

UNIVERSIDAD DE GRANADA

FACULTAD DE CIENCIAS

Colegio Universitario de Jaén

Dpto. de Química-Física

**INFLUENCIA DE LA ANARMONICIDAD EN LOS
SOBRETONOS DE VIBRACIONES MOLECULARES
TRIPLE, CUADRUPLE Y QUINTUPLEMENTE
DEGENERADAS**

TESIS DOCTORAL

presentada por

MANUEL FERNANDEZ GOMEZ

GRANADA - 1.983

C/M



UNIVERSIDAD DE GRANADA
FACULTAD DE CIENCIAS

DON ENRIQUE HITA VILLAVERDE, PROFESOR ADJUNTO
NUMERARIO Y SECRETARIO DE LA FACULTAD DE CIEN
CIAS DE LA UNIVERSIDAD DE GRANADA,

Núm _____

C E R T I F I C O: Que la presente tesis
doctoral corresponde a la presentada
en esta Facultad por D. MANUEL FERNAN
DEZ GOMEZ, que fué calificada con So
bresaliente "cum laude" el día 7 de
Mayo de 1.983 por el tribunal corres
pondiente que fué aprobado en Junta
de Facultad celebrada el día 5 de -
Mayo de 1.983, siendo el título -
"Influencia de la anarmonicidad en
los sobretones de vibraciones mole
culares triple, cuádruple y quintu
plemente degenerandas"

Y para que conste y surta los efectos corres
pondientes se extiende la presente certifica
ción con el visto bueno del Ilmo.Sr. Decano
de esta Facultad en Granada a dieciseis de ma
yo de mil novecientos ochenta y tres.

Vº. Bº.

EL DECANO,



INFLUENCIA DE LA ANARMONICIDAD EN LOS SOBRETONOS DE VIBRACIONES
MOLECULARES TRIPLE, CUADRUPLE Y QUINTUPLEMENTE DEGENERADAS.

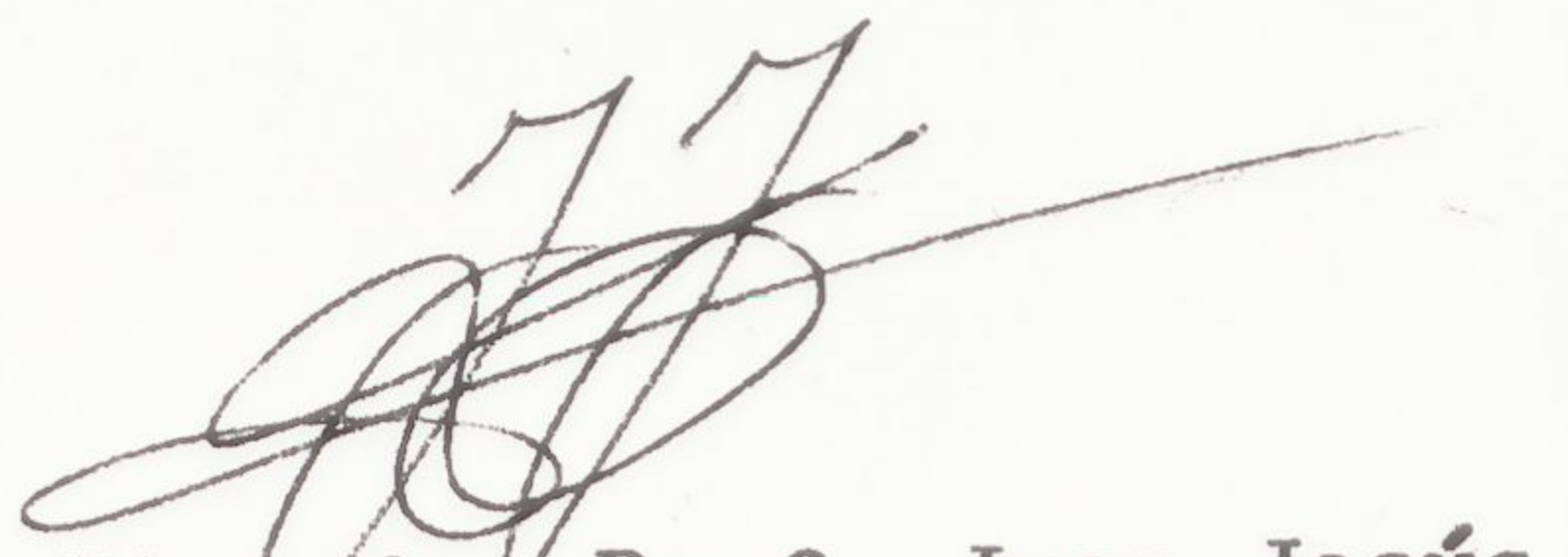
VISADO en Granada a
13 de Enero de 1983



LOS DIRECTORES DE LA TESIS.

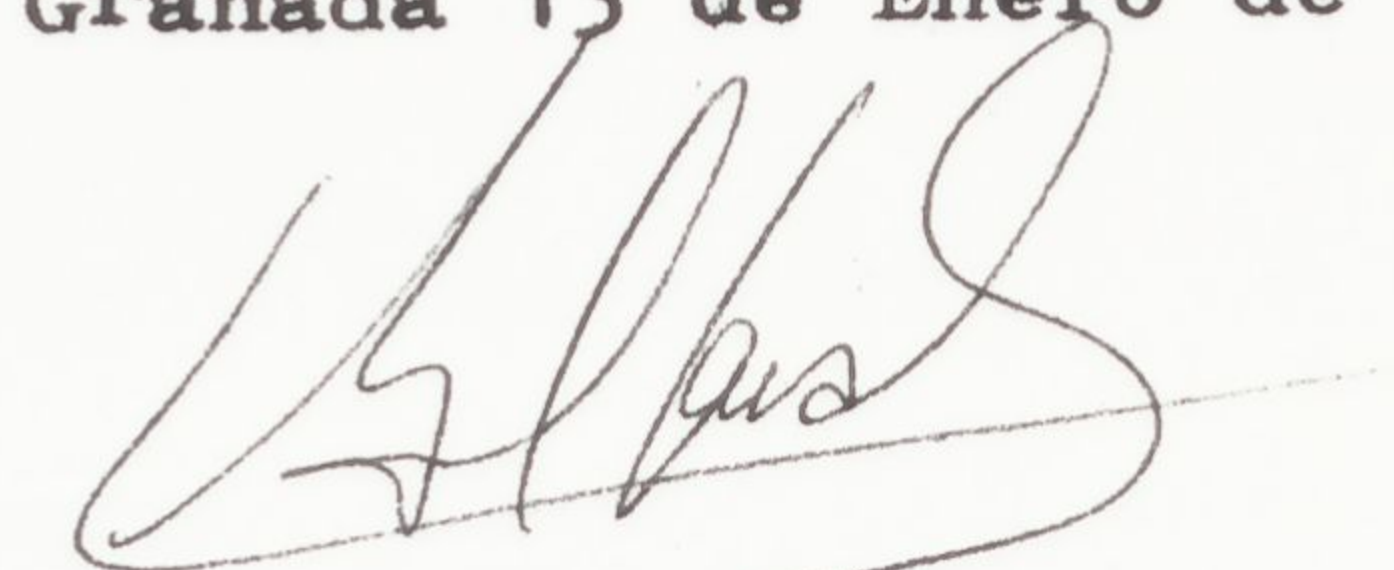


Firmado: Prof. Juan Francisco Arenas Rosado, Catedrático de Química-Física de la Universidad de Extremadura


Firmado: Prof. Juan Jesús López González, Profesor del Colegio Universitario de Jaén de la Universidad de Granada.

Trabajo presentado para aspirar al grado de DOCTOR EN CIENCIAS.

Granada 13 de Enero de 1983



Firmado: Manuel Fernández Gómez, Licenciado en Ciencias, Sección de Químicas

El Catedrático ponente:



Fdo. Manuel Cortijo Mérida

Esta Tesis Doctoral fue defendida por D. Manuel Fernández Gómez, Licenciado en Ciencias, Sección de Químicas, el día 7 de Mayo de 1983, ante el Tribunal constituido por:

- Presidente: Prof. Dr. D. Manuel Cortijo Mérida
- Vocal primero: Prof. Dr. D. Jesús Thomas Gómez
- Vocal segundo: Prof. Dr. D. Juan F. Arenas Rosado
- Vocal tercero: Prof. Dr. D. Carlos Sieiro del Nido
- Secretario: Prof. Dr. D. Juan Llor Esteban

obteniendo la calificación de "SOBRESALIENTE CUM LAUDE"

A mi mujer

A mis hijas

A mis padres

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento:

Al Dr. D. Juan Francisco Arenas Rosado, por sus múltiples enseñanzas y sugerencias con las que ha sido posible elaborar este trabajo y por haber despertado en mi el interés por la Espectroscopía.

Al Dr. D. Juan Jesús López González, compañero y amigo, por su generosidad y entrega en la inestimable ayuda prestada durante la elaboración de gran parte de este trabajo.

Al Dr. D. Manuel Cortijo Mérida, por el interés mostrado durante mi permanencia en el Departamento.

A M^a Isabel Pascual, por su inestimable colaboración en la mecanografía y elaboración de figuras de esta Tesis.

A los compañeros del Departamento de Matemáticas del Colegio Universitario de Jaén, por su desinteresada ayuda prestada en el manejo de ordenador.

Al Ministerio de Educación y Ciencia, con una de cuyas Becas de Formación de Personal Investigador se realizaron dos años de este trabajo,

y, en fin, a todos aquellos que, de una forma u otra, han hecho posible que esta Tesis vea la luz.

INDICE GENERAL

I.- INTRODUCCION	1
II.- VIBRACIONES TRIPLEMENTE DEGENERADAS	12
A.- El oscilador armónico isótropo en tres dimensiones ..	13
1.- Ecuación en valores propios	13
2.- Autofunciones, autovalores y degeneración de los estados	19
B.- Moléculas con vibraciones triplemente degeneradas ...	21
1.- Moléculas tetraédricas y octaédricas	22
2.- Moléculas icosaédricas	28
C.- Anarmonicidad de las vibraciones	40
1.- Moléculas tetraédricas y octaédricas	41
2.- Moléculas icosaédricas	42
III.- EFECTOS DE LA ANARMONICIDAD EN LOS SOBRETUNOS DE LAS VIBRACIONES TRIPLEMENTE DEGENERADAS	51
A.- Autofunciones de orden cero para las vibraciones tri- plemente degeneradas en moléculas tetraédricas y oc- taédricas	52
1.- Vibraciones T_{1u} de O_h y T_2 de T_d	53
2.- Vibraciones T_{2g} de O_h	63
B.- Cálculo de las perturbaciones en moléculas octaédri- cas y tetraédricas	79
1.- Elementos de matriz radiales	80
2.- Elementos de matriz angulares	87

3.- Energías corregidas de los niveles para vibraciones T_{1u} de moléculas O_h y vibraciones T_2 de moléculas T_d	93
4.- Energías corregidas para los niveles de vibraciones T_{2g} de moléculas O_h	97
5.- Frecuencias de las transiciones vibracionales	99
6.- Autofunciones perturbadas	104
7.- Intensidades de las transiciones	119
C.- Autofunciones de orden cero para las vibraciones triplemente degeneradas de moléculas icosaédricas	131
D.- Cálculo de las perturbaciones en moléculas icosaédricas	160
1.- Energía de los niveles para las vibraciones T_{1u} de I_h	160
2.- Frecuencias de las transiciones vibracionales	164
3.- Autofunciones perturbadas para las vibraciones T_{1u} de I_h	165
4.- Intensidades de las transiciones	168
IV.- VIBRACIONES CUADRUPLE Y QUINTUPLEMENTE DEGENERADAS	171
A.- El oscilador armónico isótropo en "n" dimensiones ...	172
1.- Ecuación en valores propios	172
2.- Autofunciones, autovalores y degeneración de los estados	177
B.- Moléculas con vibraciones cuádruple y quíntuplemente degeneradas	181
1.- Vibraciones cuádruplemente degeneradas	181
2.- Vibraciones quíntuplemente degeneradas	185

V.- EFECTOS DE LA ANARMONICIDAD EN LOS SOBRETONOS DE LAS VIBRACIONES CUADRUPLE Y QUINTUPLEMENTE DEGENERADAS	190
A.- Autofunciones de orden cero	191
1.- Vibraciones G_u de moléculas con simetría I_h	191
2.- Vibraciones H_g de moléculas con simetría I_h	199
B.- Cálculo de las perturbaciones	203
1.- Energías perturbadas para vibraciones G_u	203
2.- Energías perturbadas para las vibraciones H_g de I_h	211
3.- Frecuencias de las transiciones vibracionales ...	213
VI.- CONCLUSIONES	214
VII.- BIBLIOGRAFIA	218

INDICE DE TABLAS

Tabla II.1	24
Tabla II.2	27
Tabla III.1	56
Tabla III.2	67
Tabla III.3	70
Tabla III.4	72
Tabla III.5	76
Tabla III.6	82
Tabla III.7	82
Tabla III.8	83
Tabla III.9	84
Tabla III.10	85
Tabla III.11	88
Tabla III.12	89
Tabla III.13	90
Tabla III.14	91
Tabla III.15	92
Tabla III.16	96
Tabla III.17	98
Tabla III.18	112
Tabla III.19	116
Tabla III.20	129
Tabla III.21	129

INDICE DE FIGURAS

Tabla III.22	135
Tabla III.23	142
Tabla III.24	149
Tabla III.25	163
Tabla III.26	166
Tabla III.27	170
Tabla V.1	195
Tabla V.2	201
Tabla V.3	210
Tabla V.4	212
Fig.II.9	44
Fig.III.1	55
Fig.III.2	66
Fig.III.3	120
Fig.III.4	132
Fig.IV.1(a)	179
Fig.IV.1(b)	180
Fig.IV.2	183
Fig.IV.3	184
Fig.IV.4	186
Fig.IV.5	188
Fig.IV.6	189

INDICE DE FIGURAS

Fig.II.1	20
Fig.II.2	23
Fig.II.3	26
Fig.II.4	30
Fig.II.5	32
Fig.II.6	33
Fig.II.7	35
Fig.II.7'	37
Fig.II.8	39
Fig.II.9	44
Fig.III.1	55
Fig.III.2	66
Fig.III.3	120
Fig.III.4	132
Fig.IV.1(a)	179
Fig.IV.1(b)	180
Fig.IV.2	183
Fig.IV.3	184
Fig.IV.4	186
Fig.IV.5	188
Fig.IV.6	189

Durante mucho tiempo ha permanecido sin resolver completamente una aparente contradicción entre dos aproximaciones diferentes al estudio de las vibraciones moleculares degeneradas. Por una parte, la Teoría de Grupos predice que los sucesivos niveles sobretone de una determinada vibración deben desdoblarse en tantos como representaciones irreducibles aparezcan en la reducción de la v -ésima potencia simétrica de la representación irreducible de la que es base el primer estado excitado. Esto supone que dichos niveles sobretone sean, bien no degenerados, bien de degeneración 2, 3, 4 ó 5, que corresponden, como se detallará más adelante, a la dimensionalidad de la representación irreducible de la que es base el nivel sobretone objeto de estudio.

Por otra parte, la aproximación armónica, que ha sido hasta hace pocos años universalmente empleada en el campo de la espectroscopía molecular de vibración para la obtención de coordenadas normales, campos de fuerza, etc., predice para los niveles sobretone anteriormente mencionados una degeneración mucho mayor de la que realmente deben tener, como ya se explicará más adelante, dando lugar a lo que se conoce como degeneración accidental.

Esta discordancia es fruto de la insuficiencia del modelo del oscilador armónico para describir en detalle las vibraciones moleculares, esencialmente anarmónicas.

I.- INTRODUCCION

En este trabajo, el tratamiento anarmónico ha sido aplicado a moléculas tetraédricas, octaédricas e icosaédricas, obteniendo resultados acordes con las predicciones de la Teoría de Grupos.

Durante mucho tiempo ha permanecido sin resolver completamente una aparente contradicción entre dos aproximaciones diferentes al estudio de las vibraciones moleculares degeneradas. Por una parte, la Teoría de Grupos predice que los sucesivos niveles sobretono de una determinada vibración deben desdoblarse en tantos como representaciones irreducibles aparezcan en la reducción de la v -ésima potencia simétrica de la representación irreducible de la que es base el primer estado excitado. Esto supone que dichos niveles sobretono sean, bien no degenerados, bien de degeneración 2, 3, 4 ó 5, que corresponden, como se detallará más adelante, a la dimensionalidad de la representación irreducible de la que es base el nivel sobretono objeto de estudio.

Si consideramos únicamente el aspecto vibracional del problema, la aproximación armónica, que ha sido hasta hace pocos años universalmente empleada en el campo de la espectroscopía molecular de vibración para la obtención de coordenadas normales, campos de fuerza, etc., predice para los niveles sobretono anteriormente mencionados una degeneración mucho mayor de la que realmente deben tener, como ya se explicará más adelante, dando lugar a lo que se conoce como degeneración accidental.

Esta discordancia es fruto de la insuficiencia del modelo del oscilador armónico para describir en detalle las vibraciones moleculares, esencialmente anarmónicas.

En este trabajo, el tratamiento anarmónico ha sido aplicado a moléculas tetraédricas, octaédricas e icosaédricas, obteniendo resultados acordes con las predicciones de la Teoría de Grupos.

Si tratamos una molécula N-atómica como un cuerpo rígido, las vibraciones y rotaciones de dicha molécula pueden ser estudiadas independientemente y el operador hamiltoniano de rotación-vibración puede ser escrito como sigue (1-3):

$$H = \frac{1}{2} (L_x^2/I_A + L_y^2/I_B + L_z^2/I_C) + \frac{1}{2} \sum_k^N \frac{1}{m_k} P_k^2 + V \quad (I.1)$$

siendo los términos encerrados entre paréntesis la energía de rotación de la molécula como un cuerpo rígido y los otros dos términos representan las energías cinética y potencial debida a la oscilación de los átomos respecto de su posición de equilibrio.

Si consideramos únicamente el aspecto vibracional del problema, la ecuación en valores propios a resolver será:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2} \sum_k^N \frac{1}{m_k} \nabla_k^2 + V \right\} \Psi_{\text{vib}} = E \Psi_{\text{vib}} \quad (I.2)$$

y si introducimos las coordenadas normales definidas en (4,5), la ecuación (I.2) llega a ser:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i^{3N-6} \frac{\delta^2}{\delta Q_i^2} + \sum_i^{3N-6} \frac{1}{2} \lambda_i Q_i^2 \right\} \Psi = E \Psi \quad (I.3)$$

donde las $\lambda_i = 4\pi^2 \nu_i^2$, son las soluciones de la ecuación secular (6)

$$|G F - \lambda E| = 0 \quad (I.4)$$

Si factorizamos la función $\Psi = \prod_i \Psi_i$ y $E = \sum_i E_i$, entonces la ecuación (I.3) se puede desdoblar en 3N-6 ecuaciones del tipo de la

del oscilador armónico monodimensional cuya forma es:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\delta^2}{\delta Q_i^2} + \frac{1}{2} \lambda_i Q_i^2 \right\} \Psi_i = E_i \Psi_i \quad (\text{I.5})$$

cuyos autoestados vienen definidos por (7,8):

$$E_i = h\nu_i \left(\nu_i + \frac{1}{2} \right)$$

$$\Psi_i = N_{\nu_i} \exp(-\alpha_i Q_i^2/2) H_{\nu_i}(\sqrt{\alpha_i} Q_i) \quad (\text{I.6})$$

$$N_{\nu_i} = \left[\left(\frac{\alpha_i}{\pi} \right)^{1/2} \frac{1}{2^{\nu_i} (\nu_i)!} \right]^{1/2}$$

$$\alpha_i = \frac{2\pi}{\hbar} \nu_i$$

Si hubiese "d" vibraciones normales que tuviesen los mismos autovalores λ_i y, por tanto, las mismas frecuencias, estaríamos en el caso de un oscilador armónico isótropo "d"-degenerado, cuya ecuación en valores propios es:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2} \sum_j^d \frac{\delta^2}{\delta Q_{ij}^2} + \frac{1}{2} \lambda_i \sum_j^d Q_{ij}^2 \right\} \Psi_i = E_i \Psi_i \quad (\text{I.7})$$

siendo $\Psi_i = \prod_j^d \Psi_{ij}$ y $E_i = \sum_j^d E_{ij}$. Las soluciones de la ecuación

(I.7) tienen la forma:

$$E_{\nu_i} = \sum_j^d E_{ij} = h\nu_i \left(\nu_i + \frac{d}{2} \right)$$

$$\nu_i = \sum_j^d \nu_{ij}$$

(I.8)

$$\Psi_{\nu_i} = N_{\nu_i} \exp(-\alpha_i r_i^2/2) \prod_j^d H_{\nu_{ij}}(\sqrt{\alpha_j} Q_{ij})$$

$$r_i^2 = \sum_j^d Q_{ij}^2$$

$$N_{v_i} = \prod_j^d N_{v_{ij}}$$

Si consideramos la anarmonicidad de las vibraciones y, por tanto, la interacción de vibraciones, las autofunciones de los diferentes estados vibracionales para una molécula N-atómica tendrían la forma (10):

$$\Phi = \prod_i^{3N-6} \Psi_i(Q_i) + \chi(Q_1, Q_2 \dots Q_{3N-6}) \quad (\text{I.9})$$

no pudiéndose separar como en el caso de la aproximación armónica. Sin embargo, las funciones de onda de cada estado estacionario deben ser base de representación de algunas representaciones irreducibles del grupo puntual de simetría de la molécula, G, lo cual exige que lo sea cada uno de los sumandos de (I.9).

Según (9), si suponemos que se excita una vibración degenerada en la aproximación armónica, las autofunciones de los sucesivos niveles vibracionales serían:

- En el estado fundamental, $v_i = 0$, todos los $H_{v_{ij}}(\sqrt{\alpha_i} Q_{ij})$ son constantes y el término $\exp(-\alpha_i r_i^2/2)$ es invariante a todas las transformaciones del grupo puntual de simetría al que pertenece la molécula, por lo que resulta que el estado fundamental presenta siempre una autofunción totalmente simétrica y, por tanto, base de la representación trivial de G.

- En el primer estado excitado, $v_i = 1$, hay un total de "d" auto-funciones que se transforman como la serie

$$Q_{i1}, Q_{i2}, Q_{i3} \dots Q_{id}$$

puesto que los $H_{v_{ij}}(\sqrt{\alpha_i} Q_{ij})$ son lineales en Q_{ij} . Quiere esto decir que el primer estado excitado d-degenerado tiene la simetría de una de las representaciones irreducibles de G, con dimensión 2, 3, 4 ó 5.

- Para estados superiores, $v_i > 1$, hay que investigar como se transforma el producto

$$\prod_j^d H_{v_{ij}}(\sqrt{\alpha_i} Q_{ij}) = \text{cte. } Q_{i1}^{v_{i1}} Q_{i2}^{v_{i2}} \dots Q_{id}^{v_{id}} + \text{términos de menor grado} \quad (\text{I.10})$$

siendo $v_i = v_{i1} + v_{i2} + \dots + v_{id}$, el grado del polinomio.

Dicho polinomio se transformará como los monomios de grado v_i .

De tales monomios de grado v con d variables tenemos un total de

$$\frac{(v + d - 1)!}{v! (d - 1)!} \quad (\text{I.11})$$

que han de ser base de una representación reducible Γ_v del grupo puntual de simetría de la molécula. La reducción de Γ_v proporciona las representaciones irreducibles contenidas en la v-sima potencia simétrica de Γ :

$$\Gamma_v = [\Gamma^v] \quad (\text{I.12})$$

Por tanto, en el nivel $|v\rangle$ aparecerán tantos términos como representaciones irreducibles genere la reducción de Γ_v , los cuales tendrán una energía dada por (I.8) estando, por tanto, degenerados accidentalmente por haber despreciado en el hamiltoniano

no los términos de energía potencial de grado superior a 2.

Esta circunstancia se traduce en que el hamiltoniano usado es invariante a más operaciones de simetría que las contenidas en el grupo puntual al que pertenece la molécula.

Si escribimos el hamiltoniano en la forma

$$H = \sum_k^d \left(\frac{p_k^2}{2} + \frac{1}{2} \lambda Q_k^2 \right) \quad (I.13)$$

y definimos los operadores

$$\begin{aligned} a_k &= (1/2h\nu)^{1/2} (2\pi\nu Q_k + ip_k) \\ a_k^* &= (1/2h\nu)^{1/2} (2\pi\nu Q_k - ip_k) \end{aligned} \quad (I.14)$$

entonces

$$H = h\nu \sum_k^d (a_k^* a_k + 1/2) \quad (I.15)$$

de donde se puede ver que es invariante a todas las transformaciones del grupo SU(d) que es el grupo de todas las matrices unitarias de dimensiones d x d y determinante unidad (11-15). Las dimensiones de las representaciones irreducibles Γ_ν para estos grupos son dadas por (I.11) y sus bases son los monomios homogéneos (16)

$$\frac{x_1^{f_1} x_2^{f_2} \dots x_d^{f_d}}{f_1! f_2! \dots f_d!} \quad (I.16)$$

siendo $\sum_i f_i = \nu$.

Por tanto, las dimensiones de las representaciones irreducibles del grupo $SU(d)$ coincide con las del nivel $|v\rangle$ del oscilador armónico isótropo en d dimensiones (17), por lo que es de esperar que los niveles de aquel no se desdoblén en los que predice (I.12) a menos que se introduzcan en el hamiltoniano armónico los términos de anarmonicidad relevantes que hagan dicho hamiltoniano invariante sólo a las operaciones del grupo puntual de simetría de la molécula.

No hay en la bibliografía abundancia de datos experimentales acerca de las frecuencias de las transiciones sobretono en los espectros I.R. y Raman. Esta escasez es debida, de una parte, al hecho de que dichas transiciones sobretono aparecen a frecuencias relativamente altas y, de otra, al ánimo que ha movido a los experimentalistas a estudiar, principalmente, las transiciones fundamentales. Sin embargo, se ha podido encontrar valores de frecuencias para algunas transiciones sobretono de algunos modos normales triplemente degenerados de moléculas con simetría tetraédrica, T_d , y de moléculas con simetría octaédrica, O_h .

Para una molécula con simetría T_d , tipo XY_4 (metano, amonio, etc.) se presentan vibraciones $A_1 + E + 2T_2$ cuya descripción es

$$\begin{array}{ll} \nu_1: \nu (XY) A_1 & \nu_3: \nu (XY) T_2 \\ \nu_2: \delta (YXY) E & \nu_4: \delta (YXY) T_2 \end{array}$$

Asignaciones de frecuencias para los fundamentales y algunos sobretonos para tales vibraciones en moléculas como CH_4 , CF_4 y SiF_4 aparecen en (41-42).

Para moléculas con simetría O_h , tipo XY_6 (SF_6 , entre otros), se presentan vibraciones $A_{1g} + E_g + T_{2g} + 2T_{1u} + T_{2u}$, cuya descripción es:

$$\nu_1: \nu \text{ (XY) } A_{1g} \qquad \nu_2: \nu \text{ (XY) } E_g \qquad \nu_3: \delta \text{ (YXY) } T_{1u}$$

$$\nu_4: \nu \text{ (XY) } T_{1u} \qquad \nu_5: \delta \text{ (YXY) } T_{2g} \qquad \nu_6: \delta \text{ (YXY) } T_{2u}$$

Asignaciones de frecuencias para los fundamentales y sobretonos de tales vibraciones en la molécula de SF_6 aparecen en (43-47).

Tanto para las vibraciones T_{1u} de O_h como para las T_2 de T_d la Teoría de Grupos (9) predice, para sus segundos sobretonos, la aparición de dos transiciones vibracionales activas en I.R. Sin embargo, no se ha encontrado en la bibliografía una interpretación clara acerca del único pico observado en tales sobretonos. A la luz de nuestros resultados se ha podido dar una explicación razonable de tal hecho, la cual se expondrá detalladamente en el Capítulo III.

Para moléculas con simetría I_h , tal como la especie $B_{12}H_{12}$, sólo se ha podido encontrar en la bibliografía algunos valores de frecuencias relativas a transiciones fundamentales de algunos de los modos normales activos en I.R. y Raman (49), pero no se han localizado valores de frecuencias para las transiciones sobretono.

El objetivo de este trabajo ha sido obtener, mediante la Teoría de perturbaciones, los desdoblamientos completos de los niveles sobretono predichos por la Teoría de Grupos, en el caso de vibraciones triplemente degeneradas de moléculas con simetría tetraédrica, octaédrica e icosaédrica y para el caso de vibraciones cuádruple y quíntuplemente degeneradas para moléculas icosaédricas. Para ello:

- En el Capítulo II se han establecido las funciones de energía potencial para moléculas con simetría T_d , O_h e I_h , siendo este último caso desarrollado explícitamente por aparecer como nuevo. Asimismo, en este Capítulo se han descrito detalladamente los modos normales de vibración no degenerados y triplemente degenerados para una molécula con simetría I_h , tal como es la especie $B_{12}H_{12}^+$.
- En el Capítulo III se han establecido autofunciones de orden cero para vibraciones T_{1u} y T_{2g} de moléculas octaédricas, T_2 de moléculas tetraédricas y T_{1u} de moléculas icosaédricas. También en este capítulo se han establecido las representaciones matriciales T_1 , E y T_2 del grupo puntual O , así como las representaciones matriciales T_1 y H del grupo puntual I . Se han obtenido los términos de anarmonicidad relevantes a cada caso, para lo cual se han calculado y tabulado los elementos de matriz radiales y angulares que hacen al caso. Con ayuda de estos resultados se han calculado los valores de energía de los niveles y las frecuencias de las transiciones para las vibraciones T_2 de T_d , T_{1u} y T_{2g} de O_h y T_{1u} de I_h , así como las autofunciones perturbadas para las vibraciones T_2 de T_d , T_{1u} de O_h y T_{1u} de I_h . Se han obtenido expresiones para los coeficientes de Einstein de las transiciones activas en I.R. para dichas vibraciones; dichas expresiones permiten, junto con las fre-

cuencias de las transiciones, el cálculo de constantes de anarmonicidad y parámetros electroópticos. Asimismo se han encontrado relaciones entre los parámetros de anarmonicidad de Hetch y nuestras constantes de anarmonicidad para moléculas tetraédricas y octaédricas, y de esta relación junto con los valores numéricos dados por (39) para dichos parámetros en el caso del hexafluoruro de azufre, hemos establecido una relación de intensidades entre los dos picos esperados en el segundo sobretono $3\nu_3$ de O_h que justifica el que solo aparezca uno de ellos.

- En el Capítulo IV se han descrito los modos normales cuádruple y quíntuplemente degenerados para la molécula $B_{12}H_{12}^-$, así como un resumen acerca de la mecánica cuántica del oscilador armónico isótropo en 4 y 5 dimensiones.

- En el Capítulo V se han establecido autofunciones de orden cero para las vibraciones G_u y H_g de moléculas I_h .

Se han obtenido valores de energía para los niveles sobretono de dichas vibraciones G_u y H_g , así como los valores de frecuencias correspondientes a las transiciones activas.

II.- VIBRACIONES TRIPLEMENTE

Las fórmulas desarrolladas en este trabajo sólo adquirirán aplicabilidad cuando se disponga de suficientes datos experimentales acerca de los sobretonos de vibraciones triple, cuádruple y quíntuplemente degeneradas a las que se refiere este trabajo. Esperamos que esta aportación estimule de forma amplia la experimentación en esa línea.

[Faint header text, possibly a title or chapter reference]

[Faint text line]

$$|c_1 - 12| = 0$$

[Faint paragraph of text]

[Faint text line]

[Faint text line]

$$\left[\frac{1}{2} (v_1^2 + v_2^2 + v_3^2) \right] v = 0 \quad (11.1)$$

[Faint text line]

$$E = E_1 + E_2 + E_3$$

[Faint text line]

II.- VIBRACIONES TRIPLEMENTE DEGENERADAS.

[Faint text line]

$$E = \frac{1}{2} h \nu (v_1 + v_2 + v_3) \quad (11.2)$$

[Faint text line]

II.A.- El oscilador armónico isótropo en tres dimensiones.

En el caso de que la ecuación secular:

$$|G F - \lambda E| = 0$$

posea tres soluciones iguales $\lambda_a = \lambda_b = \lambda_c$, para las que corresponde una frecuencia de vibración $\nu = \lambda^{1/2}/2\pi$, habrá tres coordenadas normales Q_a , Q_b y Q_c asociadas con tal autovalor por lo que tenemos un oscilador armónico isótropo tridimensional en el espacio de las coordenadas normales Q .

1.- Ecuación en valores propios.

La ecuación de Schrödinger para tal oscilador queda pues en la forma

$$\frac{\delta^2 \Psi}{\delta Q_a^2} + \frac{\delta^2 \Psi}{\delta Q_b^2} + \frac{\delta^2 \Psi}{\delta Q_c^2} + \frac{2}{\hbar^2} \left[E - \frac{\lambda}{2} (Q_a^2 + Q_b^2 + Q_c^2) \right] \Psi = 0 \quad (\text{II.1})$$

que es factorizable en la forma:

$$\Psi(Q_a, Q_b, Q_c) = \Psi_1(Q_a) \Psi_2(Q_b) \Psi_3(Q_c) \quad \text{y} \quad E = E_1 + E_2 + E_3$$

lo que conduce a tres ecuaciones independientes del tipo

$$\frac{\delta^2 \Psi}{\delta Q_i^2} + \frac{2}{\hbar^2} \left[E_i - \frac{\lambda}{2} Q_i^2 \right] \Psi = 0$$

cuyos autovalores son de la forma $E_i = h\nu(v_i + \frac{1}{2})$ y por tanto

$$E = h\nu(V + \frac{3}{2}), \quad \text{con} \quad V = v_1 + v_2 + v_3 \quad (\text{II.2})$$

Haciendo los cambios de variable definidos por $q_i = \left(\frac{\lambda}{\hbar^2}\right)^{1/4} Q_i$

la ecuación (II.1) queda como:

$$-\frac{\hbar\lambda^{1/2}}{2} \left\{ \frac{\delta^2 \Psi}{\delta q_a^2} + \frac{\delta^2 \Psi}{\delta q_b^2} + \frac{\delta^2 \Psi}{\delta q_c^2} - (q_a^2 + q_b^2 + q_c^2) \Psi \right\} = E \Psi \quad (\text{II.3})$$

cuyos autovalores siguen siendo de la forma (II.2) y autofunciones

$$\Psi = \Psi_{v_1}(q_a) \Psi_{v_2}(q_b) \Psi_{v_3}(q_c) \quad (\text{II.4})$$

$$\Psi_{v_i}(q_i) = (2^{v_i} v_i! \sqrt{\pi})^{-1/2} H_{v_i}(q_i) e^{-q_i^2/2} \quad (\text{II.5})$$

Si se definen los operadores de momento lineal

$$p_i = -i\hbar \frac{\delta}{\delta q_i} \quad (\text{II.6})$$

la ecuación (II.3) puede escribirse en la forma

$$\frac{\hbar\lambda^{1/2}}{2} \left[\frac{p_a^2}{h^2} + \frac{p_b^2}{h^2} + \frac{p_c^2}{h^2} + q_a^2 + q_b^2 + q_c^2 \right] \Psi = E \Psi \quad (\text{II.7})$$

Si se hace el cambio de variables a coordenadas esféricas propuesto por Hund (18):

$$\begin{aligned} q_a &= r \operatorname{sen} \vartheta \cos \varphi \\ q_b &= r \operatorname{sen} \vartheta \operatorname{sen} \varphi \\ q_c &= r \cos \vartheta \end{aligned} \quad (\text{II.8})$$

entonces la ecuación (II.3) queda en la forma siguiente:

$$-\frac{\hbar\lambda^{1/2}}{2} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\delta}{\delta r} r^2 \frac{\delta}{\delta r} + \frac{1}{r^2 \operatorname{sen} \vartheta} \frac{\delta}{\delta \vartheta} \operatorname{sen} \frac{\delta}{\delta \vartheta} + \frac{1}{r^2 \operatorname{sen}^2 \vartheta} \frac{\delta^2}{\delta \varphi^2} - r^2 \right] \Psi = E \Psi \quad (\text{II.9})$$

o bien

$$\frac{1}{r^2} \frac{\delta}{\delta r} r^2 \frac{\delta \Psi}{\delta r} + \frac{1}{r^2 \operatorname{sen} \vartheta} \frac{\delta}{\delta \vartheta} \operatorname{sen} \vartheta \frac{\delta \Psi}{\delta \vartheta} + \frac{1}{r^2 \operatorname{sen}^2 \vartheta} \frac{\delta^2 \Psi}{\delta \varphi^2} + (\alpha - r^2) \Psi = 0 \quad (\text{II.10})$$

en donde se ha hecho $\alpha = \frac{2E}{\hbar^2 \lambda^{1/2}}$ (II.11)

Para la ecuación (II.10) es posible aplicar el método de factorización en la forma

$$\Psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r)\Theta(\vartheta)\Phi(\varphi) \quad (\text{II.12})$$

con lo que la parte en φ daría lugar a la ecuación

$$\frac{1}{\Phi} \frac{\delta^2 \Phi}{\delta \varphi^2} = -m^2 \quad (\text{II.13})$$

y las funciones en Φ serían

$$\Phi(\varphi) = (2\pi)^{-1/2} e^{\pm im\varphi} \quad (\text{II.14})$$

siendo "m" un número entero. Una vez conocida Φ , la parte en Θ puede escribirse como

$$\frac{1}{\operatorname{sen} \vartheta} \frac{\delta}{\delta \vartheta} \operatorname{sen} \vartheta \frac{\delta \Theta}{\delta \vartheta} + \left[1(1+1) - \frac{m^2}{\operatorname{sen}^2 \vartheta} \right] \Theta = 0 \quad (\text{II.15})$$

que a su vez con el cambio $x = \cos \vartheta$ se transforma en

$$(1-x^2) \frac{\delta^2 \Theta}{\delta x^2} - 2x \frac{\delta \Theta}{\delta x} + \left[1(1+1) - \frac{m^2}{1-x^2} \right] \Theta = 0 \quad (\text{II.16})$$

que es la ecuación asociada de Legendre cuyas soluciones son los polinomios asociados de Legendre definidos según

$$R(x) = \frac{1}{r} e^{-r^2/2} P(x) \quad (\text{II.22})$$

$$\Theta(1, |m|) = (-1)^{|m|} \left[\frac{(2l+1)(1-|m|)}{2(1+|m|)!} \right]^{1/2} \frac{1}{2^{l-|m|} l!} \frac{\delta^{1+|m|}}{\delta (\cos \vartheta)^{1+|m|}} (\cos^2 \vartheta - 1)^{|m|} \quad (\text{II.17})$$

$$\Theta(1, -|m|) = \left[\frac{(2l+1)(1-|m|)}{2(1+|m|)!} \right]^{1/2} \frac{1}{2^{l-|m|} l!} \frac{\delta^{1+|m|}}{\delta (\cos \vartheta)^{1+|m|}} (\cos^2 \vartheta - 1)^{|m|}$$

siendo "l" un número entero y cumpliéndose la relación $|m| \leq l$.

Las funciones angulares completas son pues de la forma

$$Y_{l, \pm |m|}(\vartheta, \varphi) = \Theta_{l, \pm |m|}(\vartheta) (2\pi)^{-1/2} e^{\pm i|m|\varphi} \quad (\text{II.18})$$

que son las conocidas como armónicos esféricos tesserales o de superficie para los que se suele seguir el convenio de fase de Condon y Shortley:

$$\Theta(1, |m|) = (-1)^{|m|} \Theta(1, -|m|) \quad (\text{II.19})$$

de modo que los armónicos esféricos con "m" positivo impar sean negativos. Asimismo es frecuente emplear no las funciones complejas dadas por (II.18) sino las reales:

$$Y_{l, m}^c = \frac{-Y_{l, m} + Y_{l, -m}}{(2)^{1/2}} ; \quad Y_{l, m}^s = \frac{Y_{l, m} - Y_{l, -m}}{i(2)^{1/2}} \quad (\text{II.20})$$

Finalmente para la parte en "r" queda la ecuación diferencial

$$\frac{\delta^2 R}{\delta r^2} + \frac{2}{r} \frac{\delta R}{\delta r} + \left[\alpha - r^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R = 0 \quad (\text{II.21})$$

y haciendo el cambio

$$R(r) = \frac{1}{r} e^{-r^2/2} F(r) \quad (\text{II.22})$$

se transforma en

$$\frac{\delta^2 F}{\delta r^2} - 2r \frac{\delta F}{\delta r} + \left[\alpha - 1 - \frac{1(1+1)}{r^2} \right] F = 0 \quad (\text{II.23})$$

Si se ensaya una solución del tipo $F(r) = r^\gamma f(r)$, queda la ecuación

$$\frac{\delta^2 f}{\delta r^2} + \left(\frac{2\gamma}{r} - 2r \right) \frac{\delta f}{\delta r} + \left[\alpha - 1 - 2\gamma - \frac{1(1+1)}{r^2} + \frac{\gamma(\gamma-1)}{r^2} \right] f = 0 \quad (\text{II.24})$$

que para ser llevada a un tipo conocido requiere que

$$\gamma = 1 + 1, \quad \text{ó} \quad \gamma = -1 \quad (\text{II.25})$$

valores de los que sólo resulta útil el primero, es decir que tendremos

$$\frac{\delta^2 f}{\delta r^2} + \left[\frac{2(1+1)}{r} - 2r \right] \frac{\delta f}{\delta r} + (\alpha - 21 - 3)f = 0 \quad (\text{II.26})$$

y si ahora hacemos el cambio adicional $\rho = r^2$, la ecuación anterior se transforma en

$$\rho \frac{\delta^2 g}{\delta \rho^2} + \left(1 + \frac{3}{2} - \rho \right) \frac{\delta g}{\delta \rho} + \frac{1}{4}(\alpha - 21 - 3)g = 0 \quad (\text{II.27})$$

Si se supone que $g(\rho)$ es expresable en serie de potencias en la forma

$$g(\rho) = \sum_n a_n \rho^n \quad (\text{II.28})$$

entonces la relación de recurrencia para los coeficientes es de la forma

$$\frac{a_{n+1}}{a_n} = \frac{n - \frac{1}{4}(\alpha - 21 - 3)}{n(n+1) + (n+1)(1+3/2)} \quad (\text{II.29})$$

y para que $g(\rho)$ sea finita el coeficiente a_{n+1} debe anularse para un cierto valor de "n", de donde

$$4n - \alpha + 21 + 3 = 0$$

$$\alpha = \frac{2E}{h\lambda^{1/2}} = \frac{2E}{h\nu} = 4n + 21 + 3$$

$$E = h\nu \left(2n + 1 + \frac{3}{2}\right) = h\nu \left(V + \frac{3}{2}\right) \quad (\text{II.30})$$

siendo evidentemente $V = 2n + 1$, y por lo tanto $l = V, V-2, V-4, \dots$ etc. Si además definimos:

$$\sigma = \frac{V + 1 + 1}{2} \quad \text{y} \quad s = 1 + \frac{1}{2} \quad (\text{II.31})$$

la ecuación (II.24) se transforma en la ecuación diferencial asociada de Laguerre:

$$\rho \frac{\delta^2 g}{\delta \rho^2} + (s+1-\rho) \frac{\delta g}{\delta \rho} + (\sigma-s)g = 0 \quad (\text{II.32})$$

cuyas soluciones son de la forma:

$$L_{\sigma}^s(\rho) = (-1)^s \sum_{k=0}^{\sigma-s} (-1)^k \frac{(\sigma!)^2}{(\sigma-s-k)! (s+k)! k!} \rho^k \quad (\text{II.33})$$

y pueden obtenerse de la generatriz:

$$U(\rho, u) = (-u)^s \frac{e^{-\rho u/1-u}}{(1-u)^{s+1}} = \sum_{\sigma=s}^{\infty} L_{\sigma}^s(\rho) \frac{u^{\sigma}}{\sigma!} \quad (\text{II.34})$$

y de la expresión:

$$L_{\sigma}^s(\rho) = \frac{\delta^s}{\delta \rho^s} \left[e^{\rho} \frac{\delta^{\sigma}}{\delta \rho^{\sigma}} (e^{-\rho} \rho^{\sigma}) \right] \quad (\text{II.35})$$

para valores enteros de los índices σ y s .

La función radial por lo tanto será de la forma

$$R_{\sigma s}(\rho) = \left[\frac{2(\sigma-s)!}{(\sigma!)^3} \right]^{1/2} \rho^{1/2(s-1/2)} e^{-\rho/2} L_{\sigma}^s(\rho) \quad (\text{II.36a})$$

ó

$$R_{v1}(r) = \left[\frac{2(v-1)/2!}{(v+1+1)/2!^3} \right]^{1/2} r^1 e^{-r^2/2} L_{\frac{v+1+1}{2}}^{1+1/2}(r^2) \quad (\text{II.36b})$$

normalizadas en la forma:

$$\int_0^{\infty} R^2(r) r^2 dr = \int_0^{\infty} \frac{1}{2} R^2(\rho) \rho^{1/2} d\rho = 1 \quad (\text{II.37})$$

2.- Autofunciones, autovalores y degeneración de los estados.

Conocidas las partes angulares y la parte radial, las autofunciones que definen los estados estacionarios del oscilador armónico isótropo en tres dimensiones, vienen dadas por

$$\Psi_{v1m}(r \vartheta \varphi) = R_{v1}(r) Y_{1m}(\vartheta \varphi) \quad (\text{II.38})$$

estando dada la parte radial por (II.36) y la parte angular por (II.18) ó (II.20).

La energía de los estados estacionarios viene dada por (II.30) y la degeneración de los mismos se obtiene si hacemos $d = 3$ en la expresión (I.11), resultando ser para un nivel $|v\rangle$

$$g = \frac{1}{2}(v+1)(v+2) \quad (\text{II.39})$$

La disposición de los niveles puede verse en la Fig.(II.1).

Fig.II.1.- Diagrama de niveles $|v\rangle$ para el oscilador armónico isótropo en tres dimensiones

II.B.- Moléculas con vibraciones triplemente degeneradas.

$$|7\rangle \quad \underline{E = (17/2)h\nu} \quad g = 36$$

$$|6\rangle \quad \underline{E = (15/2)h\nu} \quad g = 28$$

$$|5\rangle \quad \underline{E = (13/2)h\nu} \quad g = 21$$

$$|4\rangle \quad \underline{E = (11/2)h\nu} \quad g = 15$$

$$|3\rangle \quad \underline{E = (9/2)h\nu} \quad g = 10$$

$$|2\rangle \quad \underline{E = (7/2)h\nu} \quad g = 6$$

$$|1\rangle \quad \underline{E = (5/2)h\nu} \quad g = 3$$

$$|0\rangle \quad \underline{E = (3/2)h\nu} \quad g = 1$$

Fig.II.1.- Diagrama de niveles $|v\rangle$ para el oscilador armónico isó-
tropo en tres dimensiones

II.B.- Moléculas con vibraciones triplemente degeneradas.

1.- Moléculas tetraédricas y octaédricas.

Las propiedades de simetría de las vibraciones moleculares se pueden determinar a partir de la "representación molecular". La base de esta representación está formada por $3N$ coordenadas de desplazamiento del tipo

$$\Delta x_i, \Delta y_i, \Delta z_i$$

es decir que a cada uno de los N átomos de la molécula se asocian tres vectores unitarios dirigidos precisamente en direcciones paralelas a los ejes x , y , z . Esta representación en el caso más general es reducible y de su reducción puede saberse cuántas vibraciones de cada especie de simetría va a tener la molécula. Previamente, hay que descontar las representaciones irreducibles de las que son base T_x, T_y, T_z y R_x, R_y, R_z , que son las traslaciones y rotaciones de la molécula como un todo, respectivamente.

Las coordenadas normales Q definidas en la forma usual (4-5) son combinaciones lineales de las de desplazamiento, por lo que han de ser base de una representación equivalente a la representación molecular, es decir

$$Q_1, Q_2, \dots, Q_{3N-6} \text{ ó } Q_{3N-5}$$

son base de una representación reducible cuya reducción ha de ser la misma que la de la representación molecular, una vez descontadas las representaciones irreducibles de las que son base T_x, T_y, T_z y R_x, R_y, R_z . Es evidente, por tanto, que sólo podrá haber vibraciones triplemente degeneradas en moléculas cuyo grupo puntual de simetría tenga representaciones irreducibles tridimensionales, es decir, en moléculas con simetría tetraédrica, octaédrica e icosaédrica.

1.- Moléculas tetraédricas y octaédricas.

Moléculas tetraédricas de importancia práctica son exclusivamente las de simetría T_d , tales como:

- a) Moléculas neutras: CH_4 , SiH_4 , GeH_4 , CF_4 , CCl_4 , SiF_4 , $SiCl_4$, $TiCl_4$, VCl_4 , $GeCl_4$, $C_{10}H_{18}$ (adamantano), etc.
- b) Iones inorgánicos: NH_4^+ , PH_4^+ , BH_4^- , BF_4^- , $AlCl_4^-$, $FeCl_4^-$, SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , ClO_4^- , SiO_4^{4-} , CrO_4^{2-} , MnO_4^- , etc.

Por reducción de la representación molecular o utilizando las expresiones en función de los números de series de núcleos equivalentes (10) se llega a que las $3N-6 = 9$ vibraciones normales de las moléculas tetraédricas XY_4 se distribuyen según $A_1 + E + 2T_2$, es decir, hay dos modos de vibración triplemente degenerados. La descripción de los modos de vibración de una molécula XY_4 de simetría T_d puede verse en la Fig.II.2, de acuerdo con (10). En la Tabla II.1 se han resumido las frecuencias fundamentales de vibración para unas pocas moléculas tetraédricas frecuentes, de acuerdo con (19)

Fig.II.2.- Modos normales de vibración de una molécula tetraédrica, XY_4 .

TABLA II.1.- Resumen de frecuencias fundamentales de algunas moléculas e iones tetraédricos, XY_4 .

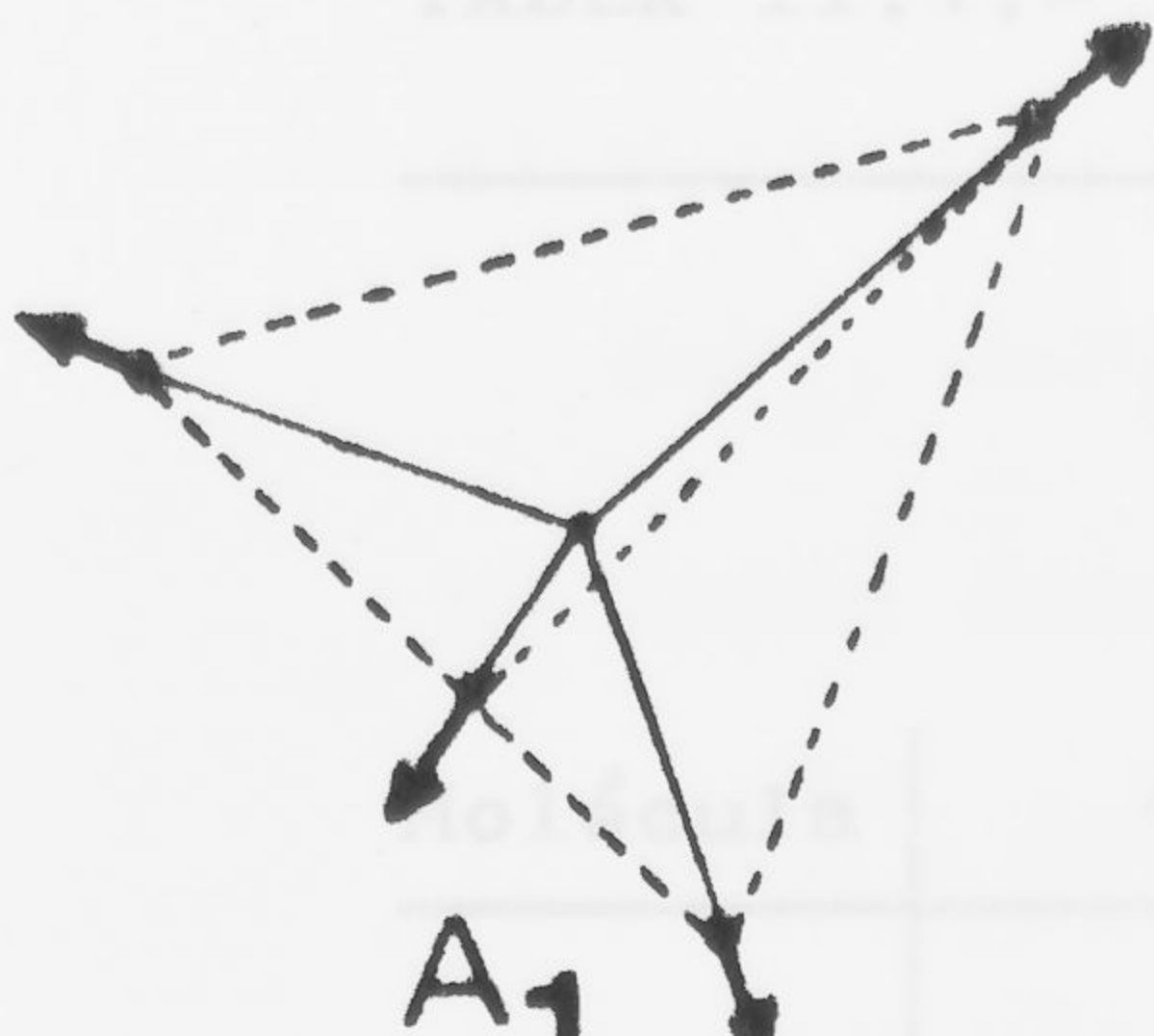
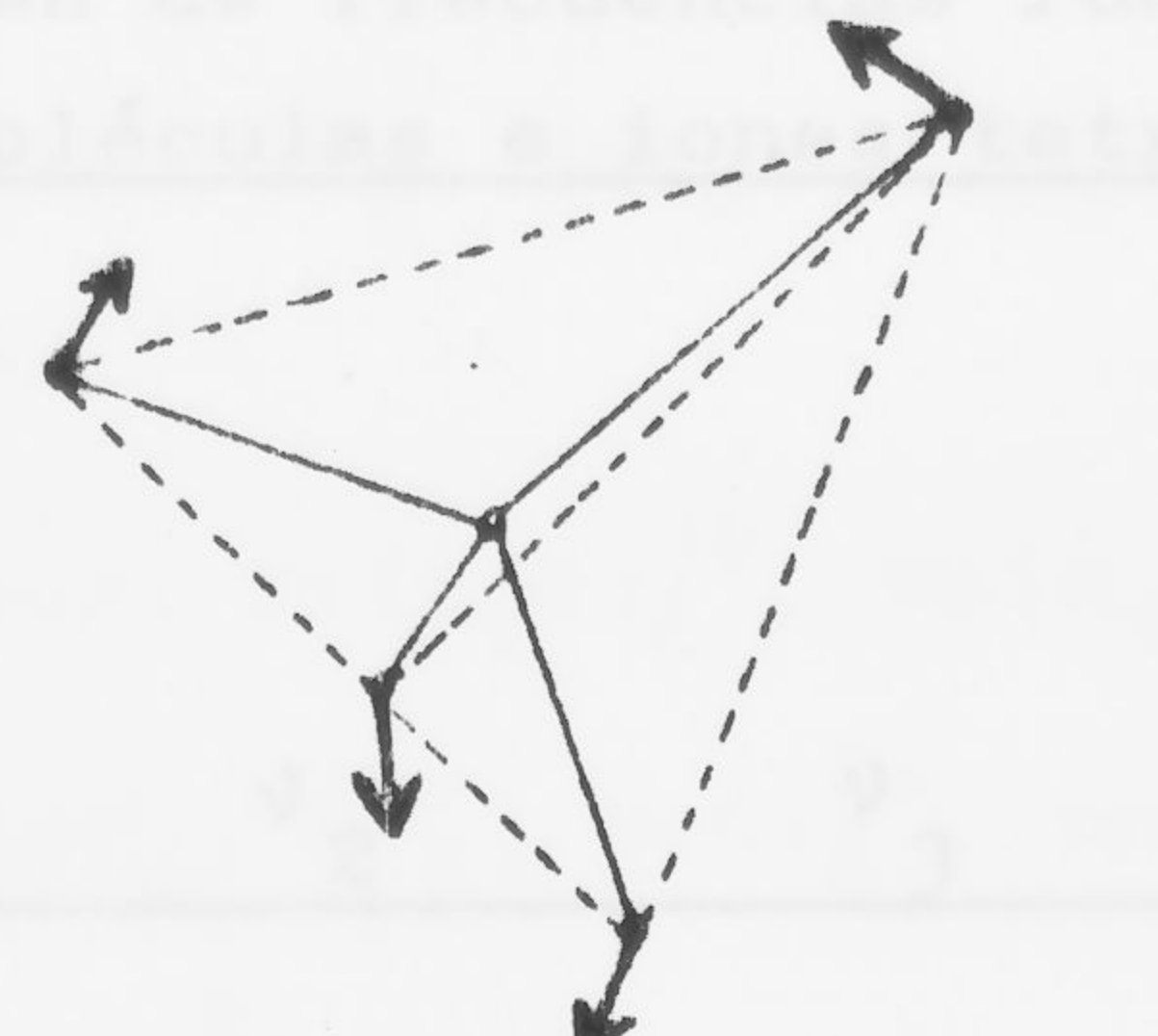
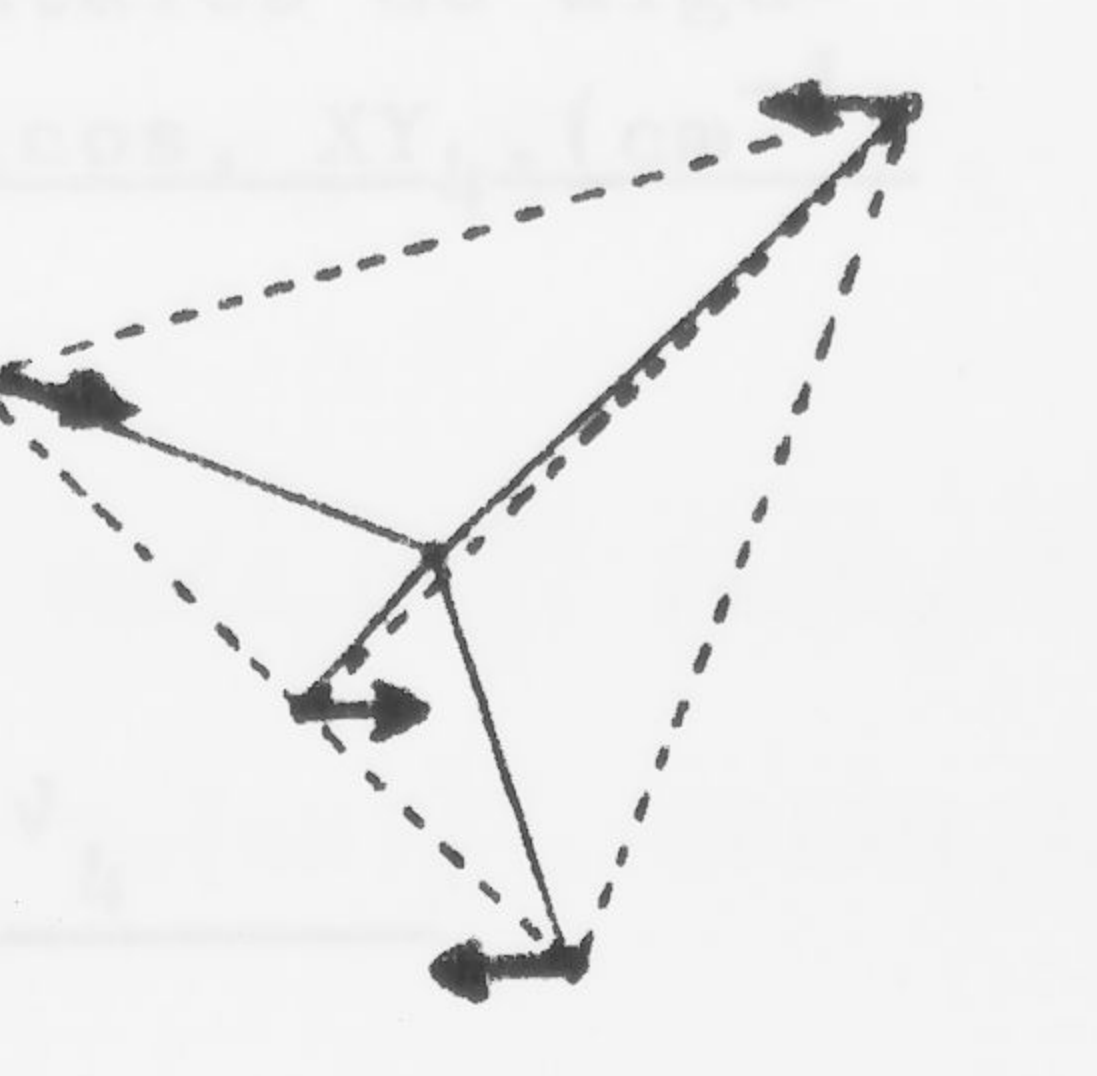
				
A_1	E	E		
CH_4	2917	1534	3019	1306
SiH_4	2180	970	2183	910
GeH_4	106	931		819
CF_4	948	133	1081	
CCl_4	800	285	1010	390
$COCl_4$	459	212	790-762	314
$SiCl_4$	424	150	608	221
$TiCl_4$	388	119	490-375	139
$VOCl_4$	383	150	775	128-107
$UOCl_4$	3040	150	3145	1400
UO_2Cl_2	2254	1210	2244	1080
PF_5	2304	1040	2370	930
		T_2		
		T_2		

Fig.II.2.- Modos normales de vibración de una molécula tetraédrica, XY_4 .

TABLA II.1.- Resumen de frecuencias fundamentales de algunas moléculas e iones tetraédricos, XY_4 , (cm^{-1})

Molécula	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
CH_4	2917	1534	3019	1306
SiH_4	2180	970	2183	910
GeH_4	2106	931	2114	819
CF_4	908	435	1281	628
SiF_4	800	268	1010	390
CCl_4	459	218	790-762	314
SiCl_4	424	150	608	221
TiCl_4	388	119	490-506	139
VCl_4	383	128	475	128-150
NH_4^+	3040	1680	3145	1400
$^{11}\text{BH}_4^-$	2264	1210	2244	1080
PH_4^+	2304	1040	2370	930

Moléculas octaédricas de interés práctico son especialmente los complejos octaédricos de simetría O_h , así como algunas moléculas XY_6 de idéntica simetría, tales como:

- a) Moléculas neutras: SF_6 , SeF_6 , TeF_6 , CrF_6 , MoF_6 , WF_6 , ReF_6 , RuF_6 , OsF_6 , etc.
- b) Iones inorgánicos: $Cr(H_2O)_6^{3+}$, $Ni(H_2O)_6^{2+}$, $Mn(H_2O)_6^{2+}$, $Fe(H_2O)_6^{2+}$, TiF_6^{2-} , SiF_6^{2-} , AsF_6^- , PF_6^- , $GeCl_6^{2-}$, $SnCl_6^{2-}$, $Fe(CN)_6^{3-}$, $Cr(NH_3)_6^{3+}$, $Co(NH_3)_6^{3+}$, $Ni(NH_3)_6^{2+}$, etc.

Para moléculas octaédricas, en general, podrán existir vibraciones triplemente degeneradas de los tipos T_{1g} , T_{1u} , T_{2g} y T_{2u} (10). En el caso de moléculas e iones del tipo XY_6 las $3N-6 = 15$ vibraciones normales se distribuyen en la forma $A_{1g} + E_g + 2T_{1u} + T_{2g} + T_{2u}$, esto es, hay cuatro modos triplemente degenerados. La descripción de las vibraciones normales de una molécula XY_6 puede verse en la Fig.II.3 de acuerdo con (10). En la Tabla II.2 se han resumido las frecuencias de las vibraciones fundamentales de algunas moléculas e iones octaédricos significativos, de acuerdo con (19).

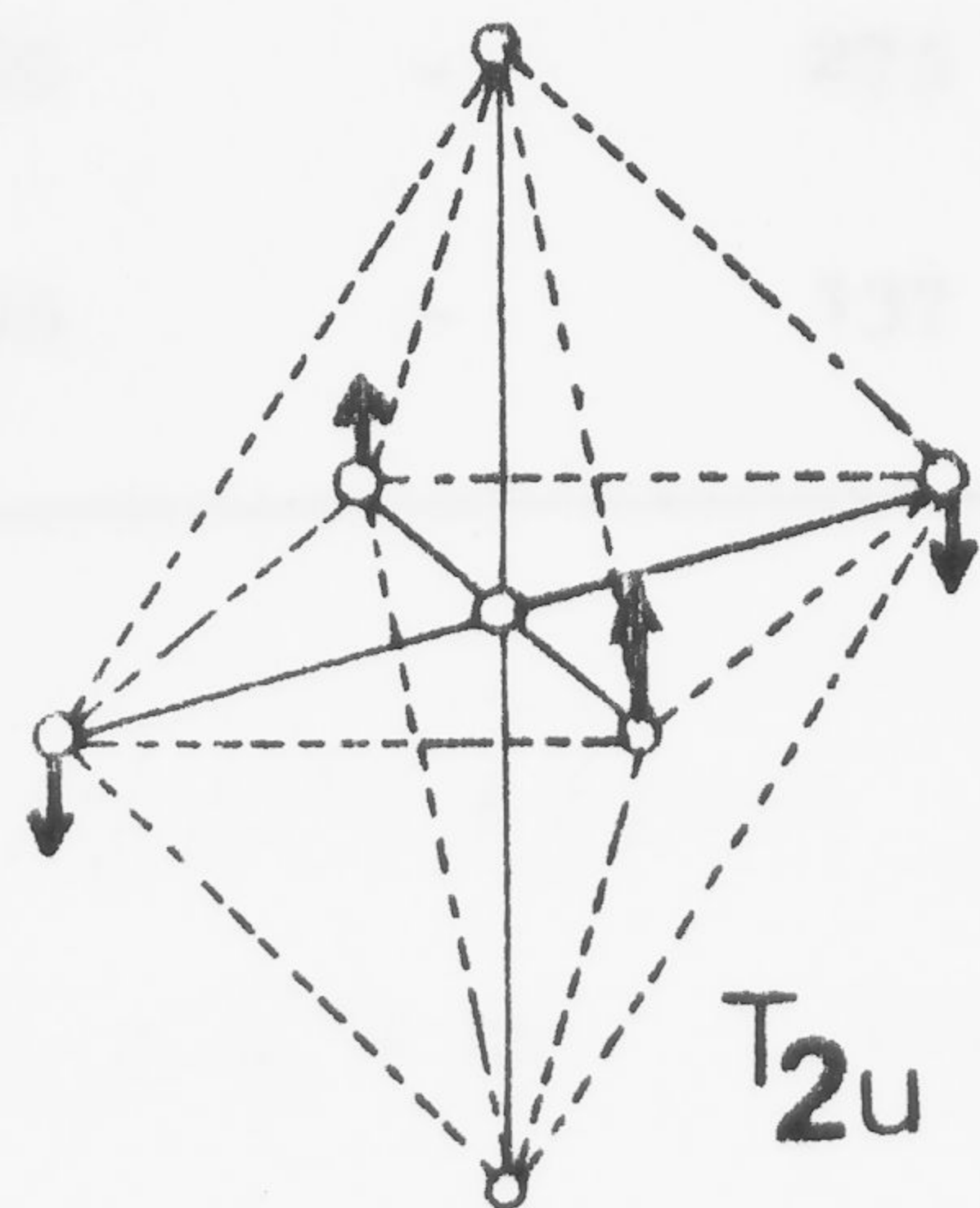
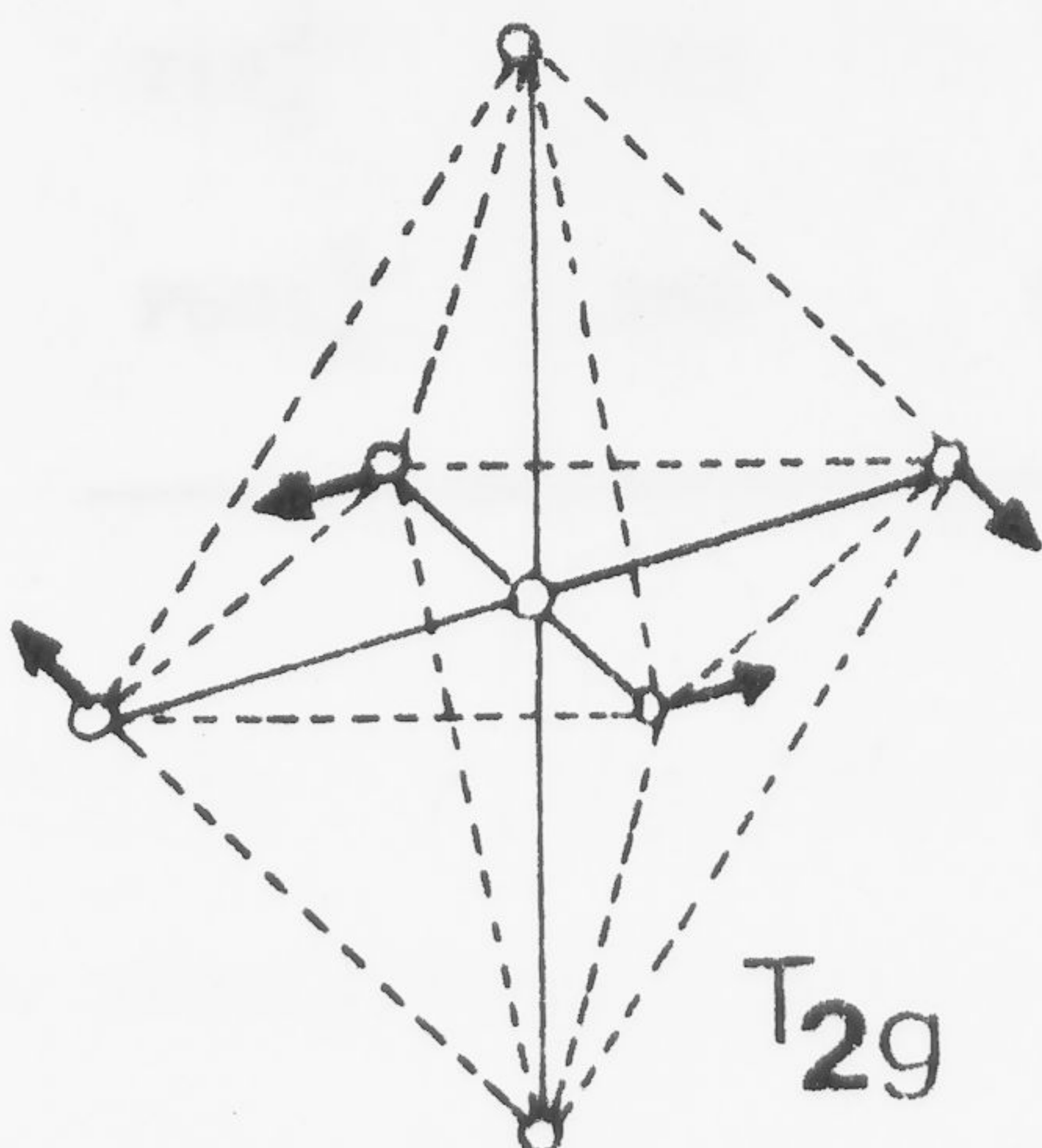
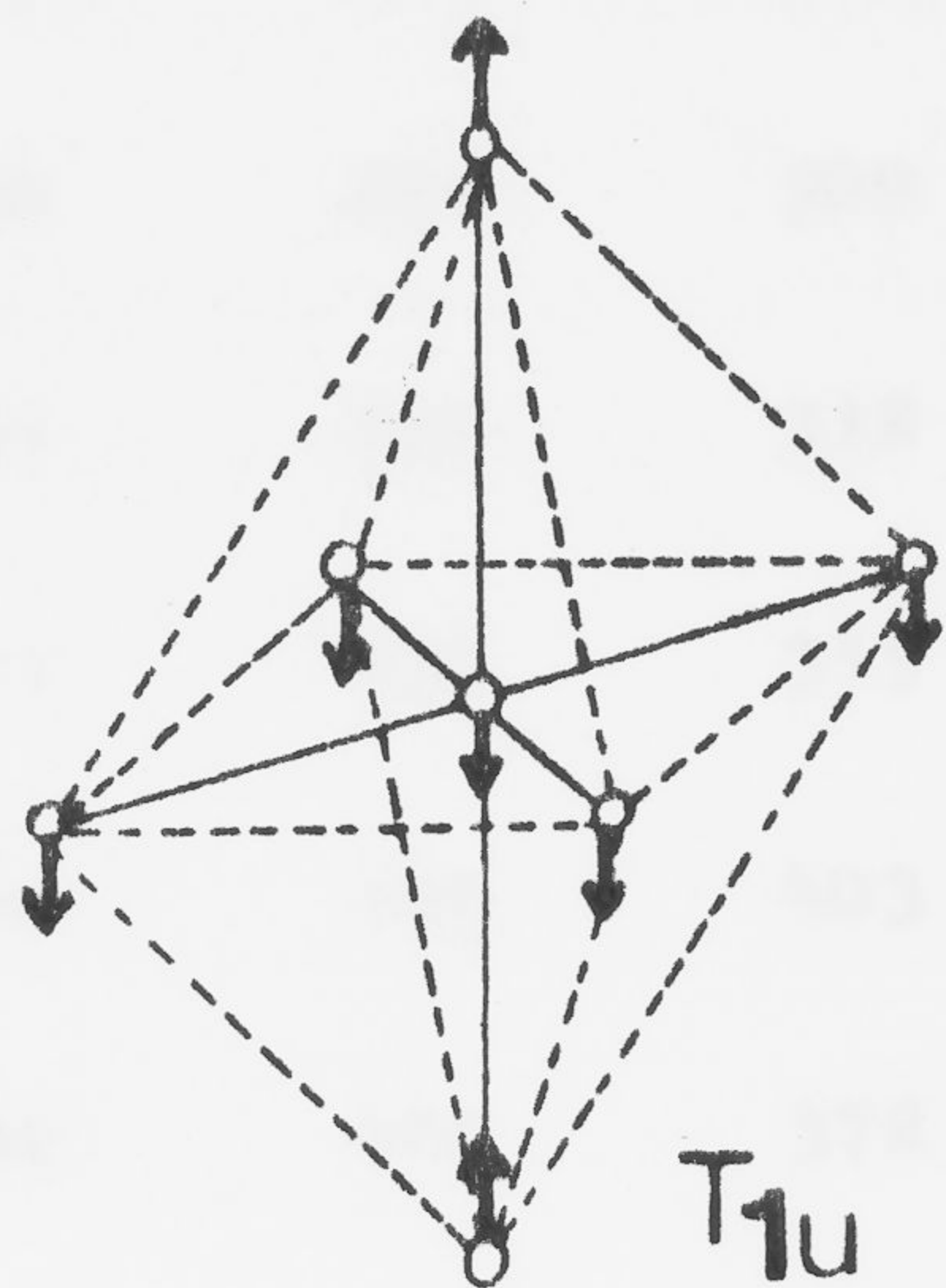
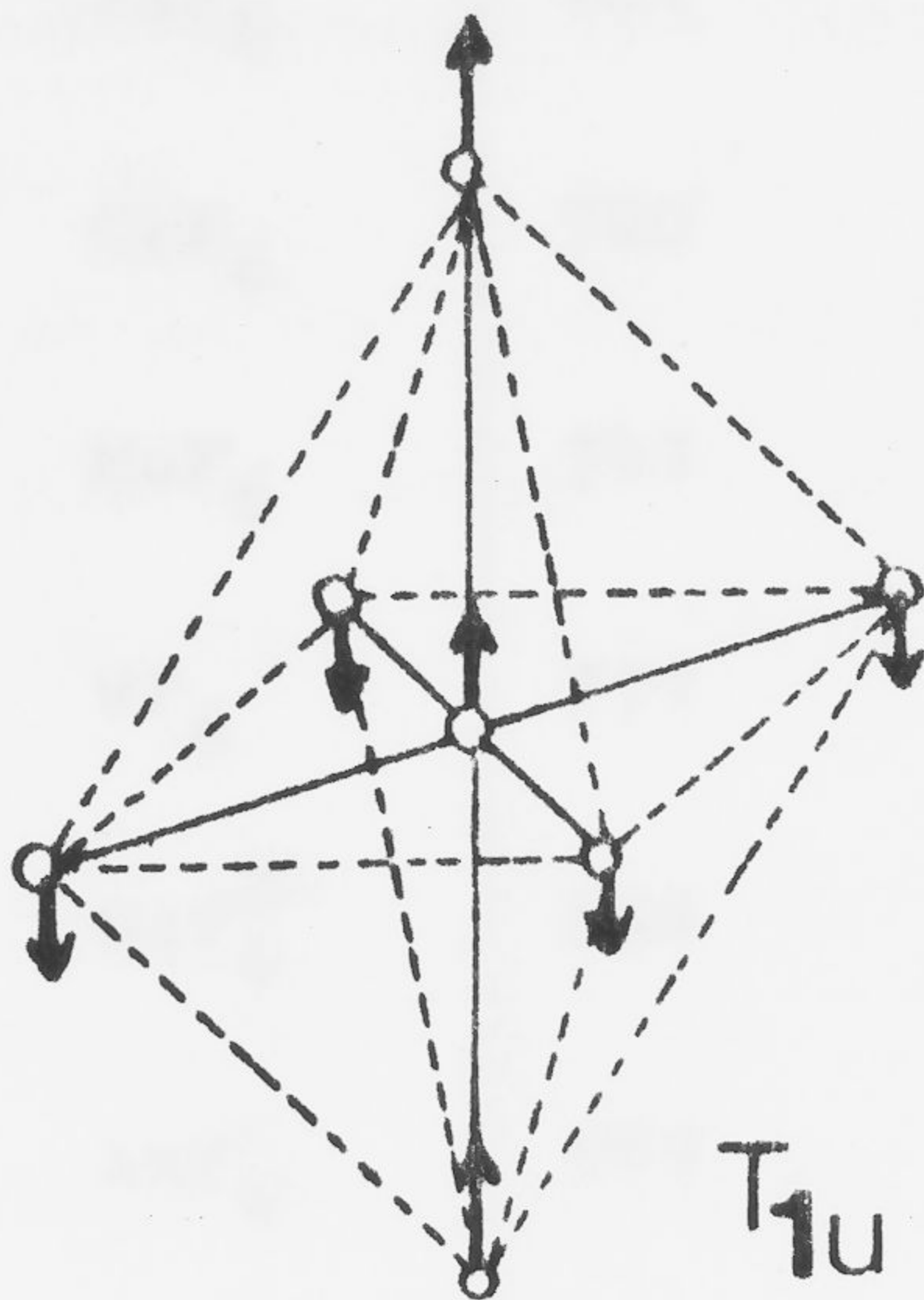
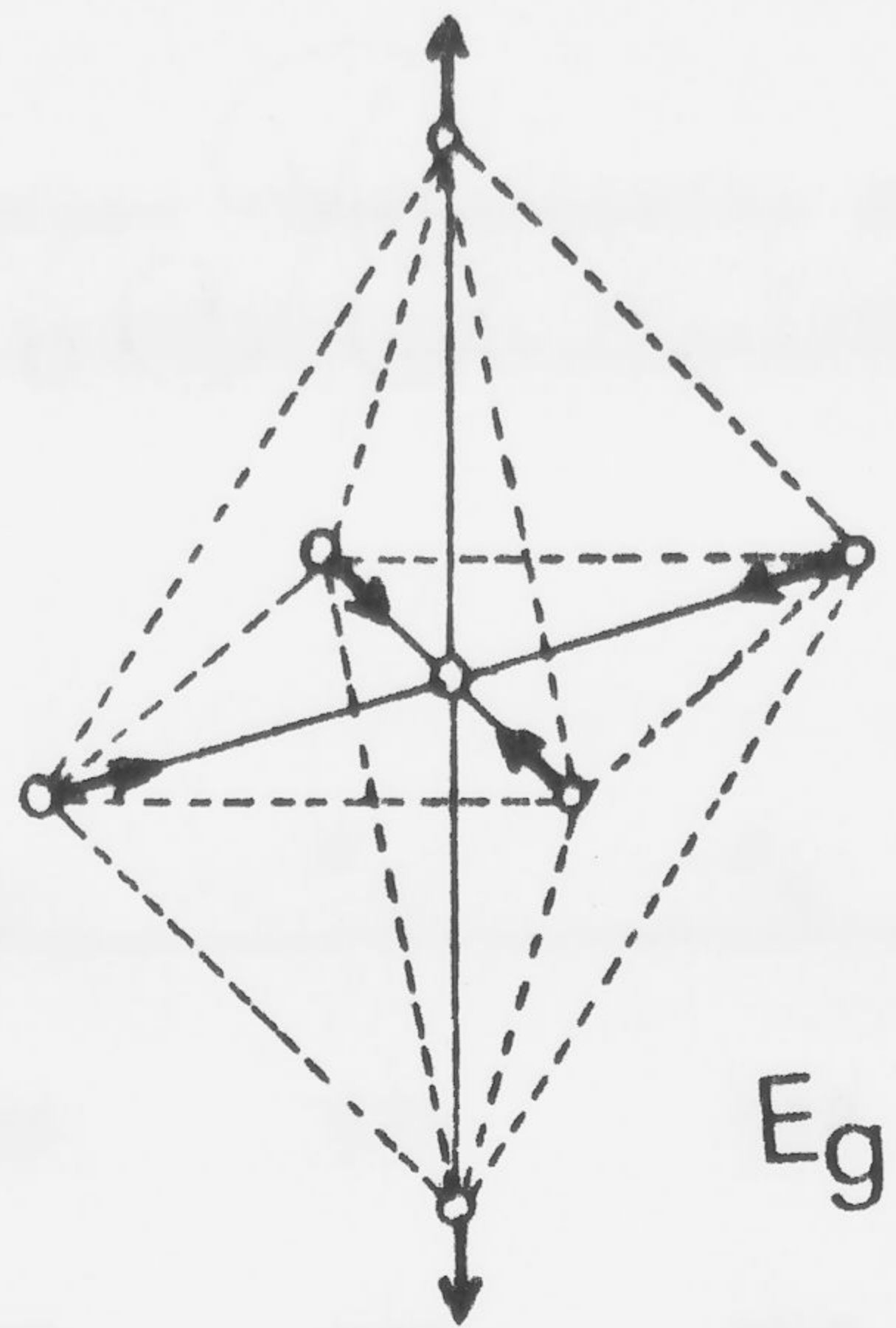
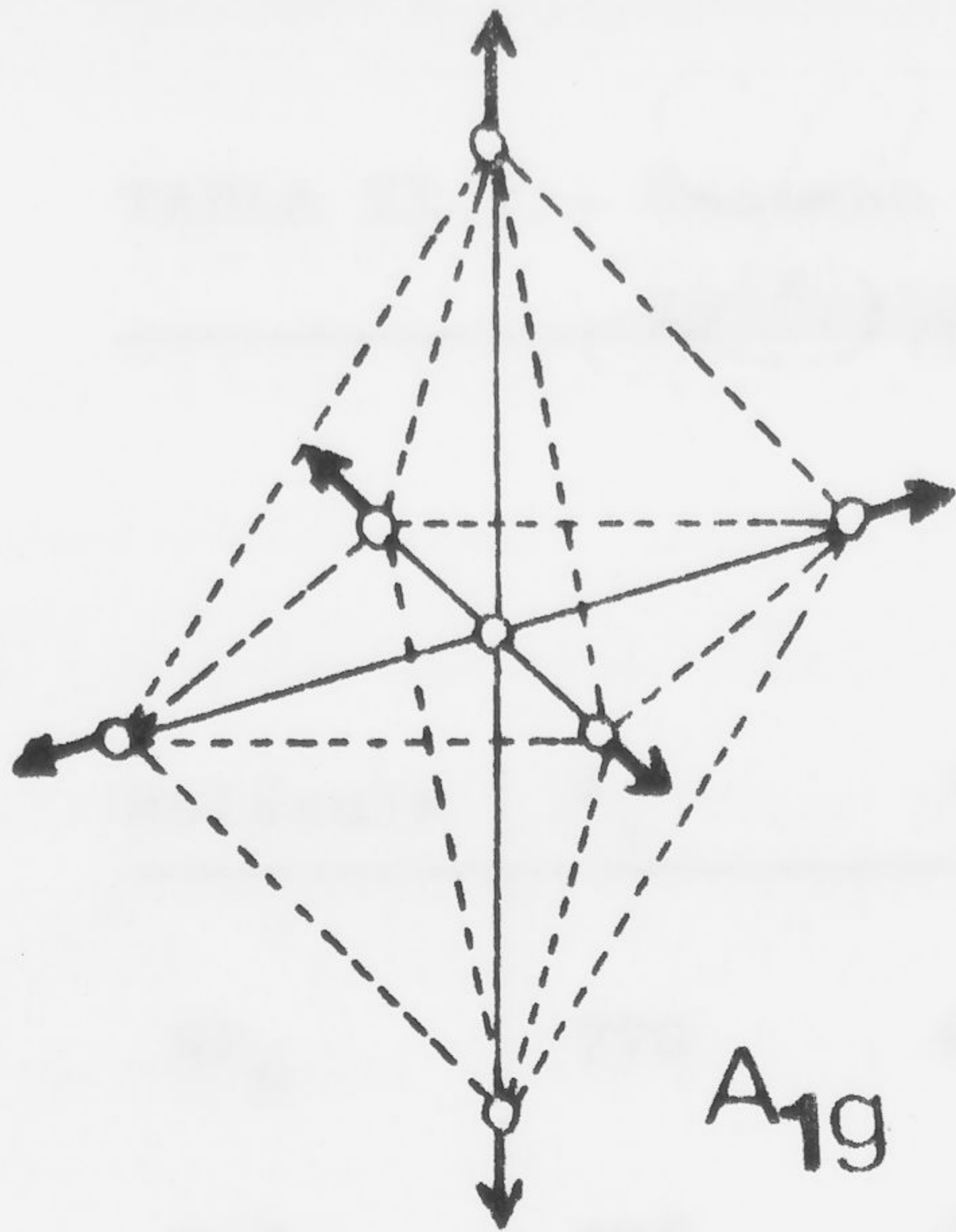


Fig.II.3.- Modos normales de vibración de una molécula octaédrica, XY_6 .

TABLA II.2.- Resumen de frecuencias fundamentales de algunas moléculas e iones octaédricos, XY_6 , (cm^{-1})

Molécula	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5	ν_6
SF_6	770	640	939	614	522	349
SeF_6	708	661	780	437	403	262
TeF_6	701	674	752	325	313	195
CrF_6	720	650	790	266	309	110
MoF_6	741	643	741	262	312	122
WF_6	771	673	711	258	315	134
SiF_6^{2-}	656	466	740	485	403	-
AsF_6^-	679	565	700	400	372	-
SnCl_6^{2-}	314	235	313	-	157	-
GeCl_6^{2-}	318	213	293	205	191	-
TlF_6^{2-}	613	-	560	-	275	-
PbCl_6^{2-}	288	215	265	-	137	-

2.- Moléculas icosaédricas.

Finalmente, las moléculas icosaédricas pueden presentar también vibraciones triplemente degeneradas, dada la existencia de representaciones irreducibles tridimensionales en el grupo I_h . El interés de este caso es, obviamente, mucho menor ya que moléculas con esta simetría son muy raras, como por ejemplo los iones $B_{12}H_{12}^{=}$, $B_{12}D_{12}^{=}$ y $B_{12}Cl_{12}^{=}$ y la molécula $C_{20}H_{20}$, pero deben ser considerados para cubrir todos los casos posibles.

Para una "molécula" como $B_{12}H_{12}^{=}$ los $3N - 6 = 66$ modos normales de vibración se distribuyen por especies de simetría en la forma $2A_g + T_{1g} + 3T_{1u} + 2T_{2u} + 2G_g + 2G_u + 4H_g + 2H_u$. La distribución se ha hecho utilizando las expresiones en función de los números de series de núcleos equivalentes dadas por (20), y que reproducimos a continuación:

$$A_g: 3m + 2m_d + m_2 + m_3 + m_5 = 2$$

$$A_u: 3m + m_d = 0$$

$$T_{1g}: 9m + 4m_d + 2m_2 + m_3 + m_5 - 1 = 1$$

$$T_{1u}: 9m + 5m_d + 3m_2 + 2m_3 + 2m_5 + m_0 - 1 = 3$$

$$T_{2g}: 9m + 4m_d + 2m_2 + m_3 = 0$$

$$T_{2u}: 9m + 5m_d + 3m_2 + 2m_3 + m_5 = 2 \quad (II.40)$$

$$G_g: 12m + 6m_d + 3m_2 + 2m_3 + m_5 = 2$$

$$G_u: 12m + 6m_d + 3m_2 + 2m_3 + m_5 = 2$$

$$H_g: 15m + 8m_d + 4m_2 + 3m_3 + 2m_5 = 4$$

$$H_u: 15m + 7m_d + 3m_2 + 2m_3 + m_5 = 2$$

siendo $m_0 = m = m_2 = m_3 = m_d = 0$ y $m_5 = 2$, y además

$$N = 120m + 60m_d + 30m_2 + 20m_3 + 12m_5 + m_0 = 24 \quad (II.41)$$

Es decir que existirán modos vibracionales triplemente degenerados de tres especies de simetría distintas.

No existen en la bibliografía descripciones de tales vibraciones moleculares por lo que hemos intentado obtener una descripción gráfica de las mismas por adaptación en simetría de distintas series de coordenadas internas. Para ello y para mayor sencillez hemos empezado por suponer un esqueleto X_{12} , esto es doce átomos ocupando los vértices de un icosaedro regular, tal como se ve en la Fig.II.4. En este caso tendríamos $3N - 6 = 30$ vibraciones normales distribuidas en la forma $A_g + T_{1u} + T_{2u} + G_g + G_u + 2H_g + H_u$, ya que $m_0 = m_1 = m_2 = m_3 = m_d = 0$ y $m_5 = 1$.

En primer lugar hemos partido de una serie de coordenadas internas equivalentes, que pueden ser vistas en la Fig.II.4, cada una de las cuales representa el desplazamiento del átomo correspondiente en dirección radial, es decir, a lo largo de los ejes de orden cinco. Aplicando el operador de proyección (21)

$$\hat{P}_{\Gamma\alpha} = \frac{n_\alpha}{g} \sum_R \chi_\alpha(R) R \quad (\text{II.42})$$

correspondiente a la representación A_g de I_h , a una cualquiera de tales coordenadas internas, tenemos por ejemplo:

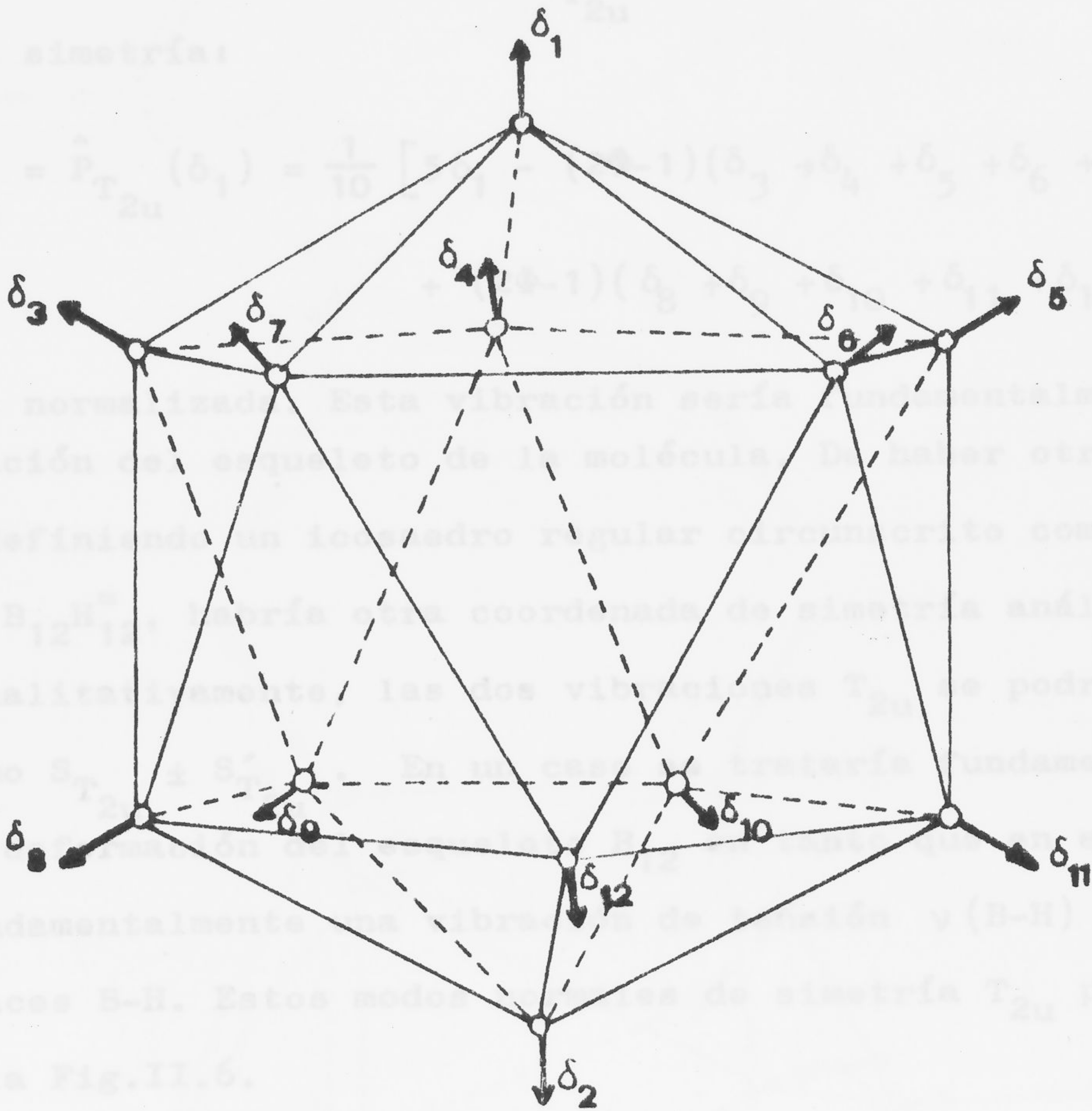
$$S_{A_g} = \hat{P}_{A_g}(\delta_1) = (12)^{-1/2} \sum_{i=1}^{12} \delta_i \quad (\text{II.43})$$

ya normalizada la combinación lineal. Es decir, que esta vibración de simetría A_g sería esencialmente una de "respiración" del icosaedro. Resulta fácil deducir que si hubiese otros doce átomos exteriores como en el ión $B_{12}H_{12}^-$, tendríamos dos series de

coordenadas internas equivalentes con cada una de las cuales obtenemos una coordenada de simetría S_{A_g} como la anterior, y que las dos vibraciones A_g se podrían describir cualitativamente como $S_{A_g} \pm S_{A_g}$ teniendo en un caso una vibración de respiración de toda la molécula y en el otro caso una tensión y (B-B) de los doce enlaces B-B moviéndose en fase. Estos dos modos normales de simetría A_g pueden verse en la Fig.II.3.

Si aplicamos el operador $\hat{P}_{T_{2u}}$ entonces obtenemos la coordenada de simetría:

$$S_{T_{2u}} = \hat{P}_{T_{2u}}(\delta_i) = \frac{1}{10} [(\delta_1 - \delta_2)(\delta_3 + \delta_4 + \delta_5 + \delta_6 + \delta_7) + (\delta_8 - \delta_9)(\delta_{10} + \delta_{11} + \delta_{12}) - 3\delta_{12}] \quad (II.44)$$



una vez normalizada esta vibración sería esencialmente una deformación del esqueleto de la molécula. Dejar otros doce átomos como definidos en el octaedro regular y considerar como en el caso del $B_{12}H_{12}$ la misma coordenada de simetría análoga, por lo que, cualitativamente las dos vibraciones T_{2u} se podrían describir como $S_{T_{2u}} \pm S_{T_{2u}}$. En un caso la tensión y (B-B) de los doce enlaces B-B. Estos modos normales de simetría T_{2u} pueden verse en la Fig.II.6.

Para describir la vibración T_{1u} de una molécula icosaédrica X_{12} , hemos partido de una serie de coordenadas internas equivalentes consistentes en la tensión de todos los enlaces δ_{11} de dicha molécula, es decir en la tensión de las 30 aristas del icosaedro. Aplicando el operador $\hat{P}_{T_{1u}}$ a una de ellas se obtiene:

Fig.II.4.- Distribución espacial y coordenadas de desplazamiento δ_i de los átomos de un esqueleto X_{12} .

coordenadas internas equivalentes con cada una de las cuales obtendríamos una coordenada de simetría S_{A_g} como la anterior, y que las dos vibraciones A_g se podrían describir cualitativamente como $S_{A_g} \pm S'_{A_g}$ teniendo en un caso una vibración de respiración de toda la molécula y en el otro caso una tensión ν (B-H) de los doce enlaces B-H moviéndose en fase. Estos dos modos normales de simetría A_g pueden verse en la Fig.II.5.

Si aplicamos el operador $\hat{P}_{T_{2u}}$ entonces obtenemos la coordenada de simetría:

$$S_{T_{2u}} = \hat{P}_{T_{2u}}(\delta_1) = \frac{1}{10} [5\delta_1 - (2\Phi-1)(\delta_3 + \delta_4 + \delta_5 + \delta_6 + \delta_7) + (2\Phi-1)(\delta_8 + \delta_9 + \delta_{10} + \delta_{11} + \delta_{12}) - 5\delta_2] \quad (\text{II.44})$$

una vez normalizada. Esta vibración sería fundamentalmente una deformación del esqueleto de la molécula. De haber otros doce átomos definiendo un icosaedro regular circunscrito como en el caso del $B_{12}H_{12}^=$, habría otra coordenada de simetría análoga, por lo que, cualitativamente, las dos vibraciones T_{2u} se podrían describir como $S_{T_{2u}} \pm S'_{T_{2u}}$. En un caso se trataría fundamentalmente de una deformación del esqueleto B_{12} en tanto que en el otro sería fundamentalmente una vibración de tensión ν (B-H) de los doce enlaces B-H. Estos modos normales de simetría T_{2u} pueden verse en la Fig.II.6.

Para describir la vibración T_{1u} de una molécula icosaédrica X_{12} , hemos partido de una serie de coordenadas internas equivalentes consistente en la tensión de todos los enlaces δr_{ij} de dicha molécula, es decir en la tensión de las 30 aristas del icosaedro. Aplicando el operador $\hat{P}_{T_{1u}}$ a una de ellas se obtiene:

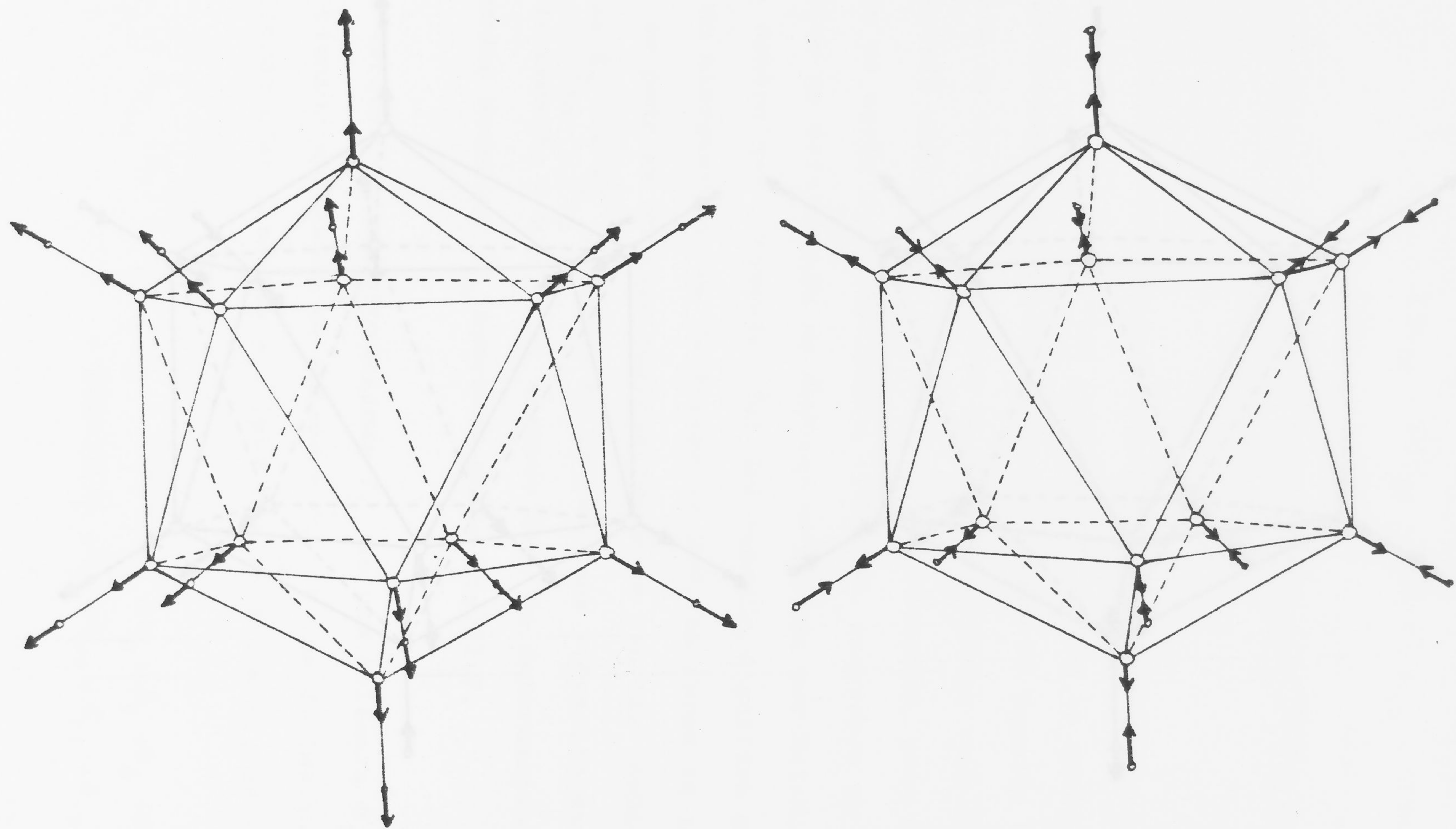


Fig.II.5.- Descripción de los modos normales de vibración de simetría A_g para el ión $B_{12}H_{12}^{=}$ de simetría I_h (los desplazamientos no están hechos a escala).

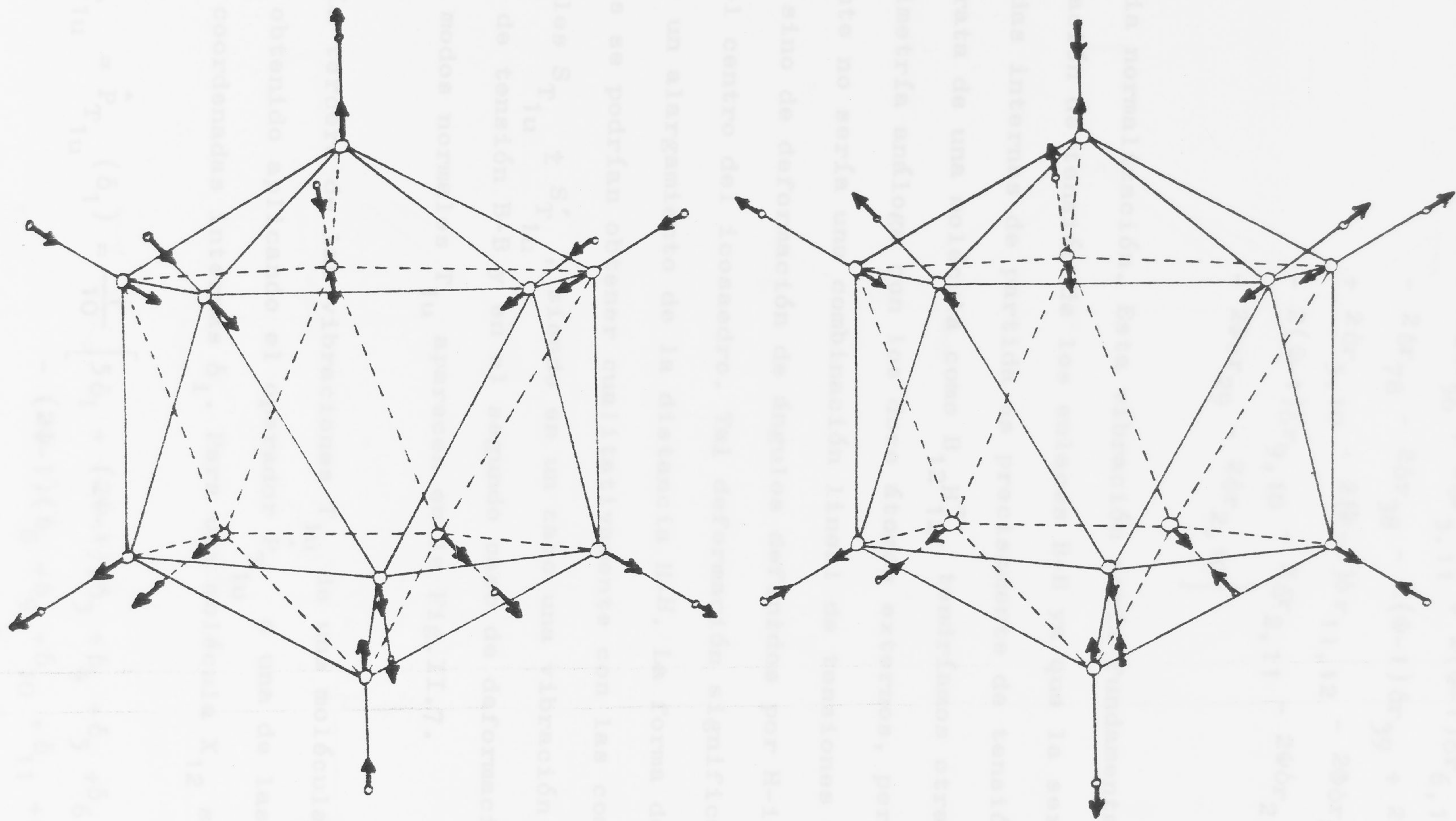


Fig.II.6.- Descripción de los modos normales de vibración de simetría T_{2u} para el ión $B_{12}H_{12}^{=}$ de simetría I_h .

$$\begin{aligned}
S_{T_{1u}} = \hat{P}_{T_{1u}}(\delta r_{15}) = \frac{(10)^{-1/2}}{4} & \left[4\delta r_{15} + 2\Phi\delta r_{14} + 2\delta r_{13} + 2\delta r_{17} + \right. \\
& + 2\Phi\delta r_{16} + 2r_{45} + 2(\Phi-1)\delta r_{34} + 2(\Phi-1)\delta r_{67} + \\
& + 2\Phi\delta r_{56} + 2\delta r_{5,11} + 2(\Phi-1)\delta r_{6,11} - 2(\Phi-1)\delta r_{7,12} - \\
& - 2\delta r_{78} - 2\delta r_{38} - 2(\Phi-1)\delta r_{39} + 2(\Phi-1)\delta r_{4,10} + \\
& + 2\delta r_{5,10} - 2(\Phi-1)\delta r_{11,12} - 2\Phi\delta r_{8,12} - 2\Phi\delta r_{89} - \\
& - 2(\Phi-1)\delta r_{9,10} - 2\delta r_{2,11} - 2\Phi\delta r_{2,12} - 4\delta r_{28} - \\
& \left. - 2\Phi\delta r_{29} - 2\delta r_{2,10} \right] \quad (\text{II.45})
\end{aligned}$$

previa normalización. Esta vibración sería fundamentalmente una vibración de tensión de los enlaces B-B ya que la serie de coordenadas internas de partida es precisamente de tensión B-B. Si se trata de una molécula como $B_{12}H_{12}^{\bar{=}}$, tendríamos otra coordenada de simetría análoga con los doce átomos externos, pero que estrictamente no sería una combinación lineal de tensiones de enlaces H-H, sino de deformación de ángulos definidos por H-i-H, siendo "i" el centro del icosaedro. Tal deformación significa esencialmente un alargamiento de la distancia H-H. La forma de las vibraciones se podrían obtener cualitativamente con las combinaciones lineales $S_{T_{1u}} \pm S'_{T_{1u}}$, siendo en un caso una vibración esencialmente de tensión B-B y en el segundo caso de deformación B-H. Ambos modos normales T_{1u} aparecen en la Fig.II.7.

La tercera de las vibraciones T_{1u} de una molécula $B_{12}H_{12}^{\bar{=}}$ la hemos obtenido aplicando el operador $\hat{P}_{T_{1u}}$ a una de las ya mencionadas coordenadas internas δ_i . Para una molécula X_{12} se obtiene

$$\begin{aligned}
S_{T_{1u}} = \hat{P}_{T_{1u}}(\delta_1) = \frac{1}{10} & \left[5\delta_1 + (2\Phi-1)(\delta_3 + \delta_4 + \delta_5 + \delta_6 + \delta_7) - \right. \\
& \left. - (2\Phi-1)(\delta_8 + \delta_9 + \delta_{10} + \delta_{11} + \delta_{12}) - 5\delta_2 \right] \quad (\text{II.46})
\end{aligned}$$

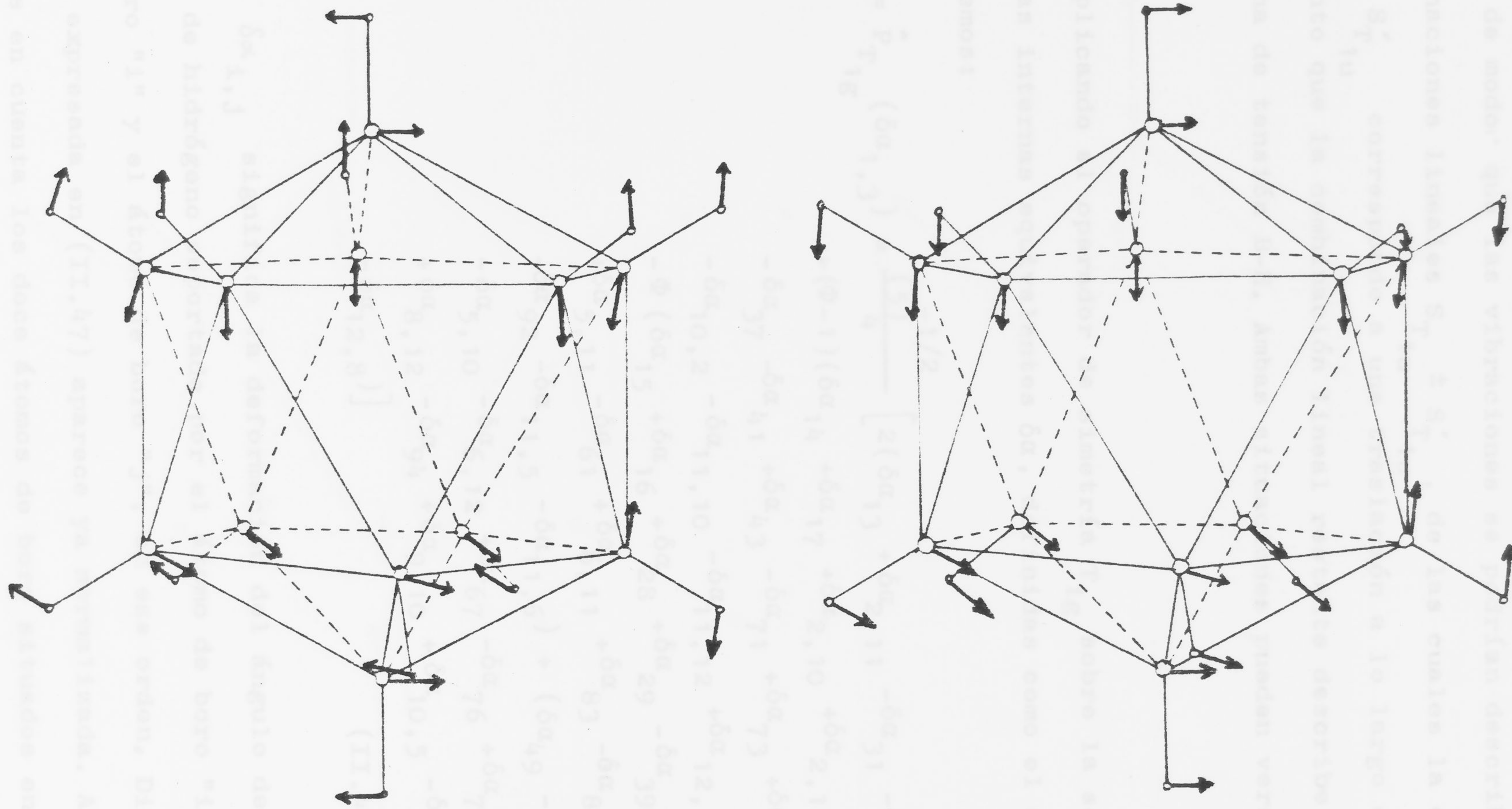


Fig.II.7 .- Descripción de dos modos normales de vibración de simetría T_{1u} para el ión $B_{12}H_{12}^{=}$ de simetría I_h .

Si hubiese otros doce átomos ocupando los vértices de un icosaedro regular circunscrito, habría otra coordenada de simetría $S'_{T_{1u}}$, de modo que las vibraciones se podrían describir como las combinaciones lineales $S_{T_{1u}} \pm S'_{T_{1u}}$, de las cuales la combinación $S_{T_{1u}} - S'_{T_{1u}}$ corresponde a una traslación a lo largo del eje z, T_z , en tanto que la combinación lineal restante describe una vibración genuina de tensión B-H. Ambas situaciones pueden verse en la Fig. II.7'.

Aplicando el operador de simetría T_{1g} sobre la serie de coordenadas internas equivalentes $\delta\alpha$, definidas como el ángulo H-B-B obtenemos:

$$S_{T_{1g}} = \hat{P}_{T_{1g}}(\delta\alpha_{1,3}) = \frac{-1/2}{4} \left[\begin{aligned} & 2(\delta\alpha_{13} + \delta\alpha_{2,11} - \delta\alpha_{31} - \delta\alpha_{11,2}) + \\ & + (\Phi - 1)(\delta\alpha_{14} + \delta\alpha_{17} + \delta\alpha_{2,10} + \delta\alpha_{2,12} - \delta\alpha_{34} - \\ & - \delta\alpha_{37} - \delta\alpha_{41} + \delta\alpha_{43} - \delta\alpha_{71} + \delta\alpha_{73} + \delta\alpha_{10,11} - \\ & - \delta\alpha_{10,2} - \delta\alpha_{11,10} - \delta\alpha_{11,12} + \delta\alpha_{12,11} - \delta\alpha_{12,2}) - \\ & - \Phi(\delta\alpha_{15} + \delta\alpha_{16} + \delta\alpha_{28} + \delta\alpha_{29} - \delta\alpha_{39} - \delta\alpha_{38} - \delta\alpha_{51} - \\ & + \delta\alpha_{5,11} - \delta\alpha_{61} + \delta\alpha_{6,11} + \delta\alpha_{83} - \delta\alpha_{82} + \delta\alpha_{93} - \\ & - \delta\alpha_{92} - \delta\alpha_{11,5} - \delta\alpha_{11,6}) + (\delta\alpha_{49} - \delta\alpha_{45} + \delta\alpha_{54} - \\ & - \delta\alpha_{5,10} - \delta\alpha_{6,12} + \delta\alpha_{67} - \delta\alpha_{76} + \delta\alpha_{78} - \delta\alpha_{87} + \\ & + \delta\alpha_{8,12} - \delta\alpha_{94} + \delta\alpha_{9,10} + \delta\alpha_{10,5} - \delta\alpha_{10,9} + \delta\alpha_{12,6} - \\ & - \delta\alpha_{12,8}) \end{aligned} \right] \quad (\text{II.47})$$

donde $\delta\alpha_{i,j}$ significa la deformación del ángulo definido por el átomo de hidrógeno soportado por el átomo de boro "i", dicho átomo de boro "i" y el átomo de boro "j", en ese orden. Dicha combinación lineal expresada en (II.47) aparece ya normalizada. Ahora bien, si tenemos en cuenta los doce átomos de boro situados en los vértices de un icosaedro inscrito por los átomos de hidrógeno, puede ocurrir

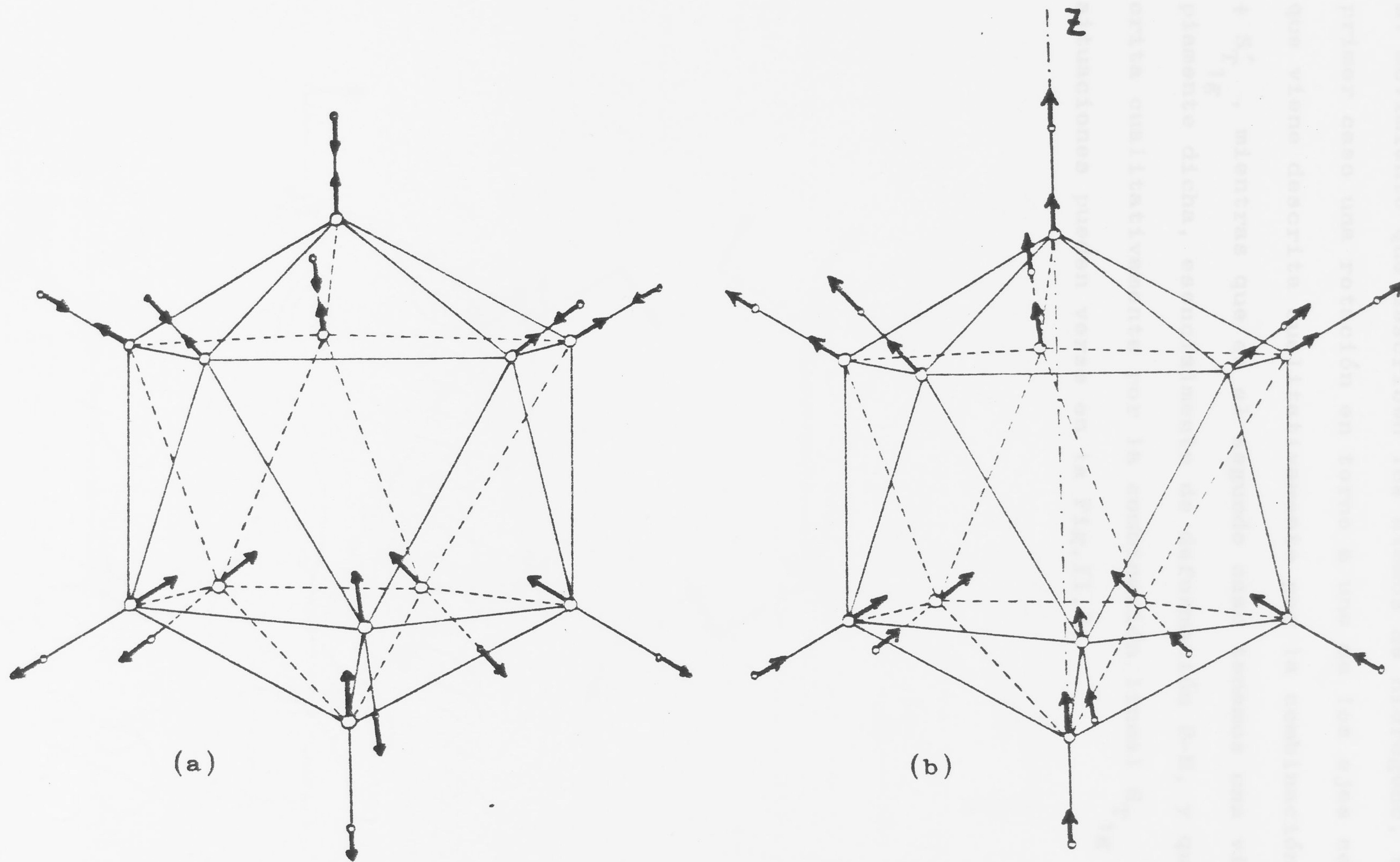


Fig.II.7:- (a) Descripción del restante modo normal de vibración de simetría T_{1u} y (b) Descripción de la traslación a lo largo del eje z, T_z , para el ión $B_{12}H_{12}^-$ de simetría I_h

que dichos átomos de boro se muevan en fase o en oposición respecto al movimiento que describen los átomos de hidrógeno, teniendo en el primer caso una rotación en torno a uno de los ejes coordenados, que viene descrita cualitativamente por la combinación lineal $S_{T_{1g}} + S'_{T_{1g}}$, mientras que en el segundo caso tenemos una vibración propiamente dicha, esencialmente de deformación B-H, y que viene descrita cualitativamente por la combinación lineal $S_{T_{1g}} - S'_{T_{1g}}$. Ambas situaciones pueden verse en la Fig.II.8.



Fig.II.8.- (a) Descripción del modo normal de vibración de rotación de una de las rotaciones moleculares, para el caso

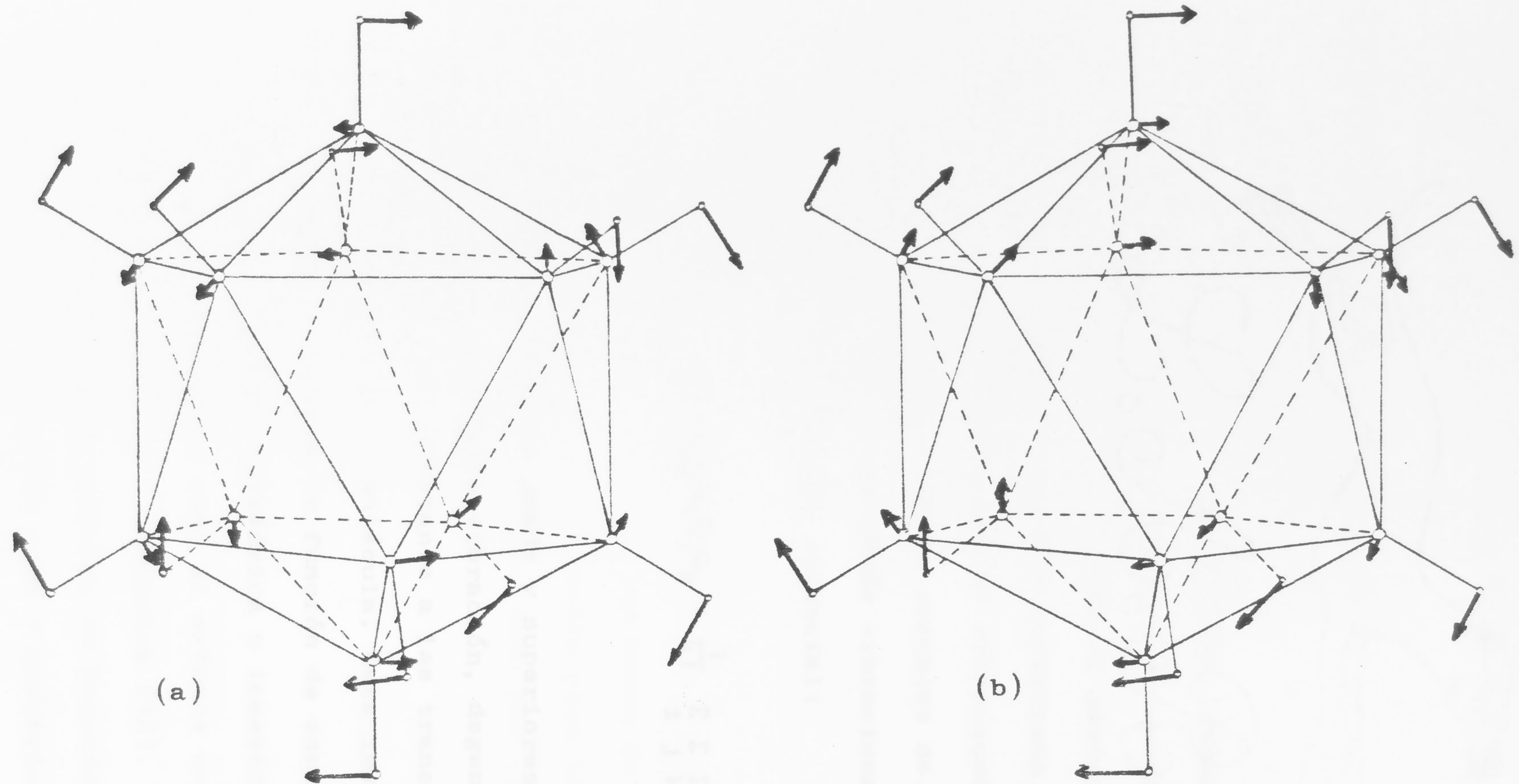


Fig.II.8.- (a) Descripción del modo normal de vibración de simetría T_{1g} y (b) Descripción de una de las rotaciones moleculares, para el ión $B_{12}H_{12}$ de simetría I_h .

II.C.- Anarmonicidad de las vibraciones.

Cuando se considera una vibración molecular triplemente degenerada como un oscilador armónico isótropo tridimensional en el espacio de las coordenadas normales Q_a , Q_b y Q_c , la energía potencial se está tomando como:

$$V = \frac{1}{2} \sum_i \lambda_i Q_i^2 \quad (\text{II.48})$$

y así está expresada en (II.1). Ahora bien, dadas las imperfecciones del modelo del oscilador armónico es preciso recurrir a una expresión más general de la función de energía potencial, dando cabida a los términos cúbicos y superiores, de modo que considerando que no hay interacción de vibraciones, es decir términos cruzados entre las coordenadas normales de la vibración triplemente degenerada y las de las demás vibraciones, debería quedar una expresión para la energía potencial:

$$V = \frac{1}{2} \sum_i \lambda_i Q_i^2 + \frac{1}{3!} \sum_i \sum_j \sum_k \alpha_{ijk} Q_i Q_j Q_k + \frac{1}{4!} \sum_i \sum_j \sum_k \sum_l \beta_{ijkl} Q_i Q_j Q_k Q_l + \dots \quad (\text{II.49})$$

en donde cada sumando de tercer grado y superiores contendría sólo coordenadas normales de una única vibración, degenerada o no, con la condición de que sea invariante a las transformaciones del grupo puntual de simetría de la molécula. Esta invariancia ha de ser exigida tanto si se expresa la función de energía potencial para la molécula tetraédrica, octaédrica o icosaédrica, en coordenadas cartesianas ortogonales como si estamos en el espacio de estas tres coordenadas normales ortogonales (12). Por lo tanto, si se expresan las coordenadas normales en función de las coordenadas esféricas (18), la expresión para V quedaría como:

$$V = \frac{1}{2} \lambda r^2 + \alpha r^3 f(\vartheta, \varphi) + \beta r^4 g(\vartheta, \varphi) \dots \quad (\text{II.50})$$

de modo que los términos superiores al cuadrático, que representan la anarmonicidad propiamente dicha, sean precisamente invariantes a todas las operaciones del grupo puntual de simetría de la molécula. En el caso de una simetría esférica, tendríamos una anarmonicidad totalmente isótropa, lo que significa que los términos de (II.50) serán puramente radiales ya que las funciones $f(\vartheta, \varphi)$ y $g(\vartheta, \varphi)$ serán constantes, por lo que la función de energía potencial se podría escribir como:

$$V = \frac{1}{2} \lambda r^2 + \alpha r^3 + \beta r^4 \dots \quad (\text{II.51})$$

En los apartados siguientes vamos a ver qué forma tienen estos términos de anarmonicidad en (II.50), para cada uno de los tipos de moléculas con vibraciones triplemente degeneradas.

1.- Moléculas tetraédricas y octaédricas.

Para el caso de moléculas tetraédricas, los términos de anarmonicidad se han seleccionado entre las bases de la representación trivial A_1 de T_d . La expresión resultante para la anarmonicidad coincide con el potencial tetraédrico dado por (23) y tiene la forma

$$\Delta H(T_d) = \alpha r^3 Y_{32}^s + \beta r^4 + \beta' r^4 \left[(7)^{1/2} Y_{40} + (5)^{1/2} Y_{44}^c \right] + \dots \quad (\text{II.52})$$

Para moléculas octaédricas, se ha seguido el mismo procedimiento de selección expuesto anteriormente, es decir, los términos de anarmonicidad se han seleccionado de entre las bases de la representación trivial A_{1g} de O_h . La expresión resultante en este caso, coincide con la expresión del potencial octaédrico da-

do por (23) y tiene la forma:

$$\Delta H(O_h) = \beta r^4 + \beta' r^4 \left[(7)^{1/2} Y_{40} + (5)^{1/2} Y_{44}^c \right] + \dots \quad (\text{II.53})$$

Como se puede ver, ambos potenciales difieren en el término cúbico $\alpha r^3 Y_{32}^s$, que sólo resulta relevante en el cálculo de perturbaciones de segundo orden en la elaboración de las energías perturbadas, aunque sí es relevante en el cálculo de perturbaciones de primer orden en la elaboración de autofunciones perturbadas. Así pues, si sólo tenemos en cuenta perturbaciones de primer orden en el cálculo de energías corregidas, basta con conservar los términos de cuarto grado de (II.52) y (II.53) resultando así que los dos potenciales son idénticos.

Hay que hacer notar que los términos puramente radiales de (II.52) y (II.53) se han conservado porque, al ser invariantes a K_h , también lo serán a sus subgrupos O_h y T_d .

2.- Moléculas icosaédricas.

Para moléculas icosaédricas, la construcción del potencial icosaédrico se podría haber hecho igualmente por selección de entre las bases de la representación trivial A_g de I_h , pero al no encontrarse en bibliografía nada más que una tabulación parcial de estas bases (24), insuficiente para nuestro propósito, y no estando descrito el potencial icosaédrico, decidimos obtenerlo explícitamente tal como se hace en el contexto de la Teoría de Campo Cristalino.

Partimos de suponer doce cargas idénticas distribuidas en

los doce vértices de un icosaedro regular orientado de forma que los ejes cartesianos (x,y,z) sean, además de ortogonales, equivalentes entre sí, es decir, que cada eje coordenado representa un eje de rotación propia de orden dos (24). En tal sistema, y considerando las relaciones geométricas del icosaedro dadas por (25), las coordenadas del sistema de doce cargas son:

$$\begin{array}{cccc}
 A_1(1,0,\Phi) & A_2(-1,0,-\Phi) & A_3(-1,0,\Phi) & A_{11}(1,0,-\Phi) \\
 A_4(0,\Phi,1) & A_7(0,-\Phi,1) & A_{10}(0,\Phi,-1) & A_{12}(0,-\Phi,-1) \\
 A_5(\Phi,1,0) & A_6(\Phi,-1,0) & A_8(-\Phi,-1,0) & A_9(-\Phi,1,0)
 \end{array}$$

siendo $\Phi = \frac{1 + (5)^{1/2}}{2}$, el llamado "número de oro".

La distribución de las doce cargas mencionadas puede verse en la Fig.II.9

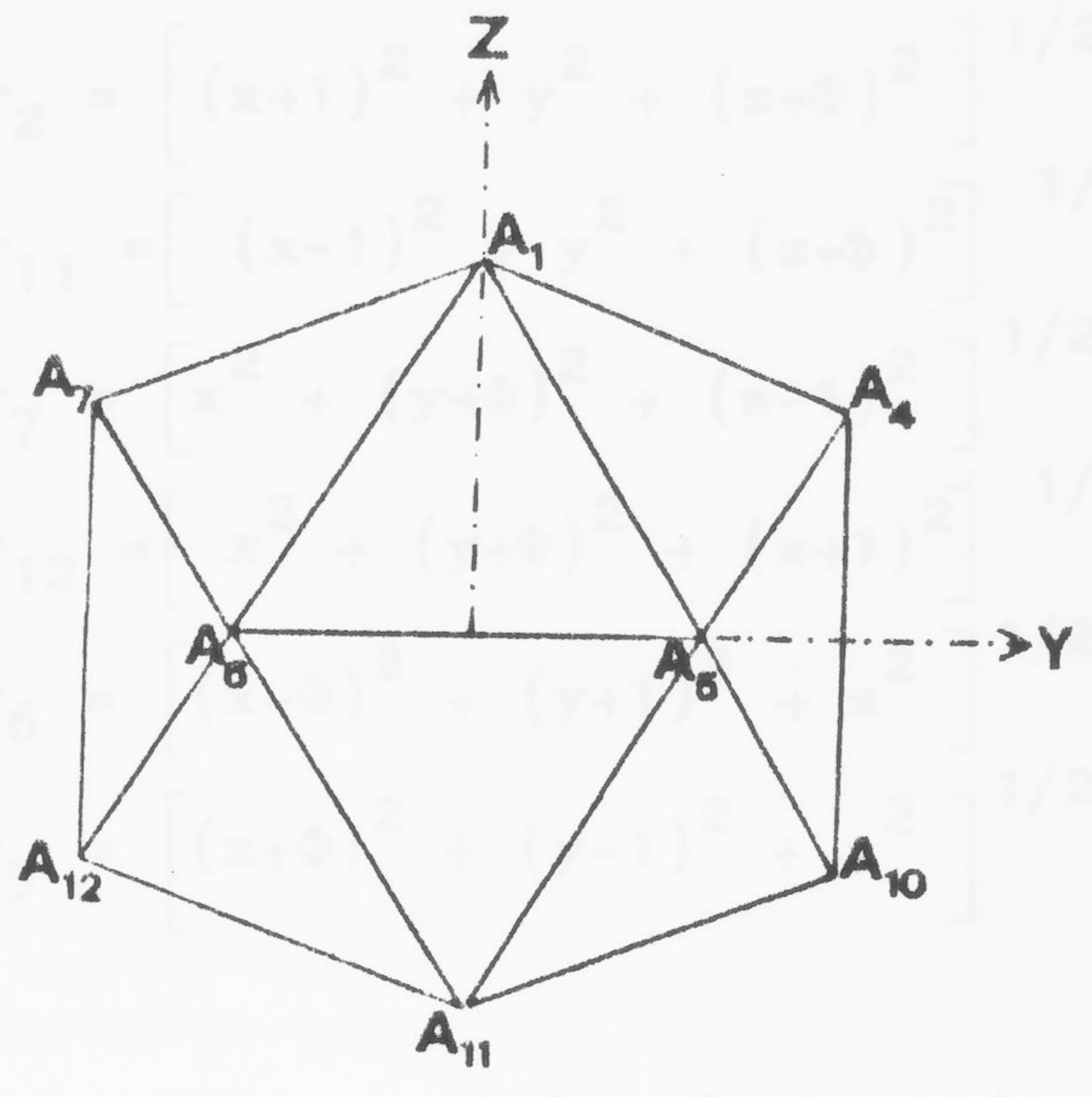
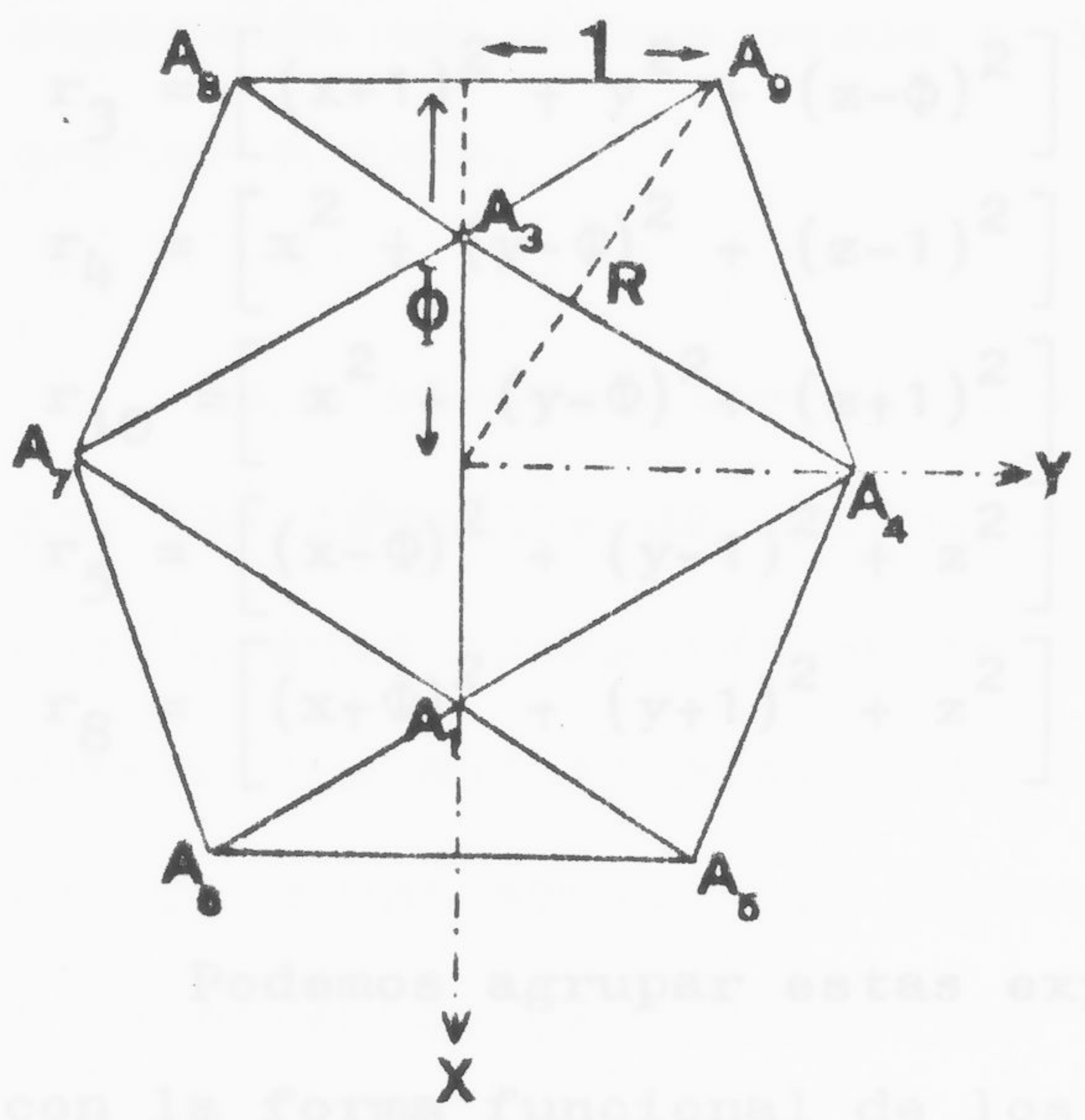
Fig.II.9.- (a) Vista superior y (b) Vista frontal de un icosaedro regular fijo en un sistema de ejes ortogonales equivalentes.

A continuación situamos una carga unidad en un punto $P(x,y,z)$ interior al icosaedro, de manera que la energía potencial del sistema tendrá, como es sabido, la forma

$$V_a = \sum_{i=1}^{12} (1/r_i)$$

siendo r_i la distancia desde el punto $P(x,y,z)$ al vértice "i" del icosaedro. Tendremos por tanto doce expresiones, cuyas expresiones serán:

$$r_1 = [(x-1)^2 + y^2 + (z-0)^2]^{1/2}; \quad r_2 = [(x+1)^2 + y^2 + (z+0)^2]^{1/2}$$



(a)

(b)

Fig.II.9.- (a) Vista superior y (b) Vista frontal de un icosaedro regular fijo en un sistema de ejes ortogonales equivalentes.

A continuación situamos una carga unidad en un punto $P(x,y,z)$ interior al icosaedro, de manera que la energía potencial del sistema tendrá, como es sabido, la forma

$$V_{\alpha} = \sum_{i=1}^{12} (1/r_i)$$

siendo r_i la distancia desde el punto $P(x,y,z)$ al vértice "i" del icosaedro. Tendremos por tanto doce de esos sumandos, cuyas expresiones serán:

$$\begin{aligned} r_1 &= \left[(x-1)^2 + y^2 + (z-\Phi)^2 \right]^{1/2} ; r_2 = \left[(x+1)^2 + y^2 + (z+\Phi)^2 \right]^{1/2} \\ r_3 &= \left[(x+1)^2 + y^2 + (z-\Phi)^2 \right]^{1/2} ; r_{11} = \left[(x-1)^2 + y^2 + (z+\Phi)^2 \right]^{1/2} \\ r_4 &= \left[x^2 + (y-\Phi)^2 + (z-1)^2 \right]^{1/2} ; r_7 = \left[x^2 + (y+\Phi)^2 + (z-1)^2 \right]^{1/2} \\ r_{10} &= \left[x^2 + (y-\Phi)^2 + (z+1)^2 \right]^{1/2} ; r_{12} = \left[x^2 + (y+\Phi)^2 + (z+1)^2 \right]^{1/2} \\ r_5 &= \left[(x-\Phi)^2 + (y-1)^2 + z^2 \right]^{1/2} ; r_6 = \left[(x-\Phi)^2 + (y+1)^2 + z^2 \right]^{1/2} \\ r_8 &= \left[(x+\Phi)^2 + (y+1)^2 + z^2 \right]^{1/2} ; r_9 = \left[(x+\Phi)^2 + (y-1)^2 + z^2 \right]^{1/2} \end{aligned}$$

Podemos agrupar estas expresiones en tres series de acuerdo con la forma funcional de los r_i . Así, la serie A contiene (r_1, r_2, r_3, r_{11}), la serie B contiene (r_4, r_7, r_{10}, r_{12}) y por último, la serie C contiene (r_5, r_6, r_8, r_9).

El cálculo exhaustivo lo haremos sólo para el caso de r_2 , puesto que los demás se pueden inferir de éste. Así pues

$$r_2 = \left[(x+1)^2 + y^2 + (z+\Phi)^2 \right]^{1/2} = (r^2 + 2 + \Phi + 2x + 2z\Phi)^{1/2}$$

y, ya que $R = (1+\Phi^2)^{1/2} = (2+\Phi)^{1/2}$, entonces

$$r_2 = (r^2 + R^2 + 2x + 2z\Phi)^{1/2} = R \left[\left(\frac{r}{R}\right)^2 + 1 + \frac{2x}{R^2} + \frac{2z\Phi}{R^2} \right]^{1/2}$$

luego

$$\frac{1}{r_2} = \frac{1}{R} \left[\left(\frac{r}{R}\right)^2 + 1 + \frac{2x}{R^2} + \frac{2z\Phi}{R^2} \right]^{-1/2}$$

y si desarrollamos el corchete como la potencia de un polinomio:

$$\begin{aligned} \frac{1}{r_2} &= \frac{1}{R} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^n \sum_{s=0}^m \binom{p}{n} \binom{n}{m} \binom{m}{s} (1)^{p-n} \left(\frac{2x}{R^2}\right)^{n-m} \left(\frac{2\Phi z}{R^2}\right)^{m-s} \left(\frac{r^2}{R^2}\right)^s = \\ &= \frac{1}{R} \left[1 + \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^n \sum_{s=0}^m \binom{-1/2}{n} \binom{n}{m} \binom{m}{s} \left(\frac{2x}{R^2}\right)^{n-m} \left(\frac{2\Phi z}{R^2}\right)^{m-s} \left(\frac{r^2}{R^2}\right)^s \right] \end{aligned}$$

el resultado obtenido será idéntico al de la serie A sólo que su expresión en la que vamos a desprestigiar los términos de grado superior a seis.

Para simplificar el cálculo subsiguiente, debemos fijarnos en que los términos de exponente impar en (x,y,z) desaparecerán al hacer la suma extendida sobre los términos contenidos en la serie A, puesto que son iguales y de signo contrario. Para los demás términos de dicha serie A la expresión obtenida para $1/r_i$ es idéntica a la obtenida para $1/r_2$, por lo que al sumar sobre ellos se repetirá el mismo resultado cuatro veces. Así:

$$\begin{aligned} \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_3} + \frac{1}{r_{11}} &= \frac{4}{R} \left[1 + \binom{-1/2}{1} \frac{r^2}{R^2} + \binom{-1/2}{2} \frac{4x^2}{R^4} + \binom{-1/2}{2} \frac{4\Phi^2 z^2}{R^4} + \right. \\ &+ \binom{-1/2}{2} \frac{r^4}{R^4} + \binom{-1/2}{3} \frac{12x^2 r^2}{R^6} + \binom{-1/2}{3} \frac{12\Phi^2 z^2 r^2}{R^6} + \binom{-1/2}{3} \frac{r^6}{R^6} + \binom{-1/2}{4} \frac{16x^4}{R^8} + \\ &+ \binom{-1/2}{4} \frac{96\Phi^2 x^2 z^2}{R^8} + \binom{-1/2}{4} \frac{24x^2 r^4}{R^8} + \binom{-1/2}{4} \frac{16\Phi^4 z^4}{R^8} + \binom{-1/2}{4} \frac{24\Phi^2 z^2 r^4}{R^8} + \\ &+ \binom{-1/2}{4} \frac{r^8}{R^8} + \binom{-1/2}{5} \frac{80x^4 r^2}{R^{10}} + \binom{-1/2}{5} \frac{480\Phi^2 x^2 z^2 r^2}{R^{10}} + \binom{-1/2}{5} \frac{40x^2 r^6}{R^{10}} + \\ &+ \binom{-1/2}{5} \frac{80\Phi^4 z^4 r^2}{R^{10}} + \binom{-1/2}{5} \frac{40\Phi^2 z^2 r^6}{R^{10}} + \binom{-1/2}{5} \frac{r^{10}}{R^{10}} + \binom{-1/2}{6} \frac{64x^6}{R^{12}} + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \binom{-1/2}{6} \frac{960\Phi^2 x^4 z^2}{R^{12}} + \binom{-1/2}{6} \frac{240x^4 r^4}{R^{12}} + \binom{-1/2}{6} \frac{960\Phi^4 x^2 z^4}{R^{12}} + \\
& + \binom{-1/2}{6} \frac{1440\Phi^2 x^2 z^2 r^4}{R^{12}} + \binom{-1/2}{6} \frac{60x^2 r^8}{R^{12}} + \binom{-1/2}{6} \frac{64\Phi^6 z^6}{R^{12}} + \\
& + \binom{-1/2}{6} \frac{240\Phi^4 z^4 r^4}{R^{12}} + \binom{-1/2}{6} \frac{60\Phi^2 z^2 r^8}{R^{12}} + \binom{-1/2}{6} \frac{r^{12}}{R^{12}} + \dots \dots \dots \Big]
\end{aligned}$$

Al tratar la serie B podemos ver, por simple inspección, que el resultado obtenido será idéntico al de la serie A sólo que sustituyendo "x" por "z" y "z" por "y":

$$\begin{aligned}
\frac{1}{r_4} + \frac{1}{r_7} + \frac{1}{r_{10}} + \frac{1}{r_{12}} &= \frac{4}{R} \left[1 + \binom{-1/2}{1} \frac{r^2}{R^2} + \binom{-1/2}{2} \frac{4z^2}{R^4} + \right. \\
& + \binom{-1/2}{2} \frac{r^4}{R^4} + \binom{-1/2}{3} \frac{12z^2 r^2}{R^6} + \binom{-1/2}{3} \frac{12\Phi^2 y^2 r^2}{R^6} + \binom{-1/2}{3} \frac{r^6}{R^6} + \\
& + \binom{-1/2}{4} \frac{16z^4}{R^8} + \binom{-1/2}{4} \frac{96\Phi^2 z^2 y^2}{R^8} + \binom{-1/2}{4} \frac{24z^2 r^4}{R^8} + \binom{-1/2}{4} \frac{16\Phi^4 y^4}{R^8} + \\
& + \binom{-1/2}{4} \frac{24\Phi^2 y^2 r^4}{R^8} + \binom{-1/2}{4} \frac{r^8}{R^8} + \binom{-1/2}{5} \frac{80z^4 r^2}{R^{10}} + \binom{-1/2}{5} \frac{480\Phi^2 z^2 y^2 r^4}{R^{10}} + \\
& + \binom{-1/2}{5} \frac{40z^2 r^6}{R^{10}} + \binom{-1/2}{5} \frac{80\Phi^4 y^4 r^2}{R^{10}} + \binom{-1/2}{5} \frac{40\Phi^2 y^2 r^6}{R^{10}} + \binom{-1/2}{5} \frac{r^{10}}{R^{10}} + \\
& + \binom{-1/2}{6} \frac{64z^6}{R^{12}} + \binom{-1/2}{6} \frac{960\Phi^2 z^4 y^2}{R^{12}} + \binom{-1/2}{6} \frac{240z^4 r^4}{R^{12}} + \binom{-1/2}{6} \frac{960\Phi^4 z^2 y^4}{R^{12}} + \\
& + \binom{-1/2}{6} \frac{1440\Phi^2 z^2 y^2 r^4}{R^{12}} + \binom{-1/2}{6} \frac{60z^2 r^8}{R^{12}} + \binom{-1/2}{6} \frac{64\Phi^6 y^6}{R^{12}} + \\
& + \binom{-1/2}{6} \frac{240\Phi^4 y^4 r^4}{R^{12}} + \binom{-1/2}{6} \frac{60\Phi^2 y^2 r^8}{R^{12}} + \binom{-1/2}{6} \frac{r^{12}}{R^{12}} + \dots \dots \dots \Big]
\end{aligned}$$

En la serie C el resultado será idéntico sin más que sustituir "y" por "x" y "z" por "y":

$$\begin{aligned}
\frac{1}{r_5} + \frac{1}{r_6} + \frac{1}{r_8} + \frac{1}{r_9} = \frac{4}{R} & \left[1 + \binom{-1/2}{1} \frac{r^2}{R^2} + \binom{-1/2}{2} \frac{4y^2}{R^4} + \right. \\
& + \binom{-1/2}{2} \frac{4\Phi^2 x^2}{R^4} + \binom{-1/2}{2} \frac{r^4}{R^4} + \binom{-1/2}{3} \frac{12y^2 r^2}{R^6} + \binom{-1/2}{3} \frac{12\Phi^2 x^2 r^2}{R^6} + \\
& + \binom{-1/2}{3} \frac{r^6}{R^6} + \binom{-1/2}{4} \frac{16y^4}{R^8} + \binom{-1/2}{4} \frac{96\Phi^2 x^2 y^2}{R^8} + \binom{-1/2}{4} \frac{24y^2 r^4}{R^8} + \\
& + \binom{-1/2}{4} \frac{16\Phi^4 x^4}{R^8} + \binom{-1/2}{4} \frac{24\Phi^2 x^2 r^4}{R^8} + \binom{-1/2}{4} \frac{r^8}{R^8} + \binom{-1/2}{5} \frac{80y^4 r^2}{R^8} + \\
& + \binom{-1/2}{5} \frac{480\Phi^2 x^2 y^2 r^2}{R^{10}} + \binom{-1/2}{5} \frac{40y^2 r^6}{R^{10}} + \binom{-1/2}{5} \frac{80\Phi^4 x^4 r^2}{R^{10}} + \\
& + \binom{-1/2}{5} \frac{40\Phi^2 x^2 r^6}{R^{10}} + \binom{-1/2}{5} \frac{r^{10}}{R^{10}} + \binom{-1/2}{6} \frac{64y^6}{R^{12}} + \binom{-1/2}{6} \frac{960\Phi^2 x^2 y^4}{R^{12}} + \\
& + \binom{-1/2}{6} \frac{240y^4 r^4}{R^{12}} + \binom{-1/2}{6} \frac{960\Phi^4 x^4 y^2}{R^{12}} + \binom{-1/2}{6} \frac{1440\Phi^2 x^2 y^2 r^4}{R^{12}} + \\
& + \binom{-1/2}{6} \frac{60y^2 r^8}{R^{12}} + \binom{-1/2}{6} \frac{64\Phi^6 x^6}{R^{12}} + \binom{-1/2}{6} \frac{240\Phi^4 x^4 r^4}{R^{12}} + \binom{-1/2}{6} \frac{60\Phi^2 x^2 r^8}{R^{12}} + \\
& \left. + \binom{-1/2}{6} \frac{r^{12}}{R^{12}} + \dots \dots \dots \right]
\end{aligned}$$

Teniendo en cuenta que $\binom{-m}{h} = (-1)^h \binom{m-h-1}{h}$, y que, por tanto $\binom{-1/2}{1} = -\frac{1}{2}$; $\binom{-1/2}{2} = \frac{(-1/2)(-3/2)}{2!}$; $\binom{-1/2}{3} = \frac{(-1/2)(-3/2)(-5/2)}{3!}$ y así sucesivamente, y después de reagrupar todos los resultados parciales omitiendo, como ya quedó dicho anteriormente, los términos de grado superior a seis, queda:

$$\begin{aligned}
\sum_i \frac{1}{r_i} = \frac{4}{R} & \left[3 - \frac{3}{2} \frac{r^2}{R^2} + \frac{3}{2} \frac{r^2}{R^4} + \frac{3}{2} \Phi^2 \frac{r^2}{R^4} + \frac{9}{8} \frac{r^4}{R^6} - \frac{15}{4} \frac{r^4}{R^6} - \frac{15}{4} \Phi^2 \frac{r^4}{R^6} - \right. \\
& - \frac{15}{16} \frac{r^6}{R^6} + \frac{35}{8} \frac{(x^4 + y^4 + z^4)}{R^8} + \frac{105}{4} \Phi^2 \frac{(x^2 y^2 + y^2 z^2 + z^2 x^2)}{R^8} + \frac{105}{16} \frac{r^6}{R^8} + \\
& \left. + \frac{35}{8} \Phi^4 \frac{(x^4 + y^4 + z^4)}{R^8} + \frac{105}{16} \Phi^2 \frac{r^6}{R^8} - \frac{315}{16} \frac{(x^4 + y^4 + z^4) r^2}{R^{10}} - \right.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& - \frac{945}{8} \Phi^2 (x^2 y^2 + y^2 z^2 + z^2 x^2) \frac{r^2}{R^{10}} - \frac{315}{16} \Phi^4 (x^4 + y^4 + z^4) \frac{r^2}{R^{10}} - \\
& + \frac{231}{16} \frac{(x^6 - y^6 - z^6)}{R^{12}} + \frac{3465}{16} \Phi^2 \frac{(x^2 y^4 - y^2 z^4 - z^2 x^4)}{R^{12}} + \frac{3465}{16} \Phi^4 \frac{(x^4 y^2 - y^4 z^2 - z^4 x^2)}{R^{12}} \\
& + \frac{231}{16} \Phi^6 \frac{(x^6 + y^6 + z^6)}{R^{12}} + \dots \dots \dots] = \\
& = \frac{4}{R} \left[3 - \frac{3}{2} \frac{r^2}{R^2} + \frac{3}{2} \frac{r^2}{R^2} - \frac{21}{8} \frac{r^4}{R^4} - \frac{15}{16} \frac{r^6}{R^6} + \frac{21}{8} \frac{r^4}{R^4} + \frac{105}{16} \frac{r^6}{R^6} + \right. \\
& + \frac{231}{40} \frac{(x^6 + y^6 + z^6)}{R^6} + \frac{693}{16} \frac{(\Phi+1)}{(4\Phi+3)} \frac{(x^2 y^4 + y^2 z^4 + z^2 x^4)}{R^6} + \frac{693(2+3\Phi)}{16(3+4\Phi)} (x^4 y^2 + y^4 z^2 + \\
& + z^4 x^2) \frac{1}{R^6} - \frac{189}{8} (x^2 y^2 + y^2 z^2 + z^2 x^2) \frac{r^2}{R^6} - \frac{189}{16} (x^4 + y^4 + z^4) \frac{r^2}{R^6} + \dots \dots \left. \right] = \\
& = \frac{4}{R} \left[3 + \frac{90}{16} \frac{r^6}{R^6} - \frac{189}{16} \frac{r^6}{R^6} + \frac{231}{40} \frac{(x^6 + y^6 + z^6)}{R^6} + \frac{693(\Phi+1)}{16(4\Phi+3)} \frac{(x^2 y^4 + y^2 z^4 + z^2 x^4)}{R^6} + \right. \\
& + \frac{693(2+3\Phi)}{16(3+4\Phi)} \frac{(x^4 y^2 + y^4 z^2 + z^4 x^2)}{R^6} - \frac{189}{8} (x^2 y^2 + y^2 z^2 + z^2 x^2) \frac{r^2}{R^6} - \frac{189}{16} (x^4 + \\
& + y^4 + z^4) \frac{r^2}{R^6} + \dots \dots \dots \left. \right] = \\
& = \frac{4}{R} \left[3 + \frac{90}{16} \frac{r^6}{R^6} - \frac{189}{16} \frac{r^6}{R^6} + \frac{231}{40} \frac{(x^6 + y^6 + z^6)}{R^6} + \frac{693(\Phi+1)}{16(4\Phi+3)} \frac{(x^2 y^4 + y^2 z^4 + z^2 x^4)}{R^6} \right. \\
& + \left. \frac{693(2+3\Phi)}{16(3+4\Phi)} \frac{(x^4 y^2 + y^4 z^2 + z^4 x^2)}{R^6} \right] = \\
& = \frac{12}{R} - \frac{1}{R^7} \left[\frac{-99}{4} r^6 + \frac{231}{10} (x^6 + y^6 + z^6) + \frac{693(\Phi+1)}{4(4\Phi+3)} (x^2 y^4 + y^2 z^4 + z^2 x^4) + \right. \\
& + \left. \frac{693(2+3\Phi)}{4(3+4\Phi)} (x^4 y^2 + y^4 z^2 + z^4 x^2) \right] = \\
& = \frac{12}{R} + \frac{33}{2R^7} \left[- \frac{(x^6 + y^6 + z^6)}{10} - \frac{3(7\Phi-6)}{10} (x^2 y^4 + y^2 z^4 + z^2 x^4) - \frac{3(1-7\Phi)}{10} (x^4 y^2 + \right. \\
& + y^4 z^2 + z^4 x^2) - 9 x^2 y^2 z^2 \left. \right] = \\
& = \frac{12}{R} - \frac{33}{20R^7} \left[x^6 + y^6 + z^6 + 3(1+7\Phi^{-1})(x^2 y^4 + y^2 z^4 + z^2 x^4) + 3(1-7\Phi)(x^4 y^2 + \right.
\end{aligned}$$

$$+y^4 z^2 + z^4 x^2) + 90 x^2 y^2 z^2 \Big] .$$

Obviando la constante $12/R$, y normalizando en cartesianas, queda para el potencial icosaédrico la expresión:

$$v(r) \propto \frac{1}{32} \left(\frac{143}{\pi} \right)^{1/2} \left[x^6 + y^6 + z^6 + 3(1+7\Phi^{-1})(x^2 y^4 + y^2 z^4 + z^2 x^4) - \right. \\ \left. + 3(1-7\Phi)(x^4 y^2 + y^4 z^2 + z^4 x^2) + 90 x^2 y^2 z^2 \right] \quad (\text{II.54})$$

Si consideramos el cambio a coordenadas esféricas propuesto por Hund (18), y expresamos el resultado como combinación lineal de armónicos esféricos, el potencial icosaédrico toma la forma:

$$v(r) \propto \frac{(11)^{1/2}}{16} \left[\left(\frac{105}{22} \right)^{1/2} Y_{66}^c - (7)^{1/2} Y_{64}^c - \left(\frac{21}{2} \right)^{1/2} Y_{62}^c - Y_{60} \right] \quad (\text{II.55})$$

En general, podemos escribir

$$\Delta H(I_h) = \beta r^4 + \gamma r^6 + \gamma' r^6 \frac{(11)^{1/2}}{16} \left[\left(\frac{105}{22} \right)^{1/2} Y_{66}^c - (7)^{1/2} Y_{64}^c - \right. \\ \left. - \left(\frac{21}{2} \right)^{1/2} Y_{62}^c + Y_{60} \right] \quad (\text{II.56})$$

donde los términos puramente radiales se han incluido pues al ser invariantes a K_h , habrán de serlo también a sus subgrupos tal como I_h .

Como se detallará más adelante, se ha realizado el cálculo de funciones bases de las representaciones irreducibles del grupo I_h , hasta un orden superior a las tabuladas en (24). Por elección entre ellas de las bases de la representación trivial se ha obtenido la misma expresión para el potencial icosaédrico que la dada en (II.56).

III.A.- Autofunciones de orden cero para las vibraciones triplemente degeneradas en moléculas tetraédricas y octaédricas.

Según hemos visto en el apartado II.C, en moléculas con simetría octaédrica del tipo XY_6 se pueden dar vibraciones triplemente degeneradas de las especies de simetría T_{1u} , T_{2u} y T_{2g} , de las cuales la primera es activa en I.R., la última lo es en Raman y la de especie T_{2u} es totalmente inactiva. Por su parte, una molécula tetraédrica del tipo XY_4 presenta dos vibraciones triplemente degeneradas de especie T_2 activas tanto en I.R. como en Raman.

Para escribir autofunciones de orden cero adaptadas en simetría en cada caso, vamos a recurrir a establecer el parentesco de cada una de estas vibraciones. Aunque no hay moléculas esféricas resulta práctico establecer dicha procedencia con respecto a las vibraciones de moléculas esféricas.

III.- EFECTOS DE LA ANARMONICIDAD EN LOS SOBRETONOS DE LAS VIBRACIONES TRIPLEMENTE DEGENERADAS.

De acuerdo con la Teoría de Grupos (9) los sucesivos niveles sobretonos de las vibraciones triplemente degeneradas de simetría O_h y T_d de moléculas con simetría O_h y T_d han de desdoblarse en la forma siguiente:

	O_h	T_d	
$v=0$	A_{1g}	A_1	
$v=1$	T_{1u}	T_2	
$v=2$	$[T_{1u}^2] = A_{1g} + E_g + T_{2g}$	$[T_2^2] = A_1 + E_2 + T_2$	(III.1)
$v=3$	$[T_{1u}^3] = A_{2u} + 2T_{1u} + T_{2u}$	$[T_2^3] = A_1 + T_1 + 2T_2$	

III.A.- Autofunciones de orden cero para las vibraciones triplemente degeneradas en moléculas tetraédricas y octaédricas.

Según hemos visto en el apartado II.C, en moléculas con simetría octaédrica del tipo XY_6 se pueden dar vibraciones triplemente degeneradas de las especies de simetría T_{1u} , T_{2u} y T_{2g} , de las cuales la primera es activa en I.R., la última lo es en Raman y la de especie T_{2u} es totalmente inactiva. Por su parte, una molécula tetraédrica del tipo XY_4 presenta dos vibraciones triplemente de-generadas de especie T_2 activas tanto en I.R. como en Raman.

Para escribir autofunciones de orden cero adaptadas en simetría en cada caso, vamos a recurrir a establecer el parentaje de cada una de estas vibraciones. Aunque no hay moléculas esféricas resulta práctico establecer dicha procedencia con respecto a las vibraciones de la esfera, y su desdoblamiento cuando se descende en simetría hasta el grupo puntual de la molécula en particular.

De acuerdo con la Teoría de Grupos (9) los sucesivos niveles sobretonos de las vibraciones normales T_{1u} de moléculas con simetría O_h , y T_2 de moléculas con simetría T_d han de desdoblar-se en la forma siguiente:

	O_h	T_d	
v=0	A_{1g}	A_1	
v=1	T_{1u}	T_2	
v=2	$[T_{1u}^2] = A_{1g} + E_g + T_{2g}$	$[T_2^2] = A_1 + E + T_2$	(III.1)
v=3	$[T_{1u}^3] = A_{2u} + 2T_{1u} + T_{2u}$	$[T_2^3] = A_1 + T_1 + 2T_2$	

mientras que los sobretonos de vibraciones T_{2g} de moléculas con simetría O_h se desdoblarán según:

$$\begin{array}{ll}
 v = 0 & A_{1g} \\
 v = 1 & T_{2g} \\
 v = 2 & [T_{2g}^2] = A_{1g} + E_g + T_{2g} \\
 v = 3 & [T_{2g}^3] = A_{1g} + T_{1g} + 2T_{2g}
 \end{array} \quad (\text{III.2})$$

1.- Vibraciones T_{1u} de O_h y T_2 de T_d .

Las vibraciones de especie T_{1u} de moléculas con simetría O_h y las de especie T_2 de moléculas con simetría T_d proceden por descenso en simetría de las vibraciones D_{1u} de la esfera. En la Fig. III.1 puede verse el diagrama de niveles vibracionales para un oscilador isótropo tridimensional con un potencial esférico, es decir del tipo $\frac{1}{2}\lambda r^2 + \alpha r^4 \dots$. En los sucesivos sobretonos debe observarse el desdoblamiento debido a "l" exclusivamente. En la misma figura puede verse el desdoblamiento que sufren los niveles cuando se desciende en simetría hasta O_h y T_d . Las autofunciones para estos niveles pueden obtenerse por adaptación en simetría de las autofunciones para el oscilador armónico isótropo en tres dimensiones (26), y que tienen la forma dada por (II.38). De tales autofunciones, la parte radial $R_{v1}(r)$ es invariante a todas las transformaciones puntuales de simetría por lo que únicamente es necesario adaptar la función angular.

La función angular será pues una combinación lineal de armónicos esféricos para los que $l = v, v-2, \dots$ etc. En la Tabla III.1 pueden verse tales autofunciones en las que la parte angu-

lar se ha tomado de las tabulaciones usuales (23 y 27-31). En dicha Tabla se han utilizado, para mayor comodidad, los armónicos esféricos sin el factor de fase $(-1)^m$ que aparece en la expresión (II.17), con lo que las funciones reales Y_{1m}^c y Y_{1m}^s se definen en la forma:

$$Y_{1m}^c = \frac{Y_{1m} + Y_{1,-m}}{(2)^{1/2}} \quad ; \quad Y_{1m}^s = \frac{Y_{1m} - Y_{1,-m}}{i(2)^{1/2}} \quad (\text{III.3})$$

de acuerdo con el criterio propuesto por (31).

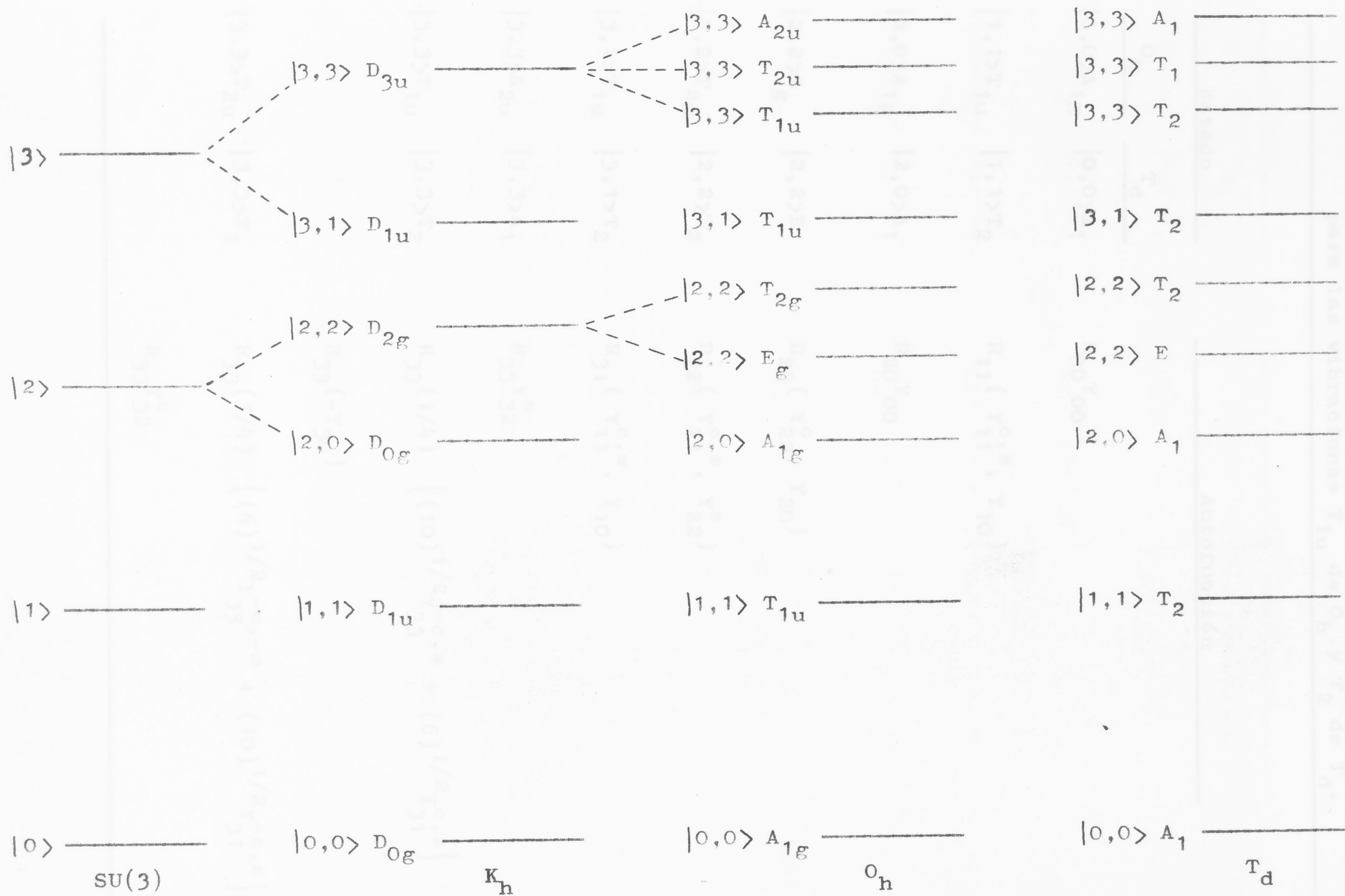


Fig.III.1.- Desdoblamiento de los niveles del oscilador armónico isótropo en tres dimensiones en O_h y T_d .

TABLA III.1.- Autofunciones de orden cero adaptadas en simetría para las vibraciones T_{1u} de O_h y T_2 de T_d .

Estado		Autofunción
O_h	T_d	
$ 0,0\rangle A_{1g}$	$ 0,0\rangle A_1$	$R_{00} Y_{00}$
$ 1,1\rangle T_{1u}$	$ 1,1\rangle T_2$	$R_{11} (Y_{11}^{c,s}, Y_{10})$
$ 2,0\rangle A_{1g}$	$ 2,0\rangle A_1$	$R_{20} Y_{00}$
$ 2,2\rangle E_g$	$ 2,2\rangle E$	$R_{22} (Y_{22}^c, Y_{20})$
$ 2,2\rangle T_{2g}$	$ 2,2\rangle T_2$	$R_{22} (Y_{21}^{c,s}, Y_{22}^s)$
$ 3,1\rangle T_{1u}$	$ 3,1\rangle T_2$	$R_{31} (Y_{11}^{c,s}, Y_{10})$
$ 3,3\rangle A_{2u}$	$ 3,3\rangle A_1$	$R_{33} Y_{32}^s$
$ 3,3\rangle T_{1u}$	$ 3,3\rangle T_2$	$R_{33} (1/4) \{ (10)^{1/2} Y_{33}^{-c,s} + (6)^{1/2} Y_{31}^{c,s} \}$ $R_{33} (-Y_{30})$
$ 3,3\rangle T_{2u}$	$ 3,3\rangle T_1$	$R_{33} (1/4) \{ (6)^{1/2} Y_{33}^{-c,-s} + (10)^{1/2} Y_{31}^{-c,s} \}$ $R_{33} Y_{32}^c$

TABLA III.1.- Continuación

TABLA III.1.- Continuación

Estado		Autofunción
O_h	T_d	
$ 4,0\rangle A_{1g}$	$ 4,0\rangle A_1$	$R_{40} Y_{00}$
$ 4,2\rangle E_g$	$ 4,2\rangle E$	$R_{42} (Y_{22}^c, Y_{20})$
$ 4,2\rangle T_{2g}$	$ 4,2\rangle T_2$	$R_{42} (Y_{21}^{c,s}, Y_{22}^s)$
$ 4,4\rangle A_{1g}$	$ 4,4\rangle A_1$	$R_{44} (1/24)^{1/2} \{ (14)^{1/2} Y_{40} + (10)^{1/2} Y_{44}^c \}$
$ 4,4\rangle E_g$	$ 4,4\rangle E$	$R_{44} (1/24)^{1/2} \{ (10)^{1/2} Y_{40} - (14)^{1/2} Y_{44}^c \}$
$ 4,4\rangle T_{1g}$	$ 4,4\rangle T_1$	$R_{44} Y_{42}^{-c}$
$ 4,4\rangle T_{1g}$	$ 4,4\rangle T_1$	$R_{44} (1/4) \{ (14)^{1/2} Y_{41}^{-s,c} + (2)^{1/2} Y_{43}^{-s,-c} \}$
$ 4,4\rangle T_{1g}$	$ 4,4\rangle T_1$	$R_{44} Y_{44}^s$
$ 4,4\rangle T_{2g}$	$ 4,4\rangle T_2$	$R_{44} (1/4) \{ (2)^{1/2} Y_{41}^{s,c} + (14)^{1/2} Y_{43}^{-s,c} \}$
$ 4,4\rangle T_{2g}$	$ 4,4\rangle T_2$	$R_{44} Y_{42}^{-s}$
$ 5,1\rangle T_{1u}$	$ 5,1\rangle T_2$	$R_{51} (Y_{11}^{c,s}, Y_{10})$
$ 5,3\rangle A_{2u}$	$ 5,3\rangle A_1$	$R_{53} Y_{32}^s$

TABLA III.1.- Continuación

Estado		Autofunción
O_h	T_d	
$ 5,3\rangle T_{1u}$	$ 5,3\rangle T_2$	$R_{53}(1/4) \left\{ (10)^{1/2} Y_{33}^{-c,s} + (6)^{1/2} Y_{31}^{c,s} \right\}$
$ 5,3\rangle T_{2u}$	$ 5,3\rangle T_1$	$R_{53}(1/4) \left\{ (6)^{1/2} Y_{33}^{-c,-s} + (10)^{1/2} Y_{31}^{-c,s} \right\}$
$ 5,5\rangle E_u$	$ 5,5\rangle E$	$R_{55} Y_{54}^s$
$ 5,5\rangle T_{1u}$	$ 5,5\rangle T_2$	$R_{55}(1/16) \left\{ 3(14)^{1/2} Y_{55}^{c,s} + (70)^{1/2} Y_{53}^{-c,s} + (60)^{1/2} Y_{51}^{c,s} \right\}$
$ 5,5\rangle T'_{1u}$	$ 5,5\rangle T'_2$	$R_{55}(1/16) \left\{ (10)^{1/2} Y_{55}^{c,s} + 9(2)^{1/2} Y_{53}^{c,-s} + 2(21)^{1/2} Y_{51}^{c,s} \right\}$
$ 5,5\rangle T_{2u}$	$ 5,5\rangle T_1$	$R_{55}(1/8) \left\{ (30)^{1/2} Y_{55}^{-c,s} - (6)^{1/2} Y_{53}^{c,s} + (28)^{1/2} Y_{51}^{c,-s} \right\}$
$ 6,0\rangle A_{1g}$	$ 6,0\rangle A_1$	$R_{60} Y_{00}$

TABLA III.1.- Continuación.

Estado		Autofunción
O_h	T_d	
$ 6,2\rangle E_g$	$ 6,2\rangle E$	$R_{62}(Y_{22}^c, Y_{20})$
$ 6,2\rangle T_{2g}$	$ 6,2\rangle T_2$	$R_{62}(Y_{21}^{c,s}, Y_{22}^s)$
$ 6,4\rangle A_{1g}$	$ 6,4\rangle A_1$	$R_{64}(1/24)^{1/2} \{ (14)^{1/2} Y_{40} + (10)^{1/2} Y_{44}^c \}$
$ 6,4\rangle E_g$	$ 6,4\rangle E$	$R_{64}(1/24)^{1/2} \{ (10)^{1/2} Y_{40} - (14)^{1/2} Y_{44}^c \}$
$ 6,4\rangle T_{2g}$	$ 6,4\rangle T_2$	$R_{64} Y_{42}^{-c}$
$ 6,4\rangle T_{1g}$	$ 6,4\rangle T_1$	$R_{64}(1/4) \{ (14)^{1/2} Y_{41}^{-s,c} + (2)^{1/2} Y_{43}^{-s,-c} \}$
$ 6,4\rangle T_{2g}$	$ 6,4\rangle T_2$	$R_{64} Y_{44}^s$
$ 6,4\rangle T_{2g}$	$ 6,4\rangle T_2$	$R_{64}(1/4) \{ (2)^{1/2} Y_{41}^{s,c} + (14)^{1/2} Y_{43}^{-s,c} \}$
$ 6,4\rangle T_{1g}$	$ 6,4\rangle T_2$	$R_{64} Y_{42}^{-s}$
$ 6,6\rangle A_{1g}$	$ 6,6\rangle A_1$	$R_{66}(1/4) \{ (2)^{1/2} Y_{60} - (14)^{1/2} Y_{64}^c \}$
$ 6,6\rangle A_{2g}$	$ 6,6\rangle A_2$	$R_{66}(1/4) \{ (11)^{1/2} Y_{62}^c - (5)^{1/2} Y_{66}^c \}$
$ 6,6\rangle E_g$	$ 6,6\rangle E$	$R_{66}(1/4) \{ (14)^{1/2} Y_{60} + (2)^{1/2} Y_{64}^c \}$
$ 6,6\rangle E_g$	$ 6,6\rangle E$	$R_{66}(1/4) \{ (5)^{1/2} Y_{62}^c + (11)^{1/2} Y_{66}^c \}$

TABLA III.1.- Continuación.

Estado		Autofunción
O_h	T_d	
$ 6,6\rangle T_{1g}$	$ 6,6\rangle T_1$	$R_{66} (1/8) \{ 2(3)^{1/2} Y_{61}^{s,-c} - (30)^{1/2} Y_{63}^{s,c} + (22)^{1/2} Y_{65}^{-s,c} \}$
		$R_{66} Y_{64}^s$
$ 6,6\rangle T_{2g}$	$ 6,6\rangle T_2$	$R_{66} (1/16) \{ 3(22)^{1/2} Y_{61}^{s,c} + (55)^{1/2} Y_{63}^{s,-c} + (3)^{1/2} Y_{65}^{s,c} \}$
		$R_{66} Y_{66}^s$
$ 6,6\rangle T'_{2g}$	$ 6,6\rangle T'_2$	$R_{66} (1/16) \{ (10)^{1/2} Y_{61}^{s,c} + 9 Y_{63}^{-s,c} + (165)^{1/2} Y_{65}^{s,c} \}$
		$R_{66} Y_{62}^s$
$ 7,1\rangle T_{1u}$	$ 7,1\rangle T_2$	$R_{71} (Y_{11}^{c,s}, Y_{10})$
$ 7,3\rangle A_{2u}$	$ 7,3\rangle A_1$	$R_{73} Y_{32}^s$
$ 7,3\rangle T_{1u}$	$ 7,3\rangle T_2$	$R_{73} (1/4) \{ (10)^{1/2} Y_{33}^{-c,s} + (6)^{1/2} Y_{31}^{c,s} \}$
		$R_{73} (-Y_{30})$
$ 7,3\rangle T_{2u}$	$ 7,3\rangle T_1$	$R_{73} (1/4) \{ (6)^{1/2} Y_{33}^{-c,-s} + (10)^{1/2} Y_{31}^{-c,s} \}$
		$R_{73} Y_{32}^c$
$ 7,5\rangle E_u$	$ 7,5\rangle E$	$R_{75} Y_{54}^s$
		$R_{75} Y_{52}^{-s}$

TABLA III.1.- Continuación

Estado		Autofunción
O_h	T_d	
$ 7,5\rangle T_{1u}$	$ 7,5\rangle T_2$	$R_{75} (1/16) \left\{ 3(14)^{1/2} Y_{55}^{c,s} + (70)^{1/2} Y_{53}^{-c,s} + (60)^{1/2} Y_{51}^{c,s} \right\}$ $R_{75} Y_{50}$
$ 7,5\rangle T'_{1u}$	$ 7,5\rangle T'_2$	$R_{75} (1/16) \left\{ (10)^{1/2} Y_{55}^{c,s} + 9(2)^{1/2} Y_{53}^{c,-s} + 2(21)^{1/2} Y_{51}^{c,s} \right\}$ $R_{75} Y_{54}^c$
$ 7,5\rangle T_{2u}$	$ 7,5\rangle T_1$	$R_{75} (1/8) \left\{ (30)^{1/2} Y_{55}^{-c,s} - (6)^{1/2} Y_{53}^{c,s} + (28)^{-1/2} Y_{51}^{c,-s} \right\}$ $R_{75} Y_{52}^c$
$ 7,7\rangle A_{2u}$	$ 7,7\rangle A_1$	$R_{77} (1/6) \left\{ 3(11/6)^{1/2} Y_{76}^s + (39/2)^{1/2} Y_{72}^s \right\}$
$ 7,7\rangle E_u$	$ 7,7\rangle E$	$R_{77} (1/6) \left\{ (39/2)^{1/2} Y_{76}^{-s} + 3(11/6)^{1/2} Y_{72}^s \right\}$ $R_{77} Y_{74}^s$
$ 7,7\rangle T_{1u}$	$ 7,7\rangle T_2$	$R_{77} (1/32) \left\{ 5(7)^{1/2} Y_{71}^{c,s} - 3(21)^{1/2} Y_{73}^{c,-s} + \right.$ $\left. + (231)^{1/2} Y_{75}^{c,s} - (429)^{1/2} Y_{77}^{c,-s} \right\}$ $R_{77} (-Y_{70})$
$ 7,7\rangle T'_{1u}$	$ 7,7\rangle T'_2$	$R_{77} (1/32) \left\{ 3(33)^{1/2} Y_{71}^{c,s} + 3(11)^{1/2} Y_{73}^{c,-s} - \right.$ $\left. - 25 Y_{75}^{c,s} - (91)^{1/2} Y_{77}^{c,-s} \right\}$ $R_{77} Y_{74}^{-c}$

TABLA III.1.- Continuación

Estado		Autofunción
O_h	T_d	
$ 7,7\rangle T_{2u}$	$ 7,7\rangle T_1$	$R_{77}(1/32) \left\{ 15(3/2)^{1/2} Y_{71}^{-c,s} + (361/2)^{1/2} Y_{73}^{c,s} - \right.$ $\left. - (11/2)^{1/2} Y_{75}^{c,-s} - (1001/2)^{1/2} Y_{77}^{c,s} \right\}$
		$R_{77} Y_{72}^c$
$ 7,7\rangle T'_{2u}$	$ 7,7\rangle T'_1$	$R_{77}(1/32) \left\{ (429/2)^{1/2} Y_{71}^{-c,s} - 3(143/2)^{1/2} Y_{73}^{c,s} - \right.$ $\left. - 5(13/2)^{1/2} Y_{75}^{c,-s} - (7/2)^{1/2} Y_{77}^{c,s} \right\}$
		$R_{77} Y_{76}^c$

2.- Vibraciones T_{2g} de O_h .

El estudio de las vibraciones T_{2g} de moléculas con simetría O_h presenta aspectos diferenciales frente al contemplado en el apartado anterior. Tal hecho se debe a que dichas vibraciones T_{2g} no proceden ya por descenso en simetría de las D_{1u} de la esfera, sino de las D_{2g} , siendo así que de tales vibraciones D_{2g} no sólo proceden las vibraciones T_{2g} sino también las vibraciones E_g de O_h , lo cual lleva consigo que, tanto para unas como para otras vibraciones, el parentaje con sus progenitoras sea de tipo fraccional (32). La existencia de parentaje fraccional entre una vibración "madre" y una vibración "hija" significa que un estado de un determinado nivel $|v\rangle$ de la vibración "hija" surge de contribuciones parciales de los diferentes estados de tal nivel $|v\rangle$ en la vibración "madre". Esto se traduce en que el número cuántico "l" que es "buen número cuántico" para la vibración "madre", deja de serlo para la vibración "hija", es decir, que en cada autofunción de orden cero de la vibración "hija" aparecen diferentes valores de "l" mezclados, y por tanto, no sirve para definir a qué fila de qué representación pertenece cada autofunción.

De acuerdo con la discusión general hecha en (33) acerca de las autofunciones para el oscilador armónico isótropo en "d" dimensiones y de su utilidad para el estudio de vibraciones anisótropas, y al no disponer en la bibliografía de autofunciones tabuladas para las vibraciones T_{2g} de moléculas con simetría O_h hemos partido, como aproximación de orden cero, de las autofunciones de los niveles no perturbados del oscilador armónico isótropo en tres dimensiones, utilizando directamente la parte radial pa-

ra calcular el elemento de matriz radial, y sustituyendo la parte angular, que introduce la anisotropía del grupo, por una que tenga las propiedades de simetría deseadas, de modo que se transformen como bases de representaciones irreducibles del grupo puntual de simetría de la molécula (22). En todo caso, el Teorema de Wigner y Eckart (34,35) nos garantiza que los elementos de matriz angulares así obtenidos serán proporcionales a los que se obtendrían con las autofunciones verdaderas.

Dichas partes angulares se han obtenido de manera sistemática construyendo las bases para las representaciones irreducibles que aparecen en la reducción de la v -ésima potencia simétrica de la representación irreducible T_{2g} del grupo puntual de simetría O_h , por adaptación en simetría mediante el método de los operadores de proyección \hat{P}_{kk}^j , partiendo para ello de la terna de armónicos esféricos $(Y_{21}^{c,s}, Y_{22}^s)$ que forma una base de tal representación T_{2g} y que procede, por descenso en simetría, del quinteto $(Y_{22}^{c,s}, Y_{21}^{c,s}, Y_{20})$ que, a su vez, forma una base de la representación D_{2g} de K_h .

Para la elaboración de tales bases de representación se han construido las representaciones matriciales T_1 , T_2 y E del grupo puntual de simetría O , las cuales nos permitirán hacer uso de los operadores de proyección

$$\begin{aligned}\hat{P}_{kk}^j &= \frac{n_j}{g} \sum_R \left[\Gamma(R)_{kk}^j \right] \hat{R} \\ \hat{P}_{k1}^j &= \frac{n_j}{g} \sum_R \left[\Gamma(R)_{k1}^j \right] \hat{R} \\ \hat{P}^j &= \frac{n_j}{g} \sum_R \left[\chi(R)^j \right] \hat{R}\end{aligned}\tag{III.4}$$

como instrumentos para obtener cada una de las distintas funciones base de representación anteriormente mencionadas.

Estas representaciones matriciales se han elaborado situando un octaedro regular tal como aparece en la Fig.III.2, y fijando un sistema de tres vectores unitarios centrado en el cuerpo y dirigido en las direcciones (x,y,z) . Considerando que la terna (x,y,z) forma una base de representación de la representación irreducible T_{1u} de O_h , se deduce que determinando como se transforman los vectores unitarios $(\hat{u}_x, \hat{u}_y, \hat{u}_z)$ de la Fig.III.2 mediante las operaciones de simetría del grupo O_h , estaremos determinando simultáneamente la representación matricial T_1 de O .

Con esta situación, y definiendo los giros en sentido contrario al de las agujas del reloj, se obtiene la representación T_1 que figura en la Tabla III.2

Los números que figuran entre paréntesis a continuación de una determinada operación de simetría tienen el siguiente significado:

- Para las operaciones C_3 , representan los puntos que definen una de las caras por cuyo centro pasa dicho eje C_3 .
- Para las operaciones C_2 representan los puntos que definen una de las aristas por cuyo centro pasa dicho eje C_2 .
- Para las operaciones C_4 representan los puntos que definen, precisamente, dicho eje C_4 .

TABLA III. 2.- Matrices de la representación T_2 del grupo puntual de simetría O

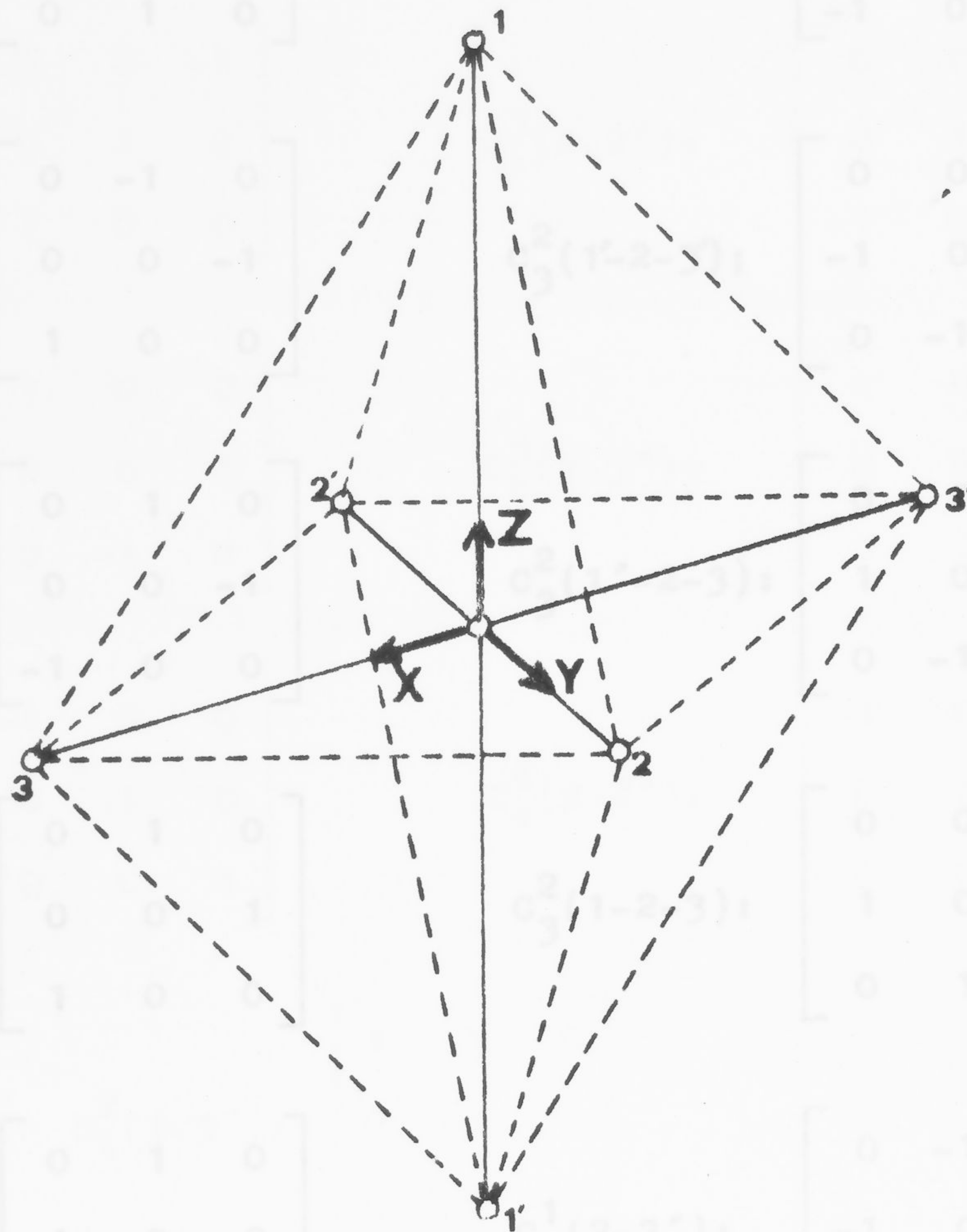


Fig.III.2.- Distribución espacial de seis átomos según los vértices de un octaedro regular y sistema de ejes ortogonales elegido.

TABLA III. 2 .- Matrices de la representación T_1 del grupo puntual de simetría O

$$C_3^1(1-2-3') : \begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$C_3^2(1-2-3') : \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$C_3^1(1'-2-3'') : \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$C_3^2(1'-2-3'') : \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$C_3^1(1'-2-3) : \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$C_3^2(1'-2-3) : \begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$C_3^1(1-2-3) : \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$C_3^2(1-2-3) : \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$C_2^1(2-3) : \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

$$C_2^1(2-3') : \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

$$C_2^1(1-2) : \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$C_2^1(1-3') : \begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$C_2^1(1-3) : \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$C_2^1(1-2') : \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}$$

TABLA III. 2.- Continuación

$$C_4^1(1-1'): \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$C_4^3(1-1'): \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$C_4^1(2-2'): \begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$C_4^3(2-2'): \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$C_4^1(3-3'): \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$C_4^3(3-3'): \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$C_4^2(1-1'): \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$C_4^2(2-2'): \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

$$C_4^2(3-3'): \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

Para la construcción de la representación matricial T_2 del grupo puntual O , hemos considerado que la terna (xy, xz, yz) forma una base de tal representación T_2 , por lo que conociendo como se transforma (x, y, z) por las operaciones de simetría del grupo, es fácil conocer como se transformarán sus productos, y de ahí, obtener la representación matricial T_2 que figura en la Tabla III.3.

En la elaboración de la representación matricial E de O , se ha seguido un procedimiento análogo al descrito anteriormente, sólo que considerando como base de la representación irreducible E , la pareja $(2z^2 - x^2 - y^2, (3)^{1/2}(x^2 - y^2))$.

En la Tabla III.4 aparece relacionada esta representación matricial.

TABLA III. 3.- Continuación

TABLA III. 3.- Matrices de la representación T_2 del grupo puntual de simetría 0

$$C_3^1(1-2-3'): \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$C_3^2(1-2-3'): \begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$C_3^1(1'-2-3'): \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$C_3^2(1'-2-3'): \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$C_3^1(1''-2-3): \begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$C_3^2(1''-2-3): \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$C_3^1(1-2-3): \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$C_3^2(1-2-3): \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$C_2^1(2-3): \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$C_2^1(2-3'): \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$C_2^1(1-2): \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$C_2^1(1-2'): \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$C_2^1(1-3): \begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$C_2^1(1-3'): \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

TABLA III.3.- Continuación

$$c_4^1(1-1'): \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix} \quad c_4^3(1-1'): \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$c_4^1(2-2'): \begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad c_4^3(2-2'): \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$c_4^1(3-3'): \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad c_4^3(3-3'): \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

$$c_4^2(1-1'): \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad c_4^2(2-2'): \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

$$c_4^2(3-3) \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

TABLA III.4.- Matrices de la representación E del grupo puntual O

$C_3^1(1-2-3')$:	$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{(3)^{\frac{1}{2}}}{2} \\ \frac{(3)^{\frac{1}{2}}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$	$C_3^2(1-2-3')$:	$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{(3)^{\frac{1}{2}}}{2} \\ -\frac{(3)^{\frac{1}{2}}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$
$C_3^1(1'-2-3')$:	$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{(3)^{\frac{1}{2}}}{2} \\ -\frac{(3)^{\frac{1}{2}}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$	$C_3^2(1'-2-3')$:	$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{(3)^{\frac{1}{2}}}{2} \\ \frac{(3)^{\frac{1}{2}}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$
$C_3^1(1'-2-3)$:	$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{(3)^{\frac{1}{2}}}{2} \\ -\frac{(3)^{\frac{1}{2}}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$	$C_3^2(1'-2-3)$:	$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{(3)^{\frac{1}{2}}}{2} \\ \frac{(3)^{\frac{1}{2}}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$
$C_3^1(1-2-3)$:	$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{(3)^{\frac{1}{2}}}{2} \\ -\frac{(3)^{\frac{1}{2}}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$	$C_3^2(1-2-3)$:	$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{(3)^{\frac{1}{2}}}{2} \\ \frac{(3)^{\frac{1}{2}}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$
$C_2^1(2-3)$:	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$	$C_2^1(2-3')$:	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$
$C_2^1(1-2)$:	$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{(3)^{\frac{1}{2}}}{2} \\ -\frac{(3)^{\frac{1}{2}}}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$	$C_2^1(1-3')$:	$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{(3)^{\frac{1}{2}}}{2} \\ \frac{(3)^{\frac{1}{2}}}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$

TABLA III.4.- Continuación

$$C_2^1(1-3): \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{(3)^{\frac{1}{2}}}{2} \\ \frac{(3)^{\frac{1}{2}}}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix} \qquad C_2^1(1-2'): \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{(3)^{\frac{1}{2}}}{2} \\ -\frac{(3)^{\frac{1}{2}}}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

$$C_4^1(1-1'): \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \qquad C_4^3(1-1'): \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$

$$C_4^1(2-2'): \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{(3)^{\frac{1}{2}}}{2} \\ \frac{(3)^{\frac{1}{2}}}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix} \qquad C_4^3(2-2'): \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{(3)^{\frac{1}{2}}}{2} \\ \frac{(3)^{\frac{1}{2}}}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

$$C_4^1(3-3'): \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{(3)^{\frac{1}{2}}}{2} \\ -\frac{(3)^{\frac{1}{2}}}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix} \qquad C_4^3(3-3'): \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{(3)^{\frac{1}{2}}}{2} \\ -\frac{(3)^{\frac{1}{2}}}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

$$C_4^2(1-1'): \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \qquad C_4^2(2-2'): \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$C_4^2(3-3'): \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Una vez elaboradas las representaciones matriciales estamos en condiciones de abordar el problema de la construcción de bases de las representaciones irreducibles de los sucesivos niveles sobre el tono de vibraciones T_{2g} de moléculas con simetría O_h . Como base de partida, según se dijo anteriormente, tomamos la terna (xy, yz, xz) para el primer estado excitado T_{2g} . Si esta vibración es excitada con dos fotones, puede ocurrir que ambos exciten a uno cualquiera de los tres modos normales, dando lugar a términos del tipo $(xy)^2$, $(yz)^2$, $(xz)^2$, o bien, que se exciten simultáneamente dos de tales modos normales, dando lugar a términos del tipo $(xy)(yz)$, $(xy)(xz)$, $(yz)(xz)$. Aparecen, pues, tantos términos como los generados por $(xy+yz+xz)^2$. Para un nivel $|v\rangle$ los términos que aparecerán serán los generados por $(xy+yz+xz)^v$. La aplicación de los operadores de proyección definidos en (III.4) sobre la suma de términos así obtenida, proporcionará las bases de las representaciones irreducibles del nivel $|v\rangle$.

Como ejemplo práctico vamos a exponer a continuación la obtención de una de las funciones base T_{2g} que aparecen el segundo nivel excitado. Para este nivel, la función de partida tiene la forma : $F = (xy)^2 + (yz)^2 + (xz)^2 + 2(x^2yz) + 2(xy^2z) + 2(xyz^2)$.

Si aplicamos el operador de proyección $\hat{P}_{11}^{T_{2g}}$ sobre F , obtenemos:

$$\hat{P}_{11}^{T_{2g}} F = \frac{3}{48} \left\{ \begin{aligned} & (1) \left[(xy)^2 + (xz)^2 + (yz)^2 + 2(x^2yz) + 2(xy^2z) + 2(xyz^2) \right] + \\ & + (1) \left[(xy)^2 + (yz)^2 + (xz)^2 - 2(xy^2z) - 2(x^2yz) + 2(xyz^2) \right] + \\ & + (1) \left[(xy)^2 + (yz)^2 + (xz)^2 + 2(xy^2z) + 2(x^2yz) + 2(xyz^2) \right] + \end{aligned} \right.$$

$$\begin{aligned}
& +(-1) \left[(xy)^2 + (yz)^2 + (xz)^2 - 2(xy^2z) + 2(x^2yz) - 2(xyz^2) \right] + \\
& +(-1) \left[(xy)^2 + (yz)^2 + (xz)^2 + 2(xy^2z) - 2(x^2yz) - 2(xyz^2) \right] + \\
& + (1) \left[(xy)^2 + (xz)^2 + (yz)^2 - 2(x^2yz) - 2(xy^2z) + 2(xyz^2) \right] + \\
& +(-1) \left[(xy)^2 + (xz)^2 + (yz)^2 - 2(x^2yz) + 2(xy^2z) - 2(xyz^2) \right] + \\
& +(-1) \left[(xy)^2 + (xz)^2 + (yz)^2 + 2(x^2yz) - 2(xy^2z) - 2(xyz^2) \right] + \\
& + (1) \left[(xy)^2 + (xz)^2 + (yz)^2 + 2(x^2yz) + 2(xy^2z) + 2(xyz^2) \right] + \\
& +(-1) \left[(xy)^2 + (yz)^2 + (xz)^2 + 2(xy^2z) - 2(x^2yz) - 2(xyz^2) \right] + \\
& +(-1) \left[(xy)^2 + (yz)^2 + (xz)^2 - 2(xy^2z) + 2(x^2yz) - 2(xyz^2) \right] + \\
& +(-1) \left[(xy)^2 + (xz)^2 + (yz)^2 + 2(x^2yz) - 2(xy^2z) - 2(xyz^2) \right] + \\
& + (1) \left[(xy)^2 + (xz)^2 + (yz)^2 - 2(x^2yz) - 2(xy^2z) + 2(xyz^2) \right] + \\
& +(-1) \left[(xy)^2 + (yz)^2 + (xz)^2 + 2(xy^2z) - 2(x^2yz) - 2(xyz^2) \right] + \\
& + (1) \left[(xy)^2 + (yz)^2 + (xz)^2 - 2(xy^2z) - 2(x^2yz) + 2(xyz^2) \right] + \\
& + (1) \left[(xy)^2 + (yz)^2 + (xz)^2 + 2(xy^2z) + 2(x^2yz) + 2(xyz^2) \right] \Bigg\} = \\
& = xyz^2.
\end{aligned}$$

Con todas las demás funciones procedemos de igual manera y, una vez que se han transformado las expresiones en cartesianas a combinaciones de armónicos esféricos, se obtienen las funciones que aparecen relacionadas en la Tabla III.5.

TABLA III.5.- Autofunciones de orden cero adaptadas en simetría para las vibraciones T_{2g} de O_h .

Estado	Autofunción
$ 0\rangle A_{1g}$	$R_{00} Y_{00}$
$ 1\rangle T_{2g}$	$R_{11} (Y_{21}^{c,s}, Y_{22}^s)$
$ 2\rangle A_{1g}$	$R_{20} (-1)(21/25)^{1/2} \{ (5/63)^{1/2} Y_{44}^c + (1/3) Y_{40} - Y_{00} \}$
$ 2\rangle E_g$	$R_{22} (3/7)^{1/2} \{ (4/3)^{1/2} Y_{42}^c + Y_{22}^c \}$
	$R_{22} (15/7)^{1/2} \{ (7/45)^{1/2} Y_{44}^{-c} + (1/3) Y_{40} - (1/5)^{1/2} Y_{20} \}$
$ 2\rangle T_{2g}$	$R_{22} (21)^{1/2} \{ (1/42)^{1/2} Y_{43}^{-c,s} - (1/294)^{1/2} Y_{41}^c + (1/7) Y_{21}^c \}$
	$R_{22} (3/7)^{1/2} \{ (4/3)^{1/2} Y_{42}^s + Y_{22}^s \}$
$ 3\rangle T_{2g}$	$R_{31} (5/183)^{1/2} \{ (1/2)^{1/2} Y_{65}^{-c,-s} + (3/110)^{1/2} Y_{63}^c - 7(1/33)^{1/2} Y_{61}^c + (26/55)^{1/2} Y_{43}^{-c,s} - (26/385)^{1/2} Y_{41}^c + (785/21)^{1/2} Y_{21}^c \}$
	$R_{31} (11/61)^{1/2} \{ (5/22)^{1/2} Y_{66}^{-s} - (13/66)(2)^{1/2} Y_{62}^s + (2/77)(91/3)^{1/2} Y_{42}^s + (5/42)(91)^{1/2} Y_{22}^s \}$

TABLA III.5.- Continuación

Estado	Autofunción
$ 3\rangle A_{1g}$	$R_{33} (455/99)^{1/2} \left\{ (4/91)^{1/2} Y_{64}^{-c} + ((4/637)^{1/2} Y_{60} - (1/35)^{1/2} Y_{44}^c - (1/5) Y_{40} + (11/35) Y_{00} \right\}$
$ 3\rangle T_{1g}$	$R_{33} (1/44) \left\{ 11(10/3)^{1/2} Y_{65}^{c,-s} - 5(22)^{1/2} Y_{63}^{c,s} - 2(55)^{1/2} Y_{61}^{c,-s} - (286/3)^{1/2} Y_{43}^{c,s} + \right. \\ \left. + (2002/3)^{1/2} Y_{41}^{c,-s} \right\}$
	$R_{33} (1/33)^{1/2} \left\{ 2(5)^{1/2} Y_{64}^s + (13)^{1/2} Y_{44}^s \right\}$
$ 3\rangle T_{2g}$	$R_{33} (15/2728)^{1/2} \left\{ (11)^{1/2} Y_{65}^{c,s} + 17(1/15)^{1/2} Y_{63}^{c,-s} - (6)^{1/2} Y_{61}^{c,s} + 7(13/5)^{1/2} Y_{43}^{c,-s} + \right. \\ \left. + (91/5)^{1/2} Y_{41}^{c,s} \right\}$
	$R_{33} (1/1364)^{1/2} \left\{ (110)^{1/2} Y_{66}^{-s} + 9(2)^{1/2} Y_{62}^s - 2(273)^{1/2} Y_{42}^s \right\}$

Como puede observarse, en el nivel $v=3$ aparecen dos estados pertenecientes a la misma especie de simetría T_{2g} . Al disponer de un único operador de proyección de tal simetría sólo se podría construir una serie de funciones bases de T_{2g} , la cual englobará a las dos series de compañeras T_{2g} que aparecen en dicho nivel. Este problema ha sido resuelto por inspección detallada de la mecánica de construcción de bases de las representaciones irreducibles de los distintos niveles sobretonos de vibraciones T_{1u} y T_{2g} de O_h . Esta inspección reveló un paralelismo en el proceso de construcción de bases de ambas especies de vibraciones, consistente en que la forma general de dichas funciones base es la siguiente:

$$v=1 \quad (f, g, h)$$

$$v=2 \quad fg, gh, fh, (f^2 - g^2)/2, (2h^2 - f^2 - g^2)/2(3)^{1/2}$$

$$v=3 \quad (15)^{1/2} fgh, (2f^3 - 3fg^2 - 3fh^2)/2, (2g^3 - 3gf^2 - 3gh^2)/2,$$

$$(2h^3 - 3hf^2 - 3hg^2)/2, (\frac{15}{4})^{1/2} f(g^2 - h^2), (\frac{15}{4})^{1/2} g(h^2 - f^2),$$

$$(\frac{15}{4})^{1/2} h(f^2 - g^2)$$

siendo en el caso de las vibraciones T_{1u} , $f=x$, $g=y$, $h=z$, mientras que para las vibraciones T_{2g} , $f=xy$, $g=yz$, $h=xz$.

III.B.- Cálculo de las perturbaciones en moléculas octaédricas y tetraédricas.

El operador hamiltoniano que describe a una molécula como un sistema vibrante puede ser escrito en la forma:

$$H = H_0 + \Delta H$$

donde H_0 representa la parte armónica y ΔH la contribución anarmónica que, como ya se dijo en el apartado II.C, debe ser invariante a las operaciones de simetría del grupo puntual al que pertenece la molécula objeto de descripción. Si este grupo es el tetraédrico, ΔH viene dado por (II.52), y si es el octaédrico tiene la forma (II.53).

Este ΔH juega el papel de una perturbación mientras que la parte armónica, H_0 , juega el papel de una aproximación de orden cero.

La teoría de perturbaciones establece que la energía y autofunciones corregidas en segundo orden para los distintos niveles, debido a una anarmonicidad ΔH , vienen dadas por:

$$E_k = E_k^0 + \langle \Psi_k | \Delta H | \Psi_k \rangle + \sum_{l \neq k} \frac{\langle \Psi_l | \Delta H | \Psi_k \rangle^2}{E_k^0 - E_l^0} \quad (\text{III.5})$$

$$\begin{aligned} \Phi_k = \Psi_k + \sum_{l \neq k} \frac{\langle \Psi_l | \Delta H | \Psi_k \rangle}{E_k^0 - E_l^0} \Psi_l + \sum_{l \neq k} \sum_{n \neq k} \frac{\langle \Psi_l | \Delta H | \Psi_k \rangle \langle \Psi_n | \Delta H | \Psi_k \rangle}{(E_k^0 - E_l^0)(E_k^0 - E_n^0)} \Psi_l - \\ - \sum_{l \neq k} \frac{\langle \Psi_l | \Delta H | \Psi_k \rangle \langle \Psi_k | \Delta H | \Psi_k \rangle}{E_k^0 - E_l^0} \Psi_l \end{aligned} \quad (\text{III.6})$$

siendo E_i^0 y Ψ_i las energías y autofunciones en la aproximación de orden cero.

Los elementos de matriz $\langle \Psi_i | \Delta H | \Psi_i \rangle$ y $\langle \Psi_i | \Delta H | \Psi_j \rangle$ podrán ser evaluados como producto de elementos de matriz puramente radiales y elementos de matriz angulares, habida cuenta que tanto Ψ_i como ΔH vienen definidos como producto de funciones radiales y angulares.

1.- Elementos de matriz radiales.

Estos elementos suponen el cálculo de integrales del tipo

$$\int_0^{\infty} R_{\sigma s}(\rho) \rho^n R_{\sigma' s'}(\rho) d\rho/2 \quad \text{ó bien} \quad (III.7)$$

$$\int_0^{\infty} R_{v1}(r) r^{(2n+1)} R_{v'1'}(r) dr$$

y teniendo en cuenta la forma funcional de $R_{\sigma s}(\rho)$ ó de $R_{v1}(r)$ dadas en (II.36), las integrales (III.7) toman la forma

$$\int_0^{\infty} \rho^p e^{-\rho} L^s(\rho) L^{s'}(\rho) d\rho$$

donde $p = n + \frac{1}{2}(s + s' - 1)$.

Estas integrales pueden ser evaluadas con ayuda de la siguiente expresión debida a Schrödinger (36):

$$\int_0^{\infty} \rho^p e^{-\rho} L_{\sigma}^s(\rho) L_{\sigma'}^{s'}(\rho) d\rho = p! \sigma! \sigma'! \sum_{k=0}^b (-1)^{\sigma + \sigma' + k} \binom{p-s}{\sigma-s-k} \cdot \binom{p-s'}{\sigma'-s'-k} \binom{-p-1}{k} \quad (III.8)$$

donde "b" es el menor de $(\sigma-s)$ o $(\sigma'-s')$. Los coeficientes binómicos de la expresión (III.8) están definidos por las relaciones:

$$\binom{m}{h} = \frac{m!}{h!(m-h)!} \quad m \geq h > 0$$

$$\binom{-m}{h} = (-1)^h \binom{m+h-1}{h}$$

$$\binom{m}{0} = \binom{m}{m} = 1$$

$$\binom{n}{h} = 0 \quad h > n > 0$$

De esta forma han sido calculados los elementos de matriz radiales $\langle \sigma s | \rho^n | \sigma' s' \rangle$ que aparecen relacionados en las Tablas III. (6-10), los cuales fueron inicialmente elaborados por (26) y corregidos y ampliados más tarde por (37).

σ	s		σ'	s'
σ	s	V	σ	s
$\sigma \pm 1$	$s \pm 2$	$-\frac{1}{2} \{(V-L)(V+L)\}^{1/2}$	σ	s
$\sigma \pm 1$	s	$-(1/2) \{(V-L)(V+L)\}^{1/2}$	$\sigma \pm 2$	$s \pm 2$
$\sigma \pm 2$	$s \pm 2$	$(1/2) \{(V+L-1)(V+L+1)\}^{1/2}$	$\sigma \pm 2$	s
σ	$s \pm 2$	$(1/2) \{(V-L-1)(V-L+1)\}^{1/2}$	$\sigma \pm 2$	$s \pm 2$

$$\text{siendo } V = \frac{1}{2}(v+v'+g) = \frac{1}{2}(2\sigma + 2\sigma' - s - s' + g - 1) \quad y$$

$$L = \frac{1}{2}(1+l'+g-2) = \frac{1}{2}(s+s'+g-3)$$

donde "g" es la dimensionalidad del oscilador.

TABLA III.6.- Elementos de matriz con $\rho^{1/2} = r$

σ'	s'	$\langle \sigma s / \rho^{1/2} / \sigma' s' \rangle = \langle v l / r / v' l' \rangle$	v'	l'
σ_{-1}	s_{-1}	$-2^{-1/2} (V + L)^{1/2}$	v_{-1}	l_{-1}
σ	s_{+1}	$2^{-1/2} (V - L)^{1/2}$	v_{+1}	l_{+1}

TABLA III.7.- Elementos de matriz con $\rho = r^2$

σ'	s'	$\langle \sigma s / \rho / \sigma' s' \rangle = \langle v l / r^2 / v' l' \rangle$	v'	l'
σ	s	V	v	l
σ_{-1}	s_{+2}	$-\{(V - L)(V + L)\}^{1/2}$	v	l_{+2}
σ_{-1}	s	$-(1/2) \{(V - L)(V + L)\}^{1/2}$	v_{+2}	l
σ_{-2}	s_{+2}	$(1/2) \{(V + L - 1)(V + L + 1)\}^{1/2}$	v_{+2}	l_{+2}
σ	s_{+2}	$(1/2) \{(V - L - 1)(V - L + 1)\}^{1/2}$	v_{+2}	l_{+2}

siendo $V = \frac{1}{2}(v+v'+g) = \frac{1}{2}(2\sigma + 2\sigma' - s - s' + g - 1)$ y

$$L = \frac{1}{2}(l+l'+g-2) = \frac{1}{2}(s+s'+g-3)$$

donde "g" es la dimensionalidad del oscilador.

TABLA III.8.- Elementos de matriz con $\rho^{3/2} = r^3$

σ'	s'	$\langle \sigma_s / \rho^{3/2} / \sigma' s' \rangle = \langle v_l / r^3 / v' l' \rangle$	v'	l'
σ_{-1}^{+1}	s_{-1}^{+1}	$-(1/2)2^{-1/2} (v+L)^{1/2} (3v-L)$	v_{-1}^{+1}	l_{-1}^{+1}
σ	s_{+1}^{-1}	$(1/2)2^{-1/2} (v-L)^{1/2} (3v+L)$	v_{-1}^{+1}	l_{+1}^{-1}
σ_{-2}^{+2}	s_{-2}^{+3}	$(3/2)2^{-1/2} \{ (v-L)(v+L-1)(v+L+1) \}^{1/2}$	v_{-1}^{+1}	l_{-2}^{+3}
σ_{+1}^{-1}	s_{+3}^{-3}	$-(3/2)2^{-1/2} \{ (v-L-1)(v-L+1)(v+L) \}^{1/2}$	v_{-1}^{+1}	l_{+3}^{-3}
σ_{-2}^{+2}	s_{-1}^{+1}	$(1/2)2^{-1/2} \{ (v-L)(v+L-1)(v+L+1) \}^{1/2}$	v_{-2}^{+3}	l_{-1}^{+1}
σ_{-1}^{+1}	s_{+1}^{-1}	$-(1/2)2^{-1/2} \{ (v-L-1)(v-L+1)(v+L) \}^{1/2}$	v_{-2}^{+3}	l_{+1}^{-1}
σ_{-3}^{+3}	s_{-3}^{+3}	$-(1/2)2^{-1/2} \{ (v+L-2)(v+L)(v+L+2) \}^{1/2}$	v_{-3}^{+3}	l_{-3}^{+3}
σ	s_{+3}^{-3}	$(1/2)2^{-1/2} \{ (v-L-2)(v-L)(v-L+2) \}^{1/2}$	v_{-3}^{+3}	l_{+3}^{-3}

TABLA III.-9.- Elementos de matriz con $\rho^2 = r^4$

σ'	s'	$\langle \sigma s / \rho^2 / \sigma' s' \rangle = \langle v1/r^4 / v'1 \rangle$	v'	l'
σ	s	$(1/2)(3v^2 - L^2 + 1)$	v	l
σ_{-}^{+1}	s_{-}^{+2}	$-(3/2) \{ (v-L)(v+L) \}^{1/2} v$	v	l_{-}^{+2}
σ_{-}^{+2}	s_{-}^{+4}	$(3/2) \{ (v-L-1)(v-L+1)(v+L-1)(v+L+1) \}^{1/2}$	v	l_{-}^{+4}
σ_{-}^{+1}	s	$-\{ (v-L)(v+L) \}^{1/2} v$	v_{-}^{+2}	l
σ_{-}^{+2}	s_{-}^{+2}	$(1/2) \{ (v+L-1)(v+L+1) \}^{1/2} (2v-L)$	v_{-}^{+2}	l_{-}^{+2}
σ	s_{-}^{+2}	$(1/2) \{ (v-L-1)(v-L+1) \}^{1/2} (2v+L)$	v_{-}^{+2}	l_{-}^{+2}
σ_{-}^{+3}	s_{-}^{+4}	$-\{ (v-L)(v+L-2)(v+L)(v+L+2) \}^{1/2}$	v_{-}^{+2}	l_{-}^{+4}
σ_{-}^{+1}	s_{-}^{+4}	$-\{ (v-L-2)(v-L)(v-L+2)(v+L) \}^{1/2}$	v_{-}^{+2}	l_{-}^{+4}
σ_{-}^{+2}	s	$(1/4) \{ (v-L-1)(v-L+1)(v+L-1)(v+L+1) \}^{1/2}$	v_{-}^{+4}	l
σ_{-}^{+3}	s_{-}^{+2}	$-(1/4) \{ (v-L)(v+L-2)(v+L)(v+L+2) \}^{1/2}$	v_{-}^{+4}	l_{-}^{+2}
σ	s_{-}^{+4}	$-(1/4) \{ (v-L-2)(v-L)(v-L+2)(v+L) \}^{1/2}$	v_{-}^{+4}	l_{-}^{+2}
σ_{-}^{+4}	s_{-}^{+4}	$(1/4) \{ (v+L-3)(v+L-1)(v+L+1)(v+L+3) \}^{1/2}$	v_{-}^{+4}	l_{-}^{+4}
σ	s_{-}^{+4}	$(1/4) \{ (v-L-3)(v-L-1)(v-L+1)(v-L+3) \}^{1/2}$	v_{-}^{+4}	l_{-}^{+4}

TABLA III.10.-Elementos de matriz con $\rho^3 = r^6$

σ'	s'	$\langle \sigma s / \rho^3 / \sigma' s' \rangle = \langle v l / r^6 / v' l' \rangle$	v'	l'
σ	s	$(1/2) (5v^2 - 3L^2 + 7) v$	v	l
σ_{+1}	s_{+2}	$-(1/2) \{(v - L)(v + L)\}^{1/2} (5v^2 - L^2 + 4)$	v	l_{+2}
σ_{+2}	s_{+4}	$(5/2) \{(v - L - 1)(v - L + 1)(v + L - 1)(v + L + 1)\}^{1/2} v$	v	l_{+4}
σ_{+3}	s_{+6}	$-(5/2) \{(v - L - 2)(v - L)(v - L + 2)(v + L - 2)(v + L + 2)\}^{1/2}$	v	l_{+6}
σ_{+1}	s	$(3/8) \{(v - L)(v + L)\}^{1/2} (5v^2 - L^2 + 4)$	v_{+2}	l
σ_{+2}	s_{+2}	$(1/8) \{(v + L - 1)(v + L + 1)\}^{1/2} (15v^2 - 10vL - L^2 + 9)$	v_{+2}	l_{+2}
σ	s_{+2}	$(1/8) \{(v - L - 1)(v - L + 1)\}^{1/2} (15v^2 + 10vL - L^2 + 9)$	v_{+2}	l_{+2}
σ_{+3}	s_{+4}	$-(5/8) \{(v - L)(v + L - 2)(v + L)(v + L + 2)\}^{1/2} (3v - L)$	v_{+2}	l_{+4}
σ_{+1}	s_{+4}	$-(5/8) \{(v - L - 2)(v - L)(v - L + 2)(v + L)\}^{1/2} (3v + L)$	v_{+2}	l_{+4}
σ_{+4}	s_{+6}	$(15/8) \{(v - L - 1)(v - L + 1)(v + L - 3)(v + L - 1)(v + L + 3)\}^{1/2}$	v_{+2}	l_{+6}
σ_{+2}	s_{+6}	$(15/8) \{(v - L - 3)(v - L - 1)(v - L + 1)(v - L + 3)(v + L + 1)\}^{1/2}$	v_{+2}	l_{+6}
σ_{+2}	s	$(3/4) \{(v - L - 1)(v - L + 1)(v + L - 1)(v + L + 1)\}^{1/2} v$	v_{+4}	l
σ_{+3}	s_{+2}	$-(1/4) \{(v - L)(v + L - 2)(v + L + 2)\}^{1/2} (3v - L)$	v_{+4}	l_{+2}

TABLA III.10.- Continuación.

σ'	s'	$\langle \sigma s / \rho^3 / \sigma' s' \rangle = \langle v_1 / r^6 / v' 1' \rangle$	v'	$1'$
σ_{+1}	s_{+2}	$-(1/4) \{(v - L - 2)(v - L)(v - L + 2)(v + L)\}^{1/2} (3v - L)$	v_{+4}	1_{+2}
σ_{+4}	s_{+4}	$(1/4) \{(v + L - 3)(v + L - 1)(v + L + 1)(v + L + 3)\}^{1/2} (3v - 2L)$	v_{+4}	1_{+4}
σ	s_{+4}	$(1/4) \{(v - L - 3)(v - L - 1)(v - L + 1)(v - L + 3)\}^{1/2} (3v + 2L)$	v_{+4}	1_{+4}
σ_{+5}	s_{+6}	$-(3/4) \{(v - L)(v + L - 4)(v + L - 2)(v + L)(v + L + 2)(v + L + 4)\}^{1/2}$	v_{+4}	1_{+6}
σ_{+1}	s_{+6}	$-(3/4) \{(v - L - 4)(v - L - 2)(v - L)(v - L + 2)(v - L + 4)(v + L)\}^{1/2}$	v_{+4}	1_{+6}
σ_{+3}	s	$-(1/8) \{(v - L - 2)(v - L)(v - L + 2)(v + L - 2)(v + L + 2)\}^{1/2}$	v_{+6}	1
σ_{+4}	s_{+2}	$(1/8) \{(v - L - 1)(v - L + 1)(v + L - 3)(v + L - 1)(v + L + 1)(v + L + 3)\}^{1/2}$	v_{+6}	1_{+2}
σ_{+2}	s_{+2}	$(1/8) \{(v - L - 3)(v - L - 1)(v - L + 1)(v - L + 3)(v + L - 1)(v + L + 1)\}^{1/2}$	v_{+6}	1_{+2}
σ_{+5}	s_{+4}	$-(1/8) \{(v - L)(v + L - 4)(v + L - 2)(v + L)(v + L + 2)(v + L + 4)\}^{1/2}$	v_{+6}	1_{+4}
σ_{+1}	s_{+4}	$-(1/8) \{(v - L - 4)(v - L - 2)(v - L)(v - L + 2)(v - L + 4)(v + L)\}^{1/2}$	v_{+6}	1_{+4}
σ_{+6}	s_{+6}	$(1/8) \{(v + L - 5)(v + L - 3)(v + L - 1)(v + L + 1)(v + L + 3)(v + L + 5)\}^{1/2}$	v_{+6}	1_{+6}
σ	s_{+6}	$(1/8) \{(v - L - 5)(v - L - 3)(v - L - 1)(v - L + 1)(v - L + 3)(v - L + 5)\}^{1/2}$	v_{+6}	1_{+6}

2.- Elementos de matriz angulares.

Estas integrales comprometen únicamente la parte funcional dependiente de (ϑ, φ) , tanto en el caso de las autofunciones de orden cero como en el de la anarmonicidad, ΔH . Su conocimiento implica resolver integrales trigonométricas de los tipos que aparecen relacionados en la Tabla III.11. Asimismo, se han tabulado explícitamente los elementos de matriz angulares que han sido necesarios en la elaboración de nuestros resultados. Dichos elementos de matriz aparecen en las Tablas III.(12-15).

TABLA III.11.-Integrales trigonométricas usadas en el cálculo de elementos de matriz angulares.

$$\int_0^{2\pi} \cos mx \cos^2 nx \, dx = \begin{cases} 0 \\ \pi/2, \text{ si } m = 2n \end{cases}$$

$$\int_0^{2\pi} \cos mx \sin^2 nx \, dx = \begin{cases} 0 \\ -\pi/2, \text{ si } m = 2n \end{cases}$$

$$\int_0^{2\pi} \cos mx \cos nx \, dx = \begin{cases} 0, \text{ si } m \neq n \\ \pi, \text{ si } m = n \end{cases}$$

$$\int_0^{2\pi} \sin mx \sin nx \, dx = \begin{cases} 0, \text{ si } m \neq n \\ \pi, \text{ si } m = n \end{cases}$$

$$\int_0^{\pi} \cos^n x \sin x \, dx = \begin{cases} \frac{2}{n+1}, \text{ con } n \text{ par} \\ 0, \text{ con } n \text{ impar} \end{cases}$$

$$\int_0^{\pi} \sin^m x \, dx = \begin{cases} 2 \frac{2 \cdot 4 \cdot 6 \dots (m-1)}{1 \cdot 3 \cdot 5 \dots m}, \text{ con } m \text{ impar; } m > 1 \\ 2 \frac{1 \cdot 3 \dots (m-1)}{2 \cdot 4 \dots m} \frac{\pi}{2}, \text{ con } m \text{ par; } m \neq 0 \end{cases}$$

$$\int_0^{2\pi} \cos mx \cos nx \cos lx \, dx = \begin{cases} 0 \\ \pi/2, \text{ si } m+n = l \text{ ó } m+l = n \text{ ó } n+l = m \end{cases}$$

$$\int_0^{2\pi} \sin mx \cos nx \sin lx \, dx = \begin{cases} 0 \\ -\pi/2, \text{ si } m+l = n \\ \pi/2, \text{ si } m+n = l \text{ ó } n+l = m \end{cases}$$

TABLA III. 12.-Resultados numéricos para los elementos de matriz

$$\langle Y_{lm}^{c,s}/Y_{40}/Y_{l'm'}^{c,s} \rangle$$

$\langle Y_{00}/Y_{40}/Y_{40} \rangle = (1/4\pi)^{1/2}$	$\langle Y_{32}^{c,s}/Y_{40}/Y_{72}^{c,s} \rangle = \frac{8395}{1144}(3/2\pi)^{1/2}$
$\langle Y_{10}/Y_{40}/Y_{30} \rangle = (4/21\pi)^{1/2}$	$\langle Y_{33}^{c,s}/Y_{40}/Y_{33}^{c,s} \rangle = \frac{3}{22}(1/\pi)^{1/2}$
$\langle Y_{10}/Y_{40}/Y_{50} \rangle = (25/132\pi)^{1/2}$	$\langle Y_{33}^{c,s}/Y_{40}/Y_{53}^{c,s} \rangle = \frac{-15}{143}(11/\pi)^{1/2}$
$\langle Y_{11}^{c,s}/Y_{40}/Y_{31}^{c,s} \rangle = -(1/14\pi)^{1/2}$	$\langle Y_{40}/Y_{40}/Y_{40} \rangle = \frac{243}{1001}(1/\pi)^{1/2}$
$\langle Y_{11}^{c,s}/Y_{40}/Y_{51}^{c,s} \rangle = (5/44\pi)^{1/2}$	$\langle Y_{40}/Y_{40}/Y_{60} \rangle = \frac{10}{143}(13/\pi)^{1/2}$
$\langle Y_{20}/Y_{40}/Y_{20} \rangle = (9/49\pi)^{1/2}$	$\langle Y_{41}^{c,s}/Y_{40}/Y_{41}^{c,s} \rangle = \frac{243}{2002}(1/\pi)^{1/2}$
$\langle Y_{20}/Y_{40}/Y_{40} \rangle = \frac{10}{77}(5/\pi)^{1/2}$	$\langle Y_{41}^{c,s}/Y_{40}/Y_{61}^{c,s} \rangle = \frac{1}{143}(1365/2\pi)^{1/2}$
$\langle Y_{20}/Y_{40}/Y_{60} \rangle = \frac{15}{286}(65/\pi)^{1/2}$	$\langle Y_{42}^{c,s}/Y_{40}/Y_{42}^{c,s} \rangle = \frac{-27}{182}(1/\pi)^{1/2}$
$\langle Y_{21}^{c,s}/Y_{40}/Y_{21}^{c,s} \rangle = -(4/49\pi)^{1/2}$	$\langle Y_{43}^{c,s}/Y_{40}/Y_{43}^{c,s} \rangle = \frac{-81}{286}(1/\pi)^{1/2}$
$\langle Y_{21}^{c,s}/Y_{40}/Y_{41}^{c,s} \rangle = \frac{5}{77}(3/2\pi)^{1/2}$	$\langle Y_{43}^{c,s}/Y_{40}/Y_{63}^{c,s} \rangle = \frac{-5}{143}(39/\pi)^{1/2}$
$\langle Y_{21}^{c,s}/Y_{40}/Y_{61}^{c,s} \rangle = \frac{5}{286}(455/\pi)^{1/2}$	$\langle Y_{44}^{c,s}/Y_{40}/Y_{44}^{c,s} \rangle = \frac{27}{143}(1/\pi)^{1/2}$
$\langle Y_{22}^{c,s}/Y_{40}/Y_{22}^{c,s} \rangle = \frac{1}{14}(1/\pi)^{1/2}$	$\langle Y_{44}^{c,s}/Y_{40}/Y_{64}^{c,s} \rangle = \frac{-6}{143}(65/\pi)^{1/2}$
$\langle Y_{22}^{c,s}/Y_{40}/Y_{42}^{c,s} \rangle = \frac{-15}{77}(3/\pi)^{1/2}$	$\langle Y_{60}/Y_{40}/Y_{60} \rangle = \frac{42}{187}(1/\pi)^{1/2}$
$\langle Y_{22}^{c,s}/Y_{40}/Y_{62}^{c,s} \rangle = \frac{5}{143}(91/2\pi)^{1/2}$	$\langle Y_{61}^{c,s}/Y_{40}/Y_{61}^{c,s} \rangle = \frac{32}{187}(1/\pi)^{1/2}$
$\langle Y_{30}/Y_{40}/Y_{30} \rangle = \frac{3}{11}(1/\pi)^{1/2}$	$\langle Y_{62}^{c,s}/Y_{40}/Y_{62}^{c,s} \rangle = \frac{1}{34}(1/\pi)^{1/2}$
$\langle Y_{30}/Y_{40}/Y_{50} \rangle = \frac{30}{1001}(77/\pi)^{1/2}$	$\langle Y_{63}^{c,s}/Y_{40}/Y_{63}^{c,s} \rangle = \frac{-27}{187}(1/\pi)^{1/2}$
$\langle Y_{30}/Y_{40}/Y_{70} \rangle = \frac{-1909}{156}(105/\pi)^{1/2}$	$\langle Y_{64}^{c,s}/Y_{40}/Y_{64}^{c,s} \rangle = \frac{-48}{187}(1/\pi)^{1/2}$
$\langle Y_{31}^{c,s}/Y_{40}/Y_{31}^{c,s} \rangle = \frac{1}{22}(1/\pi)^{1/2}$	$\langle Y_{65}^{c,s}/Y_{40}/Y_{65}^{c,s} \rangle = \frac{-3}{17}(1/\pi)^{1/2}$
$\langle Y_{31}^{c,s}/Y_{40}/Y_{51}^{c,s} \rangle = \frac{1}{91}(385/2\pi)^{1/2}$	$\langle Y_{66}^{c,s}/Y_{40}/Y_{66}^{c,s} \rangle = \frac{9}{34}(1/\pi)^{1/2}$
$\langle Y_{32}^{c,s}/Y_{40}/Y_{32}^{c,s} \rangle = \frac{-7}{22}(1/\pi)^{1/2}$	
$\langle Y_{32}^{c,s}/Y_{40}/Y_{52}^{c,s} \rangle = \frac{-5}{143}(11/\pi)^{1/2}$	

TABLA III.13.- Resultados numéricos para los elementos de matriz

$$\langle Y_{lm}^{c,s} / Y_{44}^c / Y_{1'm}^{c,s} \rangle$$

$\langle Y_{00} / Y_{44}^c / Y_{44}^c \rangle = (1/4\pi)^{1/2}$	$\langle Y_{32}^{c,s} / Y_{44}^c / Y_{32}^{c,s} \rangle = \pm \frac{1}{22} (35/\pi)^{1/2}$
$\langle Y_{10} / Y_{44}^c / Y_{54}^c \rangle = (3/44\pi)^{1/2}$	$\langle Y_{32}^{c,s} / Y_{44}^c / Y_{52}^{c,s} \rangle = \mp \frac{1}{143} (385/\pi)^{1/2}$
$\langle Y_{11}^{c,s} / Y_{44}^c / Y_{33}^{c,s} \rangle = \pm (1/6\pi)^{1/2}$	$\langle Y_{32}^{c,s} / Y_{44}^c / Y_{72}^{c,s} \rangle = \mp \frac{401}{1144} (105/2\pi)^{1/2}$
$\langle Y_{11}^{c,s} / Y_{44}^c / Y_{53}^{c,s} \rangle = \mp \frac{1}{2} (1/66\pi)^{1/2}$	$\langle Y_{32}^{c,s} / Y_{44}^c / Y_{76}^{c,s} \rangle = \frac{1}{286} (15015/2\pi)^{1/2}$
$\langle Y_{11}^{c,s} / Y_{44}^c / Y_{55}^{c,s} \rangle = \frac{1}{2} (15/22\pi)^{1/2}$	$\langle Y_{33}^{c,s} / Y_{44}^c / Y_{51}^{c,s} \rangle = \pm \frac{1}{143} (165/2\pi)^{1/2}$
$\langle Y_{20} / Y_{44}^c / Y_{44}^c \rangle = \frac{-2}{11} (5/\pi)^{1/2}$	$\langle Y_{41}^{c,s} / Y_{44}^c / Y_{43}^{c,s} \rangle = \mp \frac{27}{286} (5/\pi)^{1/2}$
$\langle Y_{20} / Y_{44}^c / Y_{64}^c \rangle = \frac{15}{286} (13/\pi)^{1/2}$	$\langle Y_{41}^{c,s} / Y_{44}^c / Y_{63}^{c,s} \rangle = \pm \frac{2}{143} (195/\pi)^{1/2}$
$\langle Y_{21}^{c,s} / Y_{44}^c / Y_{43}^{c,s} \rangle = \frac{1}{11} (15/2\pi)^{1/2}$	$\langle Y_{41}^{c,s} / Y_{44}^c / Y_{65}^{c,s} \rangle = - \frac{3}{143} (143/\pi)^{1/2}$
$\langle Y_{21}^{c,s} / Y_{44}^c / Y_{63}^{c,s} \rangle = \mp \frac{3}{286} (65/2\pi)^{1/2}$	$\langle Y_{42}^{c,s} / Y_{44}^c / Y_{42}^{c,s} \rangle = \pm \frac{71}{2002} (35/\pi)^{1/2}$
$\langle Y_{21}^{c,s} / Y_{44}^c / Y_{65}^{c,s} \rangle = \frac{5}{286} (429/2\pi)^{1/2}$	$\langle Y_{42}^{c,s} / Y_{44}^c / Y_{62}^{c,s} \rangle = \mp \frac{2}{143} (195/2\pi)^{1/2}$
$\langle Y_{22}^{c,s} / Y_{44}^c / Y_{22}^{c,s} \rangle = \pm \frac{1}{14} (35/\pi)^{1/2}$	$\langle Y_{42}^{c,s} / Y_{44}^c / Y_{66}^{c,s} \rangle = - \frac{2}{143} (429/2\pi)^{1/2}$
$\langle Y_{22}^{c,s} / Y_{44}^c / Y_{42}^{c,s} \rangle = \mp \frac{1}{77} (105/\pi)^{1/2}$	$\langle Y_{43}^{c,s} / Y_{44}^c / Y_{61}^{c,s} \rangle = \pm \frac{1}{143} (273/2\pi)^{1/2}$
$\langle Y_{22}^{c,s} / Y_{44}^c / Y_{62}^{c,s} \rangle = \pm \frac{1}{286} (65/2\pi)^{1/2}$	$\langle Y_{44} / Y_{44}^c / Y_{60} \rangle = - \frac{2}{143} (13/\pi)^{1/2}$
$\langle Y_{22}^{c,s} / Y_{44}^c / Y_{66}^{c,s} \rangle = - \frac{15}{286} (143/2\pi)^{1/2}$	$\langle Y_{60} / Y_{44}^c / Y_{64}^c \rangle = \frac{21}{187} (5/\pi)^{1/2}$
$\langle Y_{30} / Y_{44}^c / Y_{54}^c \rangle = - \frac{6}{143} (77/\pi)^{1/2}$	$\langle Y_{61}^{c,s} / Y_{44}^c / Y_{63}^{c,s} \rangle = \mp \frac{21}{187} (7/2\pi)^{1/2}$
$\langle Y_{30} / Y_{44}^c / Y_{74}^c \rangle = \frac{113}{286} (77/\pi)^{1/2}$	$\langle Y_{61}^{c,s} / Y_{44}^c / Y_{65}^{c,s} \rangle = \frac{1}{187} (1155/2\pi)^{1/2}$
$\langle Y_{31}^{c,s} / Y_{44}^c / Y_{33}^{c,s} \rangle = \mp \frac{1}{22} (21/\pi)^{1/2}$	$\langle Y_{62}^{c,s} / Y_{44}^c / Y_{62}^{c,s} \rangle = \pm \frac{7}{187} (35/\pi)^{1/2}$
$\langle Y_{31}^{c,s} / Y_{44}^c / Y_{53}^{c,s} \rangle = \pm \frac{2}{143} (231/\pi)^{1/2}$	$\langle Y_{62}^{c,s} / Y_{44}^c / Y_{66}^{c,s} \rangle = \frac{3}{374} (77/\pi)^{1/2}$
$\langle Y_{31}^{c,s} / Y_{44}^c / Y_{55}^{c,s} \rangle = - \frac{1}{143} (1155/\pi)^{1/2}$	

TABLA III.14.- Resultados numéricos para los elementos de matriz

$$\langle Y_{1m}^{c,s} / Y_{6m}^c / Y_{1''m''}^{c,s} \rangle$$

$\langle Y_{22}^{c,s} / Y_{60} / Y_{42}^{c,s} \rangle = \frac{5}{286} (39/\pi)^{1/2}$	$\langle Y_{30} / Y_{62}^c / Y_{32}^c \rangle = \frac{20}{429} (91/2\pi)^{1/2}$
$\langle Y_{22}^{c,s} / Y_{60} / Y_{62}^{c,s} \rangle = -\frac{2}{11} (7/2\pi)^{1/2}$	$\langle Y_{31}^{c,s} / Y_{62}^c / Y_{31}^{c,s} \rangle = \pm \frac{5}{429} (1365/2\pi)^{1/2}$
$\langle Y_{20} / Y_{60} / Y_{60} \rangle = \frac{7}{55} (5/\pi)^{1/2}$	$\langle Y_{31}^{c,s} / Y_{62}^c / Y_{33}^{c,s} \rangle = -\frac{5}{429} (91/2\pi)^{1/2}$
$\langle Y_{30} / Y_{60} / Y_{30} \rangle = \frac{50}{429} (13/\pi)^{1/2}$	$\langle Y_{42}^{c,s} / Y_{62}^c / Y_{64}^{c,s} \rangle = \frac{23}{374} (3/2\pi)^{1/2}$
$\langle Y_{32}^{c,s} / Y_{60} / Y_{32}^{c,s} \rangle = \frac{5}{143} (13/\pi)^{1/2}$	$\langle Y_{62}^{c,s} / Y_{62}^c / Y_{64}^{c,s} \rangle = \frac{60}{3553} (91/\pi)^{1/2}$
$\langle Y_{42}^{c,s} / Y_{60} / Y_{42}^{c,s} \rangle = -(1/13\pi)^{1/2}$	$\langle Y_{64}^{c,s} / Y_{62}^c / Y_{66}^{c,s} \rangle = -\frac{10}{323} (455/11\pi)^{1/2}$
$\langle Y_{42}^{c,s} / Y_{60} / Y_{62}^{c,s} \rangle = -\frac{1}{17} (21/\pi)^{1/2}$	$\langle Y_{20} / Y_{64}^c / Y_{64}^c \rangle = -\frac{1}{55} (5/\pi)^{1/2}$
$\langle Y_{60} / Y_{60} / Y_{60} \rangle = \frac{200}{3553} (13/\pi)^{1/2}$	$\langle Y_{22}^{c,s} / Y_{64}^c / Y_{42}^{c,s} \rangle = \pm \frac{5}{286} (273/\pi)^{1/2}$
$\langle Y_{62}^{c,s} / Y_{60} / Y_{62}^{c,s} \rangle = -\frac{10}{323} (13/\pi)^{1/2}$	$\langle Y_{22}^{c,s} / Y_{64}^c / Y_{66}^{c,s} \rangle = -(1/110\pi)^{1/2}$
$\langle Y_{64}^{c,s} / Y_{60} / Y_{64}^{c,s} \rangle = -\frac{40}{3553} (13/\pi)^{1/2}$	$\langle Y_{31}^{c,s} / Y_{64}^c / Y_{33}^{c,s} \rangle = \pm \frac{5}{858} (1365/\pi)^{1/2}$
$\langle Y_{66}^{c,s} / Y_{60} / Y_{66}^{c,s} \rangle = -\frac{10}{323} (13/\pi)^{1/2}$	$\langle Y_{32}^{c,s} / Y_{64}^c / Y_{32}^{c,s} \rangle = \pm \frac{5}{143} (91/\pi)^{1/2}$
$\langle Y_{31}^{c,s} / Y_{60} / Y_{31}^{c,s} \rangle = -\frac{25}{286} (13/\pi)^{1/2}$	$\langle Y_{42}^{c,s} / Y_{64}^c / Y_{42}^{c,s} \rangle = \pm \frac{3}{143} (91/\pi)^{1/2}$
$\langle Y_{33}^{c,s} / Y_{60} / Y_{33}^{c,s} \rangle = -\frac{5}{858} (13/\pi)^{1/2}$	$\langle Y_{42}^{c,s} / Y_{64}^c / Y_{66}^{c,s} \rangle = \frac{9}{374} (165/2\pi)^{1/2}$
$\langle Y_{20} / Y_{62}^c / Y_{42}^c \rangle = \frac{2}{143} (1365/2\pi)^{1/2}$	$\langle Y_{33}^{c,s} / Y_{66}^c / Y_{33}^{c,s} \rangle = \pm \frac{5}{429} (3003/2\pi)^{1/2}$
$\langle Y_{22}^{c,s} / Y_{62}^c / Y_{64}^{c,s} \rangle = \mp \frac{3}{11} (1/2\pi)^{1/2}$	

TABLA III.15.- Resultados numéricos para los elementos de matriz

$$\langle Y_{lm}^{c,s} / Y_{32}^s / Y_{l'm'}^{s,c} \rangle$$

$\langle Y_{10}^s / Y_{32}^s / Y_{22}^s \rangle = \frac{1}{14} (21/\pi)^{1/2}$	$\langle Y_{22}^{c,s} / Y_{32}^s / Y_{54}^{s,c} \rangle = \pm \frac{1}{22} (55/\pi)^{1/2}$
$\langle Y_{10}^s / Y_{32}^s / Y_{42}^s \rangle = (1/7\pi)^{1/2}$	$\langle Y_{30}^s / Y_{32}^s / Y_{42}^s \rangle = - \frac{1}{22} (3/\pi)^{1/2}$
$\langle Y_{11}^{c,s} / Y_{32}^s / Y_{21}^{s,c} \rangle = \frac{1}{14} (21/\pi)^{1/2}$	$\langle Y_{30}^s / Y_{32}^s / Y_{62}^s \rangle = \frac{20}{429} (91/2\pi)^{1/2}$
$\langle Y_{11}^{c,s} / Y_{32}^s / Y_{41}^{s,c} \rangle = - \frac{1}{14} (7/2\pi)^{1/2}$	$\langle Y_{31}^{c,s} / Y_{32}^s / Y_{41}^{s,c} \rangle = \frac{2}{11} (1/\pi)^{1/2}$
$\langle Y_{11}^{c,s} / Y_{32}^s / Y_{43}^{s,c} \rangle = \pm \frac{1}{2} (1/2\pi)^{1/2}$	$\langle Y_{31}^{c,s} / Y_{32}^s / Y_{43}^{s,c} \rangle = \pm \frac{1}{22} (7/\pi)^{1/2}$
$\langle Y_{21}^{c,s} / Y_{32}^s / Y_{31}^{s,c} \rangle = \frac{1}{6} (3/2\pi)^{1/2}$	$\langle Y_{31}^{c,s} / Y_{32}^s / Y_{61}^{s,c} \rangle = - \frac{5}{22} (35/78\pi)^{1/2}$
$\langle Y_{21}^{c,s} / Y_{32}^s / Y_{33}^{s,c} \rangle = \pm \frac{1}{6} (5/2\pi)^{1/2}$	$\langle Y_{31}^{c,s} / Y_{32}^s / Y_{63}^{s,c} \rangle = \pm \frac{5}{286} (273/\pi)^{1/2}$
$\langle Y_{21}^{c,s} / Y_{32}^s / Y_{51}^{s,c} \rangle = - \frac{1}{231} (1155/\pi)^{1/2}$	$\langle Y_{33}^{c,s} / Y_{32}^s / Y_{41}^{s,c} \rangle = \pm \frac{1}{22} (15/\pi)^{1/2}$
$\langle Y_{21}^{c,s} / Y_{32}^s / Y_{53}^{s,c} \rangle = \pm \frac{2}{33} (55/2\pi)^{1/2}$	$\langle Y_{33}^{c,s} / Y_{32}^s / Y_{61}^{s,c} \rangle = \mp \frac{5}{66} (7/26\pi)^{1/2}$
$\langle Y_{22}^s / Y_{32}^s / Y_{30}^s \rangle = - \frac{1}{3} (1/\pi)^{1/2}$	$\langle Y_{33}^{c,s} / Y_{32}^s / Y_{65}^{s,c} \rangle = \pm \frac{5}{2} (7/429\pi)^{1/2}$
$\langle Y_{22}^s / Y_{32}^s / Y_{50}^s \rangle = \frac{5}{462} (77/\pi)^{1/2}$	

$$\langle Y_{lm} | \Delta Y | Y_{l'm'} \rangle$$

En estas condiciones, el término Y_{32}^s produce elementos de matriz nulos, por lo que las expresiones (III.32) y (III.33) llegan a ser idénticas.

Además, el cálculo ha sido restringido a los cuatro primeros niveles ($l=2$), puesto que en tal caso ya se puede apreciar el doblamiento completo previsto por la teoría de grupos. Tal doblamiento supone la existencia de degeneración accidental de

3.- Energías corregidas de los niveles para vibraciones

T_{1u} de moléculas O_h y vibraciones T_2 de moléculas T_d .

La evaluación de la corrección a la energía de cada estado estacionario se ha realizado como suma de las contribuciones que produce cada término de la anarmonicidad, ΔH . Cada una de estas contribuciones se ha calculado como producto de los elementos de matriz radiales y angulares que hagan al caso.

La forma de la anarmonicidad es la dada por (II.52) y (II.53) para moléculas T_d y O_h , respectivamente. Ahora bien, puesto que el desdoblamiento de los niveles previsto por la Teoría de Grupos se consigue ya considerando las perturbaciones de primer orden introducidas por el segundo sumando de (III.5), las correcciones a la energía que supondría el considerar los restantes sumandos de (III.5) no nos dirían nada nuevo en cuanto a desdoblamiento de niveles, sino que significaría un desplazamiento de los mismos. Esta consideración y el hecho de que el orden de magnitud de las perturbaciones de primer orden es superior a las de segundo orden nos ha inducido a evaluar únicamente elementos de matriz del tipo

$$\langle \Psi_k | \Delta H | \Psi_k \rangle .$$

En estas condiciones, el término $\alpha r^3 Y_{32}^s$ produce elementos de matriz nulos, por lo que las expresiones (III.52) y (III.53) llegan a ser idénticas.

Además, el cálculo ha sido restringido a los cuatro primeros niveles $|v\rangle$, puesto que en $v=3$ ya se pone de manifiesto el desdoblamiento completo previsto por la Teoría de Grupos. Tal desdoblamiento supone la eliminación de la degeneración accidental de-

bida a las imperfecciones del modelo del oscilador armónico isotrópico.

Con estas consideraciones, resulta para la energía la expresión

$$E_k = E_k^0 + \langle \Psi_k | \beta r^4 | \Psi_k \rangle + \langle \Psi_k | \beta'' r^4 \{ (7)^{1/2} Y_{40} + (5)^{1/2} Y_{44}^c \} | \Psi_k \rangle \quad (\text{III.9})$$

estando dada E_k^0 por (II.30).

El término $\langle \Psi_k | \beta r^4 | \Psi_k \rangle$ solo produce un desdoblamiento parcial debido al número cuántico "1", pero se mantiene en el cálculo por originar contribuciones del mismo orden de magnitud que las generadas por el término $\langle \Psi_k | \beta'' r^4 \{ (7)^{1/2} Y_{40} + (5)^{1/2} Y_{44}^c \} | \Psi_k \rangle$.

Como ejemplo ilustrativo del cálculo vamos a desarrollar explícitamente la evaluación del elemento de matriz $\langle \Psi_k | \Delta H | \Psi_k \rangle$ para las funciones compañeras del estado $|3,3\rangle T_{1u}$ de O_h que tienen por funciones de orden cero $R_{33} \frac{1}{2(2)^{1/2}} \{ (3)^{1/2} Y_{31}^{c,s} - (5)^{1/2} Y_{33}^{c,-s} \}$ y $R_{33} Y_{30}$.

$$\begin{aligned} \langle \Psi_k | \Delta H | \Psi_k \rangle &= \langle R_{33} \frac{1}{2(2)^{1/2}} \{ (3)^{1/2} Y_{31}^{c,s} - (5)^{1/2} Y_{33}^{c,-s} \} | \beta r^4 + \\ &+ \beta'' r^4 \{ (7)^{1/2} Y_{40} + (5)^{1/2} Y_{44}^c \} | R_{33} \frac{1}{2(2)^{1/2}} \{ (3)^{1/2} Y_{31}^{c,s} - \\ &- (5)^{1/2} Y_{33}^{c,-s} \} \rangle = \langle R_{33} | \beta r^4 | R_{33} \rangle + \langle R_{33} | \beta'' r^4 | R_{33} \rangle \cdot \\ &\cdot \frac{1}{8} \{ 3(7)^{1/2} \langle Y_{31}^{c,s} | Y_{40} | Y_{31}^{c,s} \rangle - 10(3)^{1/2} \langle Y_{31}^{c,s} | Y_{44}^c | Y_{33}^{c,-s} \rangle + \\ &+ 5(7)^{1/2} \langle Y_{33}^{c,-s} | Y_{40} | Y_{33}^{c,-s} \rangle \} = \end{aligned}$$

$$= \frac{99}{4}\beta + \frac{99}{32}\beta'' \left[\frac{3}{22} \left(\frac{7}{\pi}\right)^{1/2} + \frac{15}{11} \left(\frac{7}{\pi}\right)^{1/2} + \frac{15}{22} \left(\frac{7}{\pi}\right)^{1/2} \right] =$$

$$= \frac{99}{4}\beta + \frac{99}{32} \frac{24}{11} \left(\frac{7}{\pi}\right)^{1/2} \beta'' = \frac{99}{4}\beta + 3\beta'$$

$$\langle \Psi_K | \Delta H | \Psi_K \rangle = \langle R_{33} Y_{30} | \beta r^4 + \beta'' r^4 \{ (7)^{1/2} Y_{40} + (5)^{1/2} Y_{44}^c \} | R_{33} Y_{30} \rangle =$$

$$= \langle R_{33} | \beta r^4 | R_{33} \rangle + \langle R_{33} | \beta'' r^4 | R_{33} \rangle (7)^{1/2} \langle Y_{30} | Y_{40} | Y_{30} \rangle =$$

$$= \frac{99}{4}\beta + \frac{99}{4}\beta'' \frac{3}{11} \left(\frac{7}{\pi}\right)^{1/2} = \frac{99}{4}\beta + 3\beta'$$

donde $\beta' = \left(\frac{567}{16\pi}\right)^{1/2} \beta''$.

Los valores para la energía de los distintos niveles perturbados, hasta $v=3$, para vibraciones T_{1u} de moléculas O_h y T_2 de moléculas T_d son los que figuran en la Tabla III.16.

Estas previsiones han sido confirmadas en (38) para las vibraciones T_2 de moléculas T_d , siendo sus resultados extendidos en (39-40) para el modo normal v_3 de las vibraciones T_{1u} de O_h . De todos los términos que aparecen en las expresiones de las energías de los niveles en (38), en nuestra aproximación sólo se conservan aquellas que contienen a los coeficientes X_{33} , G_{33} y T_{33} , relacionados con nuestras constantes de anarmonicidad β y β'' en la forma

$$X_{33} = \frac{3}{2}\beta ; \quad G_{33} = -\frac{1}{2}\beta ; \quad T_{33} = \left(\frac{567}{16\pi}\right)^{1/2} \beta'' .$$

TABLA III.16.- Energías de los niveles perturbados de vibraciones

Estado		Energía
O_h	T_d	
$/0,0> A_{1g}$	$/0,0> A_1$	$-\frac{3}{2} h\nu + \frac{15}{4} \beta$
$/1,1> T_{1u}$	$/1,1> T_2$	$-\frac{5}{2} h\nu + \frac{35}{4} \beta$
$/2,0> A_{1g}$	$/2,0> A_1$	$-\frac{7}{2} h\nu + \frac{75}{4} \beta$
$/2,2> E_g$	$/2,2> E$	$-\frac{7}{2} h\nu + \frac{63}{4} \beta + 3 \beta'$
$/2,2> T_{2g}$	$/2,2> T_2$	$-\frac{7}{2} h\nu + \frac{63}{4} \beta - 2 \beta'$
$/3,1> T_{1u}$	$/3,1> T_2$	$-\frac{9}{2} h\nu + \frac{119}{4} \beta$
$/3,3> A_{2u}$	$/3,3> A_1$	$-\frac{9}{2} h\nu + \frac{99}{4} \beta - 6 \beta'$
$/3,3> T_{1u}$	$/3,3> T_2$	$-\frac{9}{2} h\nu + \frac{99}{4} \beta + 3 \beta'$
$/3,3> T_{2u}$	$/3,3> T_1$	$-\frac{9}{2} h\nu + \frac{99}{4} \beta - \beta'$

$$\beta' = (567/16\pi)^{1/2} \beta''$$

4.- Energías corregidas para los niveles de vibraciones T_{2g} de moléculas O_h .

Para la evaluación de las energías perturbadas de los distintos niveles de vibraciones T_{2g} de moléculas con simetría O_h , se han seguido los mismos criterios que los mencionados en el apartado anterior. Es decir, se han calculado las contribuciones de los términos cuárticos de la anarmonicidad (II.53) en perturbaciones de primer orden por ser las más importantes en magnitud y por conseguir todo el desdoblamiento previsto por la Teoría de Grupos. El cálculo se ha hecho extensivo hasta el nivel $v=3$, donde ya se pone de manifiesto dicho desdoblamiento. Los valores de energías así calculados aparecen relacionados en la Tabla III.17.

TABLA III.17.- Energías de los niveles perturbados de vibraciones

T_{2g} de O_h

Estado	Energía
/0> A _{1g}	$-\frac{3}{2} h\nu + \frac{15}{4} \beta$
/1> T _{2g}	$-\frac{5}{2} h\nu + \frac{35}{4} \beta - \frac{5}{2} \beta'''$
/2> A _{1g}	$-\frac{7}{2} h\nu + \frac{75}{4} \beta - \frac{1125}{143} \beta'''$
/2> E _g	$-\frac{7}{2} h\nu + \frac{63}{4} \beta - \frac{189}{52} \beta'''$
/2> T _{2g}	$-\frac{7}{2} h\nu + \frac{63}{4} \beta - \frac{189}{22} \beta'''$
/3> A _{1g}	$-\frac{9}{2} h\nu + \frac{99}{4} \beta - \frac{135}{13} \beta'''$
/3> T _{1g}	$-\frac{9}{2} h\nu + \frac{99}{4} \beta - \frac{693}{88} \beta'''$
/3> T' _{2g}	$-\frac{9}{2} h\nu + \frac{99}{4} \beta - \frac{23463}{2108} \beta'''$
/3> T _{2g}	$-\frac{9}{2} h\nu + \frac{119}{4} \beta - \frac{1087}{122} \beta'''$

$$\beta''' = (7/12)^{1/2} \beta''$$

5.- Frecuencias de las transiciones vibracionales.

Las transiciones permitidas en I.R. y Raman para vibraciones T_{1u} de moléculas O_h son las siguientes:

- Fundamental	$ 1,1\rangle T_{1u} - 0,0\rangle A_{1g}$	I.R.
- Primer Sobretono	$ 2,0\rangle A_{1g} - 0,0\rangle A_{1g}$	Raman
	$ 2,2\rangle E_g - 0,0\rangle A_{1g}$	Raman
	$ 2,2\rangle T_{2g} - 0,0\rangle A_{1g}$	Raman
- Segundo Sobretono	$ 3,1\rangle T_{1u} - 0,0\rangle A_{1g}$	I.R.
	$ 3,3\rangle T_{1u} - 0,0\rangle A_{1g}$	I.R.
- Bandas Calientes	$ 2,0\rangle A_{1g} - 1,1\rangle T_{1u}$	I.R.

Sobretonos superiores a los mencionados son difícilmente observables, y por eso no se han considerado. Igual ocurre con las bandas calientes.

Las transiciones $|3,3\rangle A_{2u} - |0,0\rangle A_{1g}$, $|3,3\rangle T_{2u} - |0,0\rangle A_{1g}$, $|2,2\rangle E_g - |1,1\rangle T_{1u}$, $|2,2\rangle T_{2g} - |1,1\rangle T_{1u}$, $|3,1\rangle T_{1u} - |1,1\rangle T_{1u}$, $|3,3\rangle A_{2u} - |1,1\rangle T_{1u}$, $|3,3\rangle T_{1u} - |1,1\rangle T_{1u}$ y $|3,3\rangle T_{2u} - |1,1\rangle T_{1u}$ están prohibidas tanto en I.R. como en Raman y, por tanto, no deben aparecer en los espectros.

Para expresar las frecuencias de las transiciones en cm^{-1} , restamos la energía perturbada del estado inferior de la energía perturbada del estado superior y dividimos por hc :

$$\begin{aligned}
 \text{- Fundamental} \quad \nu_{10} &= \frac{E_{11}^{T_{1u}} - E_{00}^{A_{1g}}}{hc} = \omega + 5\beta^* \\
 \text{- 1er Sobretono} \quad \nu_{20} &= \frac{E_{20}^{A_{1g}} - E_{00}^{A_{1g}}}{hc} = 2\omega + 15\beta^*
 \end{aligned}$$

$$\nu_{20}^E = \frac{E_{22}^E - E_{00}^{A_{1g}}}{hc} = 2\omega + 12\beta^* + 3\beta'^*$$

$$\nu_{20}^{T_{2g}} = \frac{E_{22}^{T_{1u}} - E_{00}^{A_{1g}}}{hc} = 2\omega + 12\beta^* - 2\beta'^*$$

- 2º Sobretono $\nu_{30}^{T_{1u}} = \frac{E_{31}^{T_{1u}} - E_{00}^{A_{1g}}}{hc} = 3\omega + 26\beta^*$

$$\nu_{30}'^{T_{1u}} = \frac{E_{33}^{T_{1u}} - E_{00}^{A_{1g}}}{hc} = 3\omega + 21\beta^* + 3\beta'^*$$

- Bandas Calientes $\nu_{21}^{A_{1g}} = \frac{E_{20}^{A_{1g}} - E_{11}^{T_{1u}}}{hc} = \omega + 10\beta^*$

donde ω es la frecuencia armónica y β^* y β'^* son las constantes de anarmonicidad divididas por hc .

Para vibraciones T_2 de moléculas con simetría T_d , los tránsitos permitidos tanto en I.R. como en Raman son los siguientes:

- Fundamental	$ 1,1\rangle T_2 - 0,0\rangle A_1$	I.R. y Raman
- Primer Sobretono	$ 2,0\rangle A_1 - 0,0\rangle A_1$	Raman
	$ 2,2\rangle E - 0,0\rangle A_1$	Raman
- Segundo Sobretono	$ 2,2\rangle T_2 - 0,0\rangle A_1$	I.R. y Raman
	$ 3,1\rangle T_2 - 0,0\rangle A_1$	I.R. y Raman
	$ 3,3\rangle T_2 - 0,0\rangle A_1$	I.R. y Raman
- Bandas Calientes	$ 2,0\rangle A_1 - 1,1\rangle T_2$	I.R. y Raman

Los sobretonos y bandas calientes superiores a los mencionados son difíciles de observar, por lo que no se han considerado.

Las transiciones $|3,3\rangle T_1 - |0,0\rangle A_1$, $|2,2\rangle E - |1,1\rangle T_2$, $|2,2\rangle T_2 - |1,1\rangle T_2$, están prohibidas tanto en I.R. como en Raman y, por tanto, no deben aparecer en los espectros.

Las frecuencias en cm^{-1} de las transiciones vibracionales permitidas son las siguientes:

$$\text{- Fundamental} \quad \nu_{10}^{T_2} = \frac{E_{11}^{T_2} - E_{00}^{A_1}}{hc} = \omega + 5\beta^*$$

$$\text{- 1}^{\text{er}} \text{ Sobretono} \quad \nu_{20}^{A_1} = \frac{E_{20}^{A_1} - E_{00}^{A_1}}{hc} = 2\omega + 15\beta^*$$

$$\nu_{20}^E = \frac{E_{22}^E - E_{00}^{A_1}}{hc} = 2\omega + 12\beta^* + 3\beta'^*$$

$$\nu_{20}^{T_2} = \frac{E_{22}^{T_2} - E_{00}^{A_1}}{hc} = 2\omega + 12\beta^* - 2\beta'^*$$

$$\text{- 2}^{\text{o}} \text{ Sobretono} \quad \nu_{30}^{T_2} = \frac{E_{31}^{T_2} - E_{00}^{A_1}}{hc} = 3\omega + 26\beta^*$$

$$\nu_{30}^{T_2'} = \frac{E_{33}^{T_2} - E_{00}^{A_1}}{hc} = 3\omega + 21\beta^* + 3\beta'^*$$

$$\text{- Bandas Calientes} \quad \nu_{21}^{A_1} = \frac{E_{20}^{A_1} - E_{11}^{T_2}}{hc} = \omega + 10\beta^*$$

Para las vibraciones T_{2g} de O_h los tránsitos permitidos son:

- Fundamental	$ 1\rangle T_{2g} - 0\rangle A_{1g}$	Raman
- Primer Sobretono	$ 2\rangle A_{1g} - 0\rangle A_{1g}$	Raman

	$ 2\rangle E_g - 0\rangle A_{1g}$	Raman
	$ 2\rangle T_{2g} - 0\rangle A_{1g}$	Raman
- Segundo Sobretono	$ 3\rangle A_{1g} - 0\rangle A_{1g}$	Raman
- Bandas Calientes	$ 3\rangle T_{2g} - 0\rangle A_{1g}$	Raman
	$ 3\rangle T'_{2g} - 0\rangle A_{1g}$	Raman
- Bandas Calientes	$ 2\rangle A_{1g} - 1\rangle T_{2g}$	Raman
	$ 2\rangle E_g - 1\rangle T_{2g}$	Raman
	$ 2\rangle T_{2g} - 1\rangle T_{2g}$	Raman

La transición $|3\rangle T_{1g} - |0\rangle A_{1g}$ está prohibida, tanto en I.R. como en Raman, y por tanto no debe aparecer en los espectros.

Las frecuencias en cm^{-1} de las transiciones permitidas son:

- Fundamental	$\nu_{10}^{T_{2g}} = \frac{E_1^{T_{2g}} - E_0^{A_{1g}}}{hc} = \omega + 5\beta^* - \frac{5}{2}\beta''''^*$
- 1 ^{er} Sobretono	$\nu_{20}^{A_{1g}} = \frac{E_2^{A_{1g}} - E_0^{A_{1g}}}{hc} = 2\omega + 15\beta^* - \frac{1125}{143}\beta''''^*$
	$\nu_{20}^{E_g} = \frac{E_2^g - E_0^{A_{1g}}}{hc} = 2\omega + 12\beta^* - \frac{189}{52}\beta''''^*$
	$\nu_{20}^{T_{2g}} = \frac{E_2^{T_{2g}} - E_0^{A_{1g}}}{hc} = 2\omega + 12\beta^* - \frac{189}{22}\beta''''^*$
- 2 ^o Sobretono	$\nu_{30}^{A_{1g}} = \frac{E_3^{A_{1g}} - E_0^{A_{1g}}}{hc} = 3\omega + 21\beta^* - \frac{135}{13}\beta''''^*$
	$\nu_{30}^{T_{2g}} = \frac{E_3^{T_{2g}} - E_0^{A_{1g}}}{hc} = 3\omega + 26\beta^* - \frac{1087}{122}\beta''''^*$

$$\nu_{30}^{T'_{2g}} = \frac{E_3^{T'_{2g}} - E_0^{A_{1g}}}{hc} = 3\omega + 21\beta^* - \frac{23463}{2108} \beta''''^*$$

- Bandas Calientes

$$\nu_{21}^{A_{1g}} = \frac{E_2^{A_{1g}} - E_1^{T_{2g}}}{hc} = \omega + 10\beta^* - \frac{1535}{286} \beta''''^*$$

$$\nu_{21}^{E_g} = \frac{E_2^g - E_1^{T_{2g}}}{hc} = \omega + 7\beta^* - \frac{59}{52} \beta''''^*$$

$$\nu_{21}^{T_{2g}} = \frac{E_2^{T_{2g}} - E_1^{T_{2g}}}{hc} = \omega + 7\beta^* - \frac{67}{11} \beta''''^*$$

siendo $\beta''''^* = \beta''''/hc$.

La notación que se ha seguido para denotar las frecuencias ha sido $\nu_{v'v}^{\Gamma_{v'}}$, donde v' es el número cuántico vibracional superior y " v " el número cuántico inferior de los dos niveles comprometidos en la transición, y $\Gamma_{v'}$ es la especie de simetría a la que pertenece el nivel " v' ". En cuanto a las energías de los niveles se ha seguido la notación $E_{v1}^{\Gamma_v}$ para las transiciones vibracionales en vibraciones T_{1u} de O_h y T_2 de T_d , siendo $(v,1)$ los números cuánticos que definen el nivel correspondiente y Γ_v la especie de simetría a la que pertenece dicho nivel. Para las vibraciones T_{2g} de O_h se ha omitido el número cuántico "1" puesto que, como ya se dijo, dicho número cuántico no sirve para definir el estado de que se trata. Por ello, las energías se han denotado por $E_v^{\Gamma_v}$ siendo " v " el número cuántico vibracional y Γ_v la especie de simetría a la que pertenece dicho nivel " v ".

6.- Autofunciones Perturbadas.

El cálculo de autofunciones perturbadas se ha realizado sólo para las vibraciones T_{1u} de O_h y vibraciones T_2 de T_d . Puesto que las autofunciones perturbadas van a ser utilizadas para el cálculo de intensidades de las componentes de los sobretonos por el mecanismo de radiación de dipolo, se debe exigir que las vibraciones en estudio produzcan alguna transición activa en I.R. Las vibraciones T_{2g} de O_h no producen tal tipo de transiciones, sino únicamente tránsitos activos en Raman, por lo que no se ha elaborado el cálculo de sus autofunciones perturbadas.

La expresión a utilizar para la evaluación de dichas autofunciones perturbadas es la dada por (III.6). Ahora bien, en el caso de vibraciones T_2 de moléculas T_d , la anarmonicidad ΔH contiene un término cúbico, $\alpha r^3 Y_{32}^s$, que ya produce contribuciones en perturbaciones de primer orden, y que, además, serán las más importantes, por lo que vamos a considerar que las contribuciones de los términos de cuarto grado son despreciables frente a las del término cúbico. En esa aproximación hemos calculado las autofunciones perturbadas de vibraciones T_2 de moléculas T_d . Para las vibraciones T_{1u} de O_h la anarmonicidad utilizada es la dada por (II.53).

Así pues, para vibraciones T_2 de moléculas T_d la expresión general de las autofunciones perturbadas será:

$$\Phi_k = \Psi_k + \sum_{l \neq k} \frac{\langle \Psi_l | \alpha r^3 Y_{32}^s | \Psi_k \rangle}{E_k^0 - E_l^0} \Psi_l \quad (\text{III.10})$$

y para vibraciones T_{1u} de moléculas O_h , la expresión general de las autofunciones perturbadas será:

$$\Phi_k = \Psi_k + \sum_{l \neq k} \frac{\langle \Psi_l | \beta r^4 + \beta'' r^4 \{ (7)^{1/2} Y_{40} + (5)^{1/2} Y_{44}^c \} | \Psi_k \rangle}{E_k^0 - E_l^0} \Psi_l \quad (\text{III.11})$$

donde las Ψ_i y E_j^0 representan las autofunciones y energías de orden cero, respectivamente.

Para ilustrar el cálculo vamos a obtener explícitamente las autofunciones perturbadas correspondientes al primer estado excitado T_{1u} y T_2 de O_h y T_d respectivamente.

- Estado $|1,1\rangle T_{1u}$ de O_h

a) Interacción con $|3,1\rangle T_{1u}$

$$\begin{aligned} & \frac{\langle R_{31} Y_{11}^{c,s} | \beta r^4 + \beta'' r^4 \{ (7)^{1/2} Y_{40} + (5)^{1/2} Y_{44}^c \} | R_{11} Y_{11}^{c,s} \rangle}{\frac{5}{2} h\nu - \frac{9}{2} h\nu} \Psi_{31}^{c,s} = \\ & = \frac{-1}{2h\nu} \left[\langle R_{31} | \beta r^4 | R_{11} \rangle + \langle R_{31} | \beta'' r^4 | R_{11} \rangle \langle Y_{11}^{c,s} | (7)^{1/2} Y_{40} | Y_{11}^{c,s} \rangle \right] \Psi_{31}^{c,s} = \\ & = \frac{35}{4} \left(\frac{2}{5} \right)^{1/2} \Psi_{31}^{c,s} \end{aligned}$$

b) Interacción con $|3,3\rangle T_{1u}$

$$\begin{aligned} & \langle R_{33} \frac{1}{4} \{ (10)^{1/2} Y_{33}^{-c,s} + (6)^{1/2} Y_{31}^{c,s} \} | \beta r^4 + \beta'' r^4 \{ (7)^{1/2} Y_{40} + (5)^{1/2} Y_{44}^c \} | \\ & R_{11} Y_{11}^{c,s} \rangle \left(\frac{-1}{2h\nu} \right) \Psi_{33}^{c,s} = \left(\frac{-1}{2h\nu} \right) \langle R_{33} | \beta'' r^4 | R_{11} \rangle \left\{ \frac{5}{4} (2)^{1/2} \langle Y_{33}^{-c,s} | Y_{44}^c | Y_{11}^{c,s} \rangle \right\} \end{aligned}$$

$$+ \frac{1}{4}(42)^{1/2} \langle Y_{31}^{c,s} | Y_{40} | Y_{11}^{c,s} \rangle \} \Psi_{33}^{c,s} = \frac{105}{8} \left(\frac{1}{35\pi} \right)^{1/2} b' \Psi_{33}^{c,s}$$

c) Interacción con $|5,1\rangle T_{1u}$

$$\frac{\langle R_{51} Y_{11}^{c,s} | \beta r^4 + \beta'' r^4 \{ (7)^{1/2} Y_{40} + (5)^{1/2} Y_{44}^c \} | R_{11} Y_{11}^{c,s} \rangle}{\frac{5}{2} h\nu - \frac{13}{2} h\nu} \Psi_{51}^{c,s} =$$

$$= \left(\frac{-1}{4h\nu} \right) \langle R_{51} | \beta r^4 | R_{11} \rangle \Psi_{51}^{c,s} = - \frac{35}{8} \left(\frac{2}{35} \right)^{1/2} b \Psi_{51}^{c,s}$$

d) Interacción con $|5,3\rangle T_{1u}$

$$\langle R_{53} \frac{1}{4} \{ (10)^{1/2} Y_{33}^{-c,s} + (6)^{1/2} Y_{31}^{c,s} \} | \beta r^4 + \beta'' r^4 \{ (7)^{1/2} Y_{40} + (5)^{1/2} Y_{44}^c \} | R_{11} Y_{11}^{c,s} \rangle \left(\frac{-1}{4h\nu} \right) \Psi_{53}^{c,s} = \left(\frac{-1}{4h\nu} \right) \langle R_{53} | \beta'' r^4 | R_{11} \rangle \left\{ \frac{5}{4} (2)^{1/2} \langle Y_{33}^{-c,s} | Y_{44}^c | Y_{11}^{c,s} \rangle + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{4} (42)^{1/2} \langle Y_{31}^{c,s} | Y_{40} | Y_{11}^{c,s} \rangle \right\} \Psi_{53}^{c,s} = - \frac{35}{16} \left(\frac{2}{35\pi} \right)^{1/2} b \Psi_{53}^{c,s}$$

e) Interacción con $|5,5\rangle T_{1u}$

$$\langle R_{55} \frac{1}{16} \{ 3(14)^{1/2} Y_{55}^{c,s} + (70)^{1/2} Y_{53}^{-c,s} + (60)^{1/2} Y_{51}^{c,s} \} | \beta r^4 +$$

$$+ \beta'' r^4 \{ (7)^{1/2} Y_{40} + (5)^{1/2} Y_{44}^c \} | R_{11} Y_{11}^{c,s} \rangle \left(\frac{-1}{4h\nu} \right) \Psi_{55}^{c,s} =$$

$$= \left(\frac{-1}{64h\nu} \right) \langle R_{55} | \beta'' r^4 | R_{11} \rangle \left\{ 3(70)^{1/2} \langle Y_{55}^{c,s} | Y_{44}^c | Y_{11}^{c,s} \rangle + \right.$$

$$\left. + 5(14)^{1/2} \langle Y_{53}^{-c,s} | Y_{44}^c | Y_{11}^{c,s} \rangle + (420)^{1/2} \langle Y_{51}^{c,s} | Y_{40} | Y_{11}^{c,s} \rangle \right\} =$$

$$= - \frac{35}{64} \left(\frac{5}{\pi} \right)^{1/2} b \Psi_{55}^{c,s}$$

f) Interacción con $|5,5\rangle T'_{1u}$

$$\begin{aligned} & \langle R_{55} \frac{1}{16} \{ (10)^{1/2} Y_{55}^{c,s} + 9(2)^{1/2} Y_{53}^{c,-s} + 2(21)^{1/2} Y_{51}^{c,s} \} | \beta r^4 + \\ & + \beta'' r^4 \{ (7)^{1/2} Y_{40} + (5)^{1/2} Y_{44}^c \} | R_{11} Y_{11}^{c,s} \rangle \left(\frac{-1}{4h\nu} \right) \Psi_{55}^{c,s} = \\ & = \left(\frac{-1}{64h\nu} \right) \langle R_{55} | \beta'' r^4 | R_{11} \rangle \left\{ 5(2)^{1/2} \langle Y_{55}^{c,s} | Y_{44}^c | Y_{11}^{c,s} \rangle + \right. \\ & + 9(10)^{1/2} \langle Y_{53}^{c,-s} | Y_{44}^c | Y_{11}^{c,s} \rangle + 14(3)^{1/2} \langle Y_{51}^{c,s} | Y_{40} | Y_{11}^{c,s} \rangle \left. \right\} \Psi_{55}^{c,s} = \\ & = - \frac{15}{64} \left(\frac{7}{\pi} \right)^{1/2} b' \Psi_{55}^{c,s} \end{aligned}$$

Interacción total

$$\begin{aligned} \Phi_{11}^{c,s} = & \Psi_{11}^{c,s} + \frac{105}{8} \left(\frac{1}{35\pi} \right)^{1/2} b' \Psi_{33}^{c,s} + \frac{35}{4} \left(\frac{2}{5} \right)^{1/2} b \Psi_{31}^{c,s} - \frac{35}{8} \left(\frac{2}{35} \right)^{1/2} b \Psi_{51}^{c,s} - \\ & - \frac{35}{16} \left(\frac{2}{35\pi} \right)^{1/2} b' \Psi_{53}^{c,s} - \frac{35}{64} \left(\frac{5}{\pi} \right)^{1/2} b' \Psi_{55}^{c,s} - \frac{15}{64} \left(\frac{7}{\pi} \right)^{1/2} b' \Psi_{55}^{c,s} \end{aligned}$$

Para la restante compañera T_{1u} se originan los siguientes términos de anarmonicidad:

a) Interacción con $|3,1\rangle T_{1u}$

$$\begin{aligned} & \frac{\langle R_{31} Y_{10} | \beta r^4 + \beta'' r^4 \{ (7)^{1/2} Y_{40} + (5)^{1/2} Y_{44}^c \} | R_{11} Y_{10} \rangle}{\frac{5}{2} h\nu - \frac{9}{2} h\nu} \Psi_{31} = \\ & = \left(\frac{-1}{2h\nu} \right) \langle R_{31} | \beta r^4 | R_{11} \rangle = \frac{35}{4} \left(\frac{2}{5} \right)^{1/2} b \Psi_{31} \end{aligned}$$

b) Interacción con $|3,3\rangle T_{1u}$

$$\frac{\langle -R_{33} Y_{30} | \beta r^4 + \beta'' r^4 \{ (7)^{1/2} Y_{40} + (5)^{1/2} Y_{44}^c \} | R_{11} Y_{10} \rangle}{\frac{5}{2} h\nu - \frac{9}{2} h\nu} \Psi_{33} =$$

$$= \left(\frac{-1}{2h\nu}\right) \langle R_{33} | \beta'' r^4 | R_{11} \rangle (7)^{1/2} \langle -Y_{30} | Y_{40} | Y_{10} \rangle \Psi_{33} = \frac{105}{8} \left(\frac{1}{35\pi}\right)^{1/2} b' \Psi_{33}$$

c) Interacción con $|5,1\rangle T_{1u}$

$$\frac{\langle R_{51} Y_{10} | \beta r^4 + \beta'' r^4 \{ (7)^{1/2} Y_{40} + (5)^{1/2} Y_{44}^c \} | R_{11} Y_{10} \rangle}{\frac{5}{2} h\nu - \frac{13}{2} h\nu} \Psi_{51} =$$

$$= \left(\frac{-1}{4h\nu}\right) \langle R_{51} | \beta'' r^4 | R_{11} \rangle \Psi_{51} = -\frac{35}{8} \left(\frac{2}{35}\right)^{1/2} b \Psi_{51}$$

d) Interacción con $|5,3\rangle T_{1u}$

$$\frac{\langle -R_{53} Y_{30} | \beta r^4 + \beta'' r^4 \{ (7)^{1/2} Y_{40} + (5)^{1/2} Y_{44}^c \} | R_{11} Y_{10} \rangle}{\frac{5}{2} h\nu - \frac{13}{2} h\nu} \Psi_{53} =$$

$$= \left(\frac{-1}{4h\nu}\right) \langle R_{53} | \beta'' r^4 | R_{11} \rangle (7)^{1/2} \langle -Y_{30} | Y_{40} | Y_{10} \rangle \Psi_{53} = -\frac{35}{16} \left(\frac{2}{35\pi}\right)^{1/2} b \Psi_{53}$$

e) Interacción con $|5,5\rangle T_{1u}$

$$\frac{\langle R_{55} Y_{50} | \beta r^4 + \beta'' r^4 \{ (7)^{1/2} Y_{40} + (5)^{1/2} Y_{44}^c \} | R_{11} Y_{10} \rangle}{\frac{5}{2} h\nu - \frac{13}{2} h\nu} \Psi_{55} =$$

$$= \left(\frac{-1}{4h\nu}\right) \langle R_{55} | \beta'' r^4 | R_{11} \rangle (7)^{1/2} \langle Y_{50} | Y_{40} | Y_{10} \rangle \Psi_{55} = -\frac{35}{64} \left(\frac{5}{\pi}\right)^{1/2} b \Psi_{55}$$

f) Interacción con $|5,5\rangle T'_{1u}$

$$\frac{\langle R_{55} Y_{54}^c | \beta r^4 + \beta'' r^4 \{ (7)^{1/2} Y_{40} + (5)^{1/2} Y_{44}^c \} | R_{11} Y_{10} \rangle}{\frac{5}{2} h\nu - \frac{13}{2} h\nu} \Psi'_{55} =$$

$$= \left(\frac{-1}{4h\nu}\right) \langle R_{55} | \beta'' r^4 | R_{11} \rangle (5)^{1/2} \langle Y_{54}^c | Y_{44}^c | Y_{10} \rangle \Psi'_{55} = - \frac{15}{64} \left(\frac{7}{\pi}\right)^{1/2} b' \Psi'_{55}$$

Interacción total

$$\Phi_{11} = \Psi_{11} + \frac{105}{8} \left(\frac{1}{35\pi}\right)^{1/2} b' \Psi_{33} + \frac{35}{4} \left(\frac{2}{5}\right)^{1/2} b \Psi_{31} - \frac{35}{8} \left(\frac{2}{35}\right)^{1/2} b \Psi_{51} -$$

$$- \frac{35}{16} \left(\frac{2}{35\pi}\right)^{1/2} b' \Psi_{53} - \frac{35}{64} \left(\frac{5}{\pi}\right)^{1/2} b' \Psi_{55} - \frac{15}{64} \left(\frac{5}{\pi}\right)^{1/2} b' \Psi'_{55}$$

b) Interacción con (4.4) Ψ_3

$$\langle R_{42} Y_{21}^{0,0} | \alpha r^3 Y_{30}^0 | R_{11} Y_{11}^{0,0} \rangle \Psi_{44}^{0,0} = - \frac{1}{12} \left(\frac{10}{\pi}\right)^{1/2} \Psi_{44}^{0,0}$$

c) Interacción con (4.4) Ψ_3

$$\langle R_{44} \frac{1}{8} \left(\frac{10}{\pi}\right)^{1/2} Y_{40}^{0,0} | \alpha r^3 Y_{30}^0 | R_{11} Y_{11}^{0,0} \rangle \Psi_{44}^{0,0}$$

$$= \left(\frac{-1}{12h\nu}\right) \langle R_{44} | \alpha r^3 | R_{11} \rangle \left\{ \left(\frac{10}{\pi}\right)^{1/2} \langle Y_{40}^{0,0} | Y_{30}^0 | Y_{11}^{0,0} \rangle + \right.$$

$$\left. + (2)^{1/2} \langle Y_{41}^{0,0} | Y_{30}^0 | Y_{11}^{0,0} \rangle \right\} \Psi_{44}^{0,0} = - \frac{1}{2} \left(\frac{2}{2\pi}\right)^{1/2} \Psi_{44}^{0,0}$$

Interacción total

$$\Phi_{11}^{0,0} = \Psi_{11}^{0,0} + \frac{1}{8} \left(\frac{105}{2\pi}\right)^{1/2} b \Psi_{22}^{0,0} - \frac{1}{12} \left(\frac{10}{\pi}\right)^{1/2} b \Psi_{44}^{0,0} - \frac{1}{2} \left(\frac{2}{2\pi}\right)^{1/2} b \Psi_{44}^{0,0}$$

- Estado $|1,1\rangle T_2$ de T_d

a) Interacción con $|2,2\rangle T_2$

$$\frac{\langle R_{22} Y_{21}^{s,c} | \alpha r^3 Y_{32}^s | R_{11} Y_{11}^{c,s} \rangle}{\frac{5}{2} h\nu - \frac{7}{2} h\nu} \Psi_{22}^{s,c} = \frac{1}{4} \left(\frac{105}{2\pi} \right)^{1/2} a \Psi_{22}^{s,c}$$

b) Interacción con $|4,2\rangle T_2$

$$\frac{\langle R_{42} Y_{21}^{s,c} | \alpha r^3 Y_{32}^s | R_{11} Y_{11}^{c,s} \rangle}{\frac{5}{2} h\nu - \frac{11}{2} h\nu} \Psi_{42}^{s,c} = - \frac{1}{12} \left(\frac{15}{\pi} \right)^{1/2} a \Psi_{42}^{s,c}$$

c) Interacción con $|4,4\rangle T_2$

$$\frac{\langle R_{44} \frac{1}{4} \{ (14)^{1/2} Y_{43}^{-s,c} + (2)^{1/2} Y_{41}^{s,c} \} | \alpha r^3 Y_{32}^s | R_{11} Y_{11}^{c,s} \rangle}{\frac{5}{2} h\nu - \frac{11}{2} h\nu} \Psi_{44}^{s,c} =$$

$$= \left(\frac{-1}{12h\nu} \right) \langle R_{44} | \alpha r^3 | R_{11} \rangle \left\{ (14)^{1/2} \langle Y_{43}^{-s,c} | Y_{32}^s | Y_{11}^{c,s} \rangle + \right.$$

$$\left. + (2)^{1/2} \langle Y_{41}^{s,c} | Y_{32}^s | Y_{11}^{c,s} \rangle \right\} \Psi_{44}^{s,c} = - \frac{1}{2} \left(\frac{5}{2\pi} \right)^{1/2} a \Psi_{44}^{s,c}$$

Interacción total

$$\Phi_{11}^{c,s} = \Psi_{11}^{c,s} + \frac{1}{4} \left(\frac{105}{2\pi} \right)^{1/2} a \Psi_{22}^{s,c} - \frac{1}{12} \left(\frac{15}{\pi} \right)^{1/2} a \Psi_{42}^{s,c} - \frac{1}{2} \left(\frac{5}{2\pi} \right)^{1/2} a \Psi_{44}^{s,c}$$

Con el procedimiento así descrito, construimos todas las autofunciones perturbadas para las vibraciones T_{1u} de O_h y T_2 de T_d hasta el nivel $v=3$. Dichas autofunciones aparecen relacionadas en las Tablas III.18 y III.19, respectivamente.

Para la restante compañera de este estado se originan los siguientes términos de anarmonicidad:

a) Interacción con $|2,2\rangle T_2$

$$\frac{\langle R_{22} Y_{22}^s | \alpha r^3 Y_{32}^s | R_{11} Y_{10} \rangle}{\frac{5}{2} h\nu - \frac{7}{2} h\nu} \Psi_{22} = \left(\frac{-1}{h\nu}\right) \langle R_{22} | \alpha r^3 | R_{11} \rangle \langle Y_{22}^s | Y_{32}^s | Y_{10} \rangle \Psi_{22}$$

$$= \frac{1}{4} \left(\frac{105}{2\pi}\right)^{1/2} a \Psi_{22}$$

b) Interacción con $|4,2\rangle T_2$

$$\frac{\langle R_{42} Y_{22}^s | \alpha r^3 Y_{32}^s | R_{11} Y_{10} \rangle}{\frac{5}{2} h\nu - \frac{11}{2} h\nu} \Psi_{42} = -\frac{1}{12} \left(\frac{15}{\pi}\right)^{1/2} a \Psi_{42}$$

c) Interacción con $|4,4\rangle T_2$

$$\frac{\langle R_{44} Y_{42}^{-s} | \alpha r^3 Y_{32}^s | R_{11} Y_{10} \rangle}{\frac{5}{2} h\nu - \frac{11}{2} h\nu} \Psi_{44} = -\frac{1}{2} \left(\frac{5}{2\pi}\right)^{1/2} a \Psi_{44}$$

Interacción total

$$\Phi_{11} = \Psi_{11} + \frac{1}{4} \left(\frac{105}{2\pi}\right)^{1/2} a \Psi_{22} - \frac{1}{12} \left(\frac{15}{\pi}\right)^{1/2} a \Psi_{42} - \frac{1}{2} \left(\frac{5}{2\pi}\right)^{1/2} a \Psi_{44}$$

Con el procedimiento así descrito, construimos todas las autofunciones perturbadas para las vibraciones T_{1u} de O_h y T_2 de T_d hasta el nivel $v=3$. Dichas autofunciones aparecen relacionadas en las Tablas III.18 y III.19, respectivamente.

TABLA III.18.- Autofunciones perturbadas para las vibraciones T_{1u} de O_h

Estado	Autofunción
$/0,0\rangle A_{1g}$	$\Psi_{00} + \frac{15}{4}(2/3)^{1/2}_b \Psi_{20} - \frac{3}{32}(105/\pi)^{1/2}_b \Psi_{44}^c$
$/1,1\rangle T_{1u}$	$\Psi_{11}^{c,s} + \frac{105}{8}(1/35\pi)^{1/2}_b \Psi_{33}^{c,s} + \frac{35}{4}(2/5)^{1/2}_b \Psi_{31}^{c,s} - \frac{35}{16}(2/35\pi)^{1/2}_b \Psi_{53}^{c,s} -$ $- \frac{35}{64}(5/\pi)^{1/2}_b \Psi_{55}^{c,s} - \frac{15}{64}(7/\pi)^{1/2}_b \Psi_{55}^{c,s} - \frac{35}{8}(2/35)^{1/2}_b \Psi_{51}^{c,s}$
$/2,0\rangle A_{1g}$	$\Psi_{20} - \frac{15}{4}(2/3)^{1/2}_b \Psi_{00} + \frac{105}{4}(2/35\pi)^{1/2}_b \Psi_{44}^c + \frac{45}{2}(1/5)_b \Psi_{40} - \frac{105}{8}(2/105)^{1/2}_b \Psi_{60} -$ $- \frac{1155}{32}(1/385\pi)^{1/2}_b \Psi_{64}^c$
$/2,2\rangle E_g$	$\Psi_{22}^c + \frac{63}{4}(2/7)^{1/2}_b \Psi_{42}^c + \frac{9}{8}(6/\pi)^{1/2}_b \Psi_{42}^c - \frac{15}{4}(1/\pi)^{1/2}_b \Psi_{44}^c - \frac{21}{8}(2/7)^{1/2}_b \Psi_{62}^c -$ $- \frac{3}{16}(6/\pi)^{1/2}_b \Psi_{62}^c + \frac{15}{8}(2/11\pi)^{1/2}_b \Psi_{64}^c - \frac{105}{16}(5/154\pi)^{1/2}_b \Psi_{66}^c$
$/2,2\rangle E_g$	$\Psi_{22} + \frac{63}{4}(2/7)^{1/2}_b \Psi_{42} + \frac{9}{8}(6/\pi)^{1/2}_b \Psi_{42} - \frac{15}{4}(1/\pi)^{1/2}_b \Psi_{44} - \frac{21}{8}(2/7)^{1/2}_b \Psi_{62} -$ $- \frac{3}{16}(6/\pi)^{1/2}_b \Psi_{62} + \frac{15}{8}(2/11\pi)^{1/2}_b \Psi_{64} - \frac{105}{16}(5/154\pi)^{1/2}_b \Psi_{66}$

TABLA III.18.- Continuación

Estado	Autofunción
$/2,2\rangle T_{2g}$	$\begin{aligned} &\Psi_{22}^{s,c} + \frac{63}{4}(2/7)^{1/2}_b \Psi_{42}^{s,c} - \frac{3}{4}(6/\pi)^{1/2}_b \Psi_{42}^{s,c} - \frac{15}{8}(1/\pi)^{1/2}_b \Psi_{44}^{s,c} - \frac{21}{8}(2/7)^{1/2}_b \Psi_{6,2}^{s,c} + \\ &+ \frac{1}{8}(6/\pi)^{1/2}_b \Psi_{62}^{s,c} + \frac{15}{16}(2/11\pi)^{1/2}_b \Psi_{64}^{s,c} - \frac{105}{64}(15/14\pi)^{1/2}_b \Psi_{66}^{s,c} - \\ &- \frac{455}{64}(3/154\pi)^{1/2}_b \Psi_{66}^{s,c} \end{aligned}$
	$\begin{aligned} &\Psi_{22} + \frac{63}{4}(2/7)^{1/2}_b \Psi_{42} - \frac{3}{4}(6/\pi)^{1/2}_b \Psi_{42} - \frac{15}{8}(1/\pi)^{1/2}_b \Psi_{44} - \frac{21}{8}(2/7)^{1/2}_b \Psi_{62} + \\ &+ \frac{1}{8}(6/\pi)^{1/2}_b \Psi_{62} + \frac{15}{16}(2/11\pi)^{1/2}_b \Psi_{64} - \frac{105}{64}(15/14\pi)^{1/2}_b \Psi_{66} - \\ &- \frac{455}{64}(3/154\pi)^{1/2}_b \Psi_{66} \end{aligned}$
$/3,1\rangle T_{1u}$	$\begin{aligned} &\Psi_{31}^{c,s} - \frac{35}{4}(2/5)^{1/2}_b \Psi_{11}^{c,s} + \frac{77}{2}(1/7)^{1/2}_b \Psi_{51}^{c,s} + \frac{119}{8}(1/7\pi)^{1/2}_b \Psi_{53}^{c,s} + \\ &+ \frac{35}{8}(2/\pi)^{1/2}_b \Psi_{55}^{c,s} + \frac{105}{8}(2/35\pi)^{1/2}_b \Psi_{55}^{c,s} - \frac{3}{8}(42)^{1/2}_b \Psi_{71}^{c,s} + \\ &+ \frac{1}{4}(231/\pi)^{1/2}_b \Psi_{73}^{c,s} - \frac{3}{32}(1365/\pi)^{1/2}_b \Psi_{75}^{c,s} - \frac{35}{32}(39/\pi)^{1/2}_b \Psi_{75}^{c,s} \end{aligned}$
	$\begin{aligned} &\Psi_{31} - \frac{35}{4}(2/5)^{1/2}_b \Psi_{11} + \frac{77}{2}(1/7)^{1/2}_b \Psi_{51} + \frac{119}{8}(1/7\pi)^{1/2}_b \Psi_{53} + \frac{35}{8}(2/\pi)^{1/2}_b \Psi_{55} + \\ &+ \frac{105}{8}(2/35\pi)^{1/2}_b \Psi_{55} - \frac{3}{8}(42)^{1/2}_b \Psi_{71} + \frac{1}{4}(231/\pi)^{1/2}_b \Psi_{73} - \\ &- \frac{3}{32}(1365/\pi)^{1/2}_b \Psi_{75} - \frac{35}{32}(39/\pi)^{1/2}_b \Psi_{75} \end{aligned}$

TABLA III.18.- Continuación

Estado	Autofunción
/3,3> A _{2u}	$\Psi_{33}^s + \frac{32}{2}(1/2)^{1/2}_b \Psi_{53}^s - \frac{3}{4}(42/\pi)^{1/2}_b \Psi_{53}^s - \frac{3}{8}(22)^{1/2}_b \Psi_{73}^s + \frac{9}{44}(154/\pi)^{1/2}_b \Psi_{73}^s -$ $- \frac{7965}{1408}(1155/\pi)^{1/2}_b \Psi_{77}^s$
/3,3> T _{1u}	$\Psi_{33}^{c,s} + \frac{105}{8}(1/35\pi)^{1/2}_b \Psi_{11}^{c,s} - \frac{9}{4}(2/\pi)^{1/2}_b \Psi_{51}^{c,s} + \frac{33}{2}(1/2)^{1/2}_b \Psi_{53}^{c,s} +$ $+ \frac{3}{8}(42/\pi)^{1/2}_b \Psi_{53}^{c,s} - \frac{15}{8}(3/\pi)^{1/2}_b \Psi_{55}^{c,s} + \frac{3}{8}(105/\pi)^{1/2}_b \Psi_{55}^{c,s} -$ $- \frac{3}{2}(1/\pi)^{1/2}_b \Psi_{71}^{c,s} - \frac{3}{8}(22)^{1/2}_b \Psi_{73}^{c,s} - \frac{9}{8}(154/\pi)^{1/2}_b \Psi_{73}^{c,s} -$ $- \frac{45}{104}(26/\pi)^{1/2}_b \Psi_{75}^{c,s} + \frac{9}{104}(910/\pi)^{1/2}_b \Psi_{75}^{c,s} + \frac{200445}{832}(143/\pi)^{1/2}_b \Psi_{77}^{c,s} -$ $- \frac{1695}{416}(231/\pi)^{1/2}_b \Psi_{77}^{c,s}$
	$\Psi_{33} + \frac{105}{8}(1/35\pi)^{1/2}_b \Psi_{11} - \frac{9}{4}(2/\pi)^{1/2}_b \Psi_{51} + \frac{33}{2}(1/2)^{1/2}_b \Psi_{53} +$ $+ \frac{3}{8}(42/\pi)^{1/2}_b \Psi_{53} - \frac{15}{8}(3/\pi)^{1/2}_b \Psi_{55} + \frac{3}{8}(105/\pi)^{1/2}_b \Psi_{55} -$ $- \frac{3}{2}(1/\pi)^{1/2}_b \Psi_{71} - \frac{3}{8}(22)^{1/2}_b \Psi_{73} - \frac{9}{8}(154/\pi)^{1/2}_b \Psi_{73} - \frac{45}{104}(26/\pi)^{1/2}_b \Psi_{75} +$ $+ \frac{9}{104}(910/\pi)^{1/2}_b \Psi_{75} + \frac{200445}{832}(143/\pi)^{1/2}_b \Psi_{77} - \frac{1695}{416}(231/\pi)^{1/2}_b \Psi_{77}$

TABLA III. 18.- Continuación

Estado	Autofunción
$/3,3> T_{2u}$	$\begin{aligned} &\Psi_{33}^{c,s} + \frac{33}{2}(1/2)^{1/2}_b \Psi_{53}^{c,s} - \frac{1}{8}(42/\pi)^{1/2}_{b'} \Psi_{53}^{c,s} + \frac{5}{8}(21/\pi)^{1/2}_{b'} \Psi_{55}^{c,s} - \\ &- \frac{3}{8}(22)^{1/2}_b \Psi_{73}^{c,s} + \frac{3}{88}(154/\pi)^{1/2}_{b'} \Psi_{73}^{c,s} - \frac{15}{328}(182/\pi)^{1/2}_{b'} \Psi_{75}^{c,s} - \\ &- \frac{45}{32}(35/2\pi)^{1/2}_{b'} \Psi_{77}^{c,s} - \frac{28755}{9152}(5005/2\pi)^{1/2}_{b'} \Psi_{77}^{c,s} \end{aligned}$
	$\begin{aligned} &\Psi_{33} + \frac{33}{2}(1/2)^{1/2}_b \Psi_{53} - \frac{1}{8}(42/\pi)^{1/2}_{b'} \Psi_{53} + \frac{5}{8}(21/\pi)^{1/2}_{b'} \Psi_{55} - \\ &- \frac{3}{8}(22)^{1/2}_b \Psi_{73} + \frac{3}{88}(154/\pi)^{1/2}_{b'} \Psi_{73} - \frac{15}{328}(182/\pi)^{1/2}_{b'} \Psi_{75} - \\ &- \frac{45}{32}(35/2\pi)^{1/2}_{b'} \Psi_{77} - \frac{28755}{9152}(5005/2\pi)^{1/2}_{b'} \Psi_{77} \end{aligned}$
	$b = \beta/h\nu \quad ; \quad b' = (\beta''/h\nu)(12)^{1/2}$

TABLA III.19.- Autofunciones perturbadas para las vibraciones T_2 de T_d

Estado	Autofunción
/0,0> A_1	$\Psi_{00} + \frac{1}{12}(105/2\pi)^{1/2} a \Psi_{33}$
/1,1> T_2	$\Psi_{11}^{c,s} + \frac{1}{4}(105/2\pi)^{1/2} a \Psi_{22}^{s,c} - \frac{1}{12}(15/\pi)^{1/2} a \Psi_{42}^{s,c} - \frac{1}{2}(5/2\pi)^{1/2} a \Psi_{44}^{s,c}$
	$\Psi_{11} + \frac{1}{4}(105/2\pi)^{1/2} a \Psi_{22} - \frac{1}{12}(15/\pi)^{1/2} a \Psi_{42} - \frac{1}{2}(5/2\pi)^{1/2} a \Psi_{44}$
/2,0> A_1	$\Psi_{20} - \frac{3}{4}(35/\pi)^{1/2} a \Psi_{33}$
/2,2> E	$\Psi_{22}^{s,c}$
/2,2> T_2	$\Psi_{22}^{s,c} - \frac{1}{4}(105/2\pi)^{1/2} a \Psi_{11}^{c,s} - \frac{1}{2}(21/\pi)^{1/2} a \Psi_{31}^{c,s} - \frac{3}{2}(7/2\pi)^{1/2} a \Psi_{33}^{c,s} + \frac{1}{6}(3/\pi)^{1/2} a \Psi_{51}^{c,s} +$ $+ \frac{1}{6}(7/\pi)^{1/2} a \Psi_{53}^{c,s} + \frac{5}{12}(1/2\pi)^{1/2} a \Psi_{55}^{c,s} - \frac{1}{4}(35/2\pi)^{1/2} a \Psi_{55}^{c,s}$
	$\Psi_{22} - \frac{1}{4}(105/2\pi)^{1/2} a \Psi_{11} - \frac{1}{2}(21/\pi)^{1/2} a \Psi_{31} - \frac{3}{2}(7/2\pi)^{1/2} a \Psi_{33} + \frac{1}{6}(3/\pi)^{1/2} a \Psi_{51} +$ $+ \frac{1}{6}(7/\pi)^{1/2} a \Psi_{53} + \frac{5}{12}(1/2\pi)^{1/2} a \Psi_{55} - \frac{1}{4}(35/2\pi)^{1/2} a \Psi_{55}$

TABLA III.19.- Continuación

Estado	Autofunción
$/3,1\rangle T_2$	$\Psi_{31}^{c,s} + \frac{1}{2}(21/\pi)^{1/2} a \Psi_{21}^{s,c} + \frac{9}{2}(1/\pi)^{1/2} a \Psi_{44}^{s,c} + \frac{13}{4}(3/2\pi)^{1/2} a \Psi_{42}^{s,c} -$ $- \frac{1}{2}(3/2\pi)^{1/2} a \Psi_{62}^{s,c} - \frac{1}{2}(11/2\pi)^{1/2} a \Psi_{64}^{s,c}$
	$\Psi_{31} + \frac{1}{2}(21/\pi)^{1/2} a \Psi_{21} + \frac{9}{2}(1/\pi)^{1/2} a \Psi_{44} + \frac{13}{4}(3/2\pi)^{1/2} a \Psi_{42} -$ $- \frac{1}{2}(3/2\pi)^{1/2} a \Psi_{62} - \frac{1}{2}(11/2\pi)^{1/2} a \Psi_{64}$
$/3,3\rangle A_1$	$\Psi_{33} - \frac{1}{12}(105/2\pi)^{1/2} a \Psi_{00} + \frac{3}{4}(35/\pi)^{1/2} a \Psi_{20} + \frac{27}{8}(7/6\pi)^{1/2} a \Psi_{44} +$ $+ \frac{3}{2}(7/2\pi)^{1/2} a \Psi_{40} - \frac{5}{88}(11/\pi)^{1/2} a \Psi_{66} - \frac{9}{88}(77/3\pi)^{1/2} a \Psi_{64} - \frac{1}{3}(3/2\pi)^{1/2} a \Psi_{60}$
$/3,3\rangle T_1$	$\Psi_{33}^{c,s} + \frac{3}{4}(35/2\pi)^{1/2} a \Psi_{44}^{s,c} + \frac{5}{22}(77/2\pi)^{1/2} a \Psi_{66}^{s,c} - \frac{1}{44}(385/\pi)^{1/2} a \Psi_{64}^{s,c}$
	$\Psi_{33} + \frac{3}{4}(35/2\pi)^{1/2} a \Psi_{44} + \frac{5}{22}(77/2\pi)^{1/2} a \Psi_{66} - \frac{1}{44}(385/\pi)^{1/2} a \Psi_{64}$

TABLA III.19.- Continuación

Estado	Autofunción
$ 3,3\rangle T_2$	$\begin{aligned} &\Psi_{33}^{c,s} + \frac{3}{2}(7/2\pi)^{1/2} a \Psi_{22}^{s,c} + 3(1/\pi)^{1/2} a \Psi_{42}^{s,c} - \frac{3}{8}(6/\pi)^{1/2} a \Psi_{44}^{s,c} + \\ &+ \frac{5}{33}(77/\pi)^{1/2} a \Psi_{66}^{s,c} + \frac{1}{44}(33/\pi)^{1/2} a \Psi_{64}^{s,c} - \frac{1}{3}(1/\pi)^{1/2} a \Psi_{62}^{s,c} \\ \\ &\Psi_{33} + \frac{3}{2}(7/2\pi)^{1/2} a \Psi_{22} + 3(1/\pi)^{1/2} a \Psi_{42} - \frac{3}{8}(6/\pi)^{1/2} a \Psi_{44} + \\ &+ \frac{5}{33}(77/\pi)^{1/2} a \Psi_{66} + \frac{1}{44}(33/\pi)^{1/2} a \Psi_{64} - \frac{1}{3}(1/\pi)^{1/2} a \Psi_{62} \end{aligned}$
	$a = \alpha/h\nu$

7.- Intensidades de las transiciones.

Cuando sobre una molécula se hace incidir un haz de radiación electromagnética, pueden originarse las transiciones que aparecen en la Fig.III.3:

1) Absorción de un fotón $h\nu_{nm}$: el número de moléculas que se promocionan al nivel superior $|m\rangle$ dependerá del número de moléculas en el nivel inferior, N_n , y de la densidad de radiación de frecuencia ν_{nm} , $\rho(\nu_{nm})$

$$N_{nm} = B_{nm} \cdot N_n \cdot \rho(\nu_{nm})$$

donde B_{nm} es el conocido como coeficiente de absorción de Einstein.

2) Emisión inducida por la radiación incidente: el número de moléculas que "caen" al nivel inferior dependerá, igualmente, del número de moléculas en el nivel superior, N_m , y de la densidad de radiación de frecuencia ν_{nm}

$$N'_{mn} = B_{mn} \cdot N_m \cdot \rho(\nu_{nm})$$

donde B_{mn} es el coeficiente de emisión de Einstein.

3) Emisión espontánea: en este proceso no interviene la radiación electromagnética incidente. El número de moléculas que "caen" al nivel inferior por este mecanismo, será proporcional, únicamente, a la población del nivel superior, N_m

$$N''_{mn} = A_{mn} \cdot N_m$$

donde A_{mn} es el coeficiente de emisión espontánea de Einstein.

Si el sistema se encuentra en equilibrio térmico, se deberá cumplir

$$N_m = N_n + N'_m$$

luego

$$B_{nm} \cdot N_n \cdot \rho(\nu_{nm}) = B_{mn} \cdot N_m \cdot \rho(\nu_{nm}) + A_{mn} \cdot N_m \quad (III.12)$$

Por otra parte, puesto que la fracción de partículas en el nivel "n" viene dada por



$$\frac{N_m}{N} = \frac{g_m \exp(-\epsilon_m/KT)}{\sum_1^i g_i \exp(-\epsilon_i/KT)}$$

y para el nivel "n"

$$\frac{N_n}{N} = \frac{g_n \exp(-\epsilon_n/KT)}{\sum_1^i g_i \exp(-\epsilon_i/KT)}$$

la relación entre las poblaciones de ambos niveles vendrá dada por



$$\frac{N_m}{N_n} = \frac{g_m}{g_n} \exp\left(\frac{\epsilon_n - \epsilon_m}{KT}\right) = \frac{g_m}{g_n} \exp\left(-\frac{h\nu_{nm}}{KT}\right) \quad (III.13)$$

donde "g_i" represente la degeneración del nivel "i".

Considerando la expresión (III.13) podemos escribir la (III.12)

Fig.III.3.- Coeficientes de Einstein.

$$B_{nm} \cdot \rho(\nu_{nm}) = B_{mn} \cdot \frac{g_n}{g_m} \exp\left(-\frac{h\nu_{nm}}{KT}\right) \cdot \rho(\nu_{nm}) + A_{mn} \cdot \frac{g_n}{g_m} \exp\left(-\frac{h\nu_{nm}}{KT}\right)$$

(III.14)

donde A_{mn} es el coeficiente de emisión espontánea de Einstein.

Si el sistema se encuentra en equilibrio termodinámico, se deberá cumplir

$$N_{nm} = N_{mn} + N'_{mn}$$

luego

$$B_{nm} \cdot N_n \cdot \rho(\nu_{nm}) = B_{mn} \cdot N_m \cdot \rho(\nu_{nm}) + A_{mn} \cdot N_m \quad (\text{III.12})$$

Por otra parte, puesto que la fracción de partículas en el nivel "n" viene dada por

$$\frac{N_n}{N} = \frac{g_n \cdot \exp(-\epsilon_n/KT)}{\sum_i g_i \cdot \exp(-\epsilon_i/KT)} \quad (\text{III.17})$$

y para el nivel "m"

$$\frac{N_m}{N} = \frac{g_m \cdot \exp(-\epsilon_m/KT)}{\sum_i g_i \cdot \exp(-\epsilon_i/KT)} \quad (\text{III.18})$$

la relación entre las poblaciones de ambos niveles vendrá dada por

$$\frac{N_m}{N_n} = \frac{g_m}{g_n} \exp\left(\frac{\epsilon_n - \epsilon_m}{KT}\right) = \frac{g_m}{g_n} \exp\left(-\frac{h\nu_{nm}}{KT}\right) \quad (\text{III.13})$$

donde " g_i " representa la degeneración del nivel "i".

Considerando la expresión (III.13) podemos escribir la (III.12) como sigue:

$$B_{nm} \cdot \rho(\nu_{nm}) = B_{mn} \cdot \frac{g_m}{g_n} \cdot \exp\left(-\frac{h\nu_{nm}}{KT}\right) \cdot \rho(\nu_{nm}) + A_{mn} \cdot \frac{g_m}{g_n} \cdot \exp\left(-\frac{h\nu_{nm}}{KT}\right) \quad (\text{III.14})$$

de donde, despejando $\rho(v_{nm})$, quedaría:

$$\rho(v_{nm}) = \frac{A_{mn}}{B_{mn} \left\{ \frac{B_{nm} g_n}{B_{mn} g_m} \exp\left(-\frac{h\nu_{nm}}{KT}\right) - 1 \right\}} \quad (\text{III.15})$$

Según la ecuación de radiación de Planck:

$$\rho(v_{nm}) = \frac{8\pi h\nu_{nm}^3}{c^3} \frac{1}{\exp\left(-\frac{h\nu_{nm}}{KT}\right) - 1} \quad (\text{III.16})$$

luego, por comparación entre (III.15) y (III.16) podemos extraer las relaciones entre los distintos coeficientes de Einstein:

$$B_{nm} \cdot g_n = B_{mn} \cdot g_m \quad (\text{III.17})$$

y

$$\frac{A_{mn}}{B_{mn}} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \quad (\text{III.18})$$

Además, el coeficiente de absorción de Einstein, B_{nm} , está relacionado con el coeficiente de extinción, ϵ , a través de la ecuación

$$B_{nm} = \epsilon \cdot c \quad (\text{III.19})$$

donde "c" es la velocidad de la luz y ϵ está expresado en moléculas. cm^{-3} . Si queremos expresarlo en función del coeficiente de extinción molar, ϵ' ,

$$B_{nm} = \epsilon' \cdot \frac{L}{1000} \cdot c \quad (\text{III.20})$$

siendo L el número de Avogadro.

Para el cálculo teórico de los coeficientes de Einstein, haremos uso de la electrodinámica clásica, según la cual la intensidad media de la radiación de dipolo emitida en todas direcciones viene dada por

$$\bar{S} = \frac{16\pi^4 \nu^4}{3c^3} \mu^2 \text{ erg/seg} \quad (\text{III.21})$$

siendo μ la variación que experimenta el momento dipolar durante la oscilación.

Según la mecánica cuántica, el momento dipolar de un sistema en un campo de radiación electromagnética vale dos veces la parte real de

$$\langle \Psi_m | \hat{\mu} | \Psi_n \rangle \exp(2\pi i \nu t) \quad (\text{III.22})$$

siendo $\hat{\mu}$ el operador momento dipolar.

Así, la expresión (III.21) puede escribirse como (50)

$$\bar{S} = \frac{64\pi^4 \nu^4}{3c^3} \langle \Psi_m | \hat{\mu} | \Psi_n \rangle^2 \quad (\text{III.23})$$

y, puesto que $\bar{S} = A_{mn} \cdot h \nu_{nm}$, el coeficiente de emisión espontánea se podrá escribir como

$$A_{mn} = \frac{64\pi^4 \nu^3}{3hc^3} \langle \Psi_m | \hat{\mu} | \Psi_n \rangle^2 \quad (\text{III.24})$$

y de acuerdo con (III.17) y (III.18)

$$B_{mn} = \frac{8\pi^3}{3h^2} \langle \Psi_m | \hat{\mu} | \Psi_n \rangle^2 \quad (\text{III.25})$$

$$B_{nm} = \frac{8\pi^3}{3h^2} \cdot \frac{\epsilon_m}{\epsilon_n} \langle \Psi_m | \hat{\mu} | \Psi_n \rangle^2 \quad (\text{III.26})$$

donde las integrales

$$\langle \Psi_m | \hat{\mu} | \Psi_n \rangle^2 = \langle \Psi_m | \hat{\mu}_x | \Psi_n \rangle^2 + \langle \Psi_m | \hat{\mu}_y | \Psi_n \rangle^2 + \langle \Psi_m | \hat{\mu}_z | \Psi_n \rangle^2 \quad (\text{III.27})$$

son conocidas como momento de la transición, y se expresan abreviadamente

$$|R^{mn}|^2 = |R_x^{mn}|^2 + |R_y^{mn}|^2 + |R_z^{mn}|^2 \quad (\text{III.28})$$

Para que la intensidad sea no nula, basta con que lo sea una de esas integrales, para lo cual debe cumplirse que el producto directo

$$\Gamma_m \times \Gamma_\mu \times \Gamma_n$$

contenga, al menos una vez, la representación trivial. Esto exige que el producto $\Gamma_m \times \Gamma_n$ contenga Γ_μ .

Si desarrollamos en serie el operador momento dipolar, quedaría en la forma

$$\mu = \mu_0 + \sum_i \left(\frac{\delta \mu}{\delta Q_i} \right)_0 Q_i + \frac{1}{2!} \sum_i \sum_j \left(\frac{\delta^2 \mu}{\delta Q_i \delta Q_j} \right)_0 Q_i Q_j \dots \quad (\text{III.29})$$

donde las sumatorias están extendidas sobre tantas coordenadas normales como degeneración tenga la vibración considerada.

Para vibraciones triplemente degeneradas habrá, pues, tres coordenadas normales, y se ha de cumplir que los términos que aparecen en el desarrollo de cada una de las componentes de μ , deben ser bases de representación de la representación irreducible de la que son base (x,y,z). Así pues, las componentes del operador momento dipolar para las vibraciones T_{1u} de O_h se podrán escribir como

$$\begin{aligned}\mu_x &= \left(\frac{\delta\mu_x}{\delta Q_x}\right)_0 Q_x + \frac{1}{6} \left\{ \left(\frac{\delta^3\mu_x}{\delta Q_x^3}\right)_0 Q_x^3 + 3\left(\frac{\delta^3\mu_x}{\delta Q_x \delta Q_y^2}\right)_0 Q_x Q_y^2 + 3\left(\frac{\delta^3\mu_x}{\delta Q_x \delta Q_z^2}\right)_0 Q_x Q_z^2 \right\} \dots \\ \mu_y &= \left(\frac{\delta\mu_y}{\delta Q_y}\right)_0 Q_y + \frac{1}{6} \left\{ \left(\frac{\delta^3\mu_y}{\delta Q_y^3}\right)_0 Q_y^3 + 3\left(\frac{\delta^3\mu_y}{\delta Q_y \delta Q_x^2}\right)_0 Q_y Q_x^2 + 3\left(\frac{\delta^3\mu_y}{\delta Q_y \delta Q_z^2}\right)_0 Q_y Q_z^2 \right\} \dots \\ \mu_z &= \left(\frac{\delta\mu_z}{\delta Q_z}\right)_0 Q_z + \frac{1}{6} \left\{ \left(\frac{\delta^3\mu_z}{\delta Q_z^3}\right)_0 Q_z^3 + 3\left(\frac{\delta^3\mu_z}{\delta Q_z \delta Q_x^2}\right)_0 Q_z Q_x^2 + 3\left(\frac{\delta^3\mu_z}{\delta Q_z \delta Q_y^2}\right)_0 Q_z Q_y^2 \right\} \dots\end{aligned}$$

(III.30)

y, para las vibraciones T_2 de T_d , el operador momento dipolar se podría escribir en la forma

$$\begin{aligned}\mu_x &= \left(\frac{\delta\mu_x}{\delta Q_x}\right)_0 Q_x + \left(\frac{\delta^2\mu_x}{\delta Q_y \delta Q_z}\right)_0 Q_y Q_z + \dots \\ \mu_y &= \left(\frac{\delta\mu_y}{\delta Q_y}\right)_0 Q_y + \left(\frac{\delta^2\mu_y}{\delta Q_x \delta Q_z}\right)_0 Q_x Q_z + \dots \\ \mu_z &= \left(\frac{\delta\mu_z}{\delta Q_z}\right)_0 Q_z + \left(\frac{\delta^2\mu_z}{\delta Q_x \delta Q_y}\right)_0 Q_x Q_y + \dots\end{aligned} \quad \text{(III.31)}$$

Puesto que cada sumando de (III.30) y (III.31) han de ser bases de las representaciones T_{1u} de O_h y T_2 de T_d , respectivamente, se deberá cumplir que

$$\begin{aligned}\mu_x &= \mu' Q_x + \mu'' \left\{ Q_x^3 - \frac{3}{2} Q_x Q_y^2 - \frac{3}{2} Q_x Q_z^2 \right\} + \dots \\ \mu_y &= \mu' Q_y + \mu'' \left\{ Q_y^3 - \frac{3}{2} Q_y Q_x^2 - \frac{3}{2} Q_y Q_z^2 \right\} + \dots \\ \mu_z &= \mu' Q_z + \mu'' \left\{ Q_z^3 - \frac{3}{2} Q_z Q_x^2 - \frac{3}{2} Q_z Q_y^2 \right\} + \dots\end{aligned} \quad \text{(III.32)}$$

donde $\mu' = \left(\frac{\delta\mu_x}{\delta Q_x}\right)_0 = \left(\frac{\delta\mu_y}{\delta Q_y}\right)_0 = \left(\frac{\delta\mu_z}{\delta Q_z}\right)_0$ y $\mu'' = \frac{1}{6} \left(\frac{\delta^3\mu_x}{\delta Q_x^3}\right)_0 =$

$$= \frac{1}{6} \left(\frac{\delta^3 \mu_y}{\delta Q_y^3} \right)_0 = \frac{1}{6} \left(\frac{\delta^3 \mu_z}{\delta Q_z^3} \right)_0 = -\frac{1}{3} \left(\frac{\delta^3 \mu_x}{\delta Q_x \delta Q_y^2} \right)_0 = -\frac{1}{3} \left(\frac{\delta^3 \mu_x}{\delta Q_x \delta Q_z^2} \right)_0 = \dots$$

y por otra parte

$$\mu_x = \mu' Q_x + \mu'' Q_y Q_z + \dots$$

$$\mu_y = \mu' Q_y + \mu'' Q_x Q_z + \dots \quad (\text{III.33})$$

$$\mu_z = \mu' Q_z + \mu'' Q_x Q_y + \dots$$

donde $\mu'' = \left(\frac{\delta^2 \mu_x}{\delta Q_y \delta Q_z} \right)_0 = \left(\frac{\delta^2 \mu_y}{\delta Q_x \delta Q_z} \right)_0 = \left(\frac{\delta^2 \mu_z}{\delta Q_x \delta Q_y} \right)_0$

Haciendo el cambio de coordenadas propuesto por Hund (18), y expresando el resultado como combinación lineal de armónicos esféricos, de (III.32) resulta

$$\mu_x = \mu' r \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{1/2} Y_{11}^c + \mu'' r^3 \left(\frac{4\pi}{7} \right) \left\{ \left(\frac{1}{8} \right)^{1/2} \left[(5)^{1/2} Y_{33}^{-c} + (3)^{1/2} Y_{31}^c \right] \right\} \dots$$

$$\mu_y = \mu' r \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{1/2} Y_{11}^s + \mu'' r^3 \left(\frac{4\pi}{7} \right) \left\{ \left(\frac{1}{8} \right)^{1/2} \left[(5)^{1/2} Y_{33}^s + (3)^{1/2} Y_{31}^s \right] \right\} \dots$$

$$\mu_z = \mu' r \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{1/2} Y_{10} + \mu'' r^3 \left(\frac{4\pi}{7} \right) (-Y_{30}) + \dots \quad (\text{III.34})$$

y de (III.33)

$$\mu_x = \mu' r \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{1/2} Y_{11}^c + \mu'' r^2 \left(\frac{4\pi}{15} \right)^{1/2} Y_{21}^s + \dots$$

$$\mu_y = \mu' r \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{1/2} Y_{11}^s + \mu'' r^2 \left(\frac{4\pi}{15} \right)^{1/2} Y_{21}^c + \dots \quad (\text{III.35})$$

$$\mu_z = \mu' r \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{1/2} Y_{10} + \mu'' r^2 \left(\frac{4\pi}{15} \right)^{1/2} Y_{22}^s + \dots$$

En la elaboración de nuestros resultados hemos considerado como término más relevante en la contribución al valor del momento de la transición, el término lineal de (III.30), pues los otros términos producen contribuciones dos órdenes de magnitud menor. Para el caso de las vibraciones T_2 de T_d hemos considerado los términos lineal y cuadrático de (III.31) por ser los más significativos.

Para ilustrar el cálculo vamos a desarrollar explícitamente el momento de la transición fundamental $|1,1\rangle T_{1u} - |0,0\rangle A_{1g}$ en O_h y $|1,1\rangle T_2 - |0,0\rangle A_1$ en T_d .

-Transición fundamental $|1,1\rangle T_{1u} - |0,0\rangle A_{1g}$ de O_h

$$\begin{aligned} \left| R_{T_{1u}}^{01}(x,y) \right|^2 &= \langle \Phi_{00}^{A_{1g}} | \mu'(x,y) r \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/2} Y_{11}^{c,s} | \Phi_{11}^{T_{1u}} \rangle^2 = \\ &= \left(\frac{4\pi}{3}\right) \left\{ \langle R_{00} | \mu'(x,y) | R_{11} \rangle \langle Y_{00} | Y_{11}^{c,s} | Y_{11}^{c,s} \rangle + \frac{15}{4} \left(\frac{2}{3}\right)^{1/2} b \langle R_{20} | \mu'(x,y) | R_{11} \rangle \right\} \end{aligned}$$

$$\langle Y_{00} | Y_{11}^{c,s} | Y_{11}^{c,s} \rangle^2 = \left(\frac{4\pi}{3}\right) \left\{ -\frac{1}{2} \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{1/2} + \frac{5}{4} \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{1/2} b \right\}^2 \mu'^2(x,y)$$

$$\begin{aligned} \left| R_{T_{1u}}^{01}(z) \right|^2 &= \langle \Phi_{00}^{A_{1g}} | \mu'(z) r \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/2} Y_{10} | \Phi_{11}^{T_{1u}} \rangle^2 = \\ &= \left(\frac{4\pi}{3}\right) \left\{ \langle R_{00} | \mu'(z) | R_{11} \rangle \langle Y_{00} | Y_{10} | Y_{10} \rangle + \frac{15}{4} \left(\frac{2}{3}\right)^{1/2} b \langle R_{20} | \mu'(z) | R_{11} \rangle \right\} \end{aligned}$$

$$\langle Y_{00} | Y_{10} | Y_{10} \rangle^2 = \left(\frac{4\pi}{3}\right) \left\{ -\frac{1}{2} \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{1/2} + \frac{5}{4} \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{1/2} b \right\}^2 \mu'^2(z)$$

- Transición fundamental $|1,1\rangle T_2 - |0,0\rangle A_1$ de T_d

$$\begin{aligned}
 |R_{T_2}^{01}(x,y)|^2 &= \langle \Phi_{00}^{A_1} | \mu' r \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/2} Y_{11}^{c,s} + \mu'' r^2 \left(\frac{4\pi}{15}\right)^{1/2} Y_{21}^{s,c} | \Phi_{11}^{T_2} \rangle^2 = \\
 &= \left\{ \langle R_{00} | \mu' r \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/2} | R_{11} \rangle \langle Y_{00} | Y_{11}^{c,s} | Y_{11}^{c,s} \rangle + \langle R_{00} | \mu'' r^2 \left(\frac{4\pi}{15}\right)^{1/2} | R_{22} \rangle \cdot \right. \\
 &\quad \left. \langle \frac{1}{4} \left(\frac{105}{2\pi}\right)^{1/2} a Y_{00} | Y_{21}^{s,c} | Y_{21}^{s,c} \rangle + \frac{1}{12} \left(\frac{105}{2\pi}\right)^{1/2} a \langle R_{33} | \mu'' r^2 \left(\frac{4\pi}{15}\right)^{1/2} | R_{11} \rangle \cdot \right. \\
 &\quad \left. \langle Y_{32}^s | Y_{21}^{s,c} | Y_{11}^{c,s} \rangle \right\}^2 = \left\{ -\left(\frac{1}{2}\right)^{1/2} \mu' + \frac{1}{6} \left(\frac{105}{2\pi}\right)^{1/2} a \mu'' \right\}^2
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 |R_{T_2}^{01}(z)|^2 &= \langle \Phi_{00}^{A_1} | \mu' r \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/2} Y_{10} + \mu'' r^2 \left(\frac{4\pi}{15}\right)^{1/2} Y_{22}^s | \Phi_{11}^{T_2} \rangle^2 = \\
 &= \left\{ \langle R_{00} | \mu' r \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/2} | R_{11} \rangle \langle Y_{00} | Y_{10} | Y_{10} \rangle + \langle R_{00} | \mu'' r^2 \left(\frac{4\pi}{15}\right)^{1/2} | R_{22} \rangle \cdot \right. \\
 &\quad \left. \langle \frac{1}{4} \left(\frac{105}{2\pi}\right)^{1/2} a Y_{00} | Y_{22}^s | Y_{22}^s \rangle + \frac{1}{12} \left(\frac{105}{2\pi}\right)^{1/2} a \langle R_{33} | \mu'' r^2 \left(\frac{4\pi}{15}\right)^{1/2} | R_{11} \rangle \cdot \right. \\
 &\quad \left. \langle Y_{32}^s | Y_{22}^s | Y_{10} \rangle \right\}^2 = \left\{ -\left(\frac{1}{2}\right)^{1/2} \mu' + \frac{1}{6} \left(\frac{105}{2\pi}\right)^{1/2} a \mu'' \right\}^2
 \end{aligned}$$

Hay que indicar que en estos cálculos sólo se han considerado los términos que contienen constantes de anarmonicidad en primer grado, ya que serán los más significativos.

Procediendo como se ha indicado se calculan todos los momentos de las distintas transiciones consideradas y una vez conocidos estos podremos calcular B_{nm} a través de (III.26). Dichos coeficientes de Einstein aparecen relacionados en las Tablas III.20 y III.21.

TABLA III.20.- Coeficientes de Einstein para las vibraciones T_2 de T_d

Transición	B_{nm} $\text{cm}^3/\text{seg.moléc.}$
$/1,1\rangle T_2 - /0,0\rangle A_1$	$\frac{6 \pi^3}{h^2} \left\{ (2)^{1/2} \mu' - (35/6\pi)^{1/2} \mu'' a \right\}^2$
$/2,2\rangle T_2 - /0,0\rangle A_1$	$\frac{6 \pi^3}{h^2} \left\{ \mu'' - (105/\pi)^{1/2} \mu' a \right\}^2$
$/3,1\rangle T_2 - /0,0\rangle A_1$	$\frac{14 \pi^2}{h^2} a^2 \mu''^2$
$/3,3\rangle T_2 - /0,0\rangle A_1$	$\frac{84 \pi^2}{h^2} a^2 \mu''^2$

TABLA III.21.- Coeficientes de Einstein para las vibraciones T_{1u} de O_h

Transición	B_{nm} $\text{cm}^3/\text{seg.moléc.}$
$/1,1\rangle T_{1u} - /0,0\rangle A_{1g}$	$\frac{12 \pi^3}{h^2} \left(1 - \frac{5}{2} b \right)^2 \mu'^2$
$/3,1\rangle T_{1u} - /0,0\rangle A_{1g}$	$\frac{30 \pi^3}{h^2} b^2 \mu'^2$
$/3,3\rangle T_{1u} - /0,0\rangle A_{1g}$	$\frac{945 \pi^2}{64 h^2} b'^2 \mu'^2$

Utilizando los valores $G_{33} = 1,214 \text{ cm}^{-1}$ y $T_{33} = -0,397 \text{ cm}^{-1}$ para el hexafluoruro de azufre, dados por (39) y a partir de las tablas de energías dadas por (38) en función de dichas G_{33} y T_{33} , se han podido calcular valores de las constantes de anarmonicidad β y β' . Con estos valores, y utilizando los valores de la Tabla III. 21 para los coeficientes de Einstein de las transiciones activas en el segundo sobretono $3\nu_3$ para moléculas con simetría O_h , hemos podido establecer una relación entre las intensidades relativas de ambas transiciones, resultando que la transición $|3,3\rangle T_{1u} - |0,0\rangle A_{1g}$ es aproximadamente 14 veces más débil que la transición $|3,1\rangle T_{1u} - |0,0\rangle A_{1g}$. Esto explica que, puesto que la separación en frecuencias de ambas no ha de ser muy grande, la primera transición mencionada quede enmascarada por la segunda, apareciendo, por tanto, uno sólo de los dos picos esperados, lo cual es confirmado por los registros de espectros vibracionales para esta molécula (43-47).

Para el caso de moléculas tetraédricas con simetría T_d puede hacerse un razonamiento similar puesto que para los dos picos esperados en el segundo sobretono existe una relación de intensidades de 6, lo que nos indica que la transición $|3,3\rangle T_2 - |0,0\rangle A_1$ es seis veces más intensa que la transición $|3,1\rangle T_2 - |0,0\rangle A_1$, por lo que cabe esperar que, para las transiciones $2\nu_3$ y $2\nu_4$, aparezca uno sólo de esos picos (41-42).

III.C.- Autofunciones de orden cero para las vibraciones triplemente degeneradas de moléculas icosaédricas.

Como ya se dijo en el apartado II.C, para una molécula del tipo $B_{12}H_{12}^{\equiv}$ existen vibraciones triplemente degeneradas $T_{1g} + 3T_{1u} + 2T_{2u}$. De estas, sólo se estudiarán las vibraciones T_{1u} , activas en I.R., ya que las demás son inactivas tanto en I.R. como en Raman. Dichas vibraciones proceden, por descenso en simetría, de las vibraciones D_{1u} de la esfera. En la Fig.III.4 puede observarse el diagrama de niveles vibracionales para el oscilador armónico isótropo en tres dimensiones y su desdoblamiento cuando se desciende en simetría hasta K_h , sometido dicho oscilador a un potencial esférico del tipo $\frac{1}{2}\lambda r^2 + \alpha r^4 + \dots$. Dicho desdoblamiento se debe al número cuántico "1" exclusivamente. En la misma figura se puede observar también el desdoblamiento sufrido cuando se desciende a I_h .

De acuerdo con (9) los sucesivos niveles sobretono de las vibraciones T_{1u} de moléculas con simetría I_h han de desdoblarse en la forma

$$\begin{array}{ll}
 v = 0 & A_g \\
 v = 1 & T_{1u} \\
 v = 2 & [T_{1u}^2] = A_g + H_g \\
 v = 3 & [T_{1u}^3] = T_{1u} + T_{2u} + G_u
 \end{array}$$

Las autofunciones de orden cero para estos niveles se pueden obtener por adaptación en simetría de las del oscilador armónico isótropo tridimensional cuya forma viene dada por (II.38).

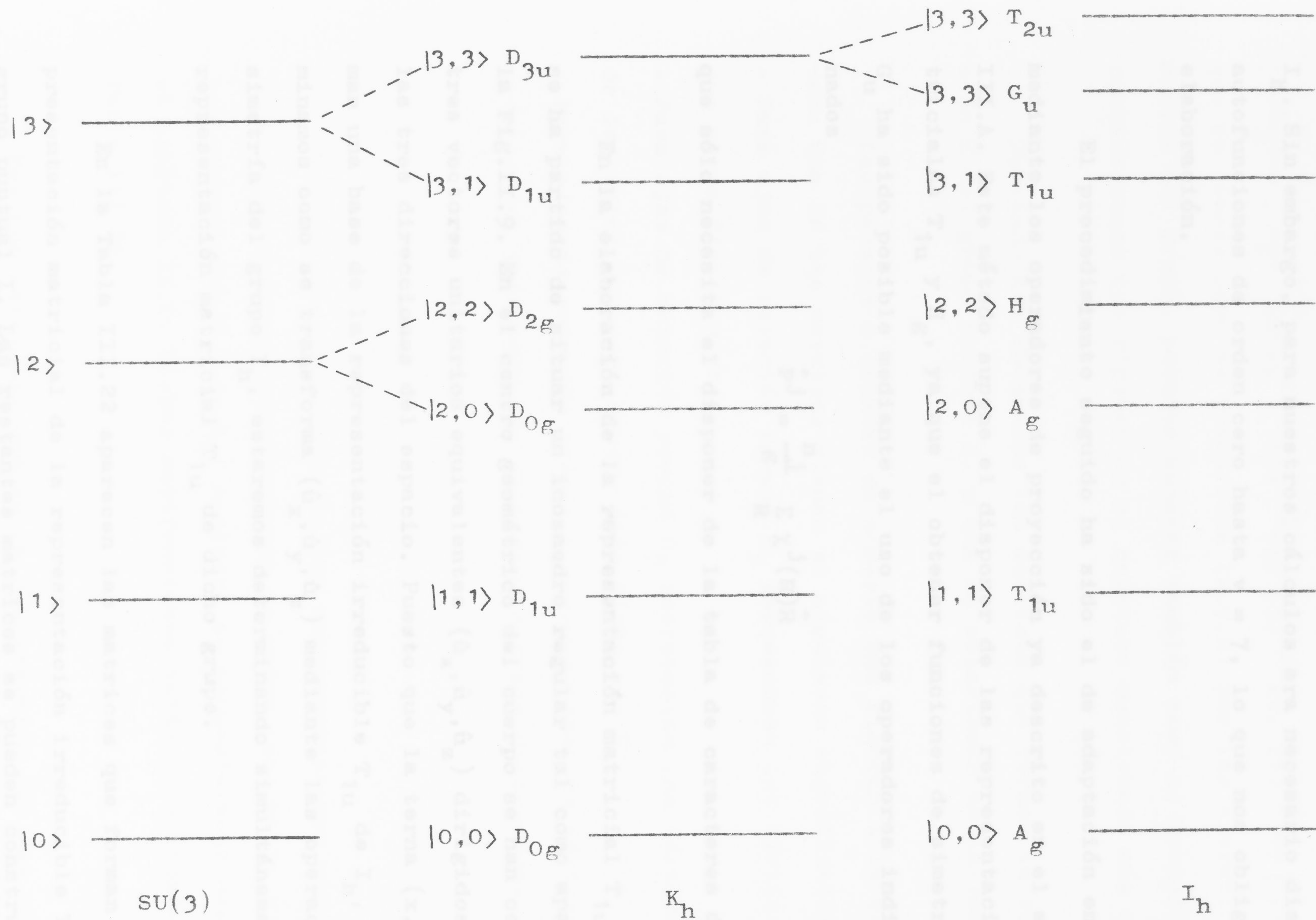


Fig.III.4.- Desdoblamiento de los niveles del oscilador armónico isótropo en tres dimensiones en I_h .

No se han encontrado en la bibliografía tabulaciones extensivas de autofunciones de orden cero para las vibraciones T_{1u} de I_h . Sin embargo, para nuestros cálculos era necesario disponer de autofunciones de orden cero hasta $v = 7$, lo que nos obligó a su elaboración.

El procedimiento seguido ha sido el de adaptación en simetría mediante los operadores de proyección ya descrito en el apartado III.A. Este método supone el disponer de las representaciones matriciales T_{1u} y H_g , ya que el obtener funciones de simetría T_{2u} y G_u ha sido posible mediante el uso de los operadores indiscriminados

$$\hat{P}^J = \frac{n_j}{g} \sum_R \chi^J(R) \hat{R}$$

que sólo necesita el disponer de la tabla de caracteres del grupo.

En la elaboración de la representación matricial T_{1u} de I_h se ha partido de situar un icosaedro regular tal como aparece en la Fig.II.9. En el centro geométrico del cuerpo se han colocado tres vectores unitarios equivalentes $(\hat{u}_x, \hat{u}_y, \hat{u}_z)$ dirigidos según las tres direcciones del espacio. Puesto que la terna (x, y, z) forman una base de la representación irreducible T_{1u} de I_h , si determinamos como se transforma $(\hat{u}_x, \hat{u}_y, \hat{u}_z)$ mediante las operaciones de simetría del grupo I_h , estaremos determinando simultáneamente la representación matricial T_{1u} de dicho grupo.

En la Tabla III.22 aparecen las matrices que forman la representación matricial de la representación irreducible T_1 del grupo puntual I. Las restantes matrices se pueden construir sin más que tener en cuenta su relación con las tabuladas a través de la inversión.

Para la elaboración de la representación matricial H del grupo puntual I hemos considerado como base de partida el quinteto $\left\{ \frac{3z^2-r^2}{2}, \frac{(3)^{1/2}}{2}(x^2-y^2), (3)^{1/2}yz, (3)^{1/2}xz, (3)^{1/2}xy \right\}$, y puesto que se conoce como se transforma (x,y,z) por las operaciones de simetría del grupo, podemos conocer también como se transforman las combinaciones que figuran en el quinteto mencionado más arriba.

Operando así obtenemos las matrices que forman la representación H del grupo puntual I, y que se relacionan en la Tabla III.23.

Las parejas o tríadas de números que figuran a la derecha de cada una de las matrices tienen el siguiente significado:

- Para ejes de rotación propia C_5 representan los vértices por los que pasan dichos ejes.
- Para ejes de rotación propia C_3 representan los vértices de una de las caras por cuyo centro pasa dicho eje C_3 .
- Para ejes de rotación propia C_2 representan los vértices de las aristas del icosaedro por cuyo centro pasan dichos ejes C_2 .

Una vez que disponemos de las representaciones matriciales, hemos elaborado las autofunciones de orden cero hasta $v = 7$ para las vibraciones T_{1u} de I_h , mediante el procedimiento descrito en el apartado II.C. Dichas autofunciones están relacionadas en la Tabla III.24.

Hay que mencionar que en la bibliografía (24) se puede disponer de una tabulación parcial, hasta $v = 4$, para estas funciones.

TABLA III.22.- Matrices de la representación T_1 del grupo puntual

de simetría I

$$C_5^1(1-2): \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\Phi}{2} & \frac{\Phi-1}{2} \\ -\frac{\Phi}{2} & \frac{\Phi-1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{\Phi-1}{2} & -\frac{1}{2} & \frac{\Phi}{2} \end{bmatrix}$$

$$C_5^4(1-2): \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\Phi}{2} & \frac{\Phi-1}{2} \\ \frac{\Phi}{2} & \frac{\Phi-1}{2} & -\frac{1}{2} \\ \frac{\Phi-1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{\Phi}{2} \end{bmatrix}$$

$$C_5^1(3-11): \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\Phi}{2} & \frac{-\Phi+1}{2} \\ -\frac{\Phi}{2} & \frac{\Phi-1}{2} & -\frac{\Phi}{2} \\ \frac{-\Phi+1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{\Phi}{2} \end{bmatrix}$$

$$C_5^4(3-11): \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\Phi}{2} & \frac{-\Phi+1}{2} \\ \frac{\Phi}{2} & \frac{\Phi-1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{-\Phi+1}{2} & -\frac{1}{2} & \frac{\Phi}{2} \end{bmatrix}$$

$$C_5^1(7-10): \begin{bmatrix} \frac{\Phi-1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{\Phi}{2} \\ -\frac{1}{2} & \frac{\Phi}{2} & \frac{-\Phi+1}{2} \\ \frac{\Phi}{2} & \frac{-\Phi+1}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

$$C_5^4(7-10): \begin{bmatrix} \frac{\Phi-1}{2} & -\frac{1}{2} & -\frac{\Phi}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{\Phi}{2} & \frac{-\Phi+1}{2} \\ \frac{\Phi}{2} & \frac{-\Phi+1}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

$$C_5^1(6-9): \begin{bmatrix} \frac{\Phi}{2} & \frac{-\Phi+1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{-\Phi+1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{\Phi}{2} \\ -\frac{1}{2} & -\frac{\Phi}{2} & \frac{\Phi-1}{2} \end{bmatrix}$$

$$C_5^4(6-9): \begin{bmatrix} \frac{\Phi}{2} & \frac{-\Phi+1}{2} & -\frac{1}{2} \\ \frac{-\Phi+1}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{\Phi}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{\Phi}{2} & \frac{\Phi-1}{2} \end{bmatrix}$$

TABLA III.22.- Continuación

$$C_5^1(5-8): \begin{bmatrix} \frac{\Phi}{2} & \frac{\Phi-1}{2} & -\frac{1}{2} \\ \frac{\Phi-1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{\Phi}{2} \\ \frac{1}{2} & -\frac{\Phi}{2} & \frac{\Phi-1}{2} \end{bmatrix}$$

$$C_5^4(5-8): \begin{bmatrix} \frac{\Phi}{2} & \frac{\Phi-1}{2} & -\frac{1}{2} \\ \frac{\Phi-1}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{\Phi}{2} \\ -\frac{1}{2} & \frac{\Phi}{2} & \frac{\Phi-1}{2} \end{bmatrix}$$

$$C_5^1(4-12): \begin{bmatrix} \frac{\Phi-1}{2} & -\frac{1}{2} & \frac{\Phi}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{\Phi}{2} & \frac{\Phi-1}{2} \\ -\frac{\Phi}{2} & \frac{\Phi-1}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

$$C_5^4(4-12): \begin{bmatrix} \frac{\Phi-1}{2} & -\frac{1}{2} & -\frac{\Phi}{2} \\ -\frac{1}{2} & \frac{\Phi}{2} & \frac{\Phi-1}{2} \\ \frac{\Phi}{2} & \frac{\Phi-1}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

$$C_5^3(1-2): \begin{bmatrix} \frac{-\Phi+1}{2} & -\frac{1}{2} & \frac{\Phi}{2} \\ \frac{1}{2} & -\frac{\Phi}{2} & \frac{-\Phi+1}{2} \\ \frac{\Phi}{2} & \frac{\Phi-1}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

$$C_5^2(1-2): \begin{bmatrix} \frac{-\Phi+1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{\Phi}{2} \\ -\frac{1}{2} & -\frac{\Phi}{2} & \frac{\Phi-1}{2} \\ \frac{\Phi}{2} & \frac{-\Phi+1}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

$$C_5^3(3-11): \begin{bmatrix} \frac{-\Phi+1}{2} & -\frac{1}{2} & -\frac{\Phi}{2} \\ \frac{1}{2} & -\frac{\Phi}{2} & \frac{\Phi-1}{2} \\ -\frac{\Phi}{2} & \frac{-\Phi+1}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

$$C_5^2(3-11): \begin{bmatrix} \frac{-\Phi+1}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{\Phi}{2} \\ -\frac{1}{2} & -\frac{\Phi}{2} & \frac{-\Phi+1}{2} \\ -\frac{\Phi}{2} & \frac{\Phi-1}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

$$C_5^3(7-10): \begin{bmatrix} -\frac{\Phi}{2} & \frac{-\Phi+1}{2} & -\frac{1}{2} \\ \frac{\Phi-1}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{\Phi}{2} \\ \frac{1}{2} & -\frac{\Phi}{2} & \frac{-\Phi+1}{2} \end{bmatrix}$$

$$C_5^2(7-10): \begin{bmatrix} -\frac{\Phi}{2} & \frac{\Phi-1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{-\Phi+1}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{\Phi}{2} \\ -\frac{1}{2} & -\frac{\Phi}{2} & \frac{-\Phi+1}{2} \end{bmatrix}$$

TABLA III.22.- Continuación

$$c_5^3(6-9): \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\Phi}{2} & \frac{-\Phi+1}{2} \\ -\frac{\Phi}{2} & \frac{-\Phi+1}{2} & -\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{\Phi}{2} \end{bmatrix}$$

$$c_5^2(6-9): \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\Phi}{2} & \frac{\Phi-1}{2} \\ -\frac{\Phi}{2} & \frac{-\Phi+1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{-\Phi+1}{2} & -\frac{1}{2} & -\frac{\Phi}{2} \end{bmatrix}$$

$$c_5^3(5-8): \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\Phi}{2} & \frac{\Phi-1}{2} \\ \frac{\Phi}{2} & \frac{-\Phi+1}{2} & -\frac{1}{2} \\ \frac{-\Phi+1}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{\Phi}{2} \end{bmatrix}$$

$$c_5^2(5-8): \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\Phi}{2} & \frac{-\Phi+1}{2} \\ \frac{\Phi}{2} & \frac{-\Phi+1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{\Phi-1}{2} & -\frac{1}{2} & -\frac{\Phi}{2} \end{bmatrix}$$

$$c_5^3(4-12): \begin{bmatrix} -\frac{\Phi}{2} & \frac{-\Phi+1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{\Phi-1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{\Phi}{2} \\ -\frac{1}{2} & \frac{\Phi}{2} & \frac{-\Phi+1}{2} \end{bmatrix}$$

$$c_5^2(4-12): \begin{bmatrix} -\frac{\Phi}{2} & \frac{\Phi-1}{2} & -\frac{1}{2} \\ \frac{-\Phi+1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{\Phi}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{\Phi}{2} & \frac{-\Phi+1}{2} \end{bmatrix}$$

$$c_3^2(1-3-4): \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\Phi}{2} & \frac{\Phi-1}{2} \\ \frac{\Phi}{2} & \frac{-\Phi+1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{-\Phi+1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{\Phi}{2} \end{bmatrix}$$

$$c_3^1(1-3-4): \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\Phi}{2} & \frac{-\Phi+1}{2} \\ -\frac{\Phi}{2} & \frac{-\Phi+1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{\Phi-1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{\Phi}{2} \end{bmatrix}$$

$$c_3^2(1-4-5): \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$c_3^1(1-4-5): \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

TABLA III.22.- Continuación

$C_3^2(1-5-6):$	$\begin{bmatrix} \frac{\Phi}{2} & \frac{-\Phi+1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{\Phi-1}{2} & -\frac{1}{2} & \frac{-\Phi}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{\Phi}{2} & \frac{-\Phi+1}{2} \end{bmatrix}$	$C_3^1(1-5-6):$	$\begin{bmatrix} \frac{\Phi}{2} & \frac{\Phi-1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{-\Phi+1}{2} & -\frac{1}{2} & \frac{\Phi}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{-\Phi}{2} & \frac{-\Phi+1}{2} \end{bmatrix}$
$C_3^2(1-6-7):$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}$	$C_3^1(1-6-7):$	$\begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$
$C_3^2(1-3-7):$	$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{-\Phi}{2} & \frac{-\Phi+1}{2} \\ \frac{\Phi}{2} & \frac{-\Phi+1}{2} & -\frac{1}{2} \\ \frac{\Phi-1}{2} & -\frac{1}{2} & \frac{\Phi}{2} \end{bmatrix}$	$C_3^1(1-3-7):$	$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\Phi}{2} & \frac{\Phi-1}{2} \\ -\frac{\Phi}{2} & \frac{-\Phi+1}{2} & -\frac{1}{2} \\ \frac{-\Phi+1}{2} & -\frac{1}{2} & \frac{\Phi}{2} \end{bmatrix}$
$C_3^2(11-6-5):$	$\begin{bmatrix} \frac{\Phi}{2} & \frac{\Phi-1}{2} & -\frac{1}{2} \\ \frac{-\Phi+1}{2} & -\frac{1}{2} & \frac{-\Phi}{2} \\ -\frac{1}{2} & \frac{\Phi}{2} & \frac{-\Phi+1}{2} \end{bmatrix}$	$C_3^1(11-6-5):$	$\begin{bmatrix} \frac{\Phi}{2} & \frac{-\Phi+1}{2} & -\frac{1}{2} \\ \frac{\Phi-1}{2} & -\frac{1}{2} & \frac{\Phi}{2} \\ -\frac{1}{2} & \frac{-\Phi}{2} & \frac{-\Phi+1}{2} \end{bmatrix}$
$C_3^2(11-10-5):$	$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	$C_3^1(11-10-5):$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}$

TABLA III.22.- Continuación
 TABLA III.22.- Continuación

$$c_3^2(4-5-10): \begin{bmatrix} \frac{-\Phi+1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{\Phi}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{\Phi}{2} & \frac{-\Phi+1}{2} \\ -\frac{\Phi}{2} & \frac{\Phi-1}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

$$c_3^1(4-5-10): \begin{bmatrix} \frac{-\Phi+1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{\Phi}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{\Phi}{2} & \frac{\Phi-1}{2} \\ \frac{\Phi}{2} & \frac{-\Phi+1}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

$$c_3^2(6-11-12): \begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$c_3^1(6-11-12): \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$c_3^2(6-7-12): \begin{bmatrix} \frac{-\Phi+1}{2} & -\frac{1}{2} & -\frac{\Phi}{2} \\ -\frac{1}{2} & \frac{\Phi}{2} & \frac{-\Phi+1}{2} \\ \frac{\Phi}{2} & \frac{\Phi-1}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

$$c_3^1(6-7-12): \begin{bmatrix} \frac{-\Phi+1}{2} & -\frac{1}{2} & \frac{\Phi}{2} \\ -\frac{1}{2} & \frac{\Phi}{2} & \frac{\Phi-1}{2} \\ -\frac{\Phi}{2} & \frac{-\Phi+1}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

$$c_2^1(6-5): \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

$$c_2^1(1-3): \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$c_2^1(6-1): \begin{bmatrix} \frac{\Phi-1}{2} & -\frac{1}{2} & \frac{\Phi}{2} \\ -\frac{1}{2} & -\frac{\Phi}{2} & \frac{-\Phi+1}{2} \\ \frac{\Phi}{2} & \frac{-\Phi+1}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

$$c_2^1(1-5): \begin{bmatrix} \frac{\Phi-1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{\Phi}{2} \\ \frac{1}{2} & -\frac{\Phi}{2} & \frac{\Phi-1}{2} \\ \frac{\Phi}{2} & \frac{\Phi-1}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

TABLA III.22.- Continuación

$$C_2^1(6-7): \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{-\Phi}{2} & \frac{\Phi-1}{2} \\ -\frac{\Phi}{2} & \frac{\Phi-1}{2} & -\frac{1}{2} \\ \frac{\Phi-1}{2} & -\frac{1}{2} & -\frac{\Phi}{2} \end{bmatrix} \quad C_2^1(1-7): \begin{bmatrix} -\frac{\Phi}{2} & \frac{-\Phi+1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{-\Phi+1}{2} & -\frac{1}{2} & -\frac{\Phi}{2} \\ \frac{1}{2} & -\frac{\Phi}{2} & \frac{\Phi-1}{2} \end{bmatrix}$$

$$C_2^1(3-7): \begin{bmatrix} -\frac{\Phi}{2} & \frac{\Phi-1}{2} & -\frac{1}{2} \\ \frac{\Phi-1}{2} & -\frac{1}{2} & -\frac{\Phi}{2} \\ -\frac{1}{2} & -\frac{\Phi}{2} & \frac{\Phi-1}{2} \end{bmatrix} \quad C_2^1(1-4): \begin{bmatrix} -\frac{\Phi}{2} & \frac{\Phi-1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{\Phi-1}{2} & -\frac{1}{2} & \frac{\Phi}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{\Phi}{2} & \frac{\Phi-1}{2} \end{bmatrix}$$

$$C_2^1(3-4): \begin{bmatrix} -\frac{\Phi}{2} & \frac{-\Phi+1}{2} & -\frac{1}{2} \\ \frac{-\Phi+1}{2} & -\frac{1}{2} & \frac{\Phi}{2} \\ -\frac{1}{2} & \frac{\Phi}{2} & \frac{\Phi-1}{2} \end{bmatrix} \quad C_2^1(4-5): \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\Phi}{2} & \frac{\Phi-1}{2} \\ \frac{\Phi}{2} & \frac{\Phi-1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{\Phi-1}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{\Phi}{2} \end{bmatrix}$$

$$C_2^1(3-8): \begin{bmatrix} \frac{\Phi-1}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{\Phi}{2} \\ \frac{1}{2} & -\frac{\Phi}{2} & \frac{-\Phi+1}{2} \\ -\frac{\Phi}{2} & \frac{-\Phi+1}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix} \quad C_2^1(3-9): \begin{bmatrix} \frac{\Phi-1}{2} & -\frac{1}{2} & -\frac{\Phi}{2} \\ -\frac{1}{2} & -\frac{\Phi}{2} & \frac{\Phi-1}{2} \\ -\frac{\Phi}{2} & \frac{\Phi-1}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

TABLA III.21.- Matrices de la representación H del grupo puntual I_1 .

TABLA III.22.- Continuación

$$C_2^1(4-9): \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\Phi}{2} & \frac{-\Phi+1}{2} \\ -\frac{\Phi}{2} & \frac{\Phi-1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{-\Phi+1}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{\Phi}{2} \end{bmatrix} \quad C_2^1(7-8): \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\Phi}{2} & \frac{-\Phi+1}{2} \\ \frac{\Phi}{2} & \frac{\Phi-1}{2} & -\frac{1}{2} \\ \frac{-\Phi+1}{2} & -\frac{1}{2} & -\frac{\Phi}{2} \end{bmatrix}$$

$$C_2^1(4-10): \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

TABLA III.23.- Matrices de la representación H del grupo puntual I.

$$C_5^1(1-2): \begin{bmatrix} \frac{3\phi-1}{8} & \frac{-\phi^{-1}(3)}{8} & \frac{-3\phi^{-1}}{2(6)^{1/2}} & \frac{-3\phi}{2(6)^{1/2}} & \frac{3}{2(6)^{1/2}} \\ \frac{-\phi^{-1}(3)}{8} & \frac{1-3\phi}{8} & \frac{\phi^2}{2(2)^{1/2}} & \frac{\phi^{-2}}{2(2)^{1/2}} & \frac{2\phi-1}{2(2)^{1/2}} \\ \frac{\phi^{-1}(6)}{8} & \frac{-\phi^2(2)}{8} & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ \frac{\phi(6)}{8} & \frac{-\phi^{-2}(2)}{8} & \frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{2} \\ \frac{(6)^{1/2}}{8} & \frac{(2\phi-1)(2)^{1/2}}{8} & 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

$$C_5^4(1-2): \begin{bmatrix} \frac{3\phi-1}{8} & \frac{-\phi^{-1}(3)}{8} & \frac{3\phi^{-1}}{2(6)^{1/2}} & \frac{3\phi}{2(6)^{1/2}} & \frac{3}{2(6)^{1/2}} \\ \frac{-\phi^{-1}(3)}{8} & \frac{1-3\phi}{8} & \frac{-\phi^2}{2(2)^{1/2}} & \frac{-\phi^{-2}}{2(2)^{1/2}} & \frac{1-2\phi}{2(2)^{1/2}} \\ \frac{-\phi^{-1}(6)}{8} & \frac{\phi^2(2)}{8} & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ \frac{-\phi(6)}{8} & \frac{\phi^{-2}(2)}{8} & \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \\ \frac{(6)^{1/2}}{8} & \frac{(2\phi-1)(2)^{1/2}}{8} & 0 & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

$$C_5^1(3-11): \begin{bmatrix} \frac{3\phi-1}{8} & \frac{-\phi^{-1}(3)}{8} & \frac{-3\phi^{-1}}{2(6)^{1/2}} & \frac{3\phi}{2(6)^{1/2}} & \frac{-3}{2(6)^{1/2}} \\ \frac{-\phi^{-1}(3)}{8} & \frac{1-3\phi}{8} & \frac{\phi^2}{2(2)^{1/2}} & \frac{-\phi^{-2}}{2(2)^{1/2}} & \frac{1-2\phi}{2(2)^{1/2}} \\ \frac{\phi^{-1}(6)}{8} & \frac{-\phi^2(2)}{8} & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ \frac{-\phi(6)}{8} & \frac{\phi^{-2}(2)}{8} & -\frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{2} \\ \frac{-(6)^{1/2}}{8} & \frac{(1-2\phi)(2)^{1/2}}{8} & 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

$$C_5^4(3-11): \begin{bmatrix} \frac{3\phi-1}{8} & \frac{-\phi^{-1}(3)}{8} & \frac{3\phi^{-1}}{2(6)^{1/2}} & \frac{-3\phi}{2(6)^{1/2}} & \frac{-3}{2(6)^{1/2}} \\ \frac{-\phi^{-1}(3)}{8} & \frac{1-3\phi}{8} & \frac{-\phi^2}{2(2)^{1/2}} & \frac{\phi^{-2}}{2(2)^{1/2}} & \frac{1-2\phi}{2(2)^{1/2}} \\ \frac{-\phi^{-1}(6)}{8} & \frac{\phi^2(2)}{8} & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ \frac{\phi(6)}{8} & \frac{-\phi^{-2}(2)}{8} & -\frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \\ \frac{-(6)^{1/2}}{8} & \frac{(1-2\phi)(2)^{1/2}}{8} & 0 & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

$$C_5^1(7-10): \begin{bmatrix} \frac{-1}{8} & \frac{(2\phi-1)(3)^{1/2}}{8} & \frac{3}{2(6)^{1/2}} & \frac{-3\phi^{-1}}{2(6)^{1/2}} & \frac{-3\phi}{2(6)^{1/2}} \\ \frac{(2\phi-1)(3)^{1/2}}{8} & \frac{1}{8} & \frac{2\phi-1}{2(2)^{1/2}} & \frac{\phi^2}{2(2)^{1/2}} & \frac{\phi^{-2}}{2(2)^{1/2}} \\ \frac{-(6)^{1/2}}{8} & \frac{(1-2\phi)(2)^{1/2}}{8} & 0 & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ \frac{-\phi^{-1}(6)}{8} & \frac{\phi^2(2)}{8} & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ \frac{\phi(6)^{1/2}}{8} & \frac{-\phi^{-2}(2)}{8} & -\frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

$$C_5^4(7-10): \begin{bmatrix} \frac{-1}{8} & \frac{(2\phi-1)(3)^{1/2}}{8} & \frac{-3}{2(6)^{1/2}} & \frac{-3\phi^{-1}}{2(6)^{1/2}} & \frac{3\phi}{2(6)^{1/2}} \\ \frac{(2\phi-1)(3)^{1/2}}{8} & \frac{1}{8} & \frac{1-2\phi}{2(2)^{1/2}} & \frac{\phi^2}{2(2)^{1/2}} & \frac{-\phi^{-2}}{2(2)^{1/2}} \\ \frac{(6)^{1/2}}{8} & \frac{(2\phi-1)(2)^{1/2}}{8} & 0 & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ \frac{-\phi^{-1}(6)}{8} & \frac{\phi^2(2)}{8} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ \frac{-\phi(6)^{1/2}}{8} & \frac{\phi^{-2}(2)}{8} & -\frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

$$C_5^1(6-9): \begin{bmatrix} \frac{2-3\phi}{8} & \frac{-\phi(3)^{1/2}}{8} & \frac{3\phi}{2(6)^{1/2}} & \frac{-3}{2(6)^{1/2}} & \frac{-3\phi^{-1}}{2(6)^{1/2}} \\ \frac{-\phi(3)^{1/2}}{8} & \frac{3\phi-2}{8} & \frac{-\phi^{-2}}{2(2)^{1/2}} & \frac{1-2\phi}{2(2)^{1/2}} & \frac{\phi^2}{2(2)^{1/2}} \\ \frac{\phi(6)^{1/2}}{8} & \frac{-\phi^2(2)^{1/2}}{8} & \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \\ \frac{(6)^{1/2}}{8} & \frac{(2\phi-1)(2)^{1/2}}{8} & 0 & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ \frac{\phi^{-1}(6)^{1/2}}{8} & \frac{-\phi^2(2)^{1/2}}{8} & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \end{bmatrix}$$

$$C_5^4(6-9): \begin{bmatrix} \frac{2-3\phi}{8} & \frac{-\phi(3)^{1/2}}{8} & \frac{3\phi}{2(6)^{1/2}} & \frac{3}{2(6)^{1/2}} & \frac{3\phi^{-1}}{2(6)^{1/2}} \\ \frac{-\phi(3)^{1/2}}{8} & \frac{3\phi-2}{8} & \frac{-\phi^{-2}}{2(2)^{1/2}} & \frac{2\phi-1}{2(2)^{1/2}} & \frac{-\phi^2}{2(2)^{1/2}} \\ \frac{\phi(6)^{1/2}}{8} & \frac{-\phi^2(2)^{1/2}}{8} & \frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{2} \\ \frac{(6)^{1/2}}{8} & \frac{(2\phi-1)(2)^{1/2}}{8} & 0 & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ \frac{-\phi^{-1}(6)^{1/2}}{8} & \frac{\phi^2(2)^{1/2}}{8} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \end{bmatrix}$$

TABLA III.23.- Continuación

$$C_5^1(5-8): \begin{bmatrix} \frac{2-3\phi}{8} & \frac{-\phi(3)}{8} & \frac{-3\phi}{2(6)} & \frac{-3}{2(6)} & \frac{3\phi^{-1}}{2(6)} \\ \frac{-\phi(3)}{8} & \frac{3\phi-2}{8} & \frac{\phi^{-2}}{2(2)} & \frac{1-2\phi}{2(2)} & \frac{-\phi^2}{2(2)} \\ \frac{-\phi(6)}{8} & \frac{\phi^{-2}(2)}{8} & \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \\ \frac{(6)}{8} & \frac{(2\phi-1)(2)}{8} & 0 & \frac{-1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{-\phi^{-1}(6)}{8} & \frac{\phi^2(2)}{8} & \frac{-1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \end{bmatrix}$$

$$C_5^4(5-8): \begin{bmatrix} \frac{2-3\phi}{8} & \frac{-\phi(3)}{8} & \frac{-3\phi}{2(6)} & \frac{3}{2(6)} & \frac{-3\phi^{-1}}{2(6)} \\ \frac{-\phi(3)}{8} & \frac{3\phi-2}{8} & \frac{\phi^{-2}}{2(2)} & \frac{2\phi-1}{2(2)} & \frac{\phi^2}{2(2)} \\ \frac{-\phi(6)}{8} & \frac{\phi^{-2}(2)}{8} & \frac{1}{2} & 0 & \frac{-1}{2} \\ \frac{-(6)}{8} & \frac{(1-2\phi)(2)}{8} & 0 & \frac{-1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{\phi^{-1}(6)}{8} & \frac{-\phi^2(2)}{8} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \end{bmatrix}$$

$$C_5^1(4-12): \begin{bmatrix} \frac{-1}{8} & \frac{(2\phi-1)(3)}{8} & \frac{-3}{2(6)} & \frac{3\phi^{-1}}{2(6)} & \frac{-3\phi}{2(6)} \\ \frac{(2\phi-1)(3)}{8} & \frac{1}{8} & \frac{2\phi-1}{2(2)} & \frac{-\phi^2}{2(2)} & \frac{-\phi^{-2}}{2(2)} \\ \frac{(6)}{8} & \frac{(2\phi-1)(2)}{8} & 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{\phi^{-1}(6)}{8} & \frac{-\phi^2(2)}{8} & \frac{-1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ \frac{\phi(6)}{8} & \frac{-\phi^2(2)}{8} & \frac{1}{2} & 0 & \frac{-1}{2} \end{bmatrix}$$

$$C_5^4(4-12): \begin{bmatrix} \frac{-1}{8} & \frac{(2\phi-1)(3)}{8} & \frac{3}{2(6)} & \frac{3\phi^{-1}}{2(6)} & \frac{3\phi}{2(6)} \\ \frac{(2\phi-1)(3)}{8} & \frac{1}{8} & \frac{2\phi-1}{2(2)} & \frac{-\phi^2}{2(2)} & \frac{-\phi^{-2}}{2(2)} \\ \frac{-(6)}{8} & \frac{(1-2\phi)(2)}{8} & 0 & \frac{-1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{\phi^{-1}(6)}{8} & \frac{-\phi^2(2)}{8} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ \frac{-\phi(6)}{8} & \frac{\phi^{-2}(2)}{8} & \frac{1}{2} & 0 & \frac{-1}{2} \end{bmatrix}$$

$$C_5^2(1-2): \begin{bmatrix} \frac{-1}{8} & \frac{(2\phi-1)(3)}{8} & \frac{-3}{2(6)} & \frac{-3\phi^{-1}}{2(6)} & \frac{3\phi}{2(6)} \\ \frac{(2\phi-1)(3)}{8} & \frac{1}{8} & \frac{1-2\phi}{2(2)} & \frac{\phi^2}{2(2)} & \frac{-\phi^{-2}}{2(2)} \\ \frac{(6)}{8} & \frac{(2\phi-1)(2)}{8} & 0 & \frac{-1}{2} & \frac{-1}{2} \\ \frac{\phi^{-1}(6)}{8} & \frac{-\phi^2(2)}{8} & \frac{-1}{2} & \frac{-1}{2} & 0 \\ \frac{\phi(6)}{8} & \frac{-\phi^2(2)}{8} & \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

$$C_5^3(1-2): \begin{bmatrix} \frac{-1}{8} & \frac{(2\phi-1)(3)}{8} & \frac{3}{2(6)} & \frac{3\phi^{-1}}{2(6)} & \frac{3\phi}{2(6)} \\ \frac{(2\phi-1)(3)}{8} & \frac{1}{8} & \frac{2\phi-1}{2(2)} & \frac{-\phi^2}{2(2)} & \frac{-\phi^{-2}}{2(2)} \\ \frac{-(6)}{8} & \frac{(1-2\phi)(2)}{8} & 0 & \frac{-1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{-\phi^{-1}(6)}{8} & \frac{\phi^2(2)}{8} & \frac{-1}{2} & \frac{-1}{2} & 0 \\ \frac{\phi(6)}{8} & \frac{\phi^{-2}(2)}{8} & \frac{-1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

$$C_5^2(7-10): \begin{bmatrix} \frac{2-3\phi}{8} & \frac{-\phi(3)}{8} & \frac{3\phi}{2(6)} & \frac{3}{2(6)} & \frac{3\phi^{-1}}{2(6)} \\ \frac{-\phi(3)}{8} & \frac{3\phi-2}{8} & \frac{-\phi^{-2}}{2(2)} & \frac{2\phi-1}{2(2)} & \frac{-\phi^2}{2(2)} \\ \frac{-\phi(6)}{8} & \frac{\phi^{-2}(2)}{8} & \frac{-1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \\ \frac{(6)}{8} & \frac{(2\phi-1)(2)}{8} & 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{-\phi^{-1}(6)}{8} & \frac{\phi^2(2)}{8} & \frac{1}{2} & \frac{-1}{2} & 0 \end{bmatrix}$$

$$C_5^3(7-10): \begin{bmatrix} \frac{2-3\phi}{8} & \frac{-\phi(3)}{8} & \frac{-3\phi}{2(6)} & \frac{3}{2(6)} & \frac{-3\phi^{-1}}{2(6)} \\ \frac{-\phi(3)}{8} & \frac{3\phi-2}{8} & \frac{\phi^{-2}}{2(2)} & \frac{2\phi-1}{2(2)} & \frac{\phi^2}{2(2)} \\ \frac{\phi(6)}{8} & \frac{-\phi^2(2)}{8} & \frac{-1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \\ \frac{(6)}{8} & \frac{(2\phi-1)(2)}{8} & 0 & \frac{1}{2} & \frac{-1}{2} \\ \frac{\phi^{-1}(6)}{8} & \frac{-\phi^2(2)}{8} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \end{bmatrix}$$

TABLA III.23.- Continuación

$$C_5^2(6-9): \begin{bmatrix} \frac{3\phi-1}{8} & \frac{-\phi^{-1}(3)}{8} & \frac{3\phi^{-1}}{2(6)^{1/2}} & \frac{3\phi}{2(6)^{1/2}} & \frac{3}{2(6)^{1/2}} \\ -\frac{\phi^{-1}(3)}{8} & \frac{1-3\phi}{8} & \frac{-\phi^2}{2(2)^{1/2}} & \frac{-\phi^{-2}}{2(2)^{1/2}} & \frac{2\phi-1}{2(2)^{1/2}} \\ \frac{\phi^{-1}(6)}{8} & \frac{-\phi^2(2)}{8} & \frac{1}{2} & \frac{-1}{2} & 0 \\ -\frac{\phi(6)}{8} & \frac{\phi^{-2}(2)}{8} & \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \\ \frac{-(6)}{8} & \frac{(1-2\phi)(2)}{8} & 0 & \frac{1}{2} & \frac{-1}{2} \end{bmatrix}$$

$$C_5^3(6-9): \begin{bmatrix} \frac{3\phi-1}{8} & \frac{-\phi^{-1}(3)}{8} & \frac{3\phi^{-1}}{2(6)^{1/2}} & \frac{-3\phi}{2(6)^{1/2}} & \frac{-3}{2(6)^{1/2}} \\ -\frac{\phi^{-1}(3)}{8} & \frac{1-3\phi}{8} & \frac{-\phi^2}{2(2)^{1/2}} & \frac{\phi^{-2}}{2(2)^{1/2}} & \frac{1-2\phi}{2(2)^{1/2}} \\ \frac{\phi^{-1}(6)}{8} & \frac{-\phi^2(2)}{8} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ \frac{\phi(6)}{8} & \frac{-\phi^{-2}(2)}{8} & \frac{-1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \\ \frac{(6)^{1/2}}{8} & \frac{(2\phi-1)(2)^{1/2}}{8} & 0 & \frac{1}{2} & \frac{-1}{2} \end{bmatrix}$$

$$C_5^2(5-8): \begin{bmatrix} \frac{3\phi-1}{8} & \frac{-\phi^{-1}(3)}{8} & \frac{-3\phi^{-1}}{2(6)^{1/2}} & \frac{3\phi}{2(6)^{1/2}} & \frac{-3}{2(6)^{1/2}} \\ -\frac{\phi^{-1}(3)}{8} & \frac{1-3\phi}{8} & \frac{\phi^2}{2(2)^{1/2}} & \frac{-\phi^{-2}}{2(2)^{1/2}} & \frac{1-2\phi}{2(2)^{1/2}} \\ -\frac{\phi^{-1}(6)}{8} & \frac{\phi^2(2)}{8} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ -\frac{\phi(6)}{8} & \frac{\phi^{-2}(2)}{8} & \frac{-1}{2} & 0 & \frac{-1}{2} \\ \frac{(6)^{1/2}}{8} & \frac{(2\phi-1)(2)^{1/2}}{8} & 0 & \frac{-1}{2} & \frac{-1}{2} \end{bmatrix}$$

$$C_5^3(5-8): \begin{bmatrix} \frac{3\phi-1}{8} & \frac{-\phi^{-1}(3)}{8} & \frac{-3\phi^{-1}}{2(6)^{1/2}} & \frac{-3\phi}{2(6)^{1/2}} & \frac{3}{2(6)^{1/2}} \\ -\frac{\phi^{-1}(3)}{8} & \frac{1-3\phi}{8} & \frac{\phi^2}{2(2)^{1/2}} & \frac{\phi^{-2}}{2(2)^{1/2}} & \frac{2\phi-1}{2(2)^{1/2}} \\ -\frac{\phi^{-1}(6)}{8} & \frac{\phi^2(2)}{8} & \frac{1}{2} & \frac{-1}{2} & 0 \\ \frac{\phi(6)}{8} & \frac{-\phi^{-2}(2)}{8} & \frac{1}{2} & 0 & \frac{-1}{2} \\ \frac{(6)^{1/2}}{8} & \frac{(1-2\phi)(2)^{1/2}}{8} & 0 & \frac{-1}{2} & \frac{-1}{2} \end{bmatrix}$$

$$C_5^2(4-12): \begin{bmatrix} \frac{2-3\phi}{8} & \frac{-\phi(3)}{8} & \frac{3\phi}{2(6)^{1/2}} & \frac{-3}{2(6)^{1/2}} & \frac{-3\phi^{-1}}{2(6)^{1/2}} \\ -\frac{\phi(3)}{8} & \frac{3\phi-2}{8} & \frac{-\phi^2}{2(2)^{1/2}} & \frac{1-2\phi}{2(2)^{1/2}} & \frac{\phi^2}{2(2)^{1/2}} \\ -\frac{\phi(6)}{8} & \frac{\phi^{-2}(2)}{8} & \frac{-1}{2} & 0 & \frac{-1}{2} \\ \frac{-(6)^{1/2}}{8} & \frac{(1-2\phi)(2)^{1/2}}{8} & 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{\phi^{-1}(6)}{8} & \frac{-\phi^2(2)}{8} & \frac{-1}{2} & \frac{-1}{2} & 0 \end{bmatrix}$$

$$C_5^3(4-12): \begin{bmatrix} \frac{2-3\phi}{8} & \frac{-\phi(3)}{8} & \frac{-3\phi}{2(6)^{1/2}} & \frac{-3}{2(6)^{1/2}} & \frac{3\phi^{-1}}{2(6)^{1/2}} \\ -\frac{\phi(3)}{8} & \frac{3\phi-2}{8} & \frac{\phi^{-2}}{2(2)^{1/2}} & \frac{1-2\phi}{2(2)^{1/2}} & \frac{-\phi^2}{2(2)^{1/2}} \\ \frac{\phi(6)}{8} & \frac{-\phi^{-2}(2)}{8} & \frac{-1}{2} & 0 & \frac{-1}{2} \\ \frac{-(6)^{1/2}}{8} & \frac{(1-2\phi)(2)^{1/2}}{8} & 0 & \frac{1}{2} & \frac{-1}{2} \\ -\frac{\phi^{-1}(6)}{8} & \frac{\phi^2(2)}{8} & \frac{-1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \end{bmatrix}$$

$$C_5^2(3-11): \begin{bmatrix} \frac{-1}{8} & \frac{(2\phi-1)(3)}{8} & \frac{-3}{2(6)^{1/2}} & \frac{3\phi^{-1}}{2(6)^{1/2}} & \frac{-3\phi}{2(6)^{1/2}} \\ \frac{(2\phi-1)(3)}{8} & \frac{1}{8} & \frac{1-2\phi}{2(2)^{1/2}} & \frac{-\phi^2}{2(2)^{1/2}} & \frac{\phi^{-2}}{2(2)^{1/2}} \\ \frac{(6)^{1/2}}{8} & \frac{(2\phi-1)(2)^{1/2}}{8} & 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ -\frac{\phi^{-1}(6)}{8} & \frac{\phi^2(2)}{8} & \frac{1}{2} & \frac{-1}{2} & 0 \\ -\frac{\phi(6)}{8} & \frac{-\phi^{-2}(2)}{8} & \frac{-1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

$$C_5^3(3-11): \begin{bmatrix} \frac{-1}{8} & \frac{(2\phi-1)(3)}{8} & \frac{3}{2(6)^{1/2}} & \frac{-3\phi^{-1}}{2(6)^{1/2}} & \frac{-3\phi}{2(6)^{1/2}} \\ \frac{(2\phi-1)(3)}{8} & \frac{1}{8} & \frac{2\phi-1}{2(2)^{1/2}} & \frac{\phi^2}{2(2)^{1/2}} & \frac{\phi^{-2}}{2(2)^{1/2}} \\ -\frac{(6)^{1/2}}{8} & \frac{(1-2\phi)(2)^{1/2}}{8} & 0 & \frac{1}{2} & \frac{-1}{2} \\ \frac{\phi^{-1}(6)}{8} & \frac{-\phi^2(2)}{8} & \frac{1}{2} & \frac{-1}{2} & 0 \\ -\frac{\phi(6)}{8} & \frac{\phi^{-2}(2)}{8} & \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

TABLA III.23.- Continuación

$$C_3^1(1-4-5): \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{(3)^{\frac{1}{2}}}{2} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{(3)^{\frac{1}{2}}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$C_3^2(1-4-5): \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{(3)^{\frac{1}{2}}}{2} & 0 & 0 & 0 \\ \frac{(3)^{\frac{1}{2}}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$C_3^1(1-7-6): \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{(3)^{\frac{1}{2}}}{2} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{(3)^{\frac{1}{2}}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$C_3^2(1-7-6): \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{(3)^{\frac{1}{2}}}{2} & 0 & 0 & 0 \\ \frac{(3)^{\frac{1}{2}}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$C_3^1(5-10-11): \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{(3)^{\frac{1}{2}}}{2} & 0 & 0 & 0 \\ \frac{(3)^{\frac{1}{2}}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$C_3^2(5-10-11): \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{(3)^{\frac{1}{2}}}{2} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{(3)^{\frac{1}{2}}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$C_3^1(6-11-12): \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{(3)^{\frac{1}{2}}}{2} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{(3)^{\frac{1}{2}}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$C_3^2(6-11-12): \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{(3)^{\frac{1}{2}}}{2} & 0 & 0 & 0 \\ \frac{(3)^{\frac{1}{2}}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$C_3^1(1-5-6): \begin{bmatrix} \frac{2-3\phi}{8} & -\frac{\phi(3)^{\frac{1}{2}}}{8} & -\frac{3\phi}{2(6)^{\frac{1}{2}}} & \frac{3}{2(6)^{\frac{1}{2}}} & -\frac{3\phi^{-1}}{2(6)^{\frac{1}{2}}} \\ -\frac{\phi(3)^{\frac{1}{2}}}{8} & \frac{3\phi-2}{8} & \frac{\phi^{-2}}{2(2)^{\frac{1}{2}}} & \frac{2\phi-1}{2(2)^{\frac{1}{2}}} & \frac{\phi^2}{2(2)^{\frac{1}{2}}} \\ \frac{\phi(6)^{\frac{1}{2}}}{8} & -\frac{\phi^{-2}(2)^{\frac{1}{2}}}{8} & -\frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \\ -\frac{(6)^{\frac{1}{2}}}{8} & \frac{(1-2\phi)(2)^{\frac{1}{2}}}{8} & 0 & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ -\frac{\phi^{-1}(6)^{\frac{1}{2}}}{8} & \frac{\phi^2(2)^{\frac{1}{2}}}{8} & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \end{bmatrix}$$

$$C_3^2(1-5-6): \begin{bmatrix} \frac{2-3\phi}{8} & -\frac{\phi(3)^{\frac{1}{2}}}{8} & \frac{3\phi}{2(6)^{\frac{1}{2}}} & -\frac{3}{2(6)^{\frac{1}{2}}} & -\frac{3\phi^{-1}}{2(6)^{\frac{1}{2}}} \\ -\frac{\phi(3)^{\frac{1}{2}}}{8} & \frac{3\phi-2}{8} & -\frac{\phi^{-2}}{2(2)^{\frac{1}{2}}} & \frac{1-2\phi}{2(2)^{\frac{1}{2}}} & \frac{\phi^2}{2(2)^{\frac{1}{2}}} \\ -\frac{\phi(6)^{\frac{1}{2}}}{8} & \frac{\phi^{-2}(2)^{\frac{1}{2}}}{8} & -\frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{2} \\ \frac{(6)^{\frac{1}{2}}}{8} & \frac{(2\phi-1)(2)^{\frac{1}{2}}}{8} & 0 & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ -\frac{\phi^{-1}(6)^{\frac{1}{2}}}{8} & \frac{\phi^2(2)^{\frac{1}{2}}}{8} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \end{bmatrix}$$

TABLA III.24.- Autofunciones de orden cero adaptadas en simetría para las vibraciones T_{1u} de I_h

Estado	Autofunción
$/0,0\rangle A_g$	$R_{00}Y_{00}$
$/1,1\rangle T_{1u}$	$R_{11}(Y_{11}^{c,s}, Y_{10})$
$/2,0\rangle A_g$	$R_{20}Y_{00}$
$/2,2\rangle H_g$	$R_{22}(Y_{22}^{c,s}, Y_{21}^{c,s}, Y_{20})$
$/3,1\rangle T_{1u}$	$R_{31}(Y_{11}^{c,s}, Y_{10})$
$/3,3\rangle T_{2u}$	$R_{33}(1/8)^{1/2} \{ \Phi^{-2}Y_{33}^c + \Phi(3)^{1/2}Y_{31}^c \}$
	$R_{33}(1/8)^{1/2} \{ -\Phi^2Y_{33}^s + \Phi^{-1}(3)^{1/2}Y_{31}^s \}$
	$R_{33}(1/2) \{ (3)^{1/2}Y_{32}^c + Y_{30} \}$

TABLA III.24.- Continuación

Estado	Autofunción
$/3,3\rangle G_u$	$R_{33} Y_{32}^s$
	$R_{33} (3/8)^{1/2} \{ Y_{33}^c - \Phi^{-2} (3)^{-1/2} Y_{31}^c \}$
	$R_{33} (3/8)^{1/2} \{ -\Phi^{-1} Y_{33}^s - \Phi^2 (3)^{-1/2} Y_{31}^s \}$
	$R_{33} (3/4)^{1/2} \{ -(3)^{-1/2} Y_{32}^c + Y_{30} \}$
$/4,0\rangle A_g$	$R_{40} Y_{00}$
$/4,2\rangle H_g$	$R_{42} (Y_{22}^{c,s}, Y_{21}^{c,s}, Y_{20})$
$/4,4\rangle G_g$	$R_{44} (7/12)^{1/2} \{ (5/7)^{1/2} Y_{44}^c + Y_{40} \}$
	$R_{44} (7/24)^{1/2} \{ (2 + \Phi^{-2}) (7)^{-1/2} Y_{43}^s - \Phi Y_{41}^s \}$
	$R_{44} (7/24)^{1/2} \{ -(2 + \Phi^2) (7)^{-1/2} Y_{43}^c + \Phi^{-1} Y_{41}^c \}$
	$R_{44} (1/12)^{1/2} \{ (5)^{1/2} Y_{44}^s + (7)^{1/2} Y_{42}^s \}$

TABLA III.24.- Continuación

Estado	Autofunción
$/4,4\rangle H_g$	$R_{44} (1/12)^{1/2} \{ -(7)^{1/2} Y_{44}^c + (5)^{1/2} Y_{40} \}$
	$R_{44} Y_{42}^{-c}$
	$R_{44} (1/24)^{1/2} \{ -(7)^{1/2} \Phi Y_{43}^s - (3 - \Phi^{-1}) Y_{41}^s \}$
	$R_{44} (1/24)^{1/2} \{ (7)^{1/2} \Phi^{-1} Y_{43}^c + (3 - \Phi) Y_{41}^c \}$
	$R_{44} (5/12)^{1/2} \{ (7/5)^{1/2} Y_{44}^s - Y_{42}^s \}$
$/5,1\rangle T_{1u}$	$R_{51} (Y_{11}^{c,s}, Y_{10})$
$/5,3\rangle T_{2u}$	$R_{53} (1/8)^{1/2} \{ \Phi^{-2} Y_{33}^c + \Phi (3)^{1/2} Y_{31}^c \}$
	$R_{53} (1/8)^{1/2} \{ -\Phi^2 Y_{33}^s + \Phi^{-1} (3)^{1/2} Y_{31}^s \}$
	$R_{53} (1/2) \{ (3)^{1/2} Y_{32}^c + Y_{30} \}$

TABLA III.24.- Continuación

Estado	Autofunción
$/5,3\rangle G_u$	$R_{53} Y_{32}^s$
	$R_{53} (3/8)^{1/2} \{ \Phi Y_{33}^c - \Phi^{-2} (3)^{-1/2} Y_{31}^c \}$
	$R_{53} (3/8)^{1/2} \{ -\Phi^{-1} Y_{33}^s - \Phi^2 (3)^{-1/2} Y_{31}^s \}$
	$R_{53} (3/4)^{1/2} \{ -(3)^{-1/2} Y_{32}^c + Y_{30} \}$
$/5,5\rangle T_{1u}$	$R_{55}^{21} (32)^{-1/2} \{ (3\Phi - 1)(504)^{-1/2} Y_{55}^c - \Phi^{-1} (56)^{-1/2} Y_{53}^c - (\Phi + 3)(588)^{-1/2} Y_{51}^c \}$
	$R_{55}^{21} (32)^{-1/2} \{ (2 - 3\Phi)(504)^{-1/2} Y_{55}^s + (56)^{-1/2} Y_{53}^s + (4 - \Phi)(588)^{-1/2} Y_{51}^s \}$
	$R_{55}^{21} (32)^{-1/2} \{ -(5/252)^{1/2} Y_{54}^c - (21)^{-1/2} Y_{52}^c + (1/14) Y_{50} \}$
$/5,5\rangle T_{2u}$	$R_{55} (315/26)^{1/2} \{ (1 + 4\Phi)(1575/2)^{1/2} Y_{55}^c - (37 - 12\Phi)(35/2)^{1/2} Y_{53}^c + (3 - 4\Phi)(735)^{1/2} Y_{51}^c \}$
	$R_{55} (315/26)^{1/2} \{ (5 - 4\Phi)(1575/2)^{1/2} Y_{55}^s + (25 - 12\Phi)(35/2)^{1/2} Y_{53}^s + (4\Phi - 1)(735)^{1/2} Y_{51}^s \}$
	$R_{55} (315/26)^{1/2} \{ -(140)^{-1/2} Y_{54}^c - (21)^{-1/2} Y_{52}^c + (1/6) Y_{50} \}$

TABLA III.24.- Continuación

Estado	Autofunción
$/5,5\rangle H_u$	$R_{55} Y_{52}^{-s}$
	$R_{55} Y_{54}^s$
	$R_{55} (105/128)^{1/2} \{ (3 - \Phi)(14)^{-1/2} Y_{55}^c - (5 + \Phi)(70)^{-1/2} Y_{53}^c + (\Phi + 1)(15)^{-1/2} Y_{51}^c \}$
	$R_{55} (105/2048)^{1/2} \{ (9 + 4\Phi)(14)^{-1/2} Y_{55}^s + (15 - 4\Phi)(70)^{-1/2} Y_{53}^s + (11 - 4\Phi)(15)^{-1/2} Y_{51}^s \}$
	$R_{55} (105/128)^{1/2} \{ (35)^{-1/2} Y_{54}^{-c} + 2(21)^{-1/2} Y_{52}^c + Y_{50} \}$
$/6,0\rangle A_g$	$R_{60} Y_{00}$
$/6,2\rangle H_g$	$R_{62} (Y_{22}^{c,s}, Y_{21}^{c,s}, Y_{20})$
$/6,4\rangle G_g$	$R_{64} (7/12)^{1/2} \{ (5/7)^{1/2} Y_{44}^c + Y_{40} \}$
	$R_{64} (7/24)^{1/2} \{ (2 + \Phi^{-2})(7)^{-1/2} Y_{43}^s - \Phi Y_{41}^s \}$
	$R_{64} (7/24)^{1/2} \{ -(2 + \Phi^2)(7)^{-1/2} Y_{43}^c + \Phi^{-1} Y_{41}^c \}$
	$R_{64} (1/12)^{1/2} \{ (5)^{1/2} Y_{44}^s + (7)^{1/2} Y_{42}^s \}$

TABLA III.24.- Continuación

Estado	Autofunción
$/6,4> H_g$	$R_{64} (1/12)^{1/2} \left\{ -(7)^{1/2} Y_{44}^c + (5)^{1/2} Y_{40} \right\}$
	$R_{64} Y_{42}^{-c}$
	$R_{64} (1/24)^{1/2} \left\{ -(7)^{1/2} Y_{43}^s - (3 - \Phi^{-1}) Y_{41}^s \right\}$
	$R_{64} (1/24)^{1/2} \left\{ (7)^{1/2} Y_{43}^{-c} + (3 + \Phi) Y_{41}^c \right\}$
	$R_{64} (5/12)^{1/2} \left\{ (7/5)^{1/2} Y_{44}^s - Y_{42}^s \right\}$
$/6,6> A_g$	$R_{66} (7/16)(11)^{1/2} \left\{ (15/154)^{1/2} Y_{66}^c - (7)^{-1/2} Y_{64}^c - (3/14)^{1/2} Y_{62}^c + (1/7) Y_{60} \right\}$
$/6,6> T_{1g}$	$R_{66} (1/8\pi)(33/2)^{1/2} \left\{ (4\Phi - 3)(66)^{-1/2} Y_{65}^s + (4\Phi + 3)(10)^{-1/2} Y_{63}^s + Y_{61}^s \right\}$
	$R_{66} (1/8\pi)(33/2)^{1/2} \left\{ (7\Phi + 3)(66)^{-1/2} Y_{65}^{-c} + (\Phi - 3)(10)^{-1/2} Y_{63}^c + 2 Y_{61}^c \right\}$
	$R_{66} (3/8\pi)(11/2)^{1/2} \left\{ (\Phi + 2)(22)^{-1/2} Y_{66}^s - (2\Phi/3) Y_{64}^s - (\Phi + 2)(30)^{-1/2} Y_{62}^s \right\}$

TABLA III.24.- Continuación

Estado	Autofunción
$/6,6> H_g$	$R_{66}(1/4) \{ (2)^{1/2} Y_{64}^c + (14)^{1/2} Y_{60} \}$
	$R_{66}(1/4) \{ (11)^{1/2} Y_{66}^c + (5)^{1/2} Y_{62}^c \}$
	$R_{66}(11/8)(26 - 6\Phi)^{-1/2} \{ (4\Phi - 1)(3/22)^{1/2} Y_{65}^s + (19 - 12\Phi)(5/242)^{1/2} Y_{63}^s - Y_{61}^s \}$
	$R_{66}(11/8)(26 - 6\Phi)^{-1/2} \{ (5\Phi - 7)(3/22)^{1/2} Y_{65}^c + (5 + 9\Phi)(5/242)^{1/2} Y_{63}^c + (13 - 3\Phi/11) Y_{61}^c \}$
	$R_{66}(1/16)(26 - 6\Phi)^{-1/2} \{ (2 - 3\Phi)(22)^{1/2} Y_{66}^s + (\Phi - 8)(48)^{1/2} Y_{64}^s + (3\Phi - 2)(250)^{1/2} Y_{62}^s \}$
$/6,6> G_g$	$R_{66}(1/32)(21)^{1/2} \{ 11(10/231)^{1/2} Y_{66}^{-c} - 2(7)^{1/2} Y_{64}^c + 11(2/21)^{1/2} Y_{62}^c + 2Y_{60} \}$
	$R_{66}(1/8)(41 - 15\Phi)^{-1/2} \{ (9 - 4\Phi)(33/2)^{1/2} Y_{65}^s + (23 - 36\Phi)(10)^{-1/2} Y_{63}^s + 29Y_{61}^s \}$
	$R_{66}(1/8)(41 - 15\Phi)^{-1/2} \{ (\Phi - 5)(33/2)^{1/2} Y_{65}^c + (37 - 39\Phi)(10)^{-1/2} Y_{63}^c + (41 - 15\Phi) Y_{61}^c \}$
	$R_{66}(1/16)(41 - 15\Phi)^{-1/2} \{ (14 - 3\Phi)(22)^{1/2} Y_{66}^s + (5\Phi - 4)(48)^{1/2} Y_{64}^s + (14 - 3\Phi)(98/5)^{1/2} Y_{62}^s \}$

TABLA III.24.- Continuación

Estado	Autofunción
/7,1> T _{1u}	$R_{71}(Y_{11}^{c,s}, Y_{10})$
/7,3> T _{2u}	$R_{73}(1/8)^{1/2} \{ \Phi^{-2} Y_{33}^c + \Phi(3)^{1/2} Y_{31}^c \}$
	$R_{73}(1/8)^{1/2} \{ -\Phi^2 Y_{33}^s + \Phi^{-1}(3)^{1/2} Y_{31}^s \}$
	$R_{73}(1/2) \{ (3)^{1/2} Y_{32}^c + Y_{30} \}$
/7,3> G _u	$R_{73} Y_{32}^s$
	$R_{73}(3/8)^{1/2} \{ \Phi Y_{33}^c - \Phi^{-2}(3)^{-1/2} Y_{31}^c \}$
	$R_{73}(3/8)^{1/2} \{ -\Phi^{-1} Y_{33}^s - \Phi^2(3)^{-1/2} Y_{31}^s \}$
	$R_{73}(3/4)^{1/2} \{ -(3)^{-1/2} Y_{32}^c + Y_{30} \}$
/7,5> T _{1u}	$R_{75} 21(32)^{-1/2} \{ (3\Phi - 1)(504)^{-1/2} Y_{55}^c - \Phi^{-1}(56)^{-1/2} Y_{53}^c - (\Phi + 3)(588)^{-1/2} Y_{51}^c \}$
	$R_{75} 21(32)^{-1/2} \{ (2 - 3\Phi)(504)^{-1/2} Y_{55}^s + \Phi(56)^{-1/2} Y_{53}^s + (4 - \Phi)(588)^{-1/2} Y_{51}^s \}$
	$R_{75} 21(32)^{-1/2} \{ -(5/252)^{1/2} Y_{54}^c - (21)^{-1/2} Y_{52}^c + (1/14) Y_{50} \}$

TABLA III.24.- Continuación

Estado	Autofunción
/7,5> T _{2u}	$R_{75} (315/26)^{1/2} \left\{ (1 + 4\Phi)(1575/2)^{1/2} Y_{55}^c - (37 - 12\Phi)(35/2)^{1/2} Y_{53}^c + (3 - 4\Phi)(735)^{1/2} Y_{51}^c \right\}$
	$R_{75} (315/26)^{1/2} \left\{ (5 - 4\Phi)(1575/2)^{1/2} Y_{55}^s + (25 - 12\Phi)(35/2)^{1/2} Y_{53}^s + (4\Phi - 1)(735)^{1/2} Y_{51}^s \right\}$
	$R_{75} (315/26)^{1/2} \left\{ -(140)^{-1/2} Y_{54}^c - (21)^{-1/2} Y_{52}^c + (1/6) Y_{50} \right\}$
/7,5> H _u	$R_{75} Y_{52}^{-s}$
	$R_{75} Y_{54}^s$
	$R_{75} (105/128)^{1/2} \left\{ (3 - \Phi)(14)^{-1/2} Y_{55}^c - (5 + \Phi)(70)^{-1/2} Y_{53}^c + (\Phi + 1)(15)^{-1/2} Y_{51}^c \right\}$
$R_{75} (105/2048)^{1/2} \left\{ (9 + 4\Phi)(14)^{-1/2} Y_{55}^s + (15 - 4\Phi)(70)^{-1/2} Y_{53}^s + (11 - 4\Phi)(15)^{-1/2} Y_{51}^s \right\}$	
$R_{75} (105/128)^{1/2} \left\{ (35)^{-1/2} Y_{54}^{-c} + 2(21)^{-1/2} Y_{52}^c + Y_{50} \right\}$	
/7,7> T _{1u}	$R_{77} (11/5120)^{1/2} \left\{ (1365/11)^{1/2} Y_{77}^c - (21 + 2\Phi)(3/11)^{1/2} Y_{75}^c + (5 - 6\Phi)(3)^{1/2} Y_{73}^c + (1 + 6\Phi) Y_{71}^c \right\}$
	$R_{77} (11/5120)^{1/2} \left\{ (1365/11)^{1/2} Y_{77}^s + (2\Phi - 23)(3/11)^{1/2} Y_{75}^s + (1 - 6\Phi)(3)^{1/2} Y_{73}^s - (6\Phi - 7) Y_{71}^s \right\}$
	$R_{77} (11/5120)^{1/2} \left\{ (390/11)^{1/2} Y_{76}^c - 2(33)^{1/2} Y_{74}^c - (270)^{1/2} Y_{72}^c + 2(7)^{1/2} Y_{70} \right\}$

TABLA III.24.- Continuación

Estado	Autofunción
$/7,7\rangle T_{2u}$	$R_{77}(3/143360)^{1/2} \left\{ 5(1001/3)^{1/2} Y_{77}^c + 7(4\phi - 9)(11/3)^{1/2} Y_{75}^c + 7(3 + 28\phi)(3)^{-1/2} Y_{73}^c + \right. \\ \left. + 7(8\phi - 11) Y_{71}^c \right\}$
	$R_{77}(3/143360)^{1/2} \left\{ 5(1001/3)^{1/2} Y_{77}^{-s} - 7(5 + 4\phi)(11/3)^{1/2} Y_{75}^s + 7(28\phi - 31)(3)^{-1/2} Y_{73}^s - \right. \\ \left. - 7(3 + 8\phi) Y_{71}^s \right\}$
	$R_{77}(3/143360)^{1/2} \left\{ 7(1430/3)^{1/2} Y_{76}^{-c} - 14(11/3)^{1/2} Y_{74}^c + 7(10/3)^{1/2} Y_{72}^c + 58(7)^{1/2} Y_{70} \right\}$
$/7,7\rangle G_u$	$R_{77}(1/24)^{1/2} \left\{ (11)^{1/2} Y_{76}^s + (13)^{1/2} Y_{72}^s \right\}$
	$R_{77}(13/5120)^{1/2} \left\{ (1155/13)^{1/2} Y_{77}^{-c} - (5 + 2\phi)(11/3)^{1/2} Y_{75}^c + (7 - 2\phi)(3)^{-1/2} Y_{73}^c + \right. \\ \left. + (9 - 10\phi) Y_{71}^c \right\}$
	$R_{77}(13/5120)^{1/2} \left\{ (1155/13)^{1/2} Y_{77}^s - (7 - 2\phi)(11/3)^{1/2} Y_{75}^s - (5 + 2\phi)(3)^{-1/2} Y_{73}^s + \right. \\ \left. + (10\phi - 1) Y_{71}^s \right\}$
	$R_{77}(13/1280)^{1/2} \left\{ 5(55/78)^{1/2} Y_{76}^c - (33)^{1/2} Y_{74}^c + 7(5/6)^{1/2} Y_{72}^c + (7)^{1/2} Y_{70} \right\}$

TABLA III.24.- Continuación

Estado	Autofunción
$ 7,7\rangle H_u$	$R_{77} Y_{74}^s$
	$R_{77} (1/24)^{1/2} \{ (13)^{1/2} Y_{76}^{-s} + (11)^{1/2} Y_{72}^s \}$
	$R_{77} (11/20480)^{1/2} \{ 195(7/429)^{1/2} Y_{77}^c + (67 - 44\Phi)(33)^{-1/2} Y_{75}^c + (29 - 28\Phi)(3)^{-1/2} Y_{73}^c - (21 + 8\Phi) Y_{71}^c \}$
	$R_{77} (11/20480)^{1/2} \{ 195(7/429)^{1/2} Y_{77}^{-s} + (23 + 44\Phi)(33)^{-1/2} Y_{75}^s - (1 + 28\Phi)(3)^{-1/2} Y_{73}^s - (29 - 8\Phi) Y_{71}^s \}$
	$R_{77} (11/20480)^{1/2} \{ (1430/3)^{1/2} Y_{76}^c + (50/11)(33)^{1/2} Y_{74}^c - (10/3)^{1/2} Y_{72}^c + 10(7)^{1/2} Y_{70}^c \}$

III.D.- Cálculo de las perturbaciones en moléculas icosaédricas.

Como ya se dijo en el apartado III.B, el operador hamiltoniano para una molécula descrita como un oscilador tiene la forma

$$H = H_0 + \Delta H$$

Las expresiones para las energías y autofunciones perturbadas son las dadas en (III.5) y (III.6) siendo ΔH , en este caso, el potencial icosaédrico:

$$\Delta H = \beta r^4 + \gamma r^6 + \gamma'' r^6 \left\{ \left(\frac{105}{22} \right)^{1/2} Y_{66}^c - (7)^{1/2} Y_{64}^c - \left(\frac{21}{2} \right)^{1/2} Y_{62}^c + Y_{60}^c \right\} \quad (\text{III.36})$$

1.- Energía de los niveles para las vibraciones T_{1u} de I_h .

El cálculo de energías perturbadas para los niveles vibracionales en las vibraciones T_{1u} de I_h se ha realizado mediante teoría de perturbaciones de primer orden, ya que estas consiguen todo el desdoblamiento previsto por la teoría de grupos, de manera que las perturbaciones de segundo orden únicamente desplazarían los niveles pero no conseguirían ningún nuevo desdoblamiento. Este desdoblamiento completo se pone de manifiesto en el nivel $v = 3$, por lo que hemos hecho extensivo el cálculo hasta dicho nivel.

Así pues, la expresión para la energía corregida en primer orden para el nivel "k" tendrá la forma

$$E_k = E_k^0 + \langle \Psi_k | \beta r^4 | \Psi_k \rangle + \langle \Psi_k | \gamma r^6 | \Psi_k \rangle + \langle \Psi_k | \gamma'' r^6 \left\{ \left(\frac{105}{22} \right)^{1/2} Y_{66}^c - (7)^{1/2} Y_{64}^c - \left(\frac{21}{2} \right)^{1/2} Y_{62}^c + Y_{60}^c \right\} | \Psi_k \rangle \quad (\text{III.37})$$

Los términos puramente radiales $\langle \Psi_k | \beta r^4 | \Psi_k \rangle$ y $\langle \Psi_k | \gamma r^6 | \Psi_k \rangle$ producen un desdoblamiento total hasta el nivel $v=2$, inclusive, de acuerdo con "1", mientras que es el último término de (III.37) el que elimina la degeneración accidental en el nivel $v = 3$, ya que introduce la anarmonicidad propia del grupo I_h .

Como ejemplo ilustrativo vamos a desarrollar explícitamente la energía perturbada para el estado $|3,3\rangle T_{2u}$. Se ha elegido este nivel porque, junto con el estado $|3,3\rangle G_u$, son los únicos donde se ve el efecto de la anarmonicidad icosaédrica dentro de los estados que aparecen hasta el nivel $v = 3$:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_k | \Delta H | \Psi_k \rangle &= \langle R_{33} \frac{1}{2} \{ Y_{30} + (3)^{1/2} Y_{32}^c \} | \Delta H | R_{33} \frac{1}{2} \{ Y_{30} + (3)^{1/2} Y_{32}^c \} \rangle = \\ &= \langle R_{33} | \beta r^4 | R_{33} \rangle + \langle R_{33} | \gamma r^6 | R_{33} \rangle + \langle R_{33} | \gamma'' r^6 | R_{33} \rangle \left\{ \frac{1}{4} \langle Y_{30} | Y_{60} | Y_{30} \rangle - \right. \\ &- \frac{3}{2} \left(\frac{7}{2} \right)^{1/2} \langle Y_{30} | Y_{62}^c | Y_{32}^c \rangle - \frac{3}{4} (7)^{1/2} \langle Y_{32}^c | Y_{64}^c | Y_{32}^c \rangle + \frac{3}{4} \langle Y_{32}^c | Y_{60} | Y_{32}^c \rangle = \\ &= \frac{99}{4} \beta + \frac{1287}{8} \gamma - \frac{1287}{8} \gamma'' \frac{160}{429} \left(\frac{13}{\pi} \right)^{1/2} = \frac{99}{4} \beta + \frac{1287}{8} \gamma - 60 \gamma'' \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \Psi_k | \Delta H | \Psi_k \rangle &= \langle R_{33} \left(\frac{1}{8} \right)^{1/2} \{ \Phi^{-2} Y_{33}^c + (3)^{1/2} \Phi Y_{31}^c \} | \Delta H | R_{33} \left(\frac{1}{8} \right)^{1/2} \{ \Phi^{-2} Y_{33}^c + \\ &+ (3)^{1/2} \Phi Y_{31}^c \} \rangle = \langle R_{33} | \beta r^4 | R_{33} \rangle + \langle R_{33} | \gamma r^6 | R_{33} \rangle + \\ &+ \langle R_{33} | \gamma'' r^6 | R_{33} \rangle \left\{ \frac{1}{8} \left(\frac{105}{22} \right)^{1/2} \Phi^{-4} \langle Y_{33}^c | Y_{66}^c | Y_{33}^c \rangle + \frac{1}{8} \Phi^{-4} \langle Y_{33}^c | Y_{60} | Y_{33}^c \rangle - \right. \\ &- \frac{1}{4} \Phi^{-1} (21)^{1/2} \langle Y_{33}^c | Y_{64}^c | Y_{31}^c \rangle - \frac{3}{4} \Phi^{-1} \left(\frac{7}{2} \right)^{1/2} \langle Y_{33}^c | Y_{62}^c | Y_{31}^c \rangle - \\ &- \left. \frac{3}{8} \Phi^2 \left(\frac{21}{2} \right)^{1/2} \langle Y_{31}^c | Y_{62}^c | Y_{31}^c \rangle + \frac{3}{8} \Phi^2 \langle Y_{31}^c | Y_{60} | Y_{31}^c \rangle \right\} = \end{aligned}$$

$$= \frac{99}{4} \beta + \frac{1287}{8} \gamma - \frac{1287}{8} \gamma'' \frac{160}{429} \left(\frac{13}{\pi}\right)^{1/2} = \frac{99}{4} \beta + \frac{1287}{8} \gamma - 60 \gamma''''$$

$$\begin{aligned} \langle \Psi_k | \Delta H | \Psi_k \rangle &= \langle R_{33} \left(\frac{1}{8}\right)^{1/2} \{ -\Phi^2 Y_{33}^s + (3)^{1/2} \Phi^{-1} Y_{31}^s \} | \Delta H | R_{33} \left(\frac{1}{8}\right)^{1/2} \{ -\Phi^2 Y_{33}^s + \\ &+ (3)^{1/2} \Phi^{-1} Y_{31}^s \} \rangle = \langle R_{33} | \beta r^4 | R_{33} \rangle + \langle R_{33} | \gamma r^6 | R_{33} \rangle + \\ &+ \langle R_{33} | \gamma'' r^6 | R_{33} \rangle \left\{ \frac{1}{8} \left(\frac{105}{22}\right)^{1/2} \Phi^4 \langle Y_{33}^s | Y_{66}^c | Y_{33}^s \rangle + \frac{1}{8} \Phi^4 \langle Y_{33}^s | Y_{60} | Y_{33}^s \rangle - \right. \\ &- \frac{1}{4} \Phi (21)^{1/2} \langle Y_{33}^s | Y_{64}^c | Y_{31}^s \rangle + \frac{3}{4} \Phi \left(\frac{7}{2}\right)^{1/2} \langle Y_{33}^s | Y_{62}^c | Y_{31}^s \rangle - \\ &\left. - \frac{3}{8} \Phi^{-2} \left(\frac{21}{2}\right)^{1/2} \langle Y_{31}^s | Y_{62}^c | Y_{31}^s \rangle + \frac{3}{8} \Phi^{-2} \langle Y_{31}^s | Y_{60} | Y_{31}^s \rangle \right\} = \\ &= \frac{99}{4} \beta + \frac{1287}{8} \gamma - \frac{1287}{8} \gamma'' \frac{160}{429} \left(\frac{13}{\pi}\right)^{1/2} = \frac{99}{4} \beta + \frac{1287}{8} \gamma - 60 \gamma'''' \end{aligned}$$

Procediendo así para todos los niveles hasta $v = 3$, se obtienen los valores de energía que aparecen en la Tabla III.25.

TABLA III.25.- Energías de los niveles perturbados de vibraciones

T_{1u} de I_h	
Estado	Energía
$ 0,0\rangle A_g$ Fundamental	$-\frac{3}{2} h\nu + \frac{15}{4} \beta + \frac{105}{8} \gamma$ I.R.
$ 1,1\rangle T_{1u}$ Primer sobretono	$-\frac{5}{2} h\nu + \frac{35}{4} \beta + \frac{315}{8} \gamma$ I.R.
$ 2,0\rangle A_g$ Segundo sobretono	$-\frac{7}{2} h\nu + \frac{75}{4} \beta + \frac{945}{8} \gamma$ I.R.
$ 2,2\rangle H_g$ Banda Caliente	$-\frac{7}{2} h\nu + \frac{63}{4} \beta + \frac{693}{8} \gamma$ I.R.
$ 3,1\rangle T_{1u}$	$-\frac{9}{2} h\nu + \frac{119}{4} \beta + \frac{1827}{8} \gamma$
$ 3,3\rangle T_{2u}$	$-\frac{9}{2} h\nu + \frac{99}{4} \beta + \frac{1287}{8} \gamma - 60 \gamma'''$
$ 3,3\rangle G_u$	$-\frac{9}{2} h\nu + \frac{99}{4} \beta + \frac{1287}{8} \gamma + 45 \gamma'''$
$\gamma''' = (13/\pi)^{1/2} \gamma''$	

2.- Frecuencias de las transiciones vibracionales.

Para las vibraciones T_{1u} en moléculas con simetría I_h podemos encontrar, entre otros, los siguientes tránsitos vibracionales:

-Fundamental	$ 1,1\rangle T_{1u} - 0,0\rangle A_g$	I.R.
-Primer sobretono	$ 2,0\rangle A_g - 0,0\rangle A_g$	Raman
	$ 2,2\rangle H_g - 0,0\rangle A_g$	Raman
-Segundo sobretono	$ 3,1\rangle T_{1u} - 0,0\rangle A_g$	I.R.
-Bandas Calientes	$ 2,0\rangle A_g - 1,1\rangle T_{1u}$	Raman

Las transiciones $|3,3\rangle T_{2u} - |0,0\rangle A_g$, $|3,3\rangle G_u - |0,0\rangle A_g$, $|2,2\rangle H_g - |1,1\rangle T_{1u}$, $|3,3\rangle G_u - |1,1\rangle T_{1u}$ y $|3,3\rangle T_{2u} - |1,1\rangle T_{1u}$ están prohibidas tanto en I.R. como en Raman y, por tanto, no deben aparecer en los espectros.

Las frecuencias, en cm^{-1} , correspondientes a las transiciones activas están relacionadas a continuación:

$$\text{Fundamental} \quad \nu_{10}^{T_{1u}} = \frac{E_{11}^{T_{1u}} - E_{00}^{A_g}}{hc} = \omega + 5\beta^* + 105\delta^*$$

$$1^{\text{er}} \text{ Sobretono} \quad \nu_{20}^{A_g} = \frac{E_{20}^{A_g} - E_{00}^{A_g}}{hc} = 2\omega + 15\beta^* + 420\delta^*$$

$$\nu_{20}^{H_g} = \frac{E_{22}^{H_g} - E_{00}^{A_g}}{hc} = 2\omega + 12\beta^* + 294\delta^*$$

$$2^{\text{o}} \text{ Sobretono} \quad \nu_{30}^{T_{1u}} = \frac{E_{31}^{T_{1u}} - E_{00}^{A_g}}{hc} = 3\omega + 26\beta^* + 861\delta^*$$

$$\text{Bandas Calientes} \quad \nu_{21}^{A_g} = \frac{E_{20}^{A_g} - E_{11}^{T_{1u}}}{hc} = \omega + 10\beta^* + 315\delta^*$$

siendo $\omega = \frac{h\nu}{hc}$, $\beta^* = \frac{\beta}{hc}$ y $\delta^* = \frac{1}{4} \frac{\gamma}{hc}$.

3.- Autofunciones perturbadas para las vibraciones T_{1u} de I_h .

Puesto que, según se ha dicho en el cálculo de energías perturbadas para estas vibraciones, sólo van a ser consideradas perturbaciones de primer orden, la expresión (III.6) para las autofunciones perturbadas toma la forma

$$\Phi_k = \Psi_k + \sum_{l \neq k} \frac{\langle \Psi_l | \beta r^4 + \gamma r^6 + \gamma'' r^6 \left\{ \left(\frac{105}{22} \right)^{1/2} Y_{66}^c - (7)^{1/2} Y_{64}^c - \left(\frac{21}{2} \right)^{1/2} Y_{62}^c + Y_{60}^c \right\} | \Psi_k \rangle}{E_k^0 - E_l^0} \Psi_l \quad (\text{III.38})$$

El cálculo subsiguiente se ha basado en la aproximación de suponer como contribución más relevante a la autofunción perturbada la realizada por el término de cuarto grado βr^4 , ya que los otros términos son dos órdenes de magnitud inferiores. Así pues, las autofunciones perturbadas las hemos calculado de acuerdo con la expresión

$$\Phi_k = \Psi_k - \sum_{l \neq k} \frac{\langle \Psi_l | \beta r^4 | \Psi_k \rangle}{E_k^0 - E_l^0} \Psi_l \quad (\text{III.39})$$

Esto supone que cada estado caracterizado por Ψ_k interaccionará, solamente, con estados cuyas autofunciones tengan idéntica parte angular a la de aquel, puesto que, en caso contrario, los elementos de matriz angulares se anulan por ortogonalidad. Con esta aproximación, las autofunciones perturbadas para las vibraciones T_{1u} de I_h , hasta el nivel $v = 3$, son las que aparecen en la Tabla III.26.

TABLA III.26.- Autofunciones perturbadas para las vibraciones
 T_{1u} de I_h .

Estado	Autofunción
$/0,0> A_g$	$\Psi_{00} + \frac{5}{4}(6)^{1/2}{}_b\Psi_{20} - \frac{1}{8}(30)^{1/2}{}_b\Psi_{40}$
$/1,1> T_{1u}$	$\Psi_{11}^{c,s} + \frac{7}{4}(10)^{1/2}{}_b\Psi_{31}^{c,s} - \frac{1}{8}(70)^{1/2}{}_b\Psi_{51}^{c,s}$
	$\Psi_{11} + \frac{7}{4}(10)^{1/2}{}_b\Psi_{31} - \frac{1}{8}(70)^{1/2}{}_b\Psi_{51}$
$/2,0> A_g$	$\Psi_{20} - \frac{5}{4}(6)^{1/2}{}_b\Psi_{00} + \frac{9}{2}(5)^{1/2}{}_b\Psi_{40} - \frac{1}{8}(210)^{1/2}{}_b\Psi_{60}$
$/2,2> H_g$	$\Psi_{22}^{(m)} + \frac{9}{4}(14)^{1/2}{}_b\Psi_{42}^{(m)} - \frac{3}{8}(14)^{1/2}{}_b\Psi_{62}^{(m)}$
	$\Psi_{22}^{(n)} + \frac{9}{4}(14)^{1/2}{}_b\Psi_{42}^{(n)} - \frac{3}{8}(14)^{1/2}{}_b\Psi_{62}^{(n)}$
	$\Psi_{22}^{(o)} + \frac{9}{4}(14)^{1/2}{}_b\Psi_{42}^{(o)} - \frac{3}{8}(14)^{1/2}{}_b\Psi_{62}^{(o)}$
	$\Psi_{22}^{(p)} + \frac{9}{4}(14)^{1/2}{}_b\Psi_{42}^{(p)} - \frac{3}{8}(14)^{1/2}{}_b\Psi_{62}^{(p)}$
	$\Psi_{22}^{(q)} + \frac{9}{4}(14)^{1/2}{}_b\Psi_{42}^{(q)} - \frac{3}{8}(14)^{1/2}{}_b\Psi_{62}^{(q)}$
$/3,1> T_{1u}$	$\Psi_{31}^{c,s} - \frac{7}{4}(10)^{1/2}{}_b\Psi_{11}^{c,s} + \frac{11}{2}(7)^{1/2}{}_b\Psi_{51}^{c,s} -$ $- \frac{3}{8}(42)^{1/2}{}_b\Psi_{71}^{c,s}$

TABLA III.26.- Continuación

Estado	Autofunción
$/3,1> T_{1u}$	$\Psi_{31} - \frac{7}{4}(10)^{1/2} b \Psi_{11} + \frac{11}{2}(7)^{1/2} b \Psi_{51} -$ $- \frac{3}{8}(42)^{1/2} b \Psi_{71}$
$/3,3> T_{2u}$	$\Psi_{33}^{(x)} + \frac{33}{4}(2)^{1/2} b \Psi_{53}^{(x)} - \frac{3}{8}(22)^{1/2} b \Psi_{73}^{(x)}$ $\Psi_{33}^{(y)} + \frac{33}{4}(2)^{1/2} b \Psi_{53}^{(y)} - \frac{3}{8}(22)^{1/2} b \Psi_{73}^{(y)}$ $\Psi_{33}^{(z)} + \frac{33}{4}(2)^{1/2} b \Psi_{53}^{(z)} - \frac{3}{8}(22)^{1/2} b \Psi_{72}^{(z)}$
$/3,3> G_u$	$\Psi_{33}^{(\tau)} - \frac{3}{8}(22)^{1/2} b \Psi_{73}^{(\tau)}$ $\Psi_{33}^{(\chi)} - \frac{3}{8}(22)^{1/2} b \Psi_{73}^{(\chi)}$ $\Psi_{33}^{(\upsilon)} - \frac{3}{88}(22)^{1/2} b \Psi_{73}^{(\upsilon)}$ $\Psi_{33}^{(\zeta)} - \frac{3}{8}(22)^{1/2} b \Psi_{73}^{(\zeta)}$

$$b = \beta/\hbar\omega$$

4.- Intensidades de las transiciones.

De acuerdo con la expresión (III.29) las componentes del operador momento dipolar para las vibraciones T_{1u} de I_h tienen la forma:

$$\begin{aligned}
 \mu_x &= \left(\frac{\delta\mu_x}{\delta Q_x}\right)_0 Q_x + \frac{1}{5!} \left\{ \left(\frac{\delta^5\mu_x}{\delta Q_x^5}\right)_0 Q_x^5 + 10 \left(\frac{\delta^5\mu_x}{\delta Q_x^3\delta Q_y^2}\right)_0 Q_x^3 Q_y^2 + 10 \left(\frac{\delta^5\mu_x}{\delta Q_x^3\delta Q_z^2}\right)_0 Q_x^3 Q_z^2 + \right. \\
 &+ 5 \left(\frac{\delta^5\mu_x}{\delta Q_x\delta Q_y^4}\right)_0 Q_x Q_y^4 + 5 \left(\frac{\delta^5\mu_x}{\delta Q_x\delta Q_z^4}\right)_0 Q_x Q_z^4 + 30 \left(\frac{\delta^5\mu_x}{\delta Q_x\delta Q_y^2\delta Q_z^2}\right)_0 Q_x Q_y^2 Q_z^2 \left. \right\} + \dots \\
 \mu_y &= \left(\frac{\delta\mu_y}{\delta Q_y}\right)_0 Q_y + \frac{1}{5!} \left\{ \left(\frac{\delta^5\mu_y}{\delta Q_y^5}\right)_0 Q_y^5 + 10 \left(\frac{\delta^5\mu_y}{\delta Q_y^3\delta Q_z^2}\right)_0 Q_y^3 Q_z^2 + 10 \left(\frac{\delta^5\mu_y}{\delta Q_y^3\delta Q_x^2}\right)_0 Q_y^3 Q_x^2 + \right. \\
 &+ 5 \left(\frac{\delta^5\mu_y}{\delta Q_y\delta Q_z^4}\right)_0 Q_y Q_z^4 + 5 \left(\frac{\delta^5\mu_y}{\delta Q_y\delta Q_x^4}\right)_0 Q_y Q_x^4 + 30 \left(\frac{\delta^5\mu_y}{\delta Q_y\delta Q_x^2\delta Q_z^2}\right)_0 Q_y Q_x^2 Q_z^2 \left. \right\} + \dots \\
 \mu_z &= \left(\frac{\delta\mu_z}{\delta Q_z}\right)_0 Q_z + \frac{1}{5!} \left\{ \left(\frac{\delta^5\mu_z}{\delta Q_z^5}\right)_0 Q_z^5 + 10 \left(\frac{\delta^5\mu_z}{\delta Q_z^3\delta Q_x^2}\right)_0 Q_z^3 Q_x^2 + 10 \left(\frac{\delta^5\mu_z}{\delta Q_z^3\delta Q_y^2}\right)_0 Q_z^3 Q_y^2 + \right. \\
 &+ 5 \left(\frac{\delta^5\mu_z}{\delta Q_z\delta Q_x^4}\right)_0 Q_z Q_x^4 + 5 \left(\frac{\delta^5\mu_z}{\delta Q_z\delta Q_y^4}\right)_0 Q_z Q_y^4 + 30 \left(\frac{\delta^5\mu_z}{\delta Q_z\delta Q_x^2\delta Q_y^2}\right)_0 Q_z Q_x^2 Q_y^2 \left. \right\} + \dots
 \end{aligned}$$

(III.40)

Puesto que cada sumando de (III.40) ha de ser base de T_{1u} en I_h , se deberá cumplir:

$$\begin{aligned}
 \mu_x &= \mu^v Q_x + \mu^v \left\{ Q_x^5 - 2(7\Phi-1)Q_x^3 Q_y^2 - 2(7\Phi^{-1}+1)Q_x^3 Q_z^2 - (7\Phi^{-1}+1)Q_x Q_y^4 - \right. \\
 &\quad \left. - (7\Phi-1)Q_x Q_z^4 + 30Q_x Q_y^2 Q_z^2 \right\} + \dots
 \end{aligned}$$

$$\mu_y = \mu' Q_y + \mu^v \{ Q_y^5 - 2(7\Phi-1)Q_y^3 Q_z^2 - 2(7\Phi^{-1}+1)Q_y^3 Q_x^2 - (7\Phi^{-1}+1)Q_y Q_z^4 - \\ - (7\Phi-1)Q_y Q_x^4 + 30Q_y Q_z^2 Q_x^2 \} + \dots$$

$$\mu_z = \mu' Q_z + \mu^v \{ Q_z^5 - 2(7\Phi-1)Q_z^3 Q_x^2 - 2(7\Phi^{-1}+1)Q_z^3 Q_y^2 - (7\Phi^{-1}+1)Q_z Q_x^4 - \\ - (7\Phi-1)Q_z Q_y^4 + 30Q_z Q_x^2 Q_y^2 \} + \dots$$

$$\text{donde } \mu' = \left(\frac{\delta \mu_x}{\delta Q_x} \right)_0 = \left(\frac{\delta \mu_y}{\delta Q_y} \right)_0 = \left(\frac{\delta \mu_z}{\delta Q_z} \right)_0$$

$$\text{y } \mu^v = \frac{1}{5!} \left(\frac{\delta^5 \mu_x}{\delta Q_x^5} \right)_0 = \frac{1}{5!} \left(\frac{\delta^5 \mu_y}{\delta Q_y^5} \right)_0 = \frac{1}{5!} \left(\frac{\delta^5 \mu_z}{\delta Q_z^5} \right)_0 = \frac{5}{5!(1-7\Phi)} \left(\frac{\delta^5 \mu_x}{\delta Q_x^3 \delta Q_y^2} \right)_0 =$$

$$= \frac{-5}{5!(7\Phi^{-1}+1)} \left(\frac{\delta^5 \mu_x}{\delta Q_x^3 \delta Q_z^2} \right)_0 = \frac{1}{5!} \left(\frac{\delta^5 \mu_x}{\delta Q_x \delta Q_y^2 \delta Q_z^2} \right)_0 = \dots$$

Si hacemos el cambio de coordenadas propuesto por (18) y expresamos el resultado como combinación lineal de armónicos esféricos, las componentes del operador momento dipolar tomarían la forma:

$$\mu_x = \mu' \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{1/2} r Y_{11}^c + \mu^v r^5 \frac{21}{4} (2)^{-1/2} \left\{ \frac{(3\Phi-1)}{6} (14)^{-1/2} Y_{55}^c - \frac{\Phi-1}{28} (14)^{1/2} Y_{53}^c - \right. \\ \left. - \frac{(\Phi-3)}{42} (3)^{1/2} Y_{51}^c \right\} + \dots$$

$$\mu_y = \mu' \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{1/2} r Y_{11}^s + \mu^v r^5 \frac{21}{4} (2)^{-1/2} \left\{ \frac{(2-3\Phi)}{6} (14)^{-1/2} Y_{55}^s + \frac{\Phi}{28} (14)^{1/2} Y_{53}^s + \right. \\ \left. + \frac{(4-\Phi)}{42} (3)^{1/2} Y_{51}^s \right\} + \dots \quad (\text{III. 41})$$

$$\mu_z = \mu' \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{1/2} r Y_{10} + \mu^v r^5 \frac{21}{4} (2)^{-1/2} \left\{ \frac{1}{14} Y_{50} - (21)^{-1/2} Y_{52}^c - \frac{5}{6} (35)^{-1/2} Y_{54}^c \right\} + \dots$$

A la vista de estas expresiones puede deducirse que el término más significativo a la hora de evaluar los momentos de las transiciones activas en I.R. será el término lineal en "r", ya que el siguiente término es cuatro órdenes de magnitud menor. Asimismo, en las expresiones de los momentos de las transiciones hemos despreciado los términos que contienen constantes de anarmonicidad elevadas a exponentes mayores de la unidad por ser menos significativos que los términos lineales.

Con las aproximaciones mencionadas han sido calculados los coeficientes de Einstein, B_{nm} , que figuran en la Tabla III.27.

TABLA III.27.- Coeficientes de Einstein para las vibraciones T_{1u} de I_h .

<u>Transición</u>	<u>B_{nm} (cm³/seg.moléc.)</u>
$ 1,1\rangle T_{1u} - 0,0\rangle A_g$	$\frac{4\pi^3}{h^2} (1 - \frac{5}{2} b)^2 \mu^2$
$ 3,1\rangle T_{1u} - 0,0\rangle A_g$	$\frac{15\pi^3}{2h^2} b^2 \mu^2$

$$b = \beta/h\nu$$

IV.A.- El oscilador armónico isotrópico en "n" dimensiones.

En el caso de que la ecuación secular

$$|G F - \lambda E| = 0$$

posea "n" soluciones iguales $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = \dots = \lambda_n$, a las que corresponde una única frecuencia de vibración $\nu = \sqrt{\lambda/2\pi}$, habrá "n" coordenadas normales $Q_1, Q_2, Q_3, \dots, Q_n$ asociadas con tal autovalor por lo que tenemos un oscilador isotrópico en "n" dimensiones Q .

1.- Ecuación en valores propios.

La ecuación de Schrödinger para el oscilador isotrópico en "n" dimensiones tiene la forma

$$\sum_{i=1}^n \frac{\partial^2 \psi}{\partial Q_i^2} + \frac{2}{\hbar^2} \left[E - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n Q_i^2 \right] \psi = 0 \quad (IV.1)$$

factorizable según

$$\psi = \prod_{i=1}^n \psi_i \quad E = \sum_{i=1}^n E_i$$

IV.- VIBRACIONES CUADRUPLE Y

QUINTUPLEMENTE DEGENERADAS.

D A S. dimensional

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial Q_1^2} + \frac{2}{\hbar^2} \left[E_1 - \frac{1}{2} Q_1^2 \right] \psi = 0$$

cuya autovalores son de la forma $E_1 = \hbar \nu \left(v_1 + \frac{1}{2} \right)$, por lo que

$$E = \hbar \nu \left(v + \frac{d}{2} \right), \text{ siendo } v = \sum_{i=1}^d v_i$$

IV.A.- El oscilador armónico isótropo en "n" dimensiones.

En el caso de que la ecuación secular

$$|G F - \lambda E| = 0$$

posea "n" soluciones iguales $\lambda_a = \lambda_b = \lambda_c = \dots = \lambda_n$, a las que corresponde una única frecuencia de vibración $\nu = \lambda^{1/2}/2\pi$, habrá "n" coordenadas normales $Q_a, Q_b, Q_c, \dots, Q_n$ asociadas con tal autovalor por lo que tenemos un oscilador armónico isótropo n-dimensional en el espacio de las coordenadas normales Q.

1.- Ecuación en valores propios.

La ecuación de Schrödinger para el oscilador armónico isótropo en "n" dimensiones tiene la forma

$$\sum_{i=1}^n \frac{\delta^2 \Psi}{\delta Q_i^2} + \frac{2}{\hbar^2} \left[E - \frac{\lambda}{2} \sum_{i=1}^n Q_i^2 \right] \Psi = 0 \quad (\text{IV.1})$$

factorizable según

$$\Psi = \prod_{i=1}^n \Psi_i \quad \text{y} \quad E = \sum_{i=1}^n E_i$$

lo que conduce a "n" ecuaciones del tipo de las del oscilador armónico isótropo monodimensional

$$\frac{\delta^2 \Psi}{\delta Q_i^2} + \frac{2}{\hbar^2} \left[E_i - \frac{\lambda}{2} Q_i^2 \right] \Psi = 0$$

cuyos autovalores son de la forma $E_i = h\nu \left(v_i + \frac{1}{2} \right)$, por lo que

$$E = h\nu \left(V + \frac{d}{2} \right), \quad \text{siendo} \quad V = \sum_{i=1}^n v_i$$

Si hacemos el cambio $q_i = \left(\frac{\lambda}{\hbar}\right)^{1/4} Q_i$, la ecuación (IV.1) toma la forma

$$-\frac{\hbar\lambda^{1/2}}{2} \left[\sum_i \frac{\delta^2 \Psi}{\delta q_i^2} - \left(\sum_i q_i^2 \right) \Psi \right] = E\Psi \quad (\text{IV.2})$$

cuyos autovalores y autofunciones vienen dados por (I.8)

Si definimos los operadores de momento lineal según (II.6) la ecuación (IV.2) puede escribirse en la forma

$$\frac{\hbar\lambda^{1/2}}{2} \left[\sum_i \frac{p_i^2}{\hbar^2} + \sum_i q_i^2 \right] \Psi = E\Psi \quad (\text{IV.3})$$

Utilizando el cambio a coordenadas polares en "n" dimensiones definido por Louck (48)

$$\begin{aligned} q_1 &= r \cos\vartheta_1 \text{sen}\vartheta_2 \text{sen}\vartheta_3 \dots \text{sen}\vartheta_{n-1} \\ q_2 &= r \text{sen}\vartheta_1 \text{sen}\vartheta_2 \text{sen}\vartheta_3 \dots \text{sen}\vartheta_{n-1} \\ q_3 &= r \cos\vartheta_2 \text{sen}\vartheta_3 \text{sen}\vartheta_4 \dots \text{sen}\vartheta_{n-1} \\ &\vdots \\ q_n &= r \cos\vartheta_{n-1} \end{aligned} \quad (\text{IV.4})$$

y definiendo $r^2 = \sum_i q_i^2$, la ecuación (IV.3) se podrá escribir como

$$\begin{aligned} &-\frac{\hbar\lambda^{1/2}}{2} \left[\frac{1}{r^{n-1}} \frac{\delta}{\delta r} r^{n-1} \frac{\delta}{\delta r} + \frac{1}{r^2} \sum_{k=1}^{n-2} \frac{1}{\text{sen}^2\vartheta_{k+1} \text{sen}^2\vartheta_{k+2} \dots \text{sen}^2\vartheta_{n-1}} \right. \\ &\cdot \left. \left\{ \frac{1}{\text{sen}^{k-1}\vartheta_k} \frac{\delta}{\delta\vartheta_k} \text{sen}^{k-1}\vartheta_k \frac{\delta}{\delta\vartheta_k} \right\} + \frac{1}{r^2} \left\{ \frac{1}{\text{sen}^{n-2}\vartheta_{n-1}} \frac{\delta}{\delta\vartheta_{n-1}} \text{sen}^{n-2}\vartheta_{n-1} \right. \right. \\ &\cdot \left. \left. \frac{\delta}{\delta\vartheta_{n-1}} \right\} - r^2 \right] \Psi = E\Psi \quad (\text{IV.5}) \end{aligned}$$

y haciendo el cambio $\alpha = \frac{2E}{\hbar\lambda}^{1/2}$, la expresión (IV.5) toma la forma

$$\begin{aligned}
 & \left[\frac{1}{r^{n-1}} \frac{\delta}{\delta r} r^{n-1} \frac{\delta}{\delta r} + \frac{1}{r^2} \sum_{k=1}^{n-2} \frac{1}{\sin^2 \vartheta_{k+1} \sin^2 \vartheta_{k+2} \dots \sin^2 \vartheta_{n-1}} \right. \\
 & \cdot \left. \left\{ \frac{1}{\sin^{k-1} \vartheta_k} \frac{\delta}{\delta \vartheta_k} \sin^{k-1} \vartheta_k \frac{\delta}{\delta \vartheta_k} \right\} + \frac{1}{r^2} \left\{ \frac{1}{\sin^{n-2} \vartheta_{n-1}} \frac{\delta}{\delta \vartheta_{n-1}} \sin^{n-2} \vartheta_{n-1} \right. \right. \\
 & \cdot \left. \left. \frac{\delta}{\delta \vartheta_{n-1}} \right\} \right] \Psi + (\alpha - r^2) \Psi = 0 \quad (\text{IV.6}).
 \end{aligned}$$

La autofunción Ψ permite su factorización según

$$\Psi = R(r) \prod_{i=1}^{n-1} \theta_i(\vartheta_i) \quad (\text{IV.7})$$

donde la parte en θ_1 satisface la ecuación

$$-\hbar^2 \frac{\delta^2}{\delta \vartheta_1^2} \theta_1(\vartheta_1) = l_1^2 \hbar^2 \theta_1(\vartheta_1) \quad (\text{IV.8})$$

cuyas soluciones son

$$\theta_1(\vartheta_1) = (2\pi)^{-1/2} e^{\pm i l_1^2 \vartheta_1} \quad (\text{IV.9})$$

Como es fácil comprobar a través de la ecuación (II.14), para el caso del oscilador armónico isótropo en tres dimensiones se cumple que $\vartheta_1 = \varphi$ y $l_1^2 = m$.

Para la parte en ϑ_k , donde $k = 2, 3, \dots, n-1$, se ha de cumplir la ecuación

$$L_k^2(l_{k-1}) \theta_k(l_k, l_{k-1}) = l_k(l_k + k - 1) \hbar^2 \theta_k(l_k, l_{k-1}) \quad (\text{IV.10})$$

donde los L_k^2 son los operadores de momento angular generalizados definidos según (48) como sigue:

$$L_k^2(l_{k-1}) = -\hbar^2 \left\{ \frac{1}{\sin^{k-1} \vartheta_k} \frac{\delta}{\delta \vartheta_k} \sin^{k-1} \vartheta_k \frac{\delta}{\delta \vartheta_k} - \frac{L_{k-1}^2(l_{k-2})}{h^2 \sin^2 \vartheta_k} \right\} \quad (\text{IV.11})$$

siendo los " l_k " los números cuánticos de momento angular.

La ecuación (IV.11) puede ser escrita también en la forma

$$L_k^2(l_{k-1}) = -\hbar^2 \left\{ \frac{\delta^2}{\delta \vartheta_k^2} + (k-1) \cot \vartheta_k \frac{\delta}{\delta \vartheta_k} - \frac{l_{k-1}(l_{k-1} + k - 2)}{\sin^2 \vartheta_k} \right\} \quad (\text{IV.12})$$

Teniendo en cuenta (IV.12), las soluciones de (IV.10) son de la forma

$$\Theta_k(l_k, l_{k-1}) = (-1)^{l_k} \left[\frac{(l_k + l_{k-1} + k - 2)! \left(\frac{2l_k + k - 1}{2}\right)!}{(l_k - l_{k-1})! \sqrt{\pi} (2l_k + k - 2)! \left(\frac{2l_k + k - 2}{2}\right)!} \right]^{1/2} \cdot (\sin \vartheta_k)^{-(l_{k-1} + k - 2)} \frac{\delta^{l_k - l_{k-1}}}{\delta (\cos \vartheta_k)^{l_k - l_{k-1}}} (\sin \vartheta_k)^{(2l_k + l_{k-1} - 2)} \quad (\text{IV.13})$$

Las autofunciones angulares completas se podrán escribir como

$$Y(l_{n-1}, l_{n-2}, \dots, l_2, l_1) = (2\pi)^{-1/2} e^{\pm i l_1^2 \vartheta_1} \prod_{k=2}^{n-1} \Theta_k(l_k, l_{k-1}) \quad (\text{IV.14})$$

y son conocidas como armónicos esféricos generalizados en una hipersfera de $(n-1)$ dimensiones. La relación entre los distintos números cuánticos de momento angular es, (48),

$$l_1 = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l_2; \quad l_2 = 0, 1, 2, \dots, l_3; \quad l_3 = 0, 1, 2, 3, \dots, l_4; \\ l_{n-2} = 0, 1, 2, \dots, l_{n-1}; \quad l_{n-1} = 0, 1, 2, \dots$$

Para la parte puramente radial queda la ecuación

$$\frac{\delta^2 R}{\delta r^2} + \frac{(n-1)}{r} \frac{\delta R}{\delta r} + \left[\alpha - r^2 - \frac{1(1+n-2)}{r^2} \right] R = 0 \quad (\text{IV.15})$$

donde $l = l_{n-1}$, y que tiene por soluciones

$$R_{v1}(r) = N_{v1} r^{-(1+n-2)} e^{-r^2/2} \left[\frac{e^{r^2}}{r} \frac{\delta}{\delta r} \frac{e^{-r^2}}{r} \frac{\delta}{\delta r} \right]^{\frac{1}{2}(v-1)} r^{(2v+n-2)} \quad (\text{IV.16})$$

siendo

$$N_{v1} = \frac{e^{i\alpha}}{2^{v-1}} \left[\frac{2^{\frac{(v+1+n-2)}{2}}!}{\left(\frac{v-1}{2}\right)! \left(\frac{2v+n-2}{2}\right)!} \right]^{1/2} \quad (\text{IV.17})$$

donde α es un número real arbitrario.

Si hacemos $\rho = r^2$, $\sigma = \frac{v+1+n-2}{2}$ y $s = \frac{2l+n-2}{2}$, la ecuación (IV.16) toma la forma

$$R_{\sigma s}(\rho) = N_{\sigma s} \rho^{-(2s+n-2)/4} e^{\rho/2} \frac{\delta^{\sigma-s}}{\delta \rho^{\sigma-s}} e^{-\rho} \frac{\delta^{\sigma-s}}{\delta \rho^{\sigma-s}} \rho^{2\sigma-s} \quad (\text{IV.18})$$

siendo

$$N_{\sigma s} = e^{i\alpha} \left[\frac{2\sigma!}{(\sigma-s)! [(2\sigma-s)!]^2} \right]^{1/2} \quad (\text{IV.19})$$

La ecuación (IV.18) también se puede escribir como

$$R_{\sigma s}(\rho) = \left[\frac{2(\sigma-s)!}{(\sigma!)^3} \right]^{1/2} \rho^{(2s-n+2)/4} e^{-\rho/2} L_{\sigma}^s(\rho) \quad (\text{IV.20})$$

siendo

$$L_{\sigma}^s(\rho) = \frac{e^{i\alpha} (\sigma!)^2}{(\sigma-s)! (2\sigma-s)!} \rho^{-s} e^{\rho} \frac{\delta^{\sigma-s}}{\delta \rho^{\sigma-s}} e^{-\rho} \frac{\delta^{\sigma-s}}{\delta \rho^{\sigma-s}} \rho^{2\sigma-s} \quad (\text{IV.21})$$

los polinomios asociados de Laguerre si el factor de fase, $e^{i\alpha}$, se escoge como $(-1)^s$.

Dichos polinomios, como ya se dijo en el capítulo II, pueden también obtenerse a partir de la función generatriz dada en (II.34) y de la expresión (II.35)

2.- Autofunciones, autovalores y degeneración de los estados.

Conocidas las partes angulares y la parte radial, las autofunciones que definen los estados estacionarios del oscilador armónico isótropo en cuatro y cinco dimensiones vienen dadas por

$$\Psi_{v1_3 1_2 1_1}(r, \vartheta_3, \vartheta_2, \vartheta_1) = R_{v1_3}(r) Y_{1_3 1_2 1_1}(\vartheta_3, \vartheta_2, \vartheta_1)$$

y (IV.22)

$$\Psi_{v1_4 1_3 1_2 1_1}(r, \vartheta_4, \vartheta_3, \vartheta_2, \vartheta_1) = R_{v1_4}(r) Y_{1_4 1_3 1_2 1_1}(\vartheta_4, \vartheta_3, \vartheta_2, \vartheta_1)$$

siendo $R_{v1_i}(r)$ dadas por (IV.20) y $Y_{1_k 1_{k-1} \dots}(\vartheta_k, \vartheta_{k-1}, \dots)$ dadas por (IV.13) y (IV.14).

La energía de los estados estacionarios viene dada por (I.8) haciendo $d = 4$ ó 5 , según el caso, obteniéndose para la energía las expresiones

$$E = h\nu (v + 2) \quad (IV.23)$$

$$E = h\nu (v + \frac{5}{2})$$

respectivamente.

La degeneración de los estados se obtiene de (I.11) haciendo $d = 4$ ó 5 , resultando ser, para un nivel $|v\rangle$,

$$g = \frac{1}{6}(v+3)(v+2)(v+1)$$

(IV.24)

$$g = \frac{1}{24}(v+4)(v+3)(v+2)(v+1)$$

respectivamente.

La disposición de los niveles de energía para el oscilador armónico isótropo en 4 y 5 dimensiones puede verse en las Fig.IV.1(a) y IV.1.(b) respectivamente.

Fig.IV.1(a).- Diagrama de niveles $|v\rangle$ para el oscilador armónico isótropo en cuatro dimensiones

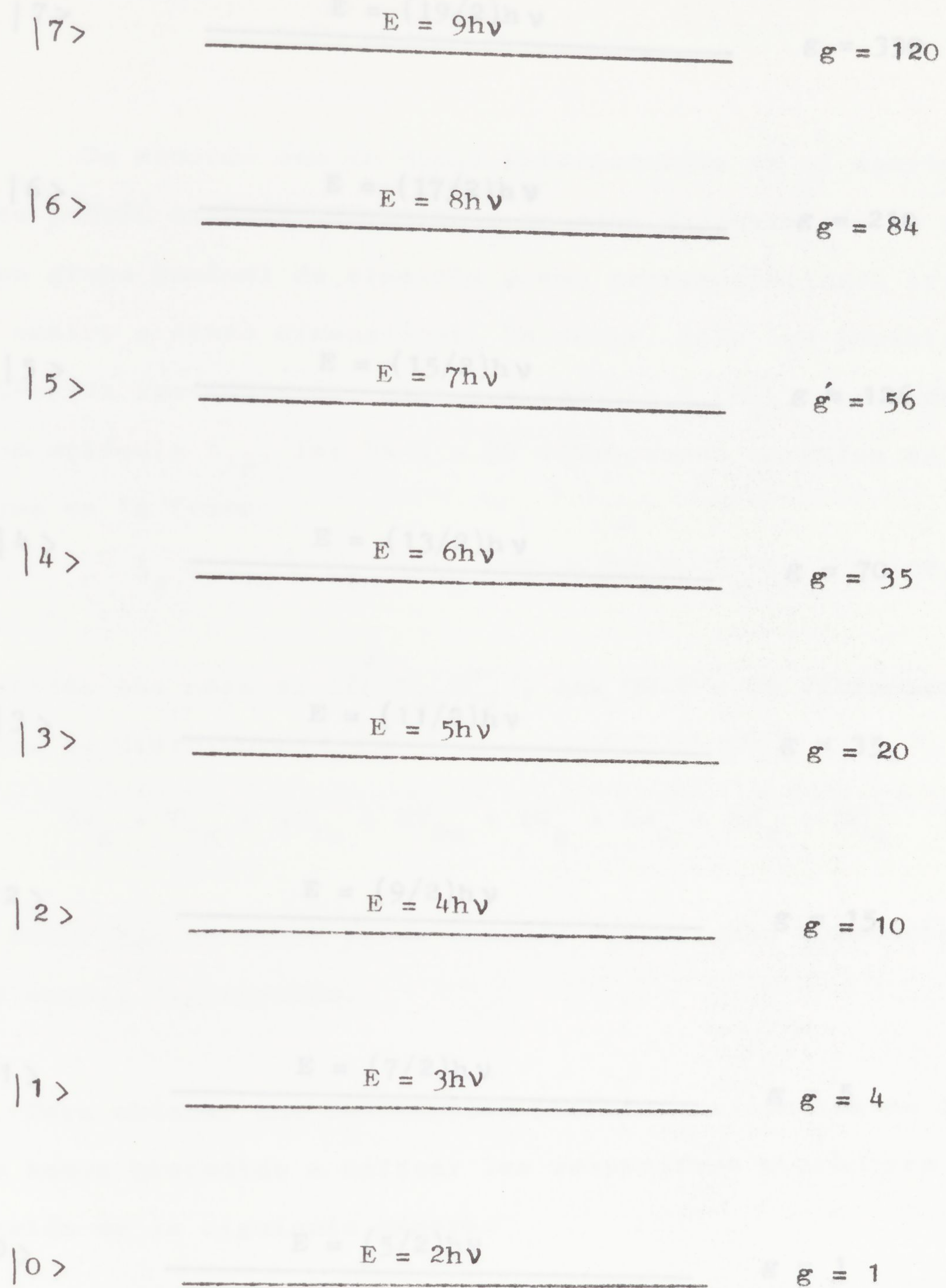


Fig.IV.1(a).- Diagrama de niveles $|v\rangle$ para el oscilador armónico isótropo en cuatro dimensiones

IV.B.- Moléculas con vibraciones cuadrupla y octuplamente degeneradas.

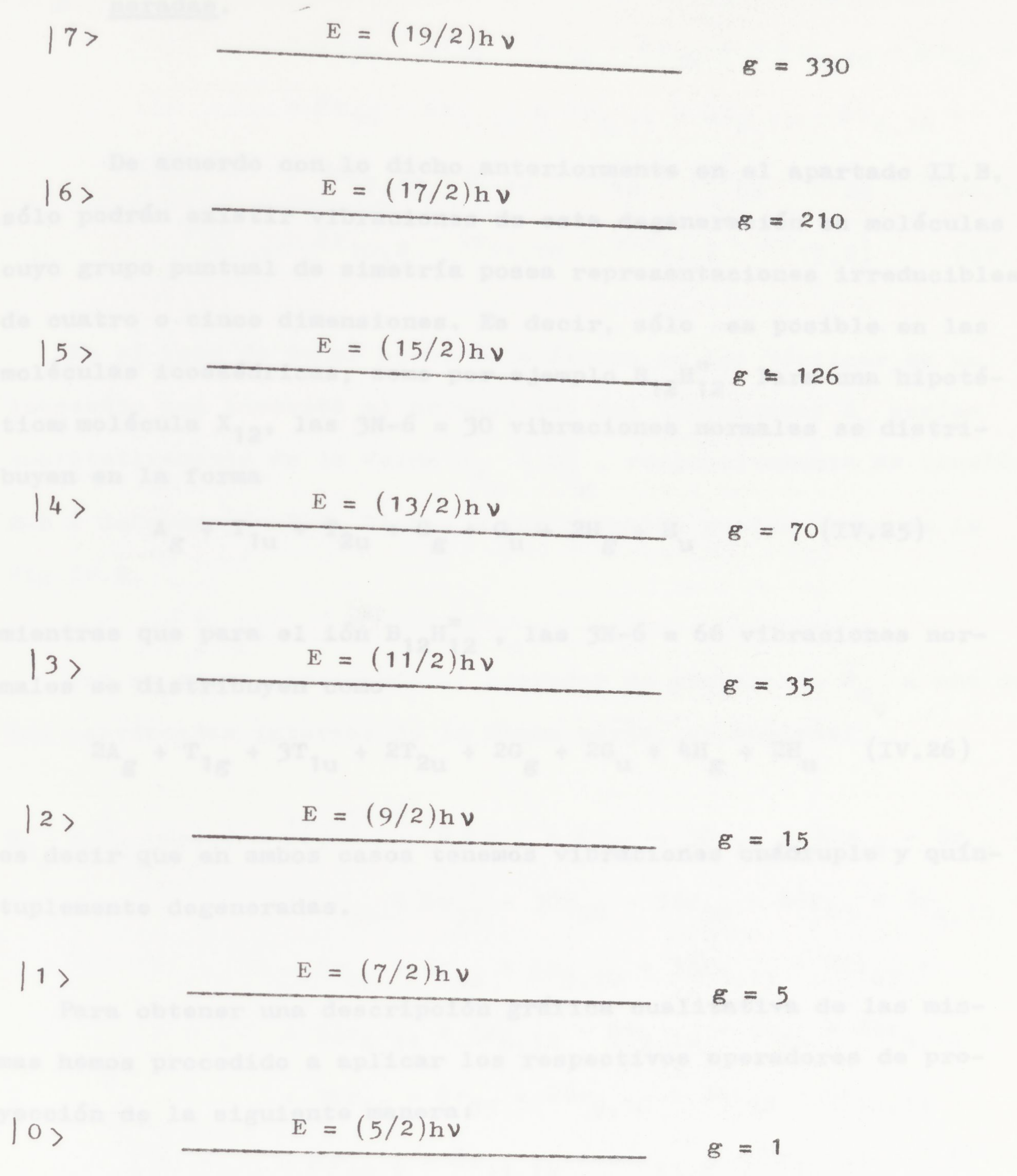


Fig.IV.1(b).- Diagrama de niveles $|v\rangle$ para el oscilador armónico isotrópico en cinco dimensiones

IV.B.- Moléculas con vibraciones cuádruple y quíntuplemente degeneradas.

De acuerdo con lo dicho anteriormente en el apartado II.B, sólo podrán existir vibraciones de esta degeneración en moléculas cuyo grupo puntual de simetría posea representaciones irreducibles de cuatro o cinco dimensiones. Es decir, sólo es posible en las moléculas icosaédricas, como por ejemplo $B_{12}H_{12}^{\equiv}$. Para una hipotética molécula X_{12} , las $3N-6 = 30$ vibraciones normales se distribuyen en la forma

$$A_g + T_{1u} + T_{2u} + G_g + G_u + 2H_g + H_u \quad (IV.25)$$

mientras que para el ión $B_{12}H_{12}^{\equiv}$, las $3N-6 = 66$ vibraciones normales se distribuyen como

$$2A_g + T_{1g} + 3T_{1u} + 2T_{2u} + 2G_g + 2G_u + 4H_g + 2H_u \quad (IV.26)$$

es decir que en ambos casos tenemos vibraciones cuádruple y quíntuplemente degeneradas.

Para obtener una descripción gráfica cualitativa de las mismas hemos procedido a aplicar los respectivos operadores de proyección de la siguiente manera:

1.- Vibraciones cuádruplemente degeneradas.

En primer lugar se ha partido de una serie de coordenadas internas equivalentes constituidas por las tensiones de los enlaces B-B, δr_{ij} . Aplicando el operador P_{G_g} a una de ellas se obtiene:

$$S_{G_g} = \hat{P}_{G_g}(\delta r_{13}) = \frac{1}{2}(22)^{-1/2} \left\{ 4\delta r_{13} - \delta r_{14} - \delta r_{15} - \delta r_{16} - \delta r_{17} - \right. \\ \left. - \delta r_{34} - \delta r_{37} - \delta r_{38} - \delta r_{39} + 3\delta r_{4,10} - \delta r_{49} + \right. \\ \left. + \delta r_{56} - \delta r_{5,10} - \delta r_{5,11} - \delta r_{6,11} - \delta r_{6,12} + \right. \\ \left. + 3\delta r_{7,12} - \delta r_{78} - \delta r_{28} + 3\delta r_{89} - \delta r_{29} - \delta r_{10,11} - \right. \\ \left. - \delta r_{10,2} - \delta r_{11,12} + 4\delta r_{11,2} - \delta r_{12,2} \right\} \quad (\text{IV.27})$$

En el caso de tener otros doce átomos en los vértices de un icosaedro que inscriba al primero las dos vibraciones G_g serían cualitativamente de la forma $S_{G_g} \pm S'_{G_g}$, respectivamente de tensión B-B ó deformación B-H. Dichos modos normales pueden verse en la Fig.IV.2.

Por su parte, aplicando el operador de proyección \hat{P}_{G_u} a una de las coordenadas internas de la misma serie, se obtiene:

$$S_{G_u} = \hat{P}_{G_u}(\delta r_{13}) = \frac{1}{2}(34)^{-1/2} \left\{ 4\delta r_{13} + \delta r_{14} - 3\delta r_{15} - 3\delta r_{16} + \delta r_{17} + \right. \\ \left. + \delta r_{34} + \delta r_{37} - 3\delta r_{38} - 3\delta r_{39} - 2\delta r_{45} + \delta r_{4,10} - \right. \\ \left. - \delta r_{49} + \delta r_{56} + \delta r_{5,10} + 3\delta r_{5,11} - 2\delta r_{67} + \right. \\ \left. + 3\delta r_{6,11} + \delta r_{6,12} - \delta r_{7,12} - \delta r_{78} + 2\delta r_{8,12} + \right. \\ \left. + 3\delta r_{82} - \delta r_{89} + 2\delta r_{9,10} + 3\delta r_{92} - \delta r_{10,11} - \right. \\ \left. - \delta r_{10,2} - \delta r_{11,12} - 4\delta r_{11,2} - \delta r_{12,2} \right\} \quad (\text{IV.28})$$

Como en los casos anteriores, de haber otros doce átomos en los vértices de otro icosaedro regular circunscrito, las vibraciones G_u serían cualitativamente $S_{G_u} \pm S'_{G_u}$, respectivamente de tensión B-B o deformación B-H. En la Fig.IV.3 puede verse la forma cualitativa de estas vibraciones.

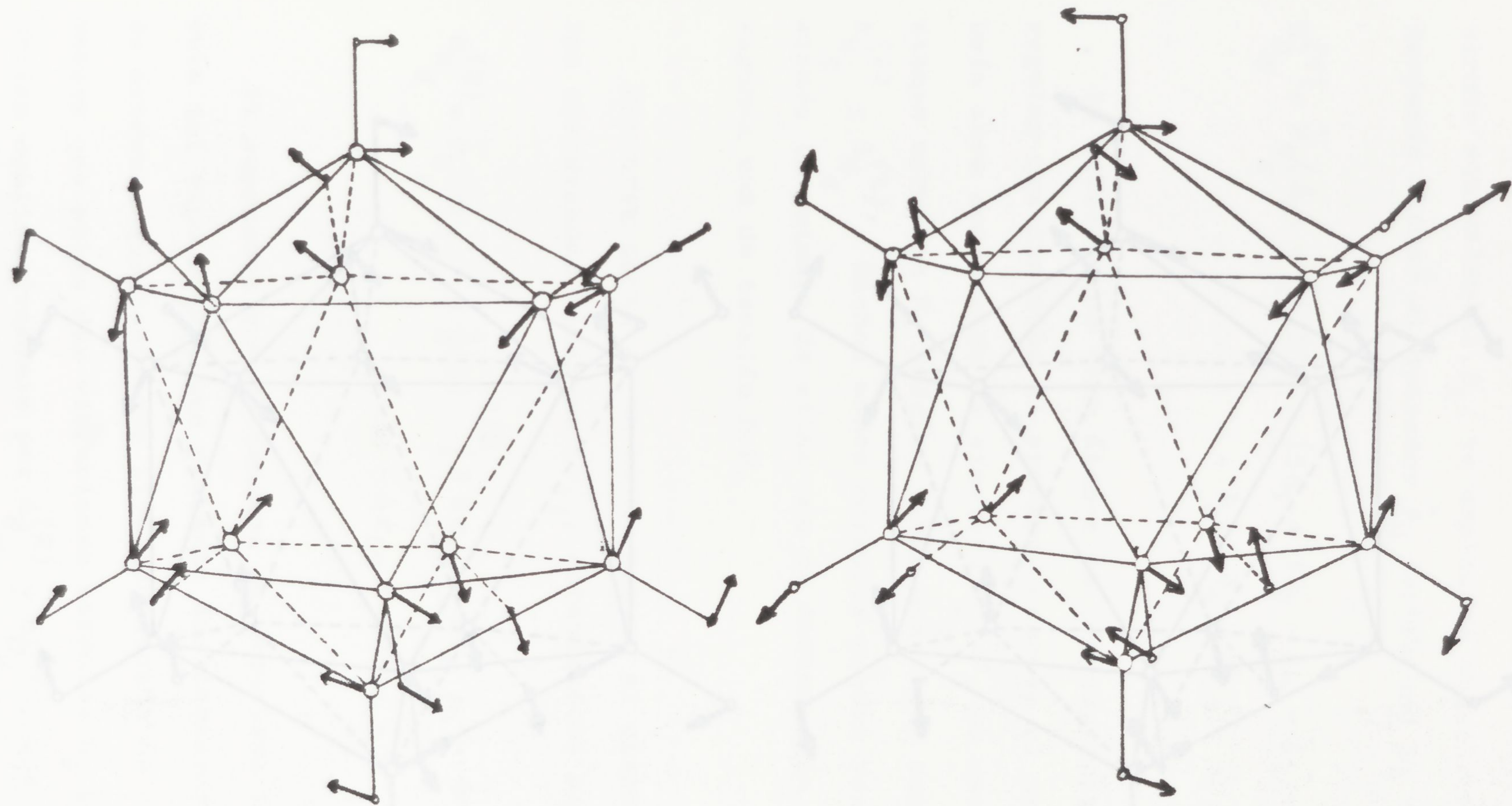


Fig.IV.2.- Descripción de los modos normales de vibración de simetría G_g para el ión $B_{12}H_{12}$ de simetría I_h .

Fig.IV.3.- Descripción de los modos normales de vibración de simetría G_g para el ión $B_{12}H_{12}$ de simetría I_h .

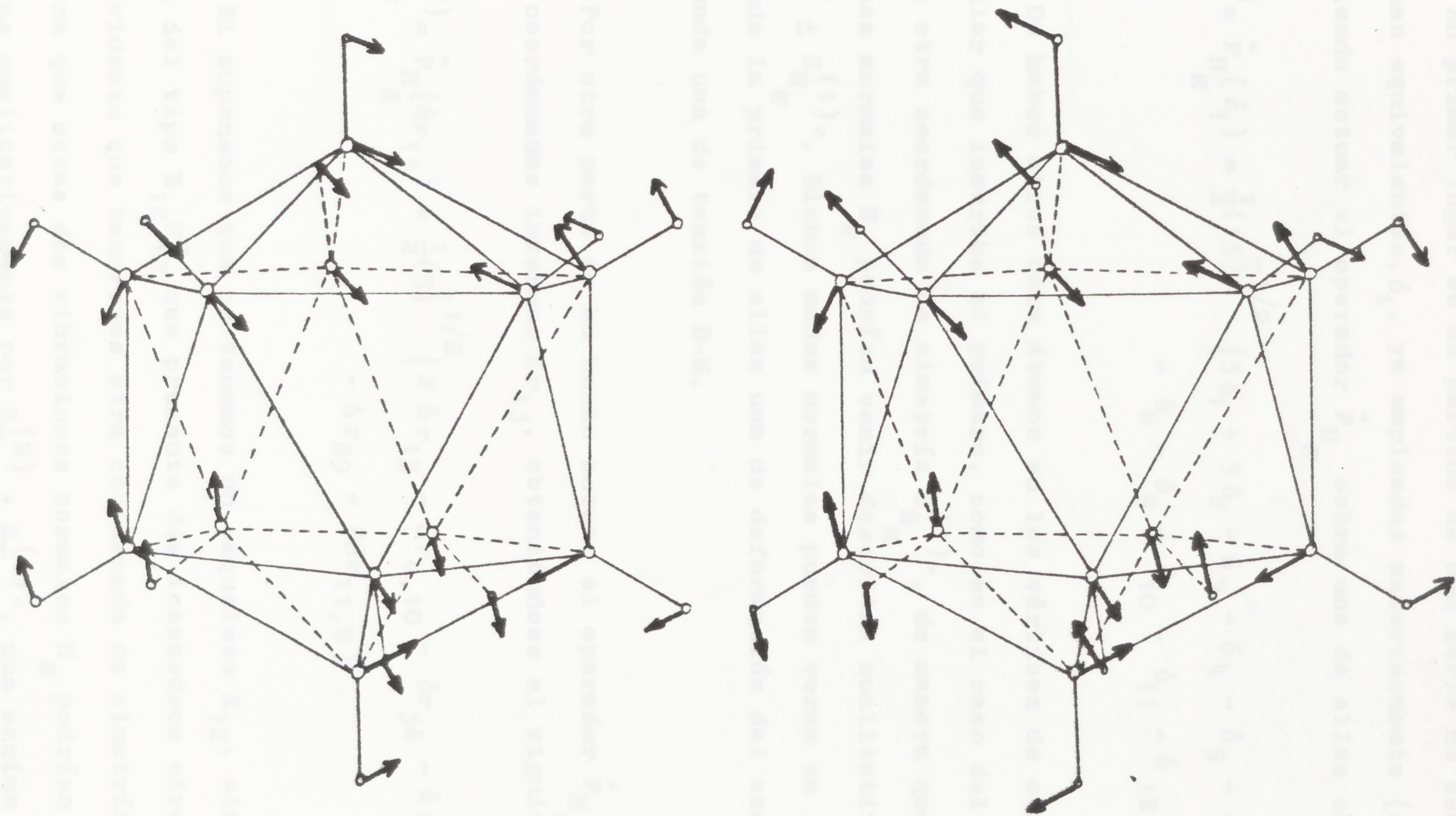


Fig.IV.3.- Descripción de los modos normales de vibración de simetría G_u para el ión $B_{12}H_{12}^{=}$ de simetría I_h .

2.- Vibraciones quíntuplemente degeneradas.

En primer lugar se ha partido de una serie de coordenadas internas equivalentes, δ_i , ya empleadas anteriormente (Apartado II.B). Haciendo actuar el operador \hat{P}_{H_g} sobre una de ellas obtenemos:

$$S_{H_g}^{(1)} = \hat{P}_{H_g}(\delta_1) = \frac{1}{2}(15)^{-1/2} \left\{ 5\delta_1 + 5\delta_2 - \delta_3 - \delta_4 - \delta_5 - \delta_6 - \delta_7 - \right. \\ \left. - \delta_8 - \delta_9 - \delta_{10} - \delta_{11} - \delta_{12} \right\} \quad (\text{IV.29})$$

De haber otros doce átomos en los vértices de otro icosaedro regular que inscriba al primero, como es el caso del $B_{12}H_{12}^{\equiv}$, habría otra coordenada de simetría $S_{H_g}^{(1)'}$, de manera que dos vibraciones normales H_g podrían venir descritas cualitativamente según $S_{H_g}^{(1)} \pm S_{H_g}^{(1)'}$. Dichos modos normales pueden verse en la Fig.IV.4, siendo la primera de ellas una de deformación del esqueleto, y la segunda una de tensión B-H.

Por otra parte se ha hecho actuar el operador \hat{P}_{H_g} sobre una de las coordenadas internas δr_{ij} , obteniéndose el siguiente resultado

$$S_{H_g}^{(2)} = \hat{P}_{H_g}(\delta r_{13}) = \frac{1}{2}(3)^{-1/2} \left\{ 2\delta r_{13} - \delta r_{4,10} - \delta r_{56} - \delta r_{7,12} - \right. \\ \left. - \delta r_{89} + 2\delta r_{11,2} \right\} \quad (\text{IV.30})$$

Si suponemos que no tenemos un esqueleto X_{12} , sino una molécula del tipo $B_{12}H_{12}^{\equiv}$ que presenta dos icosaedros circunscritos, es evidente que tendremos otra coordenada de simetría $S_{H_g}^{(2)'}$, de manera que otras dos vibraciones normales H_g podrían venir descritas cualitativamente por $S_{H_g}^{(2)} \pm S_{H_g}^{(2)'}$, que serían esencialmente de tensión B-B o deformación B-H respectivamente. Ambos modos

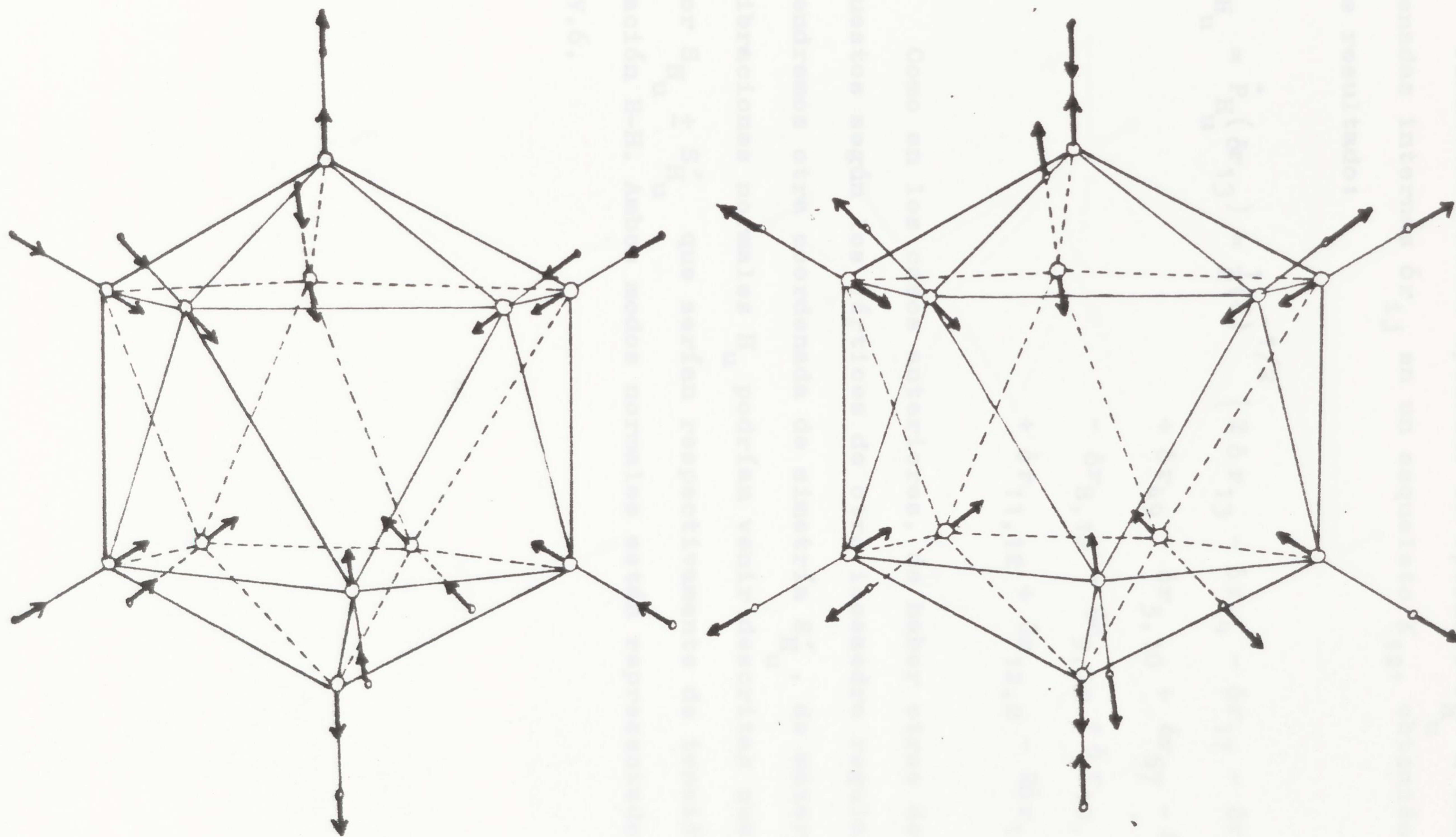


Fig.IV.4.- Descripción de dos modos normales de vibración de simetría H_g para el ión $B_{12}H_{12}^{2-}$ de simetría I_h .

normales están representados en la Fig.IV.5.

Finalmente hemos aplicado el operador \hat{P}_{H_u} a una de las coordenadas internas δr_{ij} en un esqueleto X_{12} , obteniéndose el siguiente resultado:

$$S_{H_u} = \hat{P}_{H_u}(\delta r_{13}) = \frac{1}{2}(6)^{-1/2} \left\{ 2\delta r_{13} - \delta r_{14} - \delta r_{17} - \delta r_{34} + \delta r_{45} + \right. \\ \left. + \delta r_{49} - \delta r_{5,10} + \delta r_{67} - \delta r_{6,12} + \delta r_{78} - \right. \\ \left. - \delta r_{8,12} - \delta r_{9,10} + \delta r_{10,11} + \delta r_{10,2} + \right. \\ \left. + \delta r_{11,12} + \delta r_{12,2} - 2\delta r_{11,2} \right\} \quad (\text{IV.31})$$

Como en los casos anteriores, de haber otros doce átomos dispuestos según los vértices de otro icosaedro regular circunscrito tendremos otra coordenada de simetría S'_{H_u} , de manera que las dos vibraciones normales H_u podrían venir descritas cualitativamente por $S_{H_u} \pm S'_{H_u}$ que serían respectivamente de tensión B-B o deformación B-H. Ambos modos normales están representados en la Fig. IV.6.

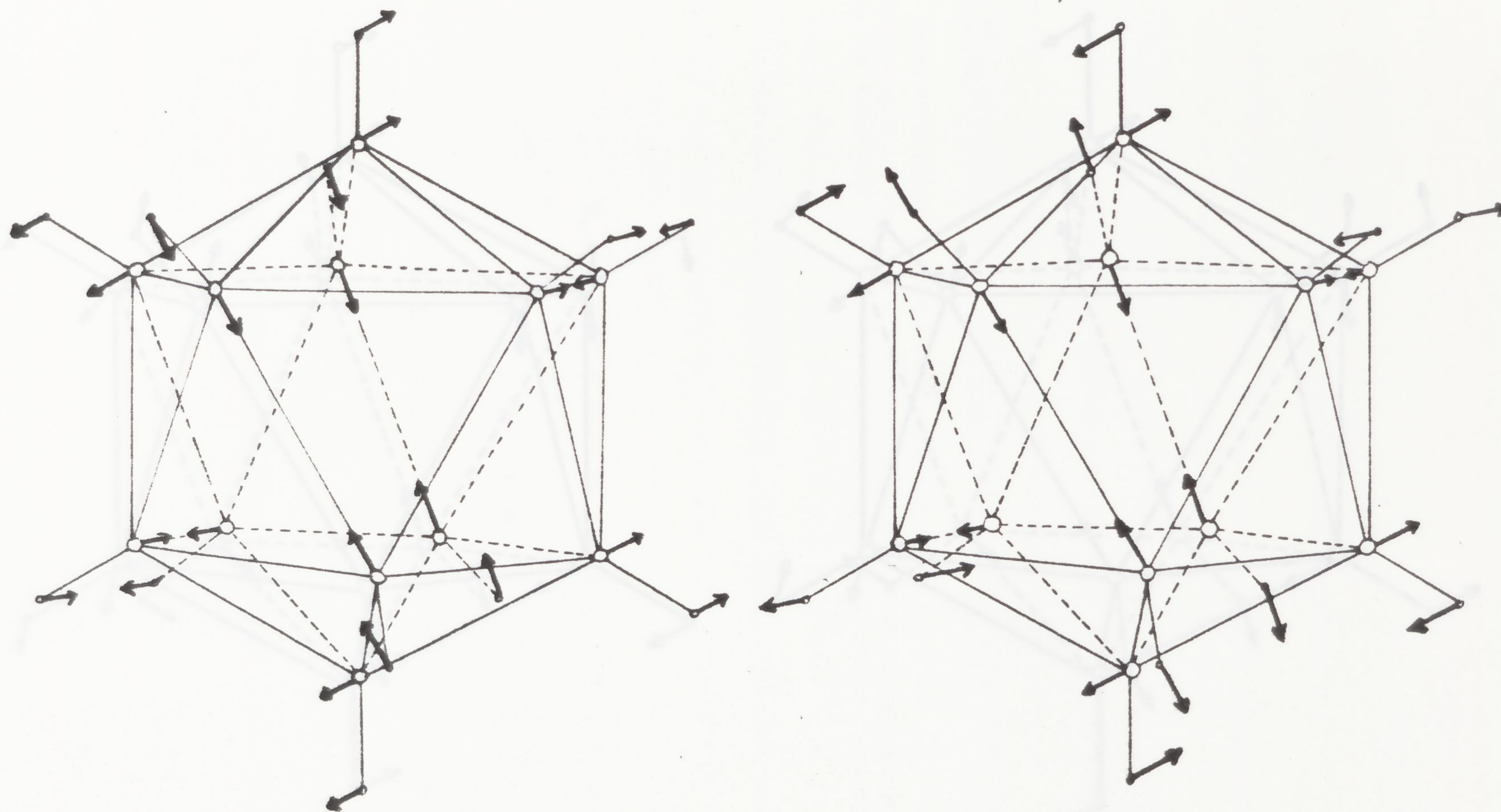


Fig.IV.5.- Descripción de los dos restantes modos normales de vibración de simetría

H_g para el ión $B_{12}H_{12}^{=}$ de simetría I_h .

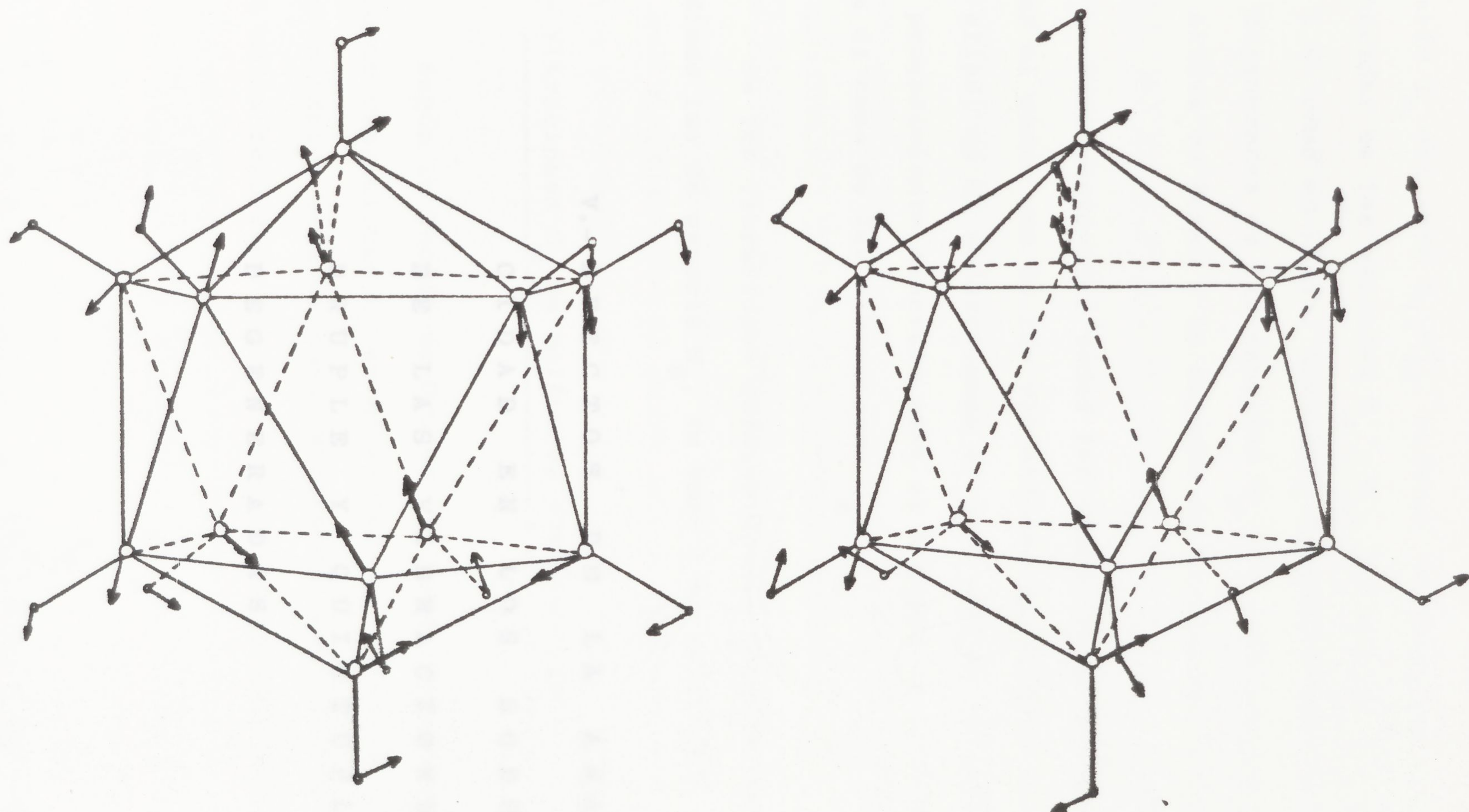


Fig.IV.6.- Descripción de los modos normales de vibración de simetría H_u para el ión $B_{12}H_{12}^{2-}$ de simetría I_h .

V.A.- Autofunciones de orden cero.

Según se ha dicho en el apartado IV.B. de moléculas con simetría I_h del tipo $B_{12}H_{12}^2$, existen vibraciones quintuplicamente degeneradas de las especies G_g y G_u , las cuales son inactivas tanto en I.R. como en Raman. Asimismo, existen vibraciones quintuplicamente degeneradas de las especies H_g y H_u , de las cuales, la primera es activa en Raman y la segunda es totalmente inactiva.

Para contemplar todos los casos posibles, es necesario estudiar al menos una de las vibraciones G , a pesar de su inactividad. De ellas, se ha seleccionado el caso de las vibraciones G_u , si bien el procedimiento descrito para su estudio es totalmente extrapolable al caso de las vibraciones G_g .

De las vibraciones quintuplicamente degeneradas sólo se han estudiado las de especie H_g , en base a su actividad.

V.- EFECTOS DE LA ANARMONICIDAD EN LOS SOBRETONOS

1.- Vibraciones G_u de moléculas con simetría I_h .

DE LAS VIBRACIONES CUADRUPLE Y QUINTUPLEMENTE DEGENERADAS.

$$v = 0$$

$$v = 1$$

$$v = 2$$

$$[G_u] = A_2 + G_2 + H_2$$

V.A.- Autofunciones de orden cero.

Según se ha dicho en el apartado IV.B, en moléculas con simetría I_h del tipo $B_{12}H_{12}^{\pm}$, existen vibraciones cuádruplemente degeneradas de las especies G_g y G_u , las cuales son inactivas tanto en I.R. como en Raman. Asimismo, existen vibraciones quíntuplemente degeneradas de las especies H_g y H_u , de las cuales, la primera es activa en Raman y la segunda es totalmente inactiva.

Para contemplar todos los casos posibles, es necesario estudiar al menos una de las vibraciones G , a pesar de su inactividad. De ellas, se ha seleccionado el caso de las vibraciones G_u , si bien el procedimiento descrito para su estudio es totalmente extrapolable al caso de las vibraciones G_g .

De las vibraciones quíntuplemente degeneradas sólo se han estudiado las de especie H_g , en base a su actividad.

1.- Vibraciones G_u de moléculas con simetría I_h .

Según la Teoría de Grupos (9), los sucesivos niveles sobretono de vibraciones G_u en moléculas con simetría I_h se desdoblarán en tantos estados como representaciones irreducibles aparezcan en la reducción de la v -sima potencia simétrica $[G_u^v]$, según

$$v = 0$$

$$A_g$$

$$v = 1$$

$$G_u$$

$$v = 2$$

$$[G_u^2] = A_g + G_g + H_g$$

Las autofunciones de orden cero para estos niveles podrían haber sido construidas a partir de las autofunciones para el oscilador armónico isótropo en cuatro dimensiones dadas en (IV.14) y (IV.18) haciendo en estas expresiones $n = 4$, puesto que si es preciso que cuando $v = 1$ sea $g = 4$, es necesario entonces descender hasta $SO(4)$ que es el grupo de rotaciones del oscilador armónico isótropo en cuatro dimensiones. Puesto que la parte radial (IV.18) es totalmente invariante a las transformaciones de simetría del grupo $SO(4)$, es preciso que las propiedades de simetría adecuadas de las distintas autofunciones sean introducidas por combinaciones lineales adaptadas en simetría de las partes angulares dadas en (IV.13).

Sin embargo, puesto que el potencial icosaédrico dado por la expresión (II.56) es un potencial tridimensional, hemos pensado en utilizar un procedimiento alternativo para la construcción de autofunciones de orden cero. Dicho procedimiento consiste en utilizar funciones con la parte radial descrita en el apartado IV.A para el oscilador armónico isótropo en n -dimensiones y como parte angular funciones que se transformen como bases de G_u y sus potencias simétricas en I_h , ya que el Teorema de Wigner y Eckart (34-35) garantiza que los elementos de matriz calculados con esas funciones serán proporcionales a los verdaderos, quedando la constante de proporcionalidad englobada en la constante de anarmonicidad. Para ello, vemos que las vibraciones G_u de moléculas con simetría I_h pueden ser relacionadas con las vibraciones D_{3u} de K_h , pero tal relación no es completa sino fraccional, ya que al descender en simetría desde K_h hasta I_h , la representación irreducible D_{3u} de K_h se desdobla en $G_u + T_{2u}$ en I_h . Por tanto, se nos presenta de nuevo el problema del parentaje fraccional ya estudiado

para las vibraciones T_{2g} de O_h . El parentaje fraccional nos obliga a construir sistemáticamente las autofunciones de orden cero de los sucesivos niveles sobretono en las vibraciones G_u de I_h , mediante la aplicación de los operadores de proyección (III.4), procedimiento ya descrito en el Capítulo III.

Dichos operadores de proyección se aplicarán sobre la representación reducible generada por la v -ésima potencia de la suma del cuarteto de funciones base de representación G_u , constituido por las siguientes

$$\begin{aligned} &xyz; \frac{1}{2}(2)^{-1/2} (x^3 - \Phi^{-2}xz^2 - \Phi^2xy^2); \frac{1}{2}(2)^{-1/2} (y^3 - \Phi^{-2}yx^2 - \Phi^2yz^2); \\ &\frac{1}{2}(2)^{-1/2} (z^3 - \Phi^{-2}zy^2 - \Phi^2zx^2) \end{aligned}$$

expresadas en coordenadas cartesianas.

Como ejemplo ilustrativo del cálculo, vamos a desarrollar la obtención de la función de simetría A_g que aparece en el nivel $v=2$. En este nivel, la representación reducible sobre la que actuarán los operadores de proyección está constituida por la función

$$\left\{ xyz + \frac{1}{2}(2)^{-1/2} (x^3 - \Phi^{-2}xz^2 - \Phi^2xy) + \frac{1}{2}(2)^{-1/2} (y^3 - \Phi^{-2}yx^2 - \Phi^2yz^2) + \frac{1}{2}(2)^{-1/2} (z^3 - \Phi^{-2}zy^2 - \Phi^2zx^2) \right\}^2,$$

de la que ya "a priori" vamos a eliminar aquellos términos que contengan factores elevados a exponente impar, pues no proyectan nada de simetría A_g . Así pues, una vez eliminados dichos términos, la función que queda y sobre la que va a actuar el operador de simetría A_g es

$$F = \frac{1}{8} \left\{ x^6 + y^6 + z^6 + (3-5\Phi)(x^2z^4 + y^2x^4 + z^2y^4) + (5\Phi-2)(x^4z^2 + y^4x^2 + z^4y^2) + 14(xyz)^2 \right\}$$

Obviando el factor $\frac{1}{8}$, si aplicamos el operador de proyección A_g sobre F, quedaría:

$$\begin{aligned} \hat{P}_{A_g}^F &= \hat{P}^A \mathcal{G}(x^6+y^6+z^6) + (3-5\Phi)\hat{P}^A \mathcal{G}(x^2z^4+y^2x^4+z^2y^4) + (5\Phi-2)\hat{P}^A \mathcal{G}(x^4z^2+ \\ &+ y^4x^2+z^4y^2) + 14\hat{P}^A \mathcal{G}(xyz)^2 = \\ &= \frac{1}{16} \left\{ 7x^6+7y^6+7z^6+3(7-\Phi)(x^4y^2+y^4z^2+z^4x^2)+3(6+\Phi)(x^4z^2+y^4x^2+z^4y^2) + \right. \\ &\quad \left. +54(xyz)^2 \right\} + \frac{1}{80} \left\{ (26-33\Phi)(x^6+y^6+z^6)-3(3-5\Phi)(x^4z^2+y^4x^2+z^4y^2)+ \right. \\ &\quad \left. +3(17-80\Phi)(x^4y^2+y^4z^2+z^4x^2)+18(34-5\Phi)(xyz)^2 \right\} + \frac{1}{80} \left\{ (33\Phi-7)(x^6+y^6+ \right. \\ &\quad \left. +z^6)-3(5\Phi-2)(x^4y^2+y^4z^2+z^4x^2)+3(80\Phi-63)(x^4z^2+y^4x^2+z^4y^2)+18(5\Phi+29) \cdot \right. \\ &\quad \left. \cdot (xyz)^2 \right\} + \frac{14}{80} \left\{ x^6+y^6+z^6+(3-5\Phi)(x^4y^2+y^4z^2+z^4x^2)+(5\Phi-2)(x^4z^2+y^4x^2+ \right. \\ &\quad \left. +z^4y^2)+26(xyz)^2 \right\} = \\ &= \frac{68}{80} \left\{ x^6+y^6+z^6-(5\Phi-3)(x^4y^2+y^4z^2+z^4x^2)+(5\Phi-2)(x^4z^2+y^4x^2+z^4y^2)+ \right. \\ &\quad \left. +26(xyz)^2 \right\} \end{aligned}$$

Procediendo de igual forma para las demás especies de simetría se obtienen las restantes funciones expresadas en coordenadas cartesianas. Si sobre ellas realizamos el cambio de coordenadas propuesto por (18), y expresamos el resultado subsiguiente como combinaciones lineales de armónicos esféricos obtendremos las autofunciones de orden cero que aparecen relacionadas en la Tabla V.1

TABLA V.1.- Autofunciones de orden cero adaptadas en simetría para las vibraciones G_u de I_h

Estado	Autofunción
/0> A_g	$R_{00}Y_{00}$
/1> G_u	$R_{11}Y_{32}^s$
	$R_{11}(3/8)^{1/2} \{ \Phi Y_{33}^c - \Phi^{-2}(3)^{-1/2} Y_{31}^c \}$
	$R_{11}(3/8)^{1/2} \{ -\Phi^{-1} Y_{33}^s - \Phi^2(3)^{-1/2} Y_{31}^s \}$
	$R_{11}(3/4)^{1/2} \{ -(3)^{-1/2} Y_{32}^c + Y_{30} \}$
/2> A_g	$R_{20}(3003/8192)^{1/2} \{ (250/3003)^{1/2} Y_{66}^c - (100/819)^{1/2} Y_{64}^c - (50/273)^{1/2} Y_{62}^c +$ $+ (100/5733)^{1/2} Y_{60}^c + (32/21) Y_{00} \}$

TABLA V.1.- Continuación

Estado	Autofunción
$ 2\rangle G_g$	$R_{22}(429/4)^{1/2} \left\{ -\frac{5}{8}(13)^{-1/2} \left[(5/462)^{1/2} Y_{66}^{-c} - (7/121)^{1/2} Y_{64}^c + (1/42)^{1/2} Y_{62}^c + (1/11) Y_{60} \right] + \frac{2}{33} \left[(5/7)^{1/2} Y_{44}^c + Y_{40} \right] \right\}$
	$R_{22}(429/4)^{1/2} \left\{ -\frac{5}{2}(11193 - 4095\Phi)^{-1/2} \left[(9 - 4\Phi)(3/88)^{1/2} Y_{65}^s + (23 - 36\Phi)(4840)^{-1/2} Y_{63}^s + (29/22) Y_{61}^s \right] + \frac{1}{33}(2)^{1/2} \left[(\Phi^{-2} + 2)(7)^{-1/2} Y_{43}^s - \Phi Y_{41}^s \right] \right\}$
	$R_{22}(429/4)^{1/2} \left\{ -\frac{5}{2}(11193 - 4095\Phi)^{-1/2} \left[(\Phi + 5)(3/88)^{1/2} Y_{65}^c + (37 - 39\Phi)(4840)^{-1/2} Y_{63}^c + (41 - 15\Phi)(22)^{-1} Y_{61}^c \right] + \frac{1}{33}(2)^{1/2} \left[(2 + \Phi^2)(7)^{-1/2} Y_{43}^{-c} + \Phi^{-1} Y_{41}^c \right] \right\}$
	$R_{22}(429/4)^{1/2} \left\{ -\frac{5}{2}(11193 - 4095\Phi)^{-1/2} \left[(14 - 3\Phi)(1/88)^{1/2} Y_{66}^s + (5\Phi - 4)(3/121)^{1/2} Y_{64}^s + \frac{7}{44}(14 - 3\Phi)(2/5)^{1/2} Y_{62}^s \right] + \frac{2}{33}(7)^{-1/2} \left[(5)^{1/2} Y_{44}^s + (7)^{1/2} Y_{42}^s \right] \right\}$

TABLA V.1.- Continuación

Estado
/2> H_g

Autofunción

$$R_{22} \frac{3}{16}(455)^{1/2} \left\{ -\frac{5}{11}(2/91)^{1/2} \left[-\frac{1}{2}(55/3)^{1/2} Y_{66}^c + \frac{1}{3}(2)^{-1/2} Y_{64}^c + \frac{5}{2}(3)^{-1/2} Y_{62}^c + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{3}(7/2)^{1/2} Y_{60} \right] + \frac{1}{33} \left[\frac{1}{2}(5/7)^{1/2} Y_{44}^{-c} - Y_{42}^c + \frac{5}{14} Y_{40} \right] - \frac{8}{21}(5)^{-1/2} Y_{20} \right\}$$

$$R_{22} \frac{1}{16}(1365)^{1/2} \left\{ -\frac{10}{11}(2/91)^{1/2} \left[\frac{1}{4}(11/3)^{1/2} Y_{66}^c + \frac{1}{2}(5/2)^{1/2} Y_{64}^c + \frac{1}{4}(5/3)^{1/2} Y_{62}^c + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{2}(35/2)^{1/2} Y_{60} \right] + \frac{1}{11} \left[\frac{1}{6}(7)^{1/2} Y_{44}^c - \frac{1}{7}(5)^{1/2} Y_{42}^c - \frac{1}{6}(5)^{1/2} Y_{40} \right] - \right. \\ \left. - \frac{8}{7}(15)^{-1/2} Y_{22}^c \right\}$$

$$R_{22} \frac{1}{8}(455)^{1/2} \left\{ 5(1183 - 273\Phi)^{-1/2} \left[\frac{1}{4}(2 - 3\Phi)(2/11)^{1/2} Y_{66}^s + \frac{1}{11}(3)^{1/2}(\Phi - 8) Y_{64}^s + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{5}{22}(5/2)^{1/2}(3\Phi - 2) Y_{62}^s \right] - \frac{2}{77}(5/3)^{1/2} \left[(7/5)^{1/2} Y_{44}^s - Y_{42}^s \right] - \right. \\ \left. - \frac{4}{7}(5)^{-1/2} Y_{22}^s \right\}$$

$$R_{22} \frac{1}{8}(455)^{1/2} \left\{ 5(1183 - 273\Phi)^{-1/2} \left[\frac{1}{2}(5\Phi - 7)(3/22)^{1/2} Y_{65}^c + \frac{1}{22}(5/2)^{1/2}(5 + 9\Phi) Y_{63}^c + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{22}(13 - 3\Phi) Y_{61}^c \right] - \frac{2}{77}(6)^{-1/2} \left[\Phi^{-1}(7)^{1/2} Y_{43}^c + (\Phi + 3) Y_{41}^c \right] - \right. \\ \left. - \frac{4}{7}(5)^{-1/2} Y_{21}^c \right\}$$

TABLA V.1.- Continuación

Estado	Autofunción
$/2 > H_g$	$R_{22} \frac{1}{8}(455)^{1/2} \left\{ 5(1183 - 273\Phi)^{-1/2} \left[\frac{1}{2}(4\Phi + 1)(3/22)^{1/2} Y_{65}^s + \frac{1}{22}(5/2)^{1/2}(19 - 12\Phi) Y_{63}^s - \frac{1}{2} Y_{61}^s \right] + \frac{2}{77}(6)^{-1/2} \left[\Phi(7)^{1/2} Y_{43}^s + (3 - \Phi^{-1}) Y_{41}^s \right] - \frac{4}{7}(5)^{-1/2} Y_{21}^s \right\}$

2.- Vibraciones H_g de moléculas con simetría I_h .

Para el caso de vibraciones H de moléculas icosaédricas, es preciso que cuando $v = 1$ sea $g = 5$, lo cual nos hace descender hasta el grupo $SO(5)$ que es el grupo de rotaciones del oscilador armónico isótropo en cinco dimensiones. Las autofunciones de orden cero para los distintos niveles que aparecen en la reducción de la v -sima potencia simétrica $[H^v]$ podrían construirse, pues por adaptación en simetría de las partes angulares de las autofunciones del oscilador armónico isótropo en cinco dimensiones dadas por (IV.14) haciendo $n = 5$, ya que las partes radiales dadas por (IV.18) son invariantes a las operaciones de simetría del grupo. Sin embargo, hemos seguido el procedimiento alternativo de tomar como funciones, otras que se transformen como bases de H_g y sus potencias simétricas en I_h , al igual que se hizo en el caso de las vibraciones G_u de este mismo tipo de moléculas.

En el caso de vibraciones H_g de I_h , se pueden relacionar directamente con las vibraciones D_{2g} de K_h , y esta relación es completa en el sentido de que la representación irreducible D_{2g} de K_h genera en I_h , al descender en simetría, la representación H_g , no existiendo por tanto parentaje fraccional entre ambas representaciones.

De acuerdo con la Teoría de Grupos (9), los sucesivos niveles sobretono $[H_g^v]$ se desdoblarán según

$$\begin{array}{ll}
 v = 0 & A_g \\
 v = 1 & H_g \\
 v = 2 & [H_g^2] = A_g + G_g + 2H_g
 \end{array}$$

Entre estos niveles y los correspondientes a la v -sima potencia simétrica $[D_{2g}^v]$ de K_h cabe establecer la siguiente relación:

	K_h	I_h
$v = 0$	D_{0g}	A_g
$v = 1$	D_{2g}	H_g
$v = 2$	$[D_{2g}^2] = D_{0g} + D_{2g} + D_{4g}$	$[H_g^2] = A_g + H_g + (G_g + H_g)$

Como se puede ver, el parentaje entre las distintas representaciones D_{lg} de K_h y las correspondientes representaciones irreducibles de I_h , se puede establecer de forma unívoca y, ya en el nivel $v = 2$, se observa la eliminación de la degeneración accidental debido a la anarmonicidad icosaédrica. Por este motivo, los cálculos se han hecho extensivos hasta ese nivel $v = 2$.

Las autofunciones de orden cero para las vibraciones H_g de moléculas con simetría I_h se encuentran relacionadas en la Tabla V.2

TABLA V.2.- Autofunciones de orden cero adaptadas en simetría para las vibraciones H_g de I_h

Estado	Autofunción
$ 0,0\rangle A_g$	$R_{00}Y_{00}$
$ 1,2\rangle H_g$	$R_{11}(Y_{22}^{c,s}, Y_{21}^{c,s}, Y_{20})$
$ 2,0\rangle A_g$	$R_{20}Y_{00}$
$ 2,2\rangle H_g$	$R_{22}(Y_{22}^{c,s}, Y_{21}^{c,s}, Y_{20})$
$ 2,4\rangle G_g$	$R_{22}(7/12)^{1/2} \{ (5/7)^{1/2}Y_{44}^c + Y_{40} \}$
	$R_{22}(7/24)^{1/2} \{ (2 + \phi^{-2})(7)^{-1/2}Y_{43}^s - \phi Y_{41}^s \}$
	$R_{22}(7/24)^{1/2} \{ -(2 + \phi^2)(7)^{-1/2}Y_{43}^c + \phi^{-1}Y_{41}^c \}$
	$R_{22}(1/12)^{1/2} \{ (5)^{1/2}Y_{44}^s + (7)^{1/2}Y_{42}^s \}$

TABLA V.2.- Continuación

Estado	Autofunción
$/2,4\rangle H_g$	$R_{22}(1/12)^{1/2} \left\{ -(7)^{1/2} Y_{44}^c + (5)^{1/2} Y_{40} \right\}$
	$R_{22} Y_{42}^{-c}$
	$R_{22}(1/24)^{1/2} \left\{ -(7)^{1/2} \Phi Y_{43}^s - (3 - \Phi^{-1}) Y_{41}^s \right\}$
	$R_{22}(1/24)^{1/2} \left\{ (7)^{1/2} \Phi^{-1} Y_{43}^c + (3 + \Phi) Y_{41}^c \right\}$
	$R_{22}(5/12)^{1/2} \left\{ (7/5)^{1/2} Y_{44}^s - Y_{42}^s \right\}$

V.B.- Cálculo de las perturbaciones.

En el caso de las vibraciones G_u y H_g de moléculas con simetría I_h , el cálculo de perturbaciones se limita al cálculo de energías perturbadas. El cálculo de las autofunciones perturbadas no se ha hecho puesto que no se han calculado intensidades de transiciones activas en I.R. habida cuenta la inactividad en I.R. de las vibraciones H_g , y teniendo en cuenta que en el caso de las vibraciones G_u , para que aparezca una transición activa en I.R. hay que remontarse al segundo sobretono, el cual será, presumiblemente, difícil de observar.

Así pues, el cálculo de perturbaciones se limita al uso de la expresión (III.37), es decir, vamos a utilizar perturbaciones de primer orden porque, como se verá más adelante, provocan todo el desdoblamiento previsto por la Teoría de Grupos. Asimismo, el cálculo de energías perturbadas se ha hecho hasta el nivel $v = 2$ puesto que ya en ese nivel se pone de manifiesto la anarmonicidad icosaédrica en la eliminación de la degeneración accidental de los niveles, originada, como ya se ha dicho anteriormente, por las imperfecciones del modelo del oscilador armónico isótropo.

1.- Energías perturbadas para vibraciones G_u .

Los elementos de matriz puramente radiales han sido calculados con la ayuda de las Tablas (III.9) y (III.10), haciendo $g = 4$ en las expresiones de V y L . Por su parte, los elementos de matriz angulares necesarios para nuestros cálculos han sido evaluados con ayuda de la Tabla (III.14). Antes de proceder a tabular los resultados para la energía, vamos a desarrollar explícitamente el cálculo

lo para el nivel $|2\rangle H_g$.

En principio vamos a considerar únicamente la evaluación del elemento de matriz angular, dejando para más adelante la evaluación de los elementos de matriz radiales.

1ª Compañera

$$\begin{aligned}
 \langle \Psi_k | \Delta H | \Psi_k \rangle &= \langle \frac{3}{16}(455)^{1/2} \left\{ -\frac{5}{11}(\frac{2}{91})^{1/2} \left[\frac{1}{2}(\frac{55}{3})^{1/2} Y_{66}^c + \frac{1}{3}(2)^{-1/2} Y_{64}^c + \frac{5}{2}(3)^{-1/2} Y_{62}^c \right. \right. \\
 &+ \left. \frac{1}{3}(\frac{7}{2})^{1/2} Y_{60} \right] + \frac{1}{33} \left[\frac{1}{2}(\frac{5}{7})^{1/2} Y_{44}^{-c} - Y_{42}^c + \frac{5}{14} Y_{40} \right] - \frac{8}{21}(5)^{-1/2} Y_{20} \left. \right\} \left(\frac{105}{22} \right)^{1/2} Y_{66}^c - \\
 &- (7)^{1/2} Y_{64}^c - \left(\frac{21}{2} \right)^{1/2} Y_{62}^c + Y_{60} \left| \frac{3}{16}(455)^{1/2} \left\{ -\frac{5}{11}(\frac{2}{91})^{1/2} \left[\frac{1}{2}(\frac{55}{3})^{1/2} Y_{66}^c + \right. \right. \right. \\
 &+ \left. \frac{1}{3}(2)^{-1/2} Y_{64}^c + \frac{5}{2}(3)^{-1/2} Y_{62}^c + \frac{1}{3}(\frac{7}{2})^{1/2} Y_{60} \right] + \frac{1}{33} \left[\frac{1}{2}(\frac{5}{7})^{1/2} Y_{44}^{-c} - Y_{42}^c + \frac{5}{14} Y_{40} \right] - \\
 &- \left. \frac{8}{21}(5)^{-1/2} Y_{20} \right\} \rangle = \frac{4095}{256} \left\{ \frac{1000}{33033} \langle \frac{1}{4} [(5)^{1/2} Y_{62}^c + (11)^{1/2} Y_{66}^c] | \Delta H | \frac{1}{4} [(5)^{1/2} Y_{62}^c + \right. \\
 &+ (11)^{1/2} Y_{66}^c] \rangle + \frac{200}{99099} \langle \frac{1}{2}(2)^{-1/2} [(7)^{1/2} Y_{60} + Y_{64}^c] | \Delta H | \frac{1}{2}(2)^{-1/2} [(7)^{1/2} Y_{60} + \\
 &+ Y_{64}^c] \rangle + \frac{5}{17787} \langle \frac{1}{2}(3)^{-1/2} [(5)^{1/2} Y_{40} + (7)^{1/2} Y_{44}^c] | \Delta H | \frac{1}{2}(3)^{-1/2} [(5)^{1/2} Y_{40} + \\
 &+ (7)^{1/2} Y_{44}^c] \rangle + \frac{1}{1089} \langle Y_{42}^c | \Delta H | Y_{42}^c \rangle + \frac{16}{231}(\frac{10}{91})^{1/2} \left[-\frac{1}{3}(\frac{7}{2})^{1/2} \langle Y_{64}^c | Y_{64}^c | Y_{20} \rangle \right. \\
 &+ \left. \frac{1}{3}(\frac{7}{2})^{1/2} \langle Y_{60} | Y_{60} | Y_{20} \rangle \right] - \frac{10}{363}(\frac{2}{91})^{1/2} \left[+\frac{5}{42}(\frac{7}{2})^{1/2} \langle Y_{40} | Y_{60} | Y_{60} \rangle - \right. \\
 &- \frac{5}{42}(\frac{7}{2})^{1/2} \langle Y_{40} | Y_{64}^c | Y_{64}^c \rangle - \frac{1}{6}(\frac{35}{2})^{1/2} \langle Y_{44}^{-c} | Y_{64}^c | Y_{60} \rangle + \frac{1}{6}(\frac{5}{14})^{1/2} \langle Y_{44}^{-c} | Y_{60} | Y_{64}^c \rangle - \\
 &- \frac{25}{28}(\frac{7}{2})^{1/2} \langle Y_{40} | Y_{62}^c | Y_{62}^c \rangle + \frac{25}{28}(\frac{7}{2})^{1/2} \langle Y_{40} | Y_{66}^c | Y_{66}^c \rangle + \frac{25}{4}(22)^{-1/2} \langle Y_{44}^{-c} | Y_{66}^c | \\
 &Y_{62}^c \rangle - \frac{5}{4}(\frac{5}{2})^{1/2} \langle Y_{44}^{-c} | Y_{62}^c | Y_{62}^c \rangle - \frac{5}{4}(\frac{11}{2})^{1/2} \langle Y_{44}^{-c} | Y_{62}^c | Y_{66}^c \rangle \left. \right] - \\
 &- \frac{16}{363}(5)^{-1/2} \left[\frac{5}{14} \langle Y_{40} | Y_{60} | Y_{20} \rangle - \frac{1}{2}(5)^{1/2} \langle Y_{44}^{-c} | Y_{64}^c | Y_{20} \rangle + \left(\frac{21}{2} \right)^{1/2} \langle Y_{42}^c | Y_{62}^c | \right. \\
 &Y_{20} \rangle \left. \right] + \frac{16}{231}(\frac{10}{91})^{1/2} \left[-\frac{5}{2}(\frac{7}{2})^{1/2} \langle Y_{62}^c | Y_{62}^c | Y_{20} \rangle + \frac{5}{2}(\frac{7}{2})^{1/2} \langle Y_{66}^c | Y_{66}^c | Y_{20} \rangle \right] \\
 &= \frac{1220}{3553}(\frac{13}{\pi})^{1/2}
 \end{aligned}$$

2* Compañera

$$\begin{aligned}
\langle \Psi_k | \Delta H | \Psi_k \rangle &= \left\langle \frac{1}{16}(1365)^{1/2} \left\{ -\frac{10}{11} \left(\frac{2}{91}\right)^{1/2} \left[\frac{1}{4} \left(\frac{11}{3}\right)^{1/2} Y_{66}^c + \frac{1}{2} \left(\frac{5}{2}\right)^{1/2} Y_{64}^c + \right. \right. \right. \\
&+ \left. \frac{1}{4} \left(\frac{5}{3}\right)^{1/2} Y_{62}^c + \frac{1}{2} \left(\frac{35}{2}\right)^{1/2} Y_{60}^c \right] + \frac{1}{11} \left[\frac{1}{6} (7)^{1/2} Y_{44}^c - \frac{1}{7} (5)^{1/2} Y_{42}^c - \frac{1}{6} (5)^{1/2} Y_{40}^c \right] - \\
&- \left. \frac{8}{7} (15)^{-1/2} Y_{22}^c \right\} \left| \left(\frac{105}{22}\right)^{1/2} Y_{66}^c - (7)^{1/2} Y_{64}^c - \left(\frac{21}{2}\right)^{1/2} Y_{62}^c + Y_{60}^c \right| \\
&\frac{1}{16}(1365)^{1/2} \left\{ -\frac{10}{11} \left(\frac{2}{91}\right)^{1/2} \left[\frac{1}{4} \left(\frac{11}{3}\right)^{1/2} Y_{66}^c + \frac{1}{2} \left(\frac{5}{2}\right)^{1/2} Y_{64}^c + \frac{1}{4} \left(\frac{5}{3}\right)^{1/2} Y_{62}^c + \frac{1}{2} \left(\frac{35}{2}\right)^{1/2} Y_{60}^c \right] + \right. \\
&+ \left. \frac{1}{11} \left[\frac{1}{6} (7)^{1/2} Y_{44}^c - \frac{1}{7} (5)^{1/2} Y_{42}^c - \frac{1}{6} (5)^{1/2} Y_{40}^c \right] - \frac{8}{7} (15)^{-1/2} Y_{22}^c \right\} \rangle = \\
&= \frac{1365}{256} \left\{ \frac{200}{33033} \langle (5)^{1/2} Y_{62}^c + (11)^{1/2} Y_{66}^c | \Delta H | (5)^{1/2} Y_{62}^c + (11)^{1/2} Y_{66}^c \rangle + \right. \\
&+ \frac{1000}{11011} \langle \frac{1}{2} (2)^{-1/2} [(7)^{1/2} Y_{60}^c + Y_{64}^c] | \Delta H | \frac{1}{2} (2)^{-1/2} [(7)^{1/2} Y_{60}^c + Y_{64}^c] \rangle + \\
&+ \frac{1}{363} \langle \frac{1}{2} (3)^{-1/2} [(5)^{1/2} Y_{40}^c - (7)^{1/2} Y_{44}^c] | \Delta H | \frac{1}{2} (3)^{-1/2} [(5)^{1/2} Y_{40}^c - (7)^{1/2} Y_{44}^c] \rangle + \\
&+ \frac{5}{5929} \langle Y_{42}^c | \Delta H | Y_{42}^c \rangle - \frac{160}{77} \left(\frac{2}{1365}\right)^{1/2} \left[\frac{7}{4} (15)^{1/2} \langle Y_{60}^c | Y_{62}^c | Y_{22}^c \rangle + \right. \\
&+ \frac{1}{4} \left(\frac{5}{3}\right)^{1/2} \langle Y_{62}^c | Y_{60}^c | Y_{22}^c \rangle + \frac{5}{4} \left(\frac{21}{11}\right)^{1/2} \langle Y_{64}^c | Y_{66}^c | Y_{22}^c \rangle - \frac{1}{4} (105)^{1/2} \langle Y_{64}^c | Y_{62}^c | Y_{22}^c \rangle - \\
&- \frac{1}{4} \left(\frac{35}{3}\right)^{1/2} \langle Y_{62}^c | Y_{64}^c | Y_{22}^c \rangle - \left. \frac{1}{4} \left(\frac{77}{3}\right)^{1/2} \langle Y_{66}^c | Y_{64}^c | Y_{22}^c \rangle \right] - \\
&- \frac{16}{77} (15)^{-1/2} \left[\frac{1}{6} \left(\frac{105}{2}\right)^{1/2} \langle Y_{40}^c | Y_{62}^c | Y_{22}^c \rangle + \frac{7}{6} \left(\frac{15}{22}\right)^{1/2} \langle Y_{44}^c | Y_{66}^c | Y_{22}^c \rangle - \right. \\
&- \frac{7}{6} \left(\frac{3}{2}\right)^{1/2} \langle Y_{44}^c | Y_{62}^c | Y_{22}^c \rangle + \frac{1}{7} (35)^{1/2} \langle Y_{42}^c | Y_{64}^c | Y_{22}^c \rangle - \left. \frac{1}{7} (5)^{1/2} \langle Y_{42}^c | Y_{60}^c | Y_{22}^c \rangle \right] - \\
&- \frac{20}{121} \left(\frac{2}{91}\right)^{1/2} \left[\frac{5}{12} \left(\frac{7}{2}\right)^{1/2} \langle Y_{60}^c | Y_{60}^c | Y_{40}^c \rangle + \frac{5}{12} \left(\frac{7}{2}\right)^{1/2} \langle Y_{64}^c | Y_{64}^c | Y_{40}^c \rangle - \right. \\
&- \frac{7}{12} \left(\frac{35}{2}\right)^{1/2} \langle Y_{60}^c | Y_{64}^c | Y_{44}^c \rangle + \frac{1}{12} \left(\frac{35}{2}\right)^{1/2} \langle Y_{64}^c | Y_{60}^c | Y_{44}^c \rangle + \frac{5}{24} \left(\frac{7}{2}\right)^{1/2} \langle Y_{62}^c | Y_{62}^c | Y_{40}^c \rangle \\
&- \frac{5}{24} \left(\frac{7}{2}\right)^{1/2} \langle Y_{66}^c | Y_{66}^c | Y_{40}^c \rangle + \frac{35}{24} (22)^{-1/2} \langle Y_{62}^c | Y_{66}^c | Y_{44}^c \rangle - \frac{7}{24} \left(\frac{5}{2}\right)^{1/2} \langle Y_{62}^c | Y_{62}^c | Y_{44}^c \rangle \\
&- \frac{7}{24} \left(\frac{11}{2}\right)^{1/2} \langle Y_{66}^c | Y_{62}^c | Y_{44}^c \rangle + \frac{5}{4} \langle Y_{60}^c | Y_{62}^c | Y_{42}^c \rangle - \frac{5}{28} \left(\frac{105}{11}\right)^{1/2} \langle Y_{64}^c | Y_{66}^c | Y_{42}^c \rangle + \\
&+ \frac{5}{28} (21)^{1/2} \langle Y_{64}^c | Y_{62}^c | Y_{42}^c \rangle + \frac{5}{28} \left(\frac{7}{3}\right)^{1/2} \langle Y_{62}^c | Y_{64}^c | Y_{42}^c \rangle - \frac{5}{28} (3)^{-1/2} \langle Y_{62}^c | Y_{60}^c | Y_{42}^c \rangle \\
&+ \left. \frac{1}{4} \left(\frac{55}{21}\right)^{1/2} \langle Y_{66}^c | Y_{64}^c | Y_{42}^c \rangle \right] \left. \right\} = \frac{1220}{3553} \left(\frac{13}{\pi}\right)^{1/2}
\end{aligned}$$

3ª Compañera

$$\begin{aligned}
\langle \Psi_k | \Delta H | \Psi_k \rangle &= \left\langle \frac{1}{8}(455)^{1/2} \left\{ 5(1183-273\Phi)^{-1/2} \left[\frac{1}{4} \left(\frac{2}{11} \right)^{1/2} (2-3\Phi) Y_{66}^s + \right. \right. \right. \\
&+ \left. \frac{1}{11} (3)^{1/2} (\Phi-8) Y_{64}^s + \frac{5}{22} \left(\frac{5}{2} \right)^{1/2} (3\Phi-2) Y_{62}^s \right] - \frac{2}{77} \left(\frac{5}{3} \right)^{1/2} \left[\left(\frac{7}{5} \right)^{1/2} Y_{44}^s - Y_{42}^s \right] - \right. \\
&\left. \left. - \frac{4}{7} (5)^{-1/2} Y_{22}^s \right\} \left| \left(\frac{105}{22} \right)^{1/2} Y_{66}^c - (7)^{1/2} Y_{64}^c - \left(\frac{21}{2} \right)^{1/2} Y_{62}^c + Y_{60} \right| \right. \\
&\left. \frac{1}{8} (455)^{1/2} \left\{ 5(1183-273\Phi)^{-1/2} \left[\frac{1}{4} \left(\frac{2}{11} \right)^{1/2} (2-3\Phi) Y_{66}^s + \frac{1}{11} (3)^{1/2} (\Phi-8) Y_{64}^s + \right. \right. \right. \\
&+ \left. \frac{5}{22} \left(\frac{5}{2} \right)^{1/2} (3\Phi-2) Y_{62}^s \right] - \frac{2}{77} \left(\frac{5}{3} \right)^{1/2} \left[\left(\frac{7}{5} \right)^{1/2} Y_{44}^s - Y_{42}^s \right] - \frac{4}{7} (5)^{-1/2} Y_{22}^s \right\} \rangle = \\
&= \frac{455}{64} \left\{ \frac{25}{1456(13-3\Phi)} \left[\frac{(13-3\Phi)}{88} \langle Y_{66}^s | Y_{60} | Y_{66}^s \rangle - \frac{3}{22} \left(\frac{7}{11} \right)^{1/2} (23\Phi-19) \cdot \right. \right. \\
&\cdot \langle Y_{66}^s | Y_{62}^c | Y_{64}^s \rangle - \frac{25}{44} \left(\frac{7}{55} \right)^{1/2} (3\Phi-13) \langle Y_{66}^s | Y_{64}^c | Y_{62}^s \rangle + \frac{15}{121} (13-3\Phi) \cdot \\
&\cdot \langle Y_{64}^s | Y_{60} | Y_{64}^s \rangle + \frac{75}{242} \left(\frac{7}{11} \right)^{1/2} (23\Phi-19) \langle Y_{64}^s | Y_{66}^c | Y_{62}^s \rangle - \frac{75}{242} \left(\frac{7}{5} \right)^{1/2} (23\Phi-19) \cdot \\
&\cdot \langle Y_{64}^s | Y_{62}^c | Y_{62}^s \rangle + \frac{125}{968} (7)^{1/2} (13-3\Phi) \langle Y_{62}^s | Y_{64}^c | Y_{62}^s \rangle + \frac{125}{968} (13-3\Phi) \cdot \\
&\cdot \langle Y_{62}^s | Y_{60} | Y_{62}^s \rangle \left. \right] + \frac{5}{71148} \left[\frac{7}{5} \langle Y_{44}^s | Y_{60} | Y_{44}^s \rangle - 14 \left(\frac{3}{22} \right)^{1/2} \langle Y_{44}^s | Y_{66}^c | Y_{42}^s \rangle + \right. \\
&+ 14 \left(\frac{3}{10} \right)^{1/2} \langle Y_{44}^s | Y_{62}^c | Y_{42}^s \rangle - (7)^{1/2} \langle Y_{42}^s | Y_{64}^c | Y_{42}^s \rangle + \langle Y_{42}^s | Y_{60} | Y_{42}^s \rangle \left. \right] - \\
&- \frac{5}{308} \left[\frac{5}{273(13-3\Phi)} \right]^{1/2} \left[- \frac{7}{4} \left(\frac{3}{55} \right)^{1/2} (2-3\Phi) \langle Y_{66}^s | Y_{62}^c | Y_{44}^s \rangle + \frac{1}{4} \left(\frac{14}{11} \right)^{1/2} (2-3\Phi) \cdot \right. \\
&\cdot \langle Y_{66}^s | Y_{64}^c | Y_{42}^s \rangle + \frac{3}{11} \left(\frac{7}{15} \right)^{1/2} (\Phi-8) \langle Y_{64}^s | Y_{60} | Y_{44}^s \rangle - \frac{3}{11} \left(\frac{35}{22} \right)^{1/2} (\Phi-8) \cdot \\
&\cdot \langle Y_{64}^s | Y_{66}^c | Y_{42}^s \rangle + \frac{3}{11} \left(\frac{7}{2} \right)^{1/2} (\Phi-8) \langle Y_{64}^s | Y_{62}^c | Y_{42}^s \rangle + \frac{35}{44} \left(\frac{15}{11} \right)^{1/2} (3\Phi-2) \cdot \\
&\cdot \langle Y_{62}^s | Y_{66}^c | Y_{44}^s \rangle - \frac{35}{44} (3)^{1/2} (3\Phi-2) \langle Y_{62}^s | Y_{62}^c | Y_{44}^s \rangle + \frac{25}{44} \left(\frac{14}{5} \right)^{1/2} (3\Phi-2) \cdot \\
&\cdot \langle Y_{62}^s | Y_{64}^c | Y_{42}^s \rangle - \frac{25}{44} \left(\frac{2}{5} \right)^{1/2} (3\Phi-2) \langle Y_{62}^s | Y_{60} | Y_{42}^s \rangle \left. \right] - \frac{1}{14} \left[\frac{5}{91(13-3\Phi)} \right]^{1/2} \cdot \\
&\left[- \frac{1}{4} \left(\frac{14}{11} \right)^{1/2} (2-3\Phi) \langle Y_{66}^s | Y_{64}^c | Y_{22}^s \rangle + \frac{3}{11} \left(\frac{35}{22} \right)^{1/2} (\Phi-8) \langle Y_{64}^s | Y_{66}^c | Y_{22}^s \rangle - \right. \\
&- \frac{3}{11} \left(\frac{7}{2} \right)^{1/2} (\Phi-8) \langle Y_{64}^s | Y_{62}^c | Y_{22}^s \rangle - \frac{25}{44} \left(\frac{14}{5} \right)^{1/2} (3\Phi-2) \langle Y_{62}^s | Y_{64}^c | Y_{22}^s \rangle + \\
&+ \frac{25}{44} \left(\frac{2}{5} \right)^{1/2} (3\Phi-2) \langle Y_{62}^s | Y_{60} | Y_{22}^s \rangle \left. \right] + \frac{1}{539} (3)^{-1/2} \left[7 \left(\frac{3}{22} \right)^{1/2} \langle Y_{44}^s | Y_{66}^c | Y_{22}^s \rangle - \right. \\
&- \left. \left. 7 \left(\frac{3}{10} \right)^{1/2} \langle Y_{44}^s | Y_{62}^c | Y_{22}^s \rangle + (7)^{1/2} \langle Y_{42}^s | Y_{64}^c | Y_{22}^s \rangle - \langle Y_{42}^s | Y_{60} | Y_{22}^s \rangle \right] \right\} = \\
&= \frac{1220}{3553} \left(\frac{13}{\pi} \right)^{1/2}
\end{aligned}$$

4* Compañera

$$\begin{aligned}
\langle \Psi_k | \Delta H | \Psi_k \rangle &= \langle \frac{1}{8}(455)^{1/2} \left\{ 5(1183-273\Phi)^{-1/2} \left[\frac{1}{2}(5\Phi-7) \left(\frac{3}{22}\right)^{1/2} Y_{65}^c + \right. \right. \\
&+ \frac{1}{22} \left(\frac{5}{2}\right)^{1/2} (5+9\Phi) Y_{63}^c + \frac{1}{22} (13-3\Phi) Y_{61}^c \left. \right] - \frac{2}{77} (6)^{-1/2} \left[\Phi^{-1} (7)^{1/2} Y_{43}^c + (\Phi+3) Y_{41}^c \right] - \\
&- \frac{4}{7} (5)^{-1/2} Y_{21}^c \left. \right\} \left| \left(\frac{105}{22}\right)^{1/2} Y_{66}^c - (7)^{1/2} Y_{64}^c - \left(\frac{21}{2}\right)^{1/2} Y_{62}^c + Y_{60}^c \right| \\
&\frac{1}{8}(455)^{1/2} \left\{ 5(1183-273\Phi)^{-1/2} \left[\frac{1}{2}(5\Phi-7) \left(\frac{3}{22}\right)^{1/2} Y_{65}^c + \frac{1}{22} \left(\frac{5}{2}\right)^{1/2} (5+9\Phi) Y_{63}^c + \right. \right. \\
&+ \frac{1}{22} (13-3\Phi) Y_{61}^c \left. \right] - \frac{2}{77} (6)^{-1/2} \left[\Phi^{-1} (7)^{1/2} Y_{43}^c + (\Phi+3) Y_{41}^c \right] - \frac{4}{7} (5)^{-1/2} Y_{21}^c \left. \right\} \rangle = \\
&= \frac{455}{64} \left\{ \frac{25}{91(13-3\Phi)} \left[\frac{3}{88} (74-45\Phi) \langle Y_{65}^c | Y_{60}^c | Y_{65}^c \rangle - \frac{3}{44} \left(\frac{35}{22}\right)^{1/2} (10+7\Phi) \cdot \right. \right. \\
&\cdot \langle Y_{65}^c | Y_{62}^c | Y_{63}^c \rangle - \frac{1}{22} \left(\frac{21}{22}\right)^{1/2} (75\Phi-106) \langle Y_{65}^c | Y_{64}^c | Y_{61}^c \rangle + \\
&+ \frac{5}{968} \left(\frac{105}{22}\right)^{1/2} (106+171\Phi) \langle Y_{63}^c | Y_{66}^c | Y_{63}^c \rangle + \frac{5}{968} (106-171\Phi) \langle Y_{63}^c | Y_{60}^c | Y_{63}^c \rangle - \\
&- \frac{1}{484} \left(\frac{21}{2}\right)^{1/2} (178-69\Phi) \langle Y_{61}^c | Y_{62}^c | Y_{61}^c \rangle + \frac{1}{484} (178-69\Phi) \langle Y_{61}^c | Y_{60}^c | Y_{61}^c \rangle \left. \right] - \\
&- \frac{20}{77} \left[\frac{1}{546(13-3\Phi)} \right]^{1/2} \left[- \frac{21}{4} (11)^{-1/2} (12-7\Phi) \langle Y_{65}^c | Y_{62}^c | Y_{43}^c \rangle + \right. \\
&+ \frac{3}{44} (35)^{1/2} (13\Phi-16) \langle Y_{65}^c | Y_{66}^c | Y_{41}^c \rangle - \frac{1}{2} \left(\frac{21}{22}\right)^{1/2} (13\Phi-16) \langle Y_{65}^c | Y_{64}^c | Y_{41}^c \rangle + \\
&+ \frac{35}{44} \left(\frac{3}{11}\right)^{1/2} (4+5\Phi) \langle Y_{63}^c | Y_{66}^c | Y_{43}^c \rangle + \frac{1}{22} \left(\frac{35}{2}\right)^{1/2} (4+5\Phi) \langle Y_{63}^c | Y_{60}^c | Y_{43}^c \rangle - \\
&- \frac{1}{22} \left(\frac{35}{2}\right)^{1/2} (41\Phi+24) \langle Y_{63}^c | Y_{64}^c | Y_{41}^c \rangle - \frac{1}{44} (105)^{1/2} (41\Phi+24) \langle Y_{63}^c | Y_{62}^c | Y_{41}^c \rangle - \\
&- \frac{7}{22} (13\Phi-16) \langle Y_{61}^c | Y_{64}^c | Y_{43}^c \rangle - \frac{7}{22} \left(\frac{3}{2}\right)^{1/2} (13\Phi-16) \langle Y_{61}^c | Y_{62}^c | Y_{43}^c \rangle - \\
&- \frac{1}{22} \left(\frac{21}{2}\right)^{1/2} (\Phi+36) \langle Y_{61}^c | Y_{62}^c | Y_{41}^c \rangle + \frac{1}{22} (\Phi+36) \langle Y_{61}^c | Y_{60}^c | Y_{41}^c \rangle \left. \right] - \\
&- \frac{8}{7} \left[\frac{5}{91(13-3\Phi)} \right]^{1/2} \left[\frac{3}{44} (5\Phi-7) (35)^{1/2} \langle Y_{65}^c | Y_{66}^c | Y_{21}^c \rangle - \right. \\
&- \frac{1}{44} (5\Phi-7) (462)^{1/2} \langle Y_{65}^c | Y_{64}^c | Y_{21}^c \rangle - \frac{1}{22} (5-9\Phi) \left(\frac{35}{2}\right)^{1/2} \langle Y_{63}^c | Y_{64}^c | Y_{21}^c \rangle - \\
&- \frac{1}{44} (5-9\Phi) (105)^{1/2} \langle Y_{63}^c | Y_{62}^c | Y_{21}^c \rangle - \frac{1}{22} (13-3\Phi) \left(\frac{21}{2}\right)^{1/2} \langle Y_{61}^c | Y_{62}^c | Y_{21}^c \rangle + \\
&+ \frac{1}{22} (13-3\Phi) \langle Y_{61}^c | Y_{60}^c | Y_{21}^c \rangle \left. \right] + \frac{2}{17787} \left[7\Phi^{-2} \left(\frac{105}{22}\right)^{1/2} \langle Y_{43}^c | Y_{66}^c | Y_{43}^c \rangle + \right.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + 7\Phi^{-2} \langle Y_{43}^c | Y_{60} | Y_{43}^c \rangle - 14(3\Phi-2) \langle Y_{43}^c | Y_{64}^c | Y_{41}^c \rangle - \\
& - 14(3\Phi-2) \left(\frac{3}{2}\right)^{1/2} \langle Y_{43}^c | Y_{62}^c | Y_{41}^c \rangle - (10+7\Phi) \left(\frac{21}{2}\right)^{1/2} \langle Y_{41}^c | Y_{62}^c | Y_{41}^c \rangle + \\
& + (10+7\Phi) \langle Y_{41}^c | Y_{60} | Y_{41}^c \rangle \Big] + \frac{16}{539} (30)^{-1/2} \Big[-7\Phi^{-1} \langle Y_{43}^c | Y_{64}^c | Y_{21}^c \rangle - \\
& - 7\Phi^{-1} \left(\frac{3}{2}\right)^{1/2} \langle Y_{43}^c | Y_{62}^c | Y_{21}^c \rangle - (\Phi+3) \left(\frac{21}{2}\right)^{1/2} \langle Y_{41}^c | Y_{62}^c | Y_{21}^c \rangle + \\
& + (\Phi+3) \langle Y_{41}^c | Y_{60} | Y_{21}^c \rangle \Big] = \frac{1220}{3553} \left(\frac{13}{\pi}\right)^{1/2}
\end{aligned}$$

5ª Compañera

$$\begin{aligned}
\langle \Psi_k | \Delta H | \Psi_k \rangle & = \left\langle \frac{1}{8} (455)^{1/2} \left\{ 5(1183-273\Phi)^{-1/2} \left[\frac{1}{2} (4\Phi+1) \left(\frac{3}{22}\right)^{1/2} Y_{65}^s + \right. \right. \right. \\
& + \frac{1}{22} \left(\frac{5}{2}\right)^{1/2} (19-12\Phi) Y_{63}^s - \frac{1}{2} Y_{61}^s \Big] + \frac{2}{77} (6)^{-1/2} \left[\Phi (7)^{1/2} Y_{43}^s + (3-\Phi^{-1}) Y_{41}^s \right] - \\
& \left. \left. - \frac{4}{7} (5)^{-1/2} Y_{21}^s \right\} \Big| \left(\frac{105}{22} \right)^{1/2} Y_{66}^c - (7)^{1/2} Y_{64}^c - \left(\frac{21}{2}\right)^{1/2} Y_{62}^c + Y_{60} \Big| \\
& \frac{1}{8} (455)^{1/2} \left\{ 5(1183-273\Phi)^{-1/2} \left[\frac{1}{2} (4\Phi+1) \left(\frac{3}{22}\right)^{1/2} Y_{65}^s + \frac{1}{22} \left(\frac{5}{2}\right)^{1/2} (19-12\Phi) Y_{63}^s - \right. \right. \\
& \left. \left. - \frac{1}{2} Y_{61}^s \right] + \frac{2}{77} (6)^{-1/2} \left[\Phi (7)^{1/2} Y_{43}^s + (3-\Phi^{-1}) Y_{41}^s \right] - \frac{4}{7} (5)^{-1/2} Y_{21}^s \right\} \Big\rangle = \\
& = \frac{455}{64} \left\{ \frac{25}{91(13-3\Phi)} \left[\frac{3}{88} (17+24\Phi) \langle Y_{65}^s | Y_{60} | Y_{65}^s \rangle - \frac{3}{44} \left(\frac{35}{22}\right)^{1/2} (16\Phi-29) \cdot \right. \right. \\
& \cdot \langle Y_{65}^s | Y_{62}^c | Y_{63}^s \rangle - \frac{3}{44} (35)^{1/2} (4\Phi+1) \langle Y_{65}^s | Y_{66}^c | Y_{61}^s \rangle + \frac{1}{2} \left(\frac{21}{22}\right)^{1/2} (4\Phi+1) \cdot \\
& \cdot \langle Y_{65}^s | Y_{64}^c | Y_{61}^s \rangle + \frac{5}{968} \left(\frac{105}{22}\right)^{1/2} (217+400\Phi) \langle Y_{63}^s | Y_{66}^c | Y_{63}^s \rangle + \frac{5}{968} (217+400\Phi) \cdot \\
& \cdot \langle Y_{63}^s | Y_{60} | Y_{63}^s \rangle + \frac{1}{22} \left(\frac{35}{2}\right)^{1/2} (19-12\Phi) \langle Y_{63}^s | Y_{64}^c | Y_{61}^s \rangle + \\
& + \frac{1}{44} (105)^{1/2} (19-12\Phi) \langle Y_{63}^s | Y_{62}^c | Y_{61}^s \rangle - \frac{1}{4} \left(\frac{21}{2}\right)^{1/2} \langle Y_{61}^s | Y_{62}^c | Y_{61}^s \rangle + \\
& + \frac{1}{4} \langle Y_{61}^s | Y_{60} | Y_{61}^s \rangle \Big] - \frac{20}{77} \left[\frac{1}{546(13-3\Phi)} \right]^{1/2} \left[\frac{21}{4} (11)^{-1/2} (4+5\Phi) \cdot \right. \\
& \cdot \langle Y_{65}^s | Y_{62}^c | Y_{43}^s \rangle - \frac{33}{44} \Phi (35)^{1/2} \langle Y_{65}^s | Y_{66}^c | Y_{41}^s \rangle + \frac{11}{2} \left(\frac{21}{22}\right)^{1/2} \Phi \langle Y_{65}^s | Y_{64}^c | Y_{41}^s \rangle - \\
& \left. - \frac{35}{44} \left(\frac{3}{11}\right)^{1/2} (7\Phi-12) \langle Y_{63}^s | Y_{66}^c | Y_{43}^s \rangle - \frac{1}{22} \left(\frac{35}{2}\right)^{1/2} (7\Phi-12) \langle Y_{63}^s | Y_{60} | Y_{43}^s \rangle + \right.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{2} \left(\frac{35}{2}\right)^{1/2} (8-5\Phi) \langle Y_{63}^s | Y_{64}^c | Y_{41}^s \rangle + \frac{1}{4} (105)^{1/2} (8-5\Phi) \langle Y_{63}^s | Y_{62}^c | Y_{41}^s \rangle - \\
& - \frac{7}{2} \Phi \langle Y_{61}^s | Y_{64}^c | Y_{43}^s \rangle - \frac{7}{2} \Phi \left(\frac{3}{2}\right)^{1/2} \langle Y_{61}^s | Y_{62}^c | Y_{43}^s \rangle - \frac{1}{2} \left(\frac{21}{2}\right)^{1/2} (3-\Phi^{-1}) \cdot \\
& \cdot \langle Y_{61}^s | Y_{62}^c | Y_{41}^s \rangle + \frac{1}{2} (3-\Phi^{-1}) \langle Y_{61}^s | Y_{60}^c | Y_{41}^s \rangle - \\
& - \frac{8}{7} \left[\frac{5}{91(13-3\Phi)} \right]^{1/2} \left[\frac{3}{44} (35)^{1/2} (4\Phi+1) \langle Y_{65}^s | Y_{66}^c | Y_{21}^s \rangle - \frac{1}{2} \left(\frac{21}{22}\right)^{1/2} (4\Phi+1) \cdot \right. \\
& \cdot \langle Y_{65}^s | Y_{64}^c | Y_{21}^s \rangle - \frac{1}{22} \left(\frac{35}{2}\right)^{1/2} (19-12\Phi) \langle Y_{63}^s | Y_{64}^c | Y_{21}^s \rangle - \\
& - \frac{1}{44} (105)^{1/2} (19-12\Phi) \langle Y_{63}^s | Y_{62}^c | Y_{21}^s \rangle + \frac{1}{2} \left(\frac{21}{2}\right)^{1/2} \langle Y_{61}^s | Y_{62}^c | Y_{21}^s \rangle - \\
& - \frac{1}{2} \langle Y_{61}^s | Y_{60}^c | Y_{21}^s \rangle \left. \right] - \frac{2}{17787} \left[7\Phi^2 \left(\frac{105}{22}\right)^{1/2} \langle Y_{43}^s | Y_{66}^c | Y_{43}^s \rangle + \right. \\
& + 7\Phi^2 \langle Y_{43}^s | Y_{60}^c | Y_{43}^s \rangle - 14(3\Phi-1) \langle Y_{43}^s | Y_{64}^c | Y_{41}^s \rangle - 14 \left(\frac{3}{2}\right)^{1/2} (3\Phi-1) \cdot \\
& \cdot \langle Y_{43}^s | Y_{62}^c | Y_{41}^s \rangle - (17-7\Phi) \left(\frac{21}{2}\right)^{1/2} \langle Y_{41}^s | Y_{62}^c | Y_{41}^s \rangle + (17-7\Phi) \langle Y_{41}^s | Y_{60}^c | Y_{41}^s \rangle \left. \right] + \\
& + \frac{16}{539} (30)^{-1/2} \left[7\Phi \langle Y_{43}^s | Y_{64}^c | Y_{21}^s \rangle + 7\Phi \left(\frac{3}{2}\right)^{1/2} \langle Y_{43}^s | Y_{62}^c | Y_{21}^s \rangle + \right. \\
& + (3-\Phi^{-1}) \left(\frac{21}{2}\right)^{1/2} \langle Y_{41}^s | Y_{62}^c | Y_{21}^s \rangle - (3-\Phi^{-1}) \langle Y_{41}^s | Y_{60}^c | Y_{21}^s \rangle \left. \right] = \\
& = \frac{1220}{3553} \left(\frac{13}{\pi}\right)^{1/2}
\end{aligned}$$

Los elementos de matriz radiales correspondientes a estas compañeras tienen los siguientes valores:

$$\langle R_{22} | \beta r^4 | R_{22} \rangle = 20\beta \quad \text{y} \quad \langle R_{22} | \gamma r^6 | R_{22} \rangle = 120\gamma$$

Procediendo de la manera indicada para los sucesivos niveles, hasta $v = 2$, se obtienen los valores de energía que aparecen recogidos en la Tabla V.3.

TABLA V.3.- Energías de los niveles perturbados de vibraciones

 G_u de I_h

Estado	Energía
$ 0\rangle A_g$	$2 h\nu + 6\beta + 24\gamma$
$ 1\rangle G_u$	$3 h\nu + 12\beta + 60\gamma + \frac{2400}{143} \gamma'''$
$ 2\rangle A_g$	$4 h\nu + 24\beta + 168\gamma + \frac{21840}{323} \gamma'''$
$ 2\rangle G_g$	$4 h\nu + 20\beta + 120\gamma + \frac{19200}{323} \gamma'''$
$ 2\rangle H_g$	$4 h\nu + 20\beta + 120\gamma + \frac{146400}{3553} \gamma'''$

$$\gamma''' = \gamma'' (13/\pi)^{1/2}$$

El método operativo es idéntico al expuesto en anteriores ocasiones, arrojando para la energía de los distintos niveles los valores que están recogidos en la Tabla V.4.

2.- Energías perturbadas para las vibraciones H_g de I_h .

Al igual que en caso anterior, los cálculos de energías perturbadas en primer orden para las vibraciones H_g de I_h van a hacerse extensivos hasta el nivel $v = 2$, puesto que ya en ese nivel se manifiesta el desdoblamiento completo previsto por la Teoría de Grupos.

Para este tipo de vibraciones, la energía de orden cero para un nivel $|v\rangle$, vendrá dada por

$$E_v^0 = h\nu \left(v + \frac{5}{2} \right)$$

Los elementos de matriz radiales que intervienen en el cálculo de las energías corregidas se han evaluado con ayuda de las Tablas (III.9) y (III.10), haciendo $g = 5$ en las expresiones de V y L . Los elementos de matriz angulares han sido tomados de la Tabla (III.14).

El método operativo es idéntico al expuesto en anteriores ocasiones, arrojando para la energía de los distintos niveles los valores que están recogidos en la Tabla V.4.

TABLA V.4.- Energías de los niveles perturbados de vibraciones

H_g de I_h

Estado	Energía
$/0,0\rangle A_g$	$\frac{5}{2} h\nu + \frac{35}{4} \beta + \frac{315}{8} \gamma$
$/1,2\rangle H_g$	$\frac{7}{2} h\nu + \frac{63}{4} \beta + \frac{693}{8} \gamma$
$/2,0\rangle A_g$	$\frac{9}{2} h\nu + \frac{119}{4} \beta + \frac{1827}{8} \gamma$
$/2,2\rangle H_g$	$\frac{9}{2} h\nu + \frac{99}{4} \beta + \frac{1287}{8} \gamma$
$/2,4\rangle G_g$	$\frac{9}{2} h\nu + \frac{99}{4} \beta + \frac{1287}{8} \gamma + 45 \gamma'''$
$/2,4\rangle H_g$	$\frac{9}{2} h\nu + \frac{99}{4} \beta + \frac{1287}{8} \gamma - 36 \gamma'''$

$$\gamma''' = \gamma'' (13/\pi)^{1/2}$$

3.- Frecuencias de las transiciones vibracionales.

Las transiciones permitidas en Raman para las vibraciones H_g de moléculas con simetría I_h son las siguientes:

-Fundamental	$ 1,2\rangle H_g - 0,0\rangle A_g$	Raman
-1 ^{er} Sobretono	$ 2,0\rangle A_g - 0,0\rangle A_g$	Raman
	$ 2,2\rangle H_g - 0,0\rangle A_g$	Raman
	$ 2,4\rangle H_g - 0,0\rangle A_g$	Raman
-Bandas Calientes	$ 2,0\rangle A_g - 1,2\rangle H_g$	Raman

Las frecuencias, en cm^{-1} , de estas transiciones se calculan por el procedimiento seguido en el Capítulo III, obteniendo los siguientes resultados:

$$\text{-Fundamental} \quad \nu_{10}^{H_g} = \frac{E_1^{H_g} - E_0^{A_g}}{hc} = \omega + 7\beta^* + \frac{189}{4}\gamma^*$$

$$\text{-1^{er} Sobretono} \quad \nu_{20}^{A_g} = \frac{E_2^{A_g} - E_0^{A_g}}{hc} = 2\omega + 21\beta^* + 189\gamma^*$$

$$\nu_{20}^{H_g} = \frac{E_2^{H_g} - E_0^{A_g}}{hc} = 2\omega + 16\beta^* + \frac{243}{2}\gamma^*$$

$$\nu_{20}'^{H_g} = \frac{E_2^{H_g} - E_0^{A_g}}{hc} = 2\omega + 16\beta^* + \frac{243}{2}\gamma^* - 36\gamma''''^*$$

$$\text{-Bandas Calientes} \quad \nu_{21}^{A_g} = \frac{E_2^{A_g} - E_1^{H_g}}{hc} = \omega + 14\beta^* + \frac{567}{4}\gamma^*$$

$$\text{donde } \omega = \frac{h\nu}{hc} \quad ; \quad \beta^* = \frac{\beta}{hc} \quad ; \quad \gamma^* = \frac{\gamma}{hc} \quad ; \quad \gamma''''^* = \frac{\gamma''''}{hc} .$$

Como consecuencia de este trabajo se han obtenido las siguientes conclusiones:

1).- Se han establecido autofunciones de orden cero para las vibraciones triplemente degeneradas T_{1u} de moléculas con simetría O_h , T_2 de moléculas con simetría T_d y T_{1g} de moléculas con simetría I_h , tomando para ellas directamente la parte radial de las autofunciones para el oscilador armónico isotropo en tres dimensiones y, como parte angular, combinaciones lineales adaptadas en simetría de las del oscilador armónico isotropo antes mencionado. Asimismo, se han establecido autofunciones de orden cero para las vibraciones triplemente degeneradas T_{2g} de moléculas con simetría O_h tomando como parte radial, al igual que en el caso anterior, la del oscilador armónico tridimensional, y las partes angulares se han obtenido construyendo las bases de las representaciones irreducibles que aparecen en la reducción de la v -ésima potencia simétrica de T_{2g} , partiendo para ello de la terna de armónicos esféricos $(Y_{21}^{0,2}, Y_{22}^0)$ que forman una base de la representación T_{2g} en O_h .

2).- Se han establecido autofunciones de orden cero para las vibraciones cuádruplemente degeneradas G_u y quíntuplemente degeneradas H_g de moléculas con simetría I_h . Para las partes radiales de las mismas se han tomado las del oscilador armónico isotropo en cuatro y cinco dimensiones respectivamente. Para las partes

VI.- CONCLUSIONES.

de construcción totalmente análogo al descrito para las vibraciones T_{2g} de O_h , es decir elaborando las bases de las representaciones irreducibles que aparecen en la reducción de la v -ésima potencia simétrica de G_u , partiendo para ello de un cuadrado de

Como consecuencia de este trabajo se han obtenido las siguientes conclusiones:

1ª.- Se han establecido autofunciones de orden cero para las vibraciones triplemente degeneradas T_{1u} de moléculas con simetría O_h , T_2 de moléculas con simetría T_d y T_{1u} de moléculas con simetría I_h , tomando para ello directamente la parte radial de las autofunciones para el oscilador armónico isótropo en tres dimensiones y, como parte angular, combinaciones lineales adaptadas en simetría de las del oscilador armónico isótropo antes mencionado. Asimismo, se han establecido autofunciones de orden cero para las vibraciones triplemente degeneradas T_{2g} de moléculas con simetría O_h tomando como parte radial, al igual que en el caso anterior, la del oscilador armónico tridimensional, y las partes angulares se han obtenido construyendo las bases de las representaciones irreducibles que aparecen en la reducción de la v -sima potencia simétrica de T_{2g} , partiendo para ello de la terna de armónicos esféricos $(Y_{21}^{c,s}, Y_{22}^s)$ que forman una base de la representación T_{2g} en O_h .

2ª.- Se han establecido autofunciones de orden cero para las vibraciones cuádruplemente degeneradas G_u y quíntuplemente degeneradas H_g de moléculas con simetría I_h . Para las partes radiales de las mismas se han tomado las del oscilador armónico isótropo en cuatro y cinco dimensiones respectivamente. Para las partes angulares de las vibraciones G_u se ha seguido un procedimiento de construcción totalmente análogo al descrito para las vibraciones T_{2g} de O_h , es decir elaborando las bases de las representaciones irreducibles que aparecen en la reducción de la v -sima potencia simétrica de G_u , partiendo para ello de un cuartetito de

funciones que forman una base de G_u en I_h . En el caso de las vibraciones H_g de I_h las partes angulares de las autofunciones de los distintos estados se han tomado idénticas a las de los estados de igual simetría que aparecen en las vibraciones T_{1u} de I_h . Esto se ha podido hacer así habida cuenta que las vibraciones H_g de I_h se pueden hacer proceder por descenso en simetría de las vibraciones D_{2g} de K_h no existiendo, en este caso, el problema del parentaje fraccional que sí aparecía en las vibraciones T_{2g} de O_h y G_u de I_h .

3ª.- Se han construido explícitamente las representaciones matriciales T_1 , E y T_2 del grupo puntual O , así como las representaciones matriciales T_1 y H del grupo puntual I .

4ª.- Se han descrito en función de series de coordenadas internas los modos normales de vibración, rotación y traslación presentes en una molécula con simetría I_h , tal como es la especie $B_{12}H_{12}^=$.

5ª.- Se ha elaborado el potencial icosaédrico por el procedimiento usual en la Teoría de Campo Cristalino, es decir, suponiendo doce cargas unidad en los vértices de un icosaedro regular y calculando el potencial creado sobre una carga interior al icosaedro. La expresión para el mismo se ha obtenido también al elaborar la sexta potencia simétrica de la terna $(Y_{11}^{C,S}, Y_{10})$ y proyectar la parte invariante a I_h , con lo que dicho potencial icosaédrico queda inequívocamente establecido.

6ª.- Se ha calculado la energía de los niveles perturbados para el fundamental y estados excitados hasta $v = 3$, de las vibraciones T_{1u} y T_{2g} de O_h , T_2 de T_d y T_{1u} de I_h obteniéndose todo el desdoblamiento previsto por la Teoría de Grupos. Asimismo, se han calculado autofunciones perturbadas para el fundamental y estados

excitados hasta $v = 3$ de las vibraciones T_{1u} de O_h , T_2 de T_d y T_{1u} de I_h , obteniéndose además las frecuencias de las transiciones activas en I.R. y/o Raman para las vibraciones dichas en primer lugar.

7ª.- Se ha calculado la energía de los niveles perturbados para el fundamental y estados excitados hasta $v = 2$ de las vibraciones G_u y H_g de I_h ; en este nivel $v = 2$ ya puede observarse el desdoblamiento debido a la anisotropía icosaédrica. Se han calculado también los valores de frecuencia correspondientes a las transiciones activas en Raman para dichas vibraciones.

8ª.- Se han obtenido expresiones para las intensidades de las transiciones activas en I.R. desde el fundamental hasta cada uno de los estados en que se desdoblan los distintos niveles sobretono de vibraciones T_2 de T_d , T_{1u} de O_h y T_{1u} de I_h , utilizando para ello las autofunciones perturbadas previamente calculadas. Estas expresiones junto con las que gobiernan las frecuencias de las transiciones permitirán determinar constantes de anarmonicidad y parámetros electroópticos. Asimismo, haciendo uso de estas expresiones ha podido darse una justificación razonable al hecho de que en los espectros I.R. para las transiciones correspondientes al segundo sobretono de los modos normales ν_3 y ν_4 de moléculas XY_4 con simetría T_d y del modo normal ν_3 de la molécula de SF_6 de simetría O_h aparezca uno solo de los dos picos esperados.

VII.- BIBLIOGRAFÍA

9ª.- Se ha establecido con todo esto una serie de expresiones teóricas que han de servir para estimular el estudio experimental de los estados vibracionales excitados de moléculas con las simetrías mencionadas, tanto en infrarrojo próximo y medio como en Raman, que puedan confirmar o desautorizar los planteamientos que aquí se han expuesto.

- (1).- E.B. WILSON and J.B. HOWARD.- *J. Chem. Phys.* 4, 260-268 (1936)
- (2).- H.H. NIELSEN.- *Phys. Rev.* 60, 794-810 (1941)
- (3).- H.H. NIELSEN.- *Rev. Mod. Phys.* 23, 90-136 (1951)
- (4).- L. PAULING and E.B. WILSON.- *Introduction to Quantum Mechanics*. McGraw Hill, New York 1935
- (5).- E.B. WILSON, J.C. DECINS and P.C. CROSS.- *Molecular Vibrations*. McGraw Hill, New York 1955
- (6).- E.B. WILSON.- *J. Chem. Phys.* 7, 1047-1052 (1939)
- (7).- E. SCHRODINGER.- *Naturwissenschaften* 13, 664-666 (1926)
- (8).- E. SCHRODINGER.- *Ann. Physik* 79, 489-527 (1926)
- (9).- L. TISZA.- *Z. Physik* 82, 48-72 (1933)
- (10).- G. HERZBERG.- *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*. Van Nostrand, New York 1945
- (11).- J.M. JAUCH and E.L. HILL.- *Phys. Rev.* 57, 641-642 (1940)
- (12).- G.A. BAKER.- *Phys. Rev.* 103, 1119-1120 (1956)
- (13).- S.P. ALLILVEY.- *Soviet Physics, JETP* 6, 156-159 (1958)
- (14).- Yu.N. DEMKOV.- *Soviet Physics, JETP* 9, 63-66 (1959)
- (15).- Yu.N. DEMKOV.- *Soviet Physics, JETP* 17, 1349-1351 (1963)
- (16).- H. WEYL.- *The Theory of Groups and Quantum Mechanics*. Dover, New York 1932
- (17).- R.H. FOWLER.- *Statistical Mechanics*. Cambridge University Press, London 1936
- (18).- P. HUND.- *Z. Physik* 43, 805 (1927)
- (19).- K. NAKA

VII.- BIBLIOGRAFIA.

Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Second Edition. John Wiley, New York 1970

- (1).- E.B. WILSON and J.B. HOWARD.- J. Chem. Phys. 4, 260-268 (1936)
- (2).- H.H. NIELSEN.- Phys. Rev. 60, 794-810 (1941)
- (3).- H.H. NIELSEN.- Rev. Mod. Phys. 23, 90-136 (1951)
- (4).- L. PAULING and E.B. WILSON.- Introduction to Quantum Mechanics. McGraw Hill. New York 1935
- (5).- E.B. WILSON, J.C. DECIUS and P.C. CROSS.- Molecular Vibrations. McGraw Hill. New York 1955
- (6).- E.B. WILSON.- J. Chem. Phys. 7, 1047-1052 (1939)
- (7).- E. SCHRODINGER.- Naturwissenschaften 14, 664-666 (1926)
- (8).- E. SCHRODINGER.- Ann. Physik 79, 489-527 (1926)
- (9).- L. TISZA.- Z. Physik 82, 48-72 (1933)
- (10).- G. HERZBERG.- Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules. Van Nostrand. New York 1945
- (11).- J.M. JAUCH and E.L. HILL.- Phys. Rev. 57, 641-642 (1940)
- (12).- G.A. BAKER.- Phys. Rev. 103, 1119-1120 (1956)
- (13).- S.P. ALLILVEV.- Soviet Physics, JETP 6, 156-159 (1958)
- (14).- Yn.N. DEMKOV.- Soviet Physics, JETP 9, 63-66 (1959)
- (15).- Yn.N. DEMKOV.- Soviet Physics, JETP 17, 1349-1351 (1963)
- (16).- H. WEYL.- The Theory of Groups and Quantum Mechanics. Dover, New York 1932
- (17).- R.H. FOWLER.- Statistical Mechanics. Cambridge University Press. London 1936
- (18).- F. HUND.- Z. Physik 43, 805 (1927)
- (19).- K. NAKAMOTO.- Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Second Edition. John Wiley. New York 1970

- (17).- W.H. SHAFFER and B.J. KROHN.- *J. Mol. Spectrosc.* 53, 723-730 (1975)
- (20).- L.L. BOYLE.- *Spectrochim. Acta* 28A, 1347-1353 (1972)
- (21).- M. TINKHAM.- *Group Theory and Quantum Mechanics*. McGraw Hill. New York 1964
- (22).- W. ELERT.- *Z. Physik* 51, 6-33 (1928)
- (23).- H. WATANABE.- *Operator Methods in Ligand Field Theory*. Prentice Hall. Englewood Cliffs 1966
- (24).- L.L. BOYLE and Z. OZGO.- *Int. J. Quantum Chem.* 7, 383-404 (1973)
- (25).- B.J. LEWIS.- *A Treatise on Crystallography*. Cambridge University Press 1899
- (26).- W.H. SHAFFER.- *Rev. Mod. Phys.* 16, 245-259 (1944)
- (27).- B. MEYER.- *Can. J. Math.* 6, 135-157 (1954)
- (28).- S.L. ALTMANN.- *Proc. Camb. Phil. Soc.* 53, 343-367 (1957)
- (29).- S.L. ALTMANN and C.J. BRADLEY.- *Phil. Trans.* A255, 199-215 (1963)
- (30).- S.L. ALTMANN and A.P. CRACKNELL.- *Rev. Mod. Phys.* 37, 19-32 (1965)
- (31).- C.J. BRADLEY and A.P. CRACKNELL.- *The Mathematical Theory of Symmetry in Solids*. Clarendon Press. London 1972
- (32).- J.J. LOPEZ GONZALEZ y J.F. ARENAS.- *An. Quim.* 283/81 (por aparecer)
- (33).- J.J. LOPEZ GONZALEZ y J.F. ARENAS.- *An. Quim.* 77, 51-54 (1981)
- (34).- C. ECKART.- *Rev. Mod. Phys.* 2, 305-380 (1930)
- (35).- E.P. WIGNER.- *Group Theory and its Applications to the Quantum Mechanics of Atomic Spectra*. Academic Press. New York 1959.
- (36).- E. SCHRODINGER.- *Ann. Physik* 80, 437-490 (1926)

- (37).- W.H. SHAFFER and B.J. KROHN.- J. Mol. Spectrosc. 63, 323-347 (1976)
- (38).- K.T. HECHT.- J. Mol. Spectrosc. 5, 355-389 (1960)
- (39).- C.C. JENSEN, W.B. PERSON, B.J. KROHN and J. OVEREND.- Optics Commun. 20-2, 275-279 (1977)
- (40).- C.D. CANTRELL and H.W. GALBRAITH.- Optics Commun. 18-4, 513-516 (1976)
- (41).- A.C. JEANNOTTE II, D. LEGLER and J. OVEREND.- Spectrochim. Acta 29A, 1915-1921 (1973)
- (42).- L.A. PUGH, T. OWEN and K.N. RAO.- J. Chem. Phys. 59, 1243-1245 (1973)
- (43).- H. KILDAL.- J. Chem. Phys. 67, 1287-1288 (1977)
- (44).- V.V. BERTSEV, T.D. KOLOMIITSEVA and N.M. TSYGANENKO.- Opt. Spektrosk. 37, 463-466 (1974)
- (45).- R.T. LAGEMAN and E.A. JONES.- J. Chem. Phys. 19, 534 (1951)
- (46).- V.D. KLIMOV and E.A. LOBIKOV.- Opt. Spektrosk. 30, 48 (1971)
- (47).- H. BRUNET and M. PEREZ.- J. Mol. Spectrosc. 29, 472 (1969)
- (48).- J.D. LOUCK.- J. Mol. Spectros. 4, 298-333 (1960)
- (49).- W. WEBER and M.F. THORPE.- J. Phys. Chem. Solids 36, 967-974 (1975)
- (50).- E.V. CONDON and G.H. SHORTLEY.- The Theory of Atomic Spectra. Cambridge University Press. 1935.