular total en sistemas cuyo hamiltoniano posee dicha invarianza. En sistemas clásicos esto implica que el momento angular total, y cualesquiera de sus componentes, son constantes del movimiento. En el caso de sistemas descritos cuánticamente esto implica que el operador hamiltoniano conmuta con los operadores asociados al cuadrado del momento angular total (\hat{F}^2) y a cualesquiera de sus proyecciones espaciales ($\hat{F}_x, \hat{F}_y, \hat{F}_z$). Al anularse estos conmutadores, los elementos de matriz del hamiltoniano efectivo en la base totalmente acoplada

$$|N, (I_1, I_2)I, F, M_F\rangle$$

para funciones de base que corresponden a distintos autovalores de \hat{F}^2 y \hat{F}_z se anulan. Por ejemplo, para \hat{F}_z se tiene:

$$\begin{aligned} & \left[\hat{F}_z \hat{H}_{ef}, \hat{H}_{ef} \hat{F}_z \right] = 0 \\ & \Downarrow \\ & \langle N, (I_1, I_2)I, F, M_F | \hat{F}_z \hat{H}_{ef} | N', (I_1, I_2)I', F', M'_F \rangle = \langle N, (I_1, I_2)I, F, M_F | \hat{H}_{ef} \hat{F}_z | N', (I_1, I_2)I', F', M'_F \rangle \\ & \Downarrow \\ & M_F \langle N, (I_1, I_2)I, F, M_F | \hat{H}_{ef} | N', (I_1, I_2)I', F', M'_F \rangle = M'_F \langle N, (I_1, I_2)I, F, M_F | \hat{H}_{ef} | N', (I_1, I_2)I', F', M'_F \rangle \\ & \Downarrow \\ & (M_F - M'_F) \langle N, (I_1, I_2)I, F, M_F | \hat{H}_{ef} | N', (I_1, I_2)I', F', M'_F \rangle = 0 \\ & \Downarrow \\ & \langle N, (I_1, I_2)I, F, M_F | \hat{H}_{ef} | N', (I_1, I_2)I', F', M'_F \rangle = 0 \quad \text{si } M_F \neq M'_F \end{aligned}$$

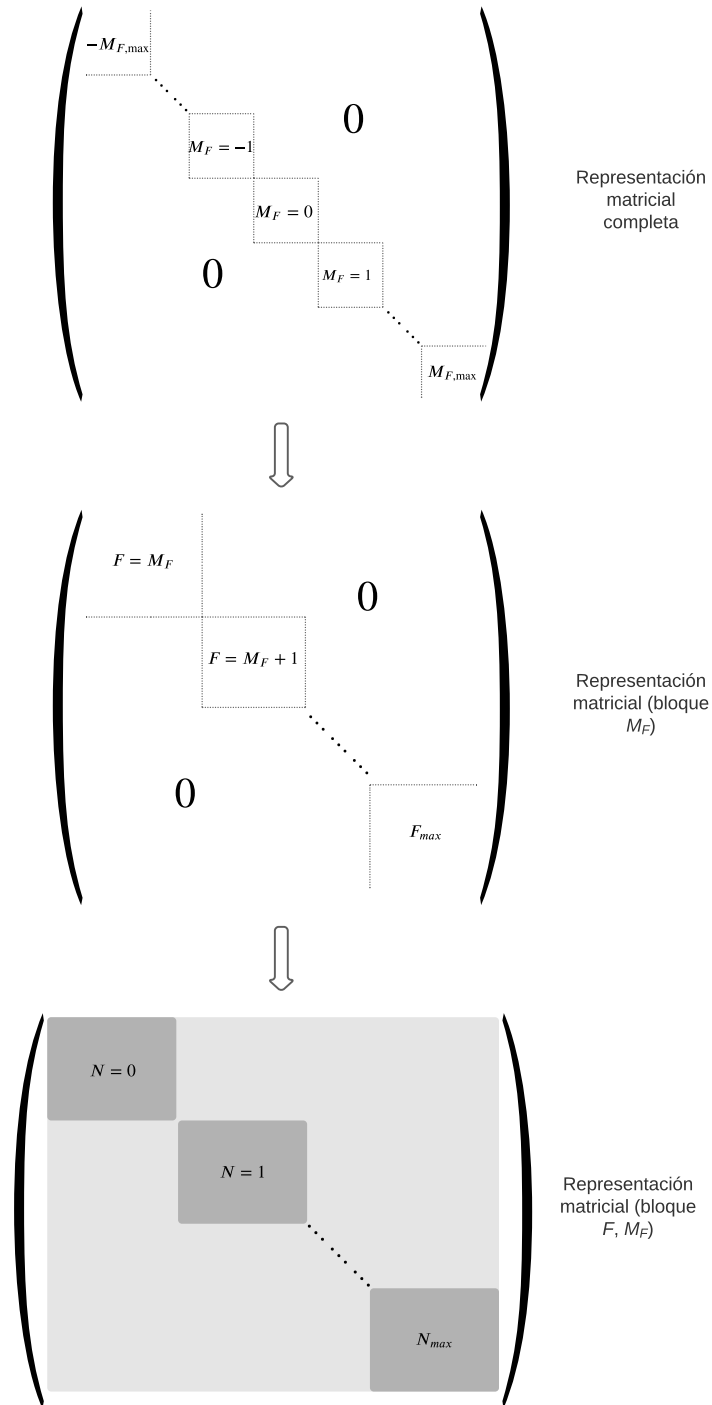


Figura 4.3: Estructura y subestructura general de la representación matricial del hamiltoniano efectivo y relación de esta con los números cuánticos.

En otras palabras, se encuentra que:

$$\langle N, (I_1, I_2)I, F, M_F | \hat{H}_{ef} | N', (I_1, I_2)I', F', M'_F \rangle \propto \delta_{M_F, M'_F} \delta_{F, F'}$$

Resultando la representación del hamiltoniano efectivo en la base totalmente acoplada diagonal por bloques en los números cuánticos F y M_F , tal como indican los dos paneles superiores de la figura 4.3. En esta figura F_{\max} es $I_1 + I_2 + N_{\max}$, siendo N_{\max} el valor del número cuántico rotacional para el que se trunca la base totalmente acoplada en los cálculos, y $M_{F, \max}$ el máximo valor absoluto de la proyección del momento angular total sobre el eje z .

Por lo tanto, la representación matricial del hamiltoniano es diagonal por bloques y su diagonalización es equivalente a diagonalizar por separado cada uno de los bloques caracterizados por valores de F y M_F constantes, cuya estructura analizaremos a continuación. En el panel inferior de la figura 4.3 hemos representado uno de estos bloques, suponiendo que ordenamos las funciones de base correspondientes a los valores de F y M_F considerados de manera que, a lo largo de la diagonal, se distribuyan los subbloques correspondientes a $N = 1, 2, 3 \dots, N_{\max}$ y fuera de la diagonal los elementos de matriz que conectan distintos valores de N . En general, los elementos de matriz diagonales en N son varios órdenes de magnitud mayores que los elementos de matriz no diagonales en este número cuántico, lo que se indica en la figura 4.3 mediante el uso un color gris más o menos intenso. Esta gran diferencia en las magnitudes de los elementos de matriz puede explicarse en base a dos observaciones:

- La constante rotacional B_v es siempre 5 0 6 órdenes de magnitud mayor que las constantes hiperfinas (ver la tabla al principio de la sección 4).
- El término $B_v \mathbf{N}^2$ del hamiltoniano efectivo es diagonal en el número cuántico N .

Nos encontramos, por lo tanto, en una situación similar a la de la región I en la figura 4.2, donde las funciones de la base correspondientes a distintos números cuánticos rotacionales apenas se mezclarán, de manera que N será un número cuántico “casi-bueno” para describir los niveles hiperfinos de una molécula diatómica $^1\Sigma$.

La diagonalización de la representación matricial del hamiltoniano será, por tanto, equivalente a diagonalizar por separado cada uno de los bloques correspondientes a valores

de F y M_F constantes y, dentro de estos, casi equivalente a diagonalizar por separado cada uno de los subbloques de N constante. La estructura de estos subbloques no es sencilla salvo para el correspondiente al estado rotacional fundamental $N = 0$. En este caso las funciones de base pueden escribirse como:

$$|0(I_1, I_2)I M_I I\rangle \quad (F = I)$$

Siendo el único término del hamiltoniano efectivo que da lugar a elementos de matriz distintos de cero \hat{H}_{sc} que, además, es diagonal. El resto de términos del hamiltoniano efectivo tienen elementos de matriz cero por distintas razones:

- Los elementos de matriz de \hat{H}_{srot} son diagonales en N y proporcionales a N (ecuación (3.11)).
- Los elementos de matriz de \hat{H}_{qn} y \hat{H}_{ten} son proporcionales (ecuaciones (3.10) y (3.12)) al coeficiente $3j$

$$\begin{pmatrix} N & 2 & N' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

cuyo valor es cero cuando $N = N' = 0$ [17].

Teniendo en cuenta todo lo discutido anteriormente, junto a la siguiente expresión para los elementos de matriz de \hat{H}_{sc} :

$$\begin{aligned} \langle 0(I_1 I_2)I I M_I | \hat{H}_{sc} | 0(I_1 I_2)I I M_I \rangle = \\ \langle 0(I_1 I_2)I I M_I | c_4 \mathbf{I}_1 \mathbf{I}_2 | 0(I_1 I_2)I I M_I \rangle = \\ \langle 0(I_1 I_2)I I M_I | \frac{c_4}{2} (\mathbf{I}^2 - \mathbf{I}_1^2 - \mathbf{I}_2^2) | 0(I_1 I_2)I I M_I \rangle = \\ \frac{c_4}{2} (I(I+1) - I_1(I_1+1) - I_2(I_2+1)) \end{aligned} \quad (4.2)$$

Vemos que los niveles hiperfinos en los que se desdobra $N = 0$ vendrán dados aproximadamente por:

$$E_{N=0,hip} \approx B_v 0(0+1) + \frac{c_4}{2} (I(I+1) - I_1(I_1+1) - I_2(I_2+1)) = \frac{c_4}{2} (I(I+1) - I_1(I_1+1) - I_2(I_2+1)) \quad (4.3)$$

Siendo $I = |I_1 - I_2|, \dots, I_1 + I_2$. Si el valor de c_4 fuera positivo (A) o negativo (B), el estado fundamental hiperfino de la molécula sería el correspondiente a:

$$F = I = |I_1 - I_2| \text{ Para A}$$

$$F = I = I_1 + I_2 \text{ Para B}$$

Por último, a la hora de diagonalizar el hamiltoniano efectivo hay que tener en cuenta una característica adicional del problema. En ausencia de campos externos el hamiltoniano efectivo no cambia aunque rotemos la molécula y, por lo tanto, los niveles de energía no dependerán de M_F . En consecuencia, cada uno de ellos estará caracterizado por un valor bien definido de F , que es un buen número cuántico, un valor dominante de N , que es un número cuántico “casi-bueno”³ y, a la vez, cada nivel estará $2F + 1$ veces degenerado en M_F . Esto implica que, a la hora de calcular los niveles de energía en ausencia de campos externos, basta con diagonalizar el bloque $M_F = 0$ del hamiltoniano efectivo puesto que las energías obtenidas al diagonalizar otros bloques son las mismas, aunque en menor número.

Si hubiera campos externos no se aplicaría lo discutido en el párrafo anterior ya que el propio campo definiría una dirección preferente del espacio y el hamiltoniano efectivo molecular, que ahora incluiría un término asociado a la interacción molécula-campo, no sería el mismo para cualquier orientación de la molécula en el espacio. Los niveles hiperfinos estarían ahora etiquetados por F y M_F y no existiría degeneración en ninguno de estos números cuánticos, lo cual nos obligaría a diagonalizar cada uno de los bloques de MF por separado.

4.4. Ejemplo: $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$

A fin de ilustrar todas las ideas introducidas hasta el momento, hemos elegido la molécula $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$, una de las formas isotópicas del dímero de alcalinos RbCs. Como se discutió anteriormente, la elección de esta molécula se debe al interés experimental que ha despertado entre los grupos que estudian moléculas frías y ultrafrías.

El primer paso del cálculo de los niveles hiperfinos del RbCs fue la selección de los niveles rotacionales que se considerarían en el estudio, es decir, la elección de N_{max} . La

³Esto se debe a que la representación matricial del hamiltoniano induce una pequeña mezcla de niveles rotacionales que da como resultado que los niveles de energía estén etiquetados por diferentes números cuánticos N .

elección de este parámetro no sólo determina los niveles rotacionales sobre los que se obtiene información sino que determina el tamaño de la base a través de la ecuación (3.7). La selección de este valor está sujeta a una serie de consideraciones:

- Los niveles rotacionales que son más importantes desde el punto de vista experimental son $N = 0$ y, en menor medida, $N = 1$.
- Idealmente, para converger completamente los niveles hiperfinos de $N = 0$ y $N = 1$ deberíamos considerar $N_{max} = \infty$ (ver sección 3.3), lo que es claramente imposible desde el punto de vista computacional.
- Dada la poca importancia de los acoplamientos entre niveles rotacionales para el mismo bloque (F, M_F) de la representación matricial del hamiltoniano efectivo en ausencia de campos externos, no es necesario incluir muchos niveles rotacionales para converger casi completamente los niveles hiperfinos de $N=0$ y 1. En concreto, el nivel $N=2$ conecta con $N=0$ principalmente a través de los elementos de matriz del término de cuadrupolo eléctrico y en mucha menor medida a través de los elementos de matriz de la interacción spin-spin tensorial, de manera que la no inclusión de ninguno de estos elementos causa un error en los niveles hiperfinos de $N=0$ del orden del 0.1 %. El nivel $N=1$ se acopla con $N=3$ mediante el mismo mecanismo pero, dada la mayor separación entre los niveles $N=1$ y 3 que entre $N=0$ y 2, el efecto de estos acoplamientos es incluso menor que en el caso de $N=0$.

Teniendo en cuenta estas consideraciones, elegimos $N_{max}=2$ para nuestros cálculos, con lo que la base totalmente acoplada estaría formada por 432 funciones (ecuación (3.7)), de las que 52 corresponden al bloque $M_F = 0^4$ que diagonalizaremos para obtener los niveles hiperfinos en los que se desdoblan los niveles rotacionales 0, 1 y 2 del $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$.

Si hubiéramos elegido $N_{max}=3$ o 4, habríamos tenido que considerar 88 o 130 funciones de base con $M_F=0$, sin que mejorase la exactitud de los resultados de manera significativa.

Los niveles hiperfinos en los que se desdobra el nivel rotacional fundamental, $N=0$, de la molécula $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$ fueron calculados diagonalizando el bloque $M_F=0$ de la representación matricial del hamiltoniano efectivo, estando representados en la figura 4.4.

⁴Como ya se ha comentado anteriormente, en ausencia de campos los niveles están caracterizados por F y degenerados en M_F . Para $N = 0$ tendremos $2 \min(I_1, I_2) + 1$ niveles.

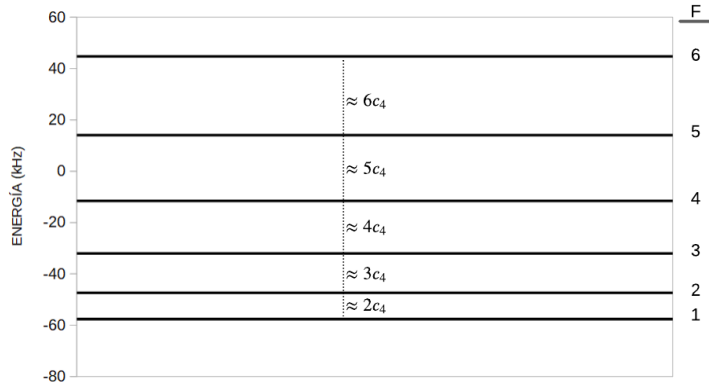


Figura 4.4: Desdoblamiento hiperfino del nivel rotacional fundamental ($N=0$) de la molécula $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$.

Cada uno de los niveles se indica mediante una línea horizontal y aparece acompañado por el valor del número cuántico F que lo caracteriza⁵.

La ecuación (4.3) discutida en la sección 4.3 permite calcular los valores de los niveles hiperfinos para $N=0$ cuando se desprecian los acoplamientos entre niveles rotacionales. Por las razones indicadas anteriormente, esta es una muy buena aproximación y la ecuación (4.3) reproduce con un error menor del 0.1 % los niveles presentados en la figura 4.4. Como se desprende de esta figura, el verdadero nivel fundamental de la molécula $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$ es ($N = 0, F = I = 1$) y se encuentra triplemente degenerado.

Es muy sencillo extender la discusión sobre el nivel fundamental de la molécula $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$ a cualquier molécula diatómica de capa cerrada ($^1\Sigma$). Así, en el caso general tendremos:

- Si $c_4 > 0$ el estado fundamental de la molécula será ($N = 0, |I_1 - I_2|$), siendo I_1 e I_2 los espines nucleares.
- Si $c_4 < 0$ el estado fundamental de la molécula será ($N = 0, I_1 + I_2$).

Es interesante analizar no sólo los autovalores de la representación matricial del hamiltoniano efectivo (los niveles de energía hiperfinos) sino también los autovectores, que

⁵Téngase en cuenta que al surgir F del acoplamiento entre N e I , para $N = 0$ los números cuánticos F e I coinciden.

```

#####
Nivel de Energia = -57.59739429371608
Coeficiente 0 = 0.999999988374
N= 0 I=1.0 F=1.0 MF=0.0
Coeficiente 1 = 0.00000007593
N= 2 I=3.0 F=1.0 MF=0.0
Coeficiente 2 = 0.00000003650
N= 2 I=2.0 F=1.0 MF=0.0

#####
Nivel de Energia = -47.365030433592565
Coeficiente 0 = 0.999999988101
N= 0 I=2.0 F=2.0 MF=0.0
Coeficiente 1 = 0.00000005966
N= 2 I=4.0 F=2.0 MF=0.0
Coeficiente 2 = 0.00000003620
N= 2 I=2.0 F=2.0 MF=0.0

#####
Nivel de Energia = -32.01616329133192
Coeficiente 0 = 0.999999987797
N= 0 I=3.0 F=3.0 MF=0.0
Coeficiente 1 = 0.00000003579
N= 2 I=5.0 F=3.0 MF=0.0
Coeficiente 2 = 0.00000003254
N= 2 I=1.0 F=3.0 MF=0.0

#####
Nivel de Energia = -11.550407244388538
Coeficiente 0 = 0.999999987587
N= 0 I=4.0 F=4.0 MF=0.0
Coeficiente 1 = 0.00000005241
N= 2 I=5.0 F=4.0 MF=0.0
Coeficiente 2 = 0.00000003314
N= 2 I=2.0 F=4.0 MF=0.0

#####
Nivel de Energia = 14.032751857214068
Coeficiente 0 = 0.999999987639
N= 0 I=5.0 F=5.0 MF=0.0
Coeficiente 1 = 0.00000005208
N= 2 I=6.0 F=5.0 MF=0.0
Coeficiente 2 = 0.00000004288
N= 2 I=4.0 F=5.0 MF=0.0

#####
Nivel de Energia = 44.733956717983204
Coeficiente 0 = 0.999999988162
N= 0 I=6.0 F=6.0 MF=0.0
Coeficiente 1 = 0.00000006465
N= 2 I=6.0 F=6.0 MF=0.0
Coeficiente 2 = 0.00000004407
N= 2 I=5.0 F=6.0 MF=0.0

```

Figura 4.5: Valores de la energía (color rojo) y términos principales de la expansión de las correspondientes funciones de onda en términos de la base totalmente acoplada para los niveles hiperfinos en los que se desdobra en nivel $N=0$ de $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$. En color azul se indica el valor del número cuántico F y en color verde el número cuántico rotacional dominante.

representan la expansión de las funciones de onda hiperfinas en la base totalmente acoplada. En la figura 4.5 se muestran para las 6 energías hiperfinas en que desdobra $N=0$ (en color rojo) las tres contribuciones principales de dichas expansiones, caracterizadas por el cuadrado del coeficiente asociado, junto a los números cuánticos que etiquetan las correspondientes funciones de base. Como se puede observar, la contribución dominante es siempre muchos órdenes de magnitud más importante que las demás y corresponde a una función de base de $N=0$ (resaltado en verde). Sin embargo, al no ser N un buen número cuántico, la segunda y tercera contribución muestran una pequeña mezcla con $N=2$. F sí es un buen número cuántico y, en todos los casos, a cada nivel hiperfino contribuyen sólo funciones de base con un mismo valor de este número cuántico (valores resaltados en azul). Por último, todas las funciones de base que intervienen están caracterizadas por un



Figura 4.6: Desdoblamiento hiperfino del primer nivel rotacional excitado ($N=1$) de la molécula $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$.

valor de $M_F=0$, dado que estamos diagonalizando sólo el bloque del hamiltoniano efectivo correspondiente a esta proyección.

Para el primer estado excitado rotacional ($N=1$) y los niveles sucesivos ($N > 1$) el patrón de desdoblamiento hiperfino es más complicado y no puede racionalizarse de una manera tan sencilla como para $N=0$. Como ejemplo del tipo de estructura hiperfina que se encuentra para niveles rotacionales distintos del fundamental, en la figura 4.6 se presentan los niveles hiperfinos en los que desdobra el estado $N = 1$ de la molécula $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$. Al igual que en la figura 4.4, cada uno de los niveles se indica mediante una línea horizontal y aparece acompañado por el valor del número cuántico F que lo caracteriza (para $N = 1$ los números cuánticos F e I no coinciden).

Comparando las figuras 4.4 y 4.6 se observan, además de la mayor complejidad de los desdoblamientos en $N=1$, otras dos diferencias muy marcadas:

- Mientras que para $N=0$ la magnitud del desdoblamiento hiperfino es del orden de decenas de kHz, para $N=1$ dicha magnitud es del orden de centenares de kHz.
- El número de niveles hiperfinos en los que se desdobra $N=1$ es mucho mayor que el número de niveles en que se desdobra $N=0$.

Para comprender estas diferencias hay que remitirse a la discusión presentada en la sección 4.3 y, en particular, a la figura 4.3.

Mientras que el bloque correspondiente a $N=0$ era diagonal, lo que nos permitía expresar los desdoblamientos hiperfinos según una ecuación tan simple como la (4.3), los bloques correspondientes a $N \neq 0$ poseen elementos diagonales y no diagonales distintos de cero asociados a la interacción de cuadrupolo nuclear (ecuación (3.10)), al término de interacción spin-rotación (ecuación (3.11)) y al término de interacción spin-spin tensorial (ecuación (3.12)). La compleja dependencia de estos elementos de matriz con los números cuánticos que definen las funciones de base es responsable de la enrevesada estructura de niveles hiperfinos de la figura 4.6. Además, los posibles valores del número cuántico F que se pueden obtener al componer los momentos angulares \mathbf{N} , \mathbf{I}_1 y \mathbf{I}_2 aumenta drásticamente con N , lo que justifica el incremento de niveles hiperfinos al pasar de $N=0$ a $N=1$.

La magnitud del desdoblamiento hiperfino en $N=1$, centenares de kHz frente a decenas de kHz en $N=0$, se debe al papel dominante en los desdoblamientos que para $N \neq 0$ juega la interacción de cuadrupolo nuclear, cuyas constantes de acoplamiento suelen ser varios órdenes de magnitud mayores que las asociadas a otras interacciones hiperfinas y, en particular, que c_4 . En este contexto, cabría preguntarse por qué siendo el cociente $|(eQq)_{\text{Rb}}|/|c_4|$ del orden de 400, la diferencia entre los desdoblamientos hiperfinos de $N=0$ y $N=1$ es sólo de un orden de magnitud. La razón se encuentra en los elementos de matriz (3.10), cuyo valor incluye no sólo las constantes (eQq) sino también varios coeficientes de acoplamiento $3j$ y $6j$. Al ser estos coeficientes siempre menores que 1 [17], su presencia en los elementos de matriz de \hat{H}_{qn} y no en los de \hat{H}_{sc} hace que la diferencia entre los valores de (eQq) y c_4 se traslade de modo amortiguado a los elementos de matriz y que los asociados a \hat{H}_{qn} sean más pequeños de lo que uno esperaría si sólo atendiese a los valores de las constantes de acoplamiento.

Otra consecuencia de la existencia de los elementos de matriz no diagonales dentro del bloque $N=1$ es que se mezclan las funciones de base correspondientes a los mismos valores de F , M_F y $N=1$.

Para apreciar esta mezcla, en la figura 4.7 presentamos los términos dominantes de la expansión de la función de onda de los tres niveles hiperfinos de menor energía en que se desdobra el nivel $N=1$ del dímero $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$. En esta figura se incluyen resultados del cálculo realizado para $M_F=0$ con $N_{\text{max}}=2$ (columna derecha) y $N_{\text{max}}=3$ (columna izquierda). Independientemente del valor de N_{max} , se puede observar como la función de

$N_{max} = 2$	$N_{max} = 3$
##### Nivel de Energia = 1021666.3843615623 Coeficiente 0 = 0.637959521006 N= 1 I=2.0 F=1.0 MF=0.0 Coeficiente 1 = 0.362040478994 N= 1 I=1.0 F=1.0 MF=0.0	##### Nivel de Energia = 1021666.3716364681 Coeficiente 0 = 0.637959856563 N= 1 I=2.0 F=1.0 MF=0.0 Coeficiente 1 = 0.362040140947 N= 1 I=1.0 F=1.0 MF=0.0 Coeficiente 2 = 0.000000001761 N= 3 I=4.0 F=1.0 MF=0.0 Coeficiente 3 = 0.000000000657 N= 3 I=3.0 F=1.0 MF=0.0 Coeficiente 4 = 0.000000000071 N= 3 I=2.0 F=1.0 MF=0.0
##### Nivel de Energia = 1021671.7720668596 Coeficiente 0 = 0.585917046611 N= 1 I=3.0 F=2.0 MF=0.0 Coeficiente 1 = 0.410251291696 N= 1 I=1.0 F=2.0 MF=0.0 Coeficiente 2 = 0.003831661693 N= 1 I=2.0 F=2.0 MF=0.0	##### Nivel de Energia = 1021671.7590592934 Coeficiente 0 = 0.585917876608 N= 1 I=3.0 F=2.0 MF=0.0 Coeficiente 1 = 0.410250444038 N= 1 I=1.0 F=2.0 MF=0.0 Coeficiente 2 = 0.003831676808 N= 1 I=2.0 F=2.0 MF=0.0 Coeficiente 3 = 0.000000000971 N= 3 I=5.0 F=2.0 MF=0.0 Coeficiente 4 = 0.000000000882 N= 3 I=3.0 F=2.0 MF=0.0 Coeficiente 5 = 0.000000000413 N= 3 I=2.0 F=2.0 MF=0.0
##### Nivel de Energia = 1021681.4319559585 Coeficiente 0 = 0.470154053631 N= 1 I=4.0 F=3.0 MF=0.0 Coeficiente 1 = 0.467404854613 N= 1 I=2.0 F=3.0 MF=0.0 Coeficiente 2 = 0.062441091756 N= 1 I=3.0 F=3.0 MF=0.0	##### Nivel de Energia = 1021681.4186216557 Coeficiente 0 = 0.470154892473 N= 1 I=4.0 F=3.0 MF=0.0 Coeficiente 1 = 0.467404153787 N= 1 I=2.0 F=3.0 MF=0.0 Coeficiente 2 = 0.062440951131 N= 1 I=3.0 F=3.0 MF=0.0 Coeficiente 3 = 0.000000000965 N= 3 I=5.0 F=3.0 MF=0.0 Coeficiente 4 = 0.000000000651 N= 3 I=2.0 F=3.0 MF=0.0 Coeficiente 5 = 0.000000000304 N= 3 I=6.0 F=3.0 MF=0.0

Figura 4.7: Valores de la energía (color rojo) y términos principales de la expansión de las correspondientes funciones de onda en términos de la base totalmente acoplada para los tres primeros niveles hiperfinos en los que se desdobra en nivel $N=1$ de $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$. En color azul se indica el valor del número cuántico F y en color verde el número cuántico rotacional dominante. Los resultados de la columna izquierda (derecha) corresponden a cálculos realizados con $N_{max}=2$ (3).

base dominante para cada función de onda no es única, como si ocurría para $N=0$ (figura (4.5)), sino que pueden existir distintas funciones de base $N=1$ (señaladas en verde) que contribuyen significativamente a la función de onda. Esta mayor complejidad de las

funciones de onda es otro reflejo de la mayor complejidad del patrón de desdoblamiento hiperfino en $N=1$.

La mezcla de niveles rotacionales sigue siendo muy débil en $N = 1$ puesto que los elementos de matriz que los conectan son muy pequeños en comparación con los elementos de matriz diagonales en N . A fin de demostrar esta afirmación se tuvo que repetir los cálculos usando $N_{max}=3$ en vez de $N_{max}=2$, puesto que el coeficiente $3j$

$$\begin{pmatrix} N & 2 & N' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

presente en los elementos de matriz de \hat{H}_{qn} , la interacción principalmente responsable del acoplamiento entre términos rotacionales, determina que el acoplamiento más fuerte de $N=1$ a causa de las interacciones hiperfinas será con $N=3$. Como se puede observar en la figura 4.7, la inclusión de $N=3$ en el cálculo para tener en cuenta estos acoplamientos apenas modifica ni los desdoblamientos hiperfinos de $N=1$, estando los cambios por debajo del 0.1 % señalado en la discusión general, ni las funciones de onda, al ser la contribución de las funciones de base $N=3$ extremadamente pequeña en comparación con la de las funciones $N=1$, como reflejan los cuadrados de los correspondientes coeficientes.

5. Conclusiones

Este trabajo ha servido como introducción a las interacciones hiperfinas en moléculas y su contenido puede dividirse en dos partes:

- Discusión general de las interacciones entre partículas existentes en el seno de una molécula. Esta discusión ha servido como punto de partida para introducir las interacciones finas e hiperfinas y para, eligiendo el caso sencillo de una molécula diatómica $^1\Sigma$, explicar como pueden calcularse los desdoblamientos inducidos por tales interacciones
- La teoría general se ha ilustrado mediante un ejemplo concreto, el del dímero alcalino $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$. Los cálculos se han realizado mediante un programa de ordenador realizado en Python 3.

Las conclusiones más relevantes del trabajo son las que se extraen de la discusión de la estructura hiperfina del $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$:

- La base totalmente acoplada es la más adecuada para el cálculo de los niveles hiperfinos en ausencia de campos externos porque refleja de manera natural la conservación del momento angular total y lleva a una representación matricial que es diagonal por bloques en los números cuánticos F y M_F .
- Las características de los elementos de matriz para $N=0$ y los débiles acoplamientos entre niveles rotacionales tienen como consecuencia que la estructura hiperfina para el nivel rotacional fundamental sea extremadamente simple y venga determinada exclusivamente por la interacción spin-spin escalar. Salvo por un pequeño error inferior al 0.1 %, es posible obtener una expresión analítica para los niveles de energía hiperfinos. La separación entre dichos niveles es del orden de las decenas de kHz.

- Para niveles rotacionales $N \neq 0$ el patrón de desdoblamiento es mucho más complejo que para $N=0$. El número de niveles hiperfinos aumenta con N , su separación es del orden de centenares de kHz y no existe una expresión analítica que represente los niveles hiperfinos. La interacción que tiene más influencia sobre la estructura hiperfina para los niveles rotacionales excitados es la interacción de cuadrupolo nuclear, aunque el papel de otros términos del hamiltoniano hiperfino como la interacción spin-spin escalar o la interacción spin-rotación no es despreciable¹.

¹La interacción spin-rotación puede llegar a ser muy importante a niveles rotacionales altos.

6. Synopsis

In this assignment we carry out a study of the hyperfine interactions in molecular systems. The theory will be illustrated by analyzing the hyperfine splittings of the $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$ alkali dimer. Computational calculations will be performed through a Python 3 program developed for that particular purpose.

The $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$ molecule is closed shell, *i.e.* its electronic state is $^1\Sigma$. The advantage of focusing on a $^1\Sigma$ molecules is double. Firstly, the absence of electronic and spin angular momentum simplifies the problem as the number of interactions decreases (see figures 6.1 and 6.2). Secondly, closed-shell molecules are the most relevant ones relevant in the field of cold and ultracold molecules.

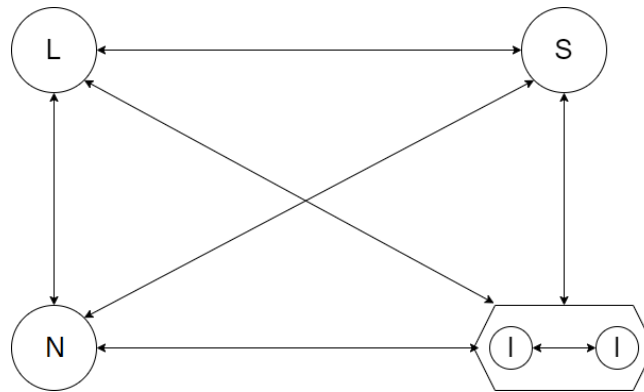


Figura 6.1: All the possible magnetic interactions in the molecule of study.

The hyperfine levels of $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$ are calculated by diagonalizing the matrix representation of the effective hamiltonian, which accounts for the hyperfine interactions in the ground electronic and vibrational states of the molecule. A schematic representation of the steps followed by the Python 3 program which performs this task is showed in figure 6.3. The tasks performed in each step are the following:

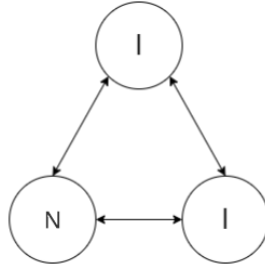


Figura 6.2: Magnetic interactions for a $^1\Sigma$ molecule.

- In the input stage the program is provided with the coupling constants that measure the intensity of each magnetic interaction and with the parameters which determine the basis set size.
- The matrix representation of the effective hamiltonian is calculated using a basis set which suits the symmetry of the problem, the totally coupled basis set whose elements are represented as

$$|N, (I_1, I_2), I, F, M_F\rangle$$

- The hyperfine levels and the corresponding wavefunctions are calculated by diagonalizing the matrix representation of the hamiltonian.
- The hyperfine levels and the coefficients of the expansion in the totally coupled basis set are writing down in files so as to facilitate their analysis and interpretation.

From the analysis of the results we obtain a global picture of the hyperfine splittings in closed shell dimers. For the $N=0$ state the hyperfine splittings posses the following features:

- The splitting pattern is extremely simple and can be reduced to an analytical expression.
- The hyperfine splitting is dominated by the scalar interaction between the nuclear spins and its size is of the order of tens of kHz.

Python program scheme

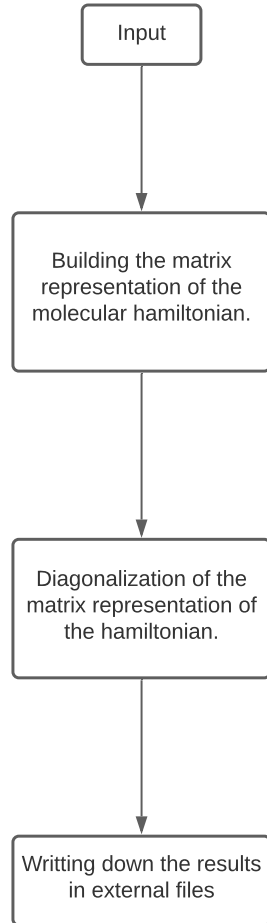


Figura 6.3: Scheme of the Python 3 program developed to calculate the hyperfine states of diatomic $^1\Sigma$ molecules.

As an example, in figure 6.4 we present the hyperfine splittings for the $N=0$ state of $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$.

The hyperfine splittings are much more complex for rotational excited states ($N > 1$). For these states, such splittings are dominated by the nuclear electric quadrupole interaction and show minor contributions from the scalar spin-spin interactions and, for large N , from the spin-rotation interaction. The number of states increases drastically with respect to the $N=0$ case, the size of the splittings raises to the hundreds of kHz

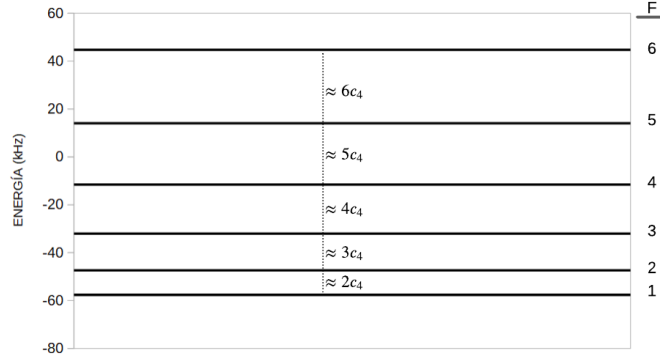


Figura 6.4: Hyperfine splittings for the ground rotational state of $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$.

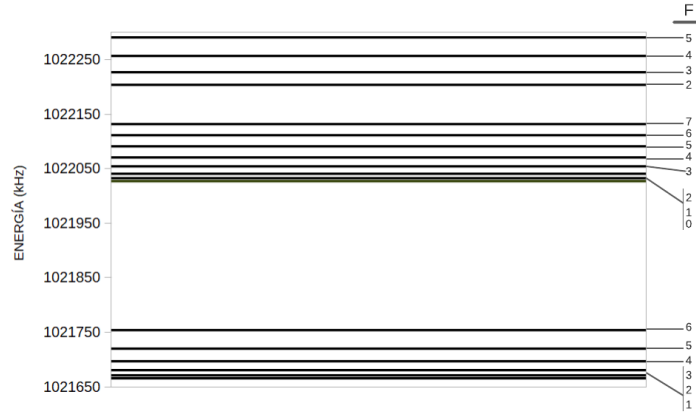


Figura 6.5: Hyperfine splittings for the $N=1$ state of $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$.

and no analytical expression can account for the levels position. In figure 6.5 we present the hyperfine splittings for the $N=1$ level of $^{85}\text{Rb}^{133}\text{Cs}$. The complexity of the splittings increases with the rotational level, as the number of states grows with N .

Bibliografía

- [1] D. A. McQuarrie, *Physical Chemistry: A Molecular Approach*, University Science Books, 1997.
- [2] P. W. Atkins and R. S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford University Press, 2010.
- [3] L. D. Carr, D. DeMille, R. V. Krems, and J. Ye, *New J. Phys.*, 2009, **11**, 055049.
- [4] G. Quémener and P. S. Julienne, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 4949–5011.
- [5] N. Balakrishnan, *J. Chem. Phys.*, 2016, **145**, 150901.
- [6] J. L. Bohn, A. N. Rey, and J. Ye, *Science*, 2017, **357**, 1002–1010.
- [7] N. Stone, *At. Data Nucl. Data Tables*, 2005, **90**, 75–176.
- [8] J. M. Brown and A. Carrington, *Rotational Spectroscopy of Diatomic Molecules*, Cambridge University Press, 2003.
- [9] J. Weiner, V. S. Bagnato, S. Zilio, and P. S. Julienne, *Rev. Mod. Phys.*, 1999, **71**, 1–85.
- [10] L. Pauling and E. Bright-Wilson, *Introduction to Quantum Mechanics: With Applications to Chemistry*, Dover Publications Inc., 1985.
- [11] P. A. Tipler and G. Mosca, *Física para la ciencia y la tecnología, Vol. 1: Mecánica, oscilaciones y ondas, termodinámica*, Editorial Reverte, 2010.

- [12] D. L. Bryce and R. E. Wasylishen, *Acc. Chem. Res.*, 2003, **36**, 327–334.
- [13] J. Z. Román and A. Requena, *Espectroscopía atómica y molecular*, Alhambra, 2004.
- [14] J. Aldegunde and J. Hutson, *Phys. Rev. A*, 2017, **96**, 042506.
- [15] W. Weltner, *Magnetic atoms and molecules*, Dover Publications Inc., 1990.
- [16] J. Aldegunde, B. A. Rivington, P. S. Zuchowski, and J. M. Hutson, *Phys. Rev. A*, 2008, **78**, 033434.
- [17] R. N. Zare, *Angular Momentum: Understanding Spatial Aspects in Chemistry and Physics*, John Wiley & Sons, 1988.
- [18] J. Aldegunde, H. Ran, and J. M. Hutson, *Phys. Rev. A*, 2009, **80**, 043410.
- [19] J. G. Danzl, M. J. Mark, E. Haller, M. Gustavsson, R. Hart, J. Aldegunde, J. M. Hutson, and H.-C. Nägerl, *Nat. Phys.*, 2010, **6**, 265–270.
- [20] G. Van Rossum and F. L. Drake, *Python 3 Reference Manual*, CreateSpace, Scotts Valley, CA, 2009.