

UNIVERSIDAD DE GRANADA
FACULTAD DE CIENCIAS - DEPARTAMENTO DE QUIMICA-FISICA
SECCION DE ESPECTROGRAFIA

INFLUENCIA DE LA ANARMONICIDAD
EN SOBRETONOS DE VIBRACIONES
MOLECULARES DOBLEMENTE
DEGENERADAS

TESIS DOCTORAL

presentada por

JUAN JESUS LOPEZ GONZALEZ

GRANADA

1978

~~Rev. T 2-20~~

3/50

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA	
- GRANADA -	
Sala	C
Folios	106
Número	75

R.47.572

~~CIENCIAS~~
3/50

UNIVERSIDAD DE GRANADA
FACULTAD DE CIENCIAS - DEPARTAMENTO DE QUIMICA - FISICA
SECCION DE ESPECTROGRAFIA

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA
GRANADA
N.º Documento 613446137
N.º Copia i 15409612

INFLUENCIA DE LA ANARMONICIDAD
EN SOBRETONOS DE VIBRACIONES
MOLECULARES DOBLEMENTE
DEGENERADAS

TESIS DOCTORAL

presentada por

JUAN JESUS LOPEZ GONZALEZ



GRANADA
1978

INFLUENCIA DE LA ANARMONICIDAD EN SOBRETONOS DE VIBRACIONES
MOLECULARES DOBLEMENTE DEGENERADAS.

VISADO en Granada a
22 de Febrero de 1978.

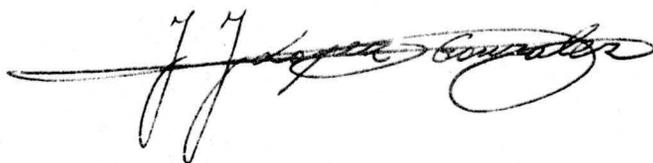
EL DIRECTOR DE LA TESIS.

Trabajo presentado para
aspirar al Grado de DOCTOR
EN CIENCIAS.

Granada 22 de Febrero de 1978.



Firmado: Prof. Juan Fran-
cisco Arenas Rosado, Agre-
gado de "Química Física
(Espectrografía)" de la
Facultad de Ciencias de la
Universidad de Granada.



Firmado: Juan Jesus López
González, Licenciado en Cien-
cias, Sección de Químicas.

Los sabios creen librarse de la filosofía ignorándola o vituperándola.... Los que más la vituperan son precisamente - esclavos de los jirones peor vulgarizados de las peores doctrinas filosóficas.

ENGELS.

A mis padres.

A Carmen.

Esta Tesis Doctoral ha sido realizada durante los cursos 1975-76, 1976-77, 1977-78.

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento:

Al Dr.D. Juan Francisco Arenas Rosado, por su constante apoyo, perseverantes consejos y por sus innumerables enseñanzas tanto científicas como humanas ya desde la licenciatura.

Al Dr.D. Manuel Cortijo Merída, por su interés y ayuda desde mi entrada en el Departamento.

A los compañeros del Departamento por su ayuda y amistad.

A Mercedes Amezcua por su colaboración a la hora de mecanografiar esta memoria.

A los componentes del Departamento de Física Atómica de esta Facultad de Ciencias, por su colaboración en las consultas realizadas en su biblioteca, y de cuyas observaciones han resultado mejoras en algunos puntos de este trabajo.

Al Ministerio de Educación y Ciencia, con una de cuyas Becas del Plan de Formación de Personal Investigador se han realizado dos años de este trabajo.

Al Ministerio de Trabajo, con una de cuyas Becas de Universidades Laborales se ha realizado un año de este trabajo.

INDICE GENERAL

I.- INTRODUCCION.....	1
II.- VIBRACIONES DOBLEMENTE DEGENERADAS EN LA APROXIMACION ARMONICA.....	18
A.- El oscilador armónico isótropo en dos dimensiones.....	19
1.- Ecuación en valores propios.....	19
2.- Operadores de momento angular vibracional..	21
3.- Autofunciones, autovalores y degeneración de los estados.....	24
4.- Vademecum para los polinomios asociados de Laguerre.....	30
B.- Moléculas con vibraciones doblemente degeneradas.....	37
1.- Moléculas con simetría axial.....	38
2.- Moléculas octaédricas y tetraédricas.....	57
III.- EFECTOS DE LA ANARMONICIDAD EN LOS SOBRETONOS DE LAS VIBRACIONES DOBLEMENTE DEGENERADAS.....	60
A.- Anarmonicidad de las vibraciones.....	61
1.- Funciones de energía potencial.....	61

a).- Moléculas con simetría axial.....	63
b).- Moléculas octaédricas y tetraédricas....	65
2.- Cálculo de los elementos de matriz radiales y angulares.....	66
a).- Partes angulares.....	67
b).- Partes radiales.....	67
B.- Desdoblamiento de los sobretonos por efecto de la anarmonicidad.....	81
1.- Moléculas con simetría axial.....	81
a).- Vibración de tipo Π : Vibraciones E en moléculas C_{3v}	81
- Autofunciones de orden cero.....	82
- Energía de los niveles perturbados.....	86
- Estado fundamental $ 0,0\rangle A_1$	88
- Primer nivel excitado. Estado $ 1,1\rangle E..$	90
- Segundo nivel excitado. Estado $ 2,0\rangle A_1$	95
- Segundo nivel excitado. Estado $ 2,2\rangle E.$	98
- Tercer nivel excitado. Estado $ 3,1\rangle E..$	104
- Tercer nivel excitado. Estado $ 3,3\rangle A_1.$	110
- Tercer nivel excitado. Estado $ 3,3\rangle A_2.$	115
- Frecuencias de las transiciones vibracio nales.....	119
- Autofunciones perturbadas.....	121
- Estado fundamental $ 0,0\rangle A_1$	122
- Primer nivel excitado. Estado $ 1,1\rangle E.$	123
- Segundo nivel excitado. Estado $ 2,0\rangle A_1$	126
- Segundo nivel excitado. Estado $ 2,2\rangle E$	128

- Tercer nivel excitado. Estado $ 3,1\rangle E_{..}$	132
- Tercer nivel excitado. Estado $ 3,3\rangle A_1$	136
- Tercer nivel excitado. Estado $ 3,3\rangle A_2$	139
- Relaciones entre las constantes de anar- monicidad.....	141
b).- Vibraciones de tipo II: Vibraciones E_{1g} y E_{1u} en moléculas D_{6h}	149
- Autofunciones de orden cero.....	150
- Energías de los niveles perturbados.....	154
- Estado fundamental $ 0,0\rangle A_{1g}$	155
- Primer nivel excitado. Estado $ 1,1\rangle E_{1u}$	156
- Segundo nivel excitado. Estado $ 2,0\rangle A_{1g}$	157
- Segundo nivel excitado. Estado $ 2,2\rangle E_{2g}$	158
- Tercer nivel excitado. Estado $ 3,1\rangle E_{1u}$	159
- Tercer nivel excitado. Estado $ 3,3\rangle B_{1u}$	160
- Tercer nivel excitado. Estado $ 3,3\rangle B_{2u}$	161
- Frecuencias de las transiciones vibra- cionales.....	164
- Autofunciones perturbadas.....	166
- Estado fundamental $ 0,0\rangle A_{1g}$	167
- Primer nivel excitado. Estado $ 1,1\rangle E_{1u}$	167
- Segundo nivel excitado. Estado $ 2,0\rangle A_{1g}$	168
- Segundo nivel excitado. Estado $ 2,2\rangle E_{2g}$	169
- Tercer nivel excitado. Estado $ 3,1\rangle E_{1u}$	170
- Tercer nivel excitado. Estado $ 3,3\rangle B_{1u}$	172
- Tercer nivel excitado. Estado $ 3,3\rangle B_{2u}$	172

c).- Vibraciones de tipo Δ : Vibraciones E_{2g} y E_{2u} en moléculas D_{6h}	175
- Autofunciones de orden cero.....	176
- Energías de los niveles perturbados.....	181
- Estado fundamental $ 0,0\rangle A_{1g}$	182
- Primer nivel excitado.Estado $ 1,2\rangle E_{2u}$	183
- Segundo nivel excitado.Estado $ 2,0\rangle A_{1g}$	184
- Segundo nivel excitado.Estado $ 2,4\rangle E_{2g}$	185
- Tercer nivel excitado.Estado $ 3,2\rangle E_{2u}$	186
- Tercer nivel excitado.Estado $ 3,6\rangle A_{1u}$	187
- Tercer nivel excitado.Estado $ 3,6\rangle A_{2u}$	188
- Frecuencias de las transiciones vibracionales.....	191
2.- Moléculas octaédricas y tetraédricas.....	193
- Autofunciones de orden cero.....	194
- Energías de los niveles perturbados.....	197
- Estado fundamental $ 0,0\rangle A_1$	198
- Primer nivel excitado.Estado $ 1,1\rangle E...$	199
- Segundo nivel excitado.Estado $ 2,0\rangle A_1$	200
- Segundo nivel excitado.Estado $ 2,2\rangle E..$	201
- Tercer nivel excitado.Estado $ 3,1\rangle E...$	202
- Tercer nivel excitado. Estado $ 3,3\rangle A_1$	203
- Tercer nivel excitado.Estado $ 3,3\rangle A_2..$	204
- Frecuencias de las transiciones vibracionales.....	207

C.- Intensidades de las componentes de los sobre-	
tonos.....	210
1.- Cálculo de las intensidades en infrarrojo...	218
a).- Vibraciones E en moléculas C_{3v}	218
- Transición fundamental $ 1,1\rangle E \longrightarrow 0,0\rangle A_1$	219
- Primer sobretono $ 2,0\rangle A_1 \longrightarrow 0,0\rangle A_1$	222
- Primer sobretono $ 2,2\rangle E \longrightarrow 0,0\rangle A_1$	223
- Segundo sobretono $ 3,1\rangle E \longrightarrow 0,0\rangle A_1$	226
- Segundo sobretono $ 3,3\rangle A_1 \longrightarrow 0,0\rangle A_1$	229
b).- Vibraciones E_{1u} en moléculas D_{6h}	232
- Transición fundamental $ 1,1\rangle E_{1u} \longrightarrow$	
$ 0,0\rangle A_{1g}$	232
- Segundo sobretono $ 3,1\rangle E_{1u} \longrightarrow 0,0\rangle A_{1g}$.	234
IV.- CONCLUSIONES.....	237
V.- BIBLIOGRAFIA.....	241



I.- I N T R O D U C C I O N

En el estudio de las vibraciones moleculares el problema básico es, como en todos los casos en que se intentan obtener estados estacionarios, la resolución de la ecuación en valores propios para el operador de energía.

Para una molécula N-atómica, en que en la aproximación del rotor rígido pueden tratarse las vibraciones moleculares independientemente de la rotación de la molécula, el hamiltoniano de vibración-rotación quedaría en la forma siguiente (1-3):

$$H = \frac{1}{2} (P_x^2/A_0 + P_y^2/B_0 + P_z^2/C_0) + \frac{1}{2} \sum_k^N P_k^2 + V \quad (I.1)$$

en donde los términos entre paréntesis representan la energía de rotación de la molécula como un cuerpo rígido, y los otros dos términos corresponden a la energía cinética y potencial debida al desplazamiento de los átomos de sus posiciones de equilibrio.

La ecuación en valores propios que puede darnos los estados estacionarios vibracionales quedaría pues como:

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

que si se introducen las coordenadas normales definidas en la forma usual (4,5) toma la forma:

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

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

$$|GF - \lambda E| = 0 \quad (\text{I.4})$$

La ecuación I.3 puede desdoblarse en $3N-6$ ecuaciones del tipo:

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

habiendo hecho $\psi = \prod_i \psi_i$ y $E = \sum_i E_i$. Cada ecuación del tipo de la I.5 es la ecuación en valores propios para la energía de un oscilador armónico monodimensional, cuyos autoestados vienen definidos por (7,8):

$$E_i = h\nu_i (v_i + 1/2)$$

$$\psi_i = N_{v_i} \exp(-\alpha_i Q_i^2/2) H_{v_i}(\sqrt{\alpha_i} Q_i)$$

(I.6)

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

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

Si hubiese un número d de vibraciones normales que tuviesen los mismos autovalores λ_i y por tanto las mismas frecuencias, podrían manejarse por separado ecuaciones del tipo:

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

en la que se ha hecho $\psi_i = \prod_j^d \psi_{ij}$ y $E_i = \sum_j^d E_{ij}$. Tenemos así la ecuación en valores propios para un oscilador degenerado isótropo en d dimensiones, cuyos estados estacionarios vienen definidos por:

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

$$v_i = \sum_j^d v_{ij}$$

$$\psi_{v_i} = N_{v_i} e^{-\alpha_i r_i^2/2} \prod_j^d H_{v_{ij}}(\sqrt{\alpha_i} Q_{ij}) \quad (\text{I.8})$$

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

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

En el caso que se tenga en cuenta la anarmonicidad, y por tanto exista la interacción de vibraciones, las autofunciones vibracionales para una molécula N -atómica, serían de la forma (10):

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

no pudiéndose por tanto separar como en el caso de la aproximación armónica. No obstante, para cada estado estacionario las funciones de onda han de ser base de representación de alguna de las representaciones irreducibles del grupo puntual de simetría G , de la molécula. Ello exige que lo sean cada uno de los sumandos de (I.9).

Si suponemos que sólo se excita una vibración degenerada, y estamos en la aproximación armónica, las autofunciones para los sucesivos niveles vibracionales serían (9):

- Para $v_i=0$, nos encontramos en el estado fundamental, con lo que todos los $H_{v_{ij}}(\sqrt{\alpha_i} Q_{ij})$ son constantes, y como $e^{-\alpha_i r_i^2/2}$ es invariante a todas las operaciones del grupo puntual de simetría a que pertenece la molécula, resulta que el estado fundamental es siempre totalmente simétrico, la autofunción es por tanto base de la representación trivial de G .
- Para $v_i=1$, hay un total de "d" autofunciones degeneradas, que se transforman como la serie:

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

ya que los $H_{v_{ij}}(\sqrt{\alpha_i} Q_{ij})$ son lineales en Q_{ij} . Por tanto el primer estado excitado, con degeneración d , tiene la simetría de una de las representaciones irreducibles Γ del grupo G , con dimensiones 2, 3, 4 ó 5.

- Para $v_i > 1$, hay que investigar cómo 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. Es evidente que todo él 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 -ésima potencia simétrica de la representación Γ .

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

De acuerdo con esto, el nivel $|v\rangle$ constará de tantos términos como representaciones irreducibles aparezcan en la reducción de Γ_v . En la aproximación armónica todos ellos tienen una energía $h\nu(v+d/2)$, es decir, hay degeneración accidental por haber despreciado en el hamiltoniano los términos de anarmonicidad, pero es de esperar que se desdoblén en aproximaciones que tengan en cuenta dichos términos.

Interesa poner de manifiesto que el hecho de que en la aproximación armónica no se desdoblen los niveles predichos por (I.12) se debe a una degeneración accidental, ya que el hamiltoniano para un oscilador armónico en d dimensiones empleado es -- invariante a más transformaciones que las contenidas en el grupo puntual de simetría de la molécula.

Si escribimos el hamiltoniano como :

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

y se definen los operadores:

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

es inmediato comprobar que:

$$H = \hbar\nu \left(\sum_k (a_k^* a_k + 1/2) \right) \quad (\text{I.15})$$

y así escrito, es fácil ver que es invariante a todas las transformaciones del grupo $SU(d)$ que es el grupo de todas las matrices unitarias de dimensiones $d \times d$ y determinante unidad (11-15) Las representaciones irreducibles Γ_ν de estos grupos son de dimensiones $(\nu+d-1)! / \nu!(d-1)!$ y sus bases son los monomios homogéneos (16):

$$\frac{x_1^{f_1} x_2^{f_2} \dots x_d^{f_d}}{f_1! f_2! \dots f_d!} \quad \text{siendo } \sum f_i = \nu \quad (\text{I.16})$$

Tales dimensiones coinciden con la degeneración del nivel $|v\rangle$ del oscilador armónico isótropo en "d" dimensiones (17). Por lo tanto, si el hamiltoniano armónico tiene esta simetría, los niveles del oscilador armónico no se desdoblaron en los que predice (I.12) a menos que se introduzcan en el mismo las perturbaciones relevantes que hagan que sólo sea invariante a las transformaciones del grupo puntual de simetría de la molécula.

Existen datos experimentales publicados en la bibliografía que ponen de manifiesto que el desdoblamiento real de los niveles sobretonos es el que predice la Teoría de Grupos, es decir que aparte del efecto de anarmonicidad de que los niveles sucesivos no son equidistantes, también se produce este otro efecto de desdoblamiento. Dado que los sobretonos de gran número de vibraciones suelen aparecer a frecuencias relativamente altas, no se ha prestado en general demasiada atención al estudio de los mismos por parte de los experimentalistas, de modo que a lo sumo se han llegado a resolver primeros sobretonos. Algunos casos interesantes se mencionan a continuación:

- Las moléculas de los haloformos, esto es, F_3CH , Cl_3CH , Br_3CH y I_3CH tienen todas simetría C_{3v} . Por tanto todas ellas presentan tres vibraciones normales de simetría A_1 y otras tres de simetría E, es decir, doblemente degeneradas. La descripción de las mismas, en el caso general X_3CH es como sigue:

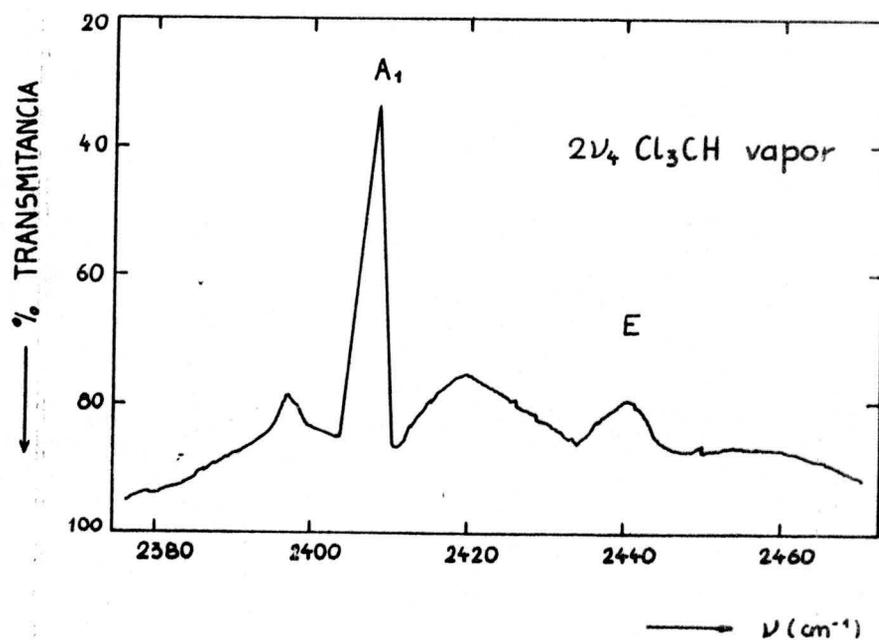
$$\begin{array}{ll}
 \nu_1; \nu(CH) A_1 & \nu_4; \delta(CH) E \\
 \nu_2; \nu_s(X_3C) A_1 & \nu_5; \nu_{as}(X_3C) E \\
 \nu_3; \delta_s(X_3C) A_1 & \nu_6; \delta_{as}(X_3C) E
 \end{array}$$

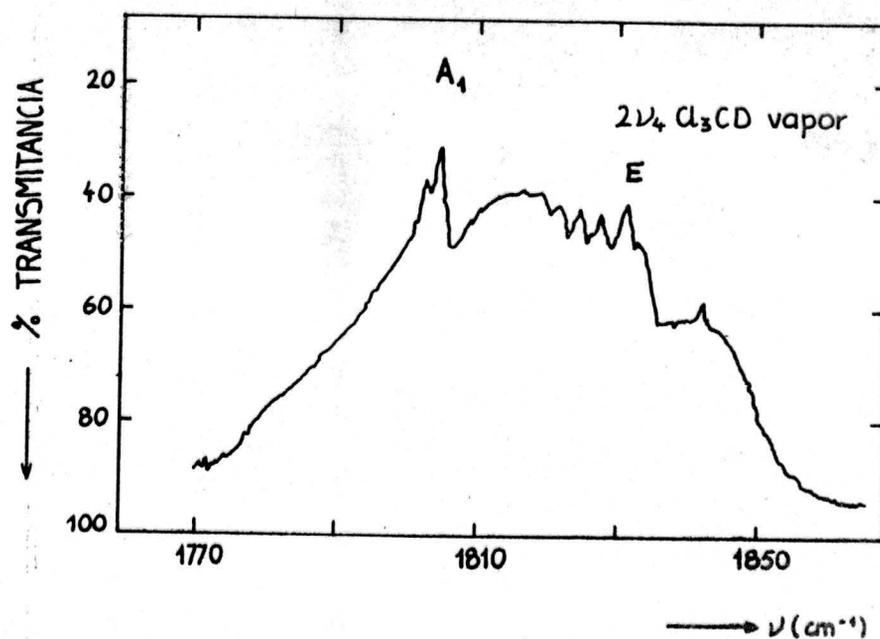
En el caso del cloroformo, se observa muy bien el desdoblamiento A_1+E del primer sobretono de la vibración $\delta(CH)$, así

por ejemplo para el compuesto gaseoso se observan los siguientes valores experimentales (37):

	$\text{Cl}_3\text{CH (g)}$	$\text{Cl}_3\text{CD (g)}$
$\nu_4; E$	$1220,2 \text{ cm}^{-1}$	913 cm^{-1}
$2\nu_4; E$	$2440,4 \text{ ''}$	$1832,6 \text{ ''}$
$2\nu_4; A_1$	$2407,8 \text{ ''}$	$1805,5 \text{ ''}$

en las Figuras adjuntas puede verse el registro de estas zonas del espectro infrarrojo, especialmente en el espectro del Cl_3CH pueden distinguirse muy bien la componente A_1 con sus tres ramas PQR y la componente E que no llega a resolver ninguna estructura de rotación.

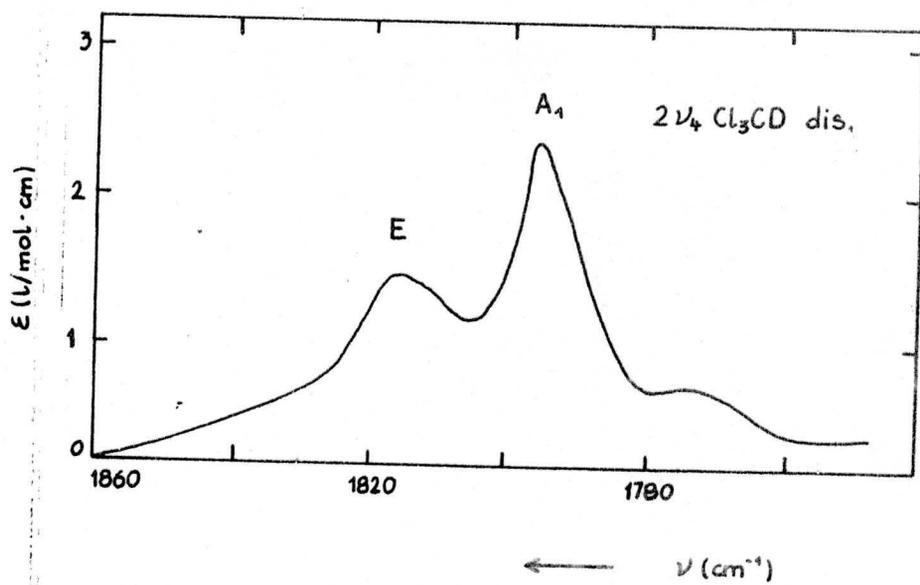
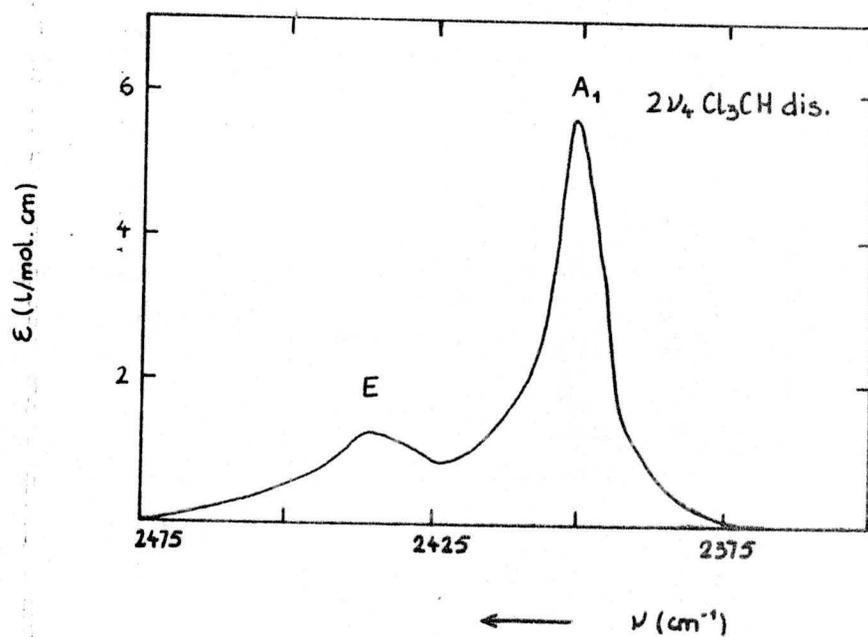




El mismo fenómeno de desdoblamiento de la $2\nu_4$ puede observarse también en disolución de Cl_4C , para lo que se tienen las frecuencias (38):

	<u>Cl_3CH (dis.)</u>	<u>Cl_3CD (dis.)</u>
ν_4 ; E	1215 cm^{-1}	908 cm^{-1}
$2\nu_4$; E	2433 cm^{-1}	1817 cm^{-1}
$2\nu_4$; A_1	2399 cm^{-1}	1796 cm^{-1}

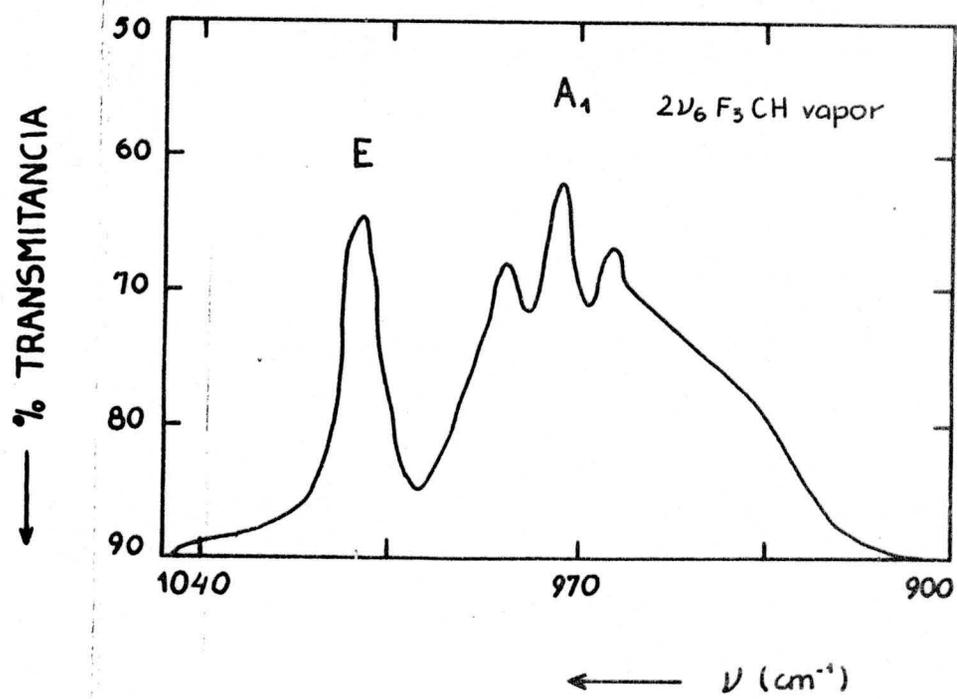
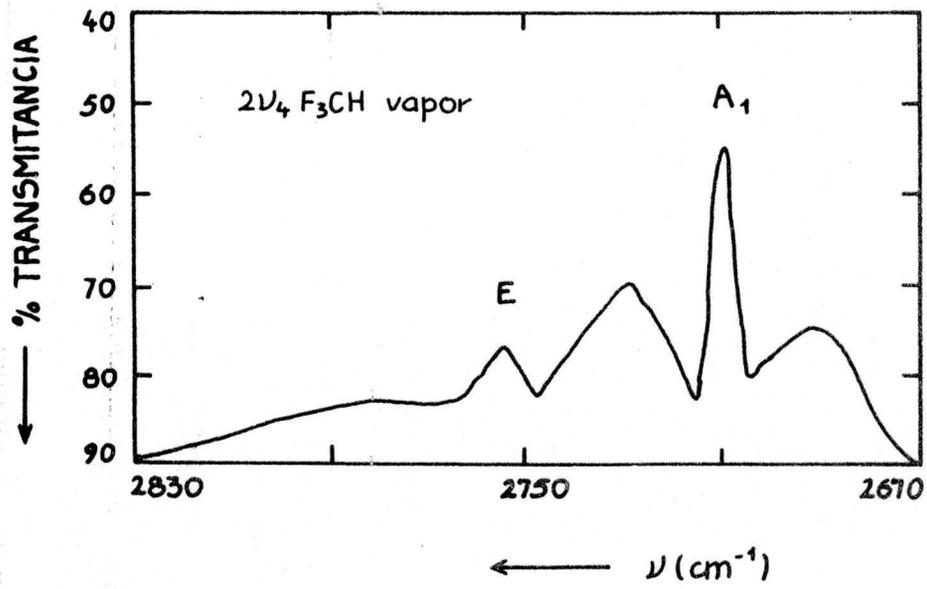
en las Figuras adjuntas pueden verse los respectivos espectros infrarrojos, en los que evidentemente sólo se observa el espectro de vibración pura sin ninguna estructura de rotación.

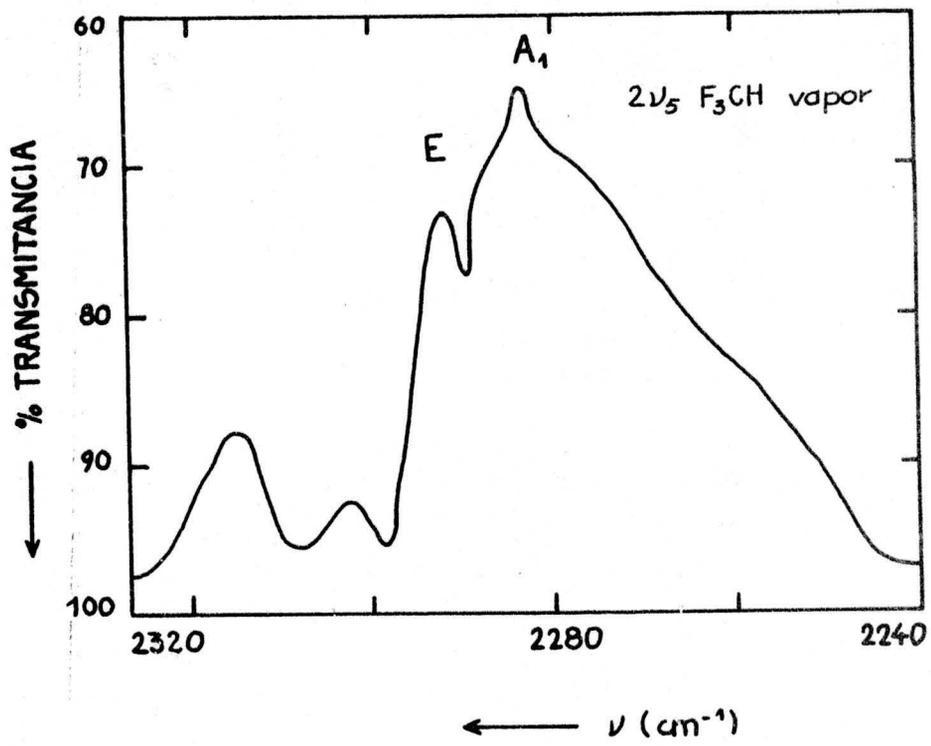


En el espectro del F_3CH gaseoso llegan a resolverse las dos componentes $A_1 + E$ de las vibraciones $2\nu_4$, $2\nu_5$ y $2\nu_6$, es decir de los primeros sobretonos de las tres vibraciones doblemente degeneradas de la molécula. Los datos experimentales tomados de (39,40) son los siguientes:

<u>F_3CH (g)</u>	
ν_4 ; E	1375,0 cm^{-1}
ν_5 ; E	1152,0 "
ν_6 ; E	507,6 "
$2\nu_4$; E	2754,4 "
$2\nu_4$; A_1	2710,5 "
$2\nu_5$; E	2294,4 "
$2\nu_5$; A_1	2283,2 "
$2\nu_6$; E	1015,2 "
$2\nu_6$; A_1	972,4 "

en las Figuras adjuntas pueden verse los registros del espectro infrarrojo correspondientes a la zonas en que aparecen estos sobretonos. En todos los casos la identificación de las componentes A_1 puede hacerse fácilmente debido al contorno PQR de la banda, entanto que la componente E no llega a resolver ninguna estructura rotacional.





No sólo en fase vapor y en disolución se llega a observar este fenómeno del desdoblamiento de los sobretonos, sino que también en sólidos se han observado tales desdoblamientos en el primer sobretono de una vibración E, así por ejemplo en el caso del I_3CH , se resuelven las dos componentes $A_1 + E$ de la vibración $2\nu_4$, los datos experimentales tomados de (41) son los siguientes:

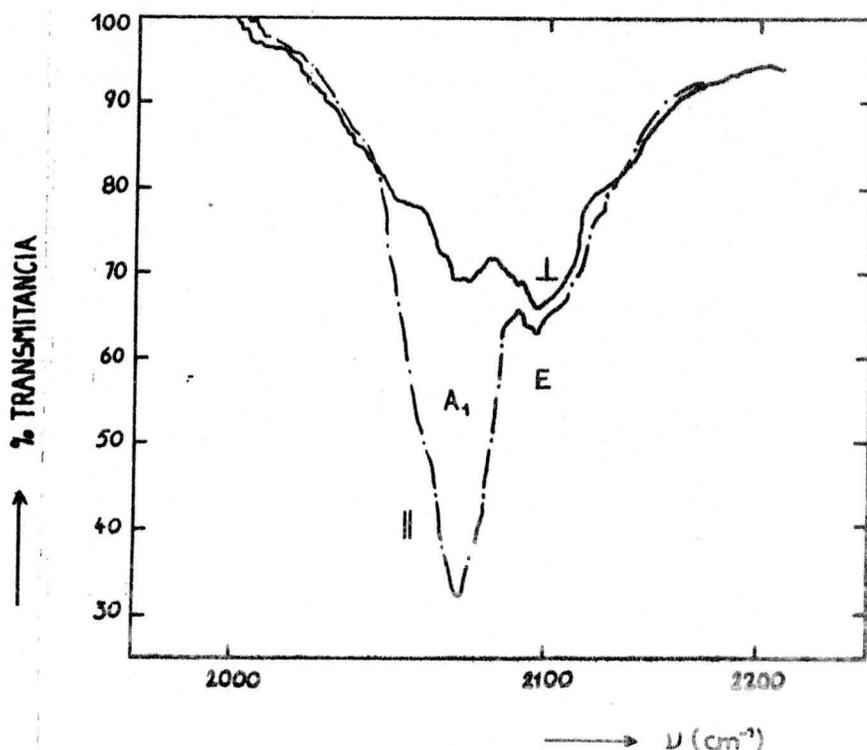
I_3CH (sól.)

$$\nu_4; E \quad 1064 \text{ cm}^{-1}$$

$$2\nu_4; E \quad 2100 \quad "$$

$$2\nu_4; A_1 \quad 2076 \quad "$$

en la Figura adjunta se observa el espectro de un monocristal, con distintas orientaciones del polarizador. La banda que aumenta de intensidad es la componente A_1 , que aparece débil cuando el plano de polarización es perpendicular al eje z de la molécula de iodoformo en la celdilla unidad, y fuerte cuando el plano de polarización es paralelo a dicho eje.



En la Figura anterior la escala es lineal en longitudes de onda.

Como puede observarse en estos y otros ejemplos parecidos, hasta el momento no se ha prestado interés a sobretonos superiores al primero, bien porque quedan fuera del rango de frecuencias exploradas, o simplemente porque en el espíritu de las investigaciones efectuadas estaba primordialmente el estudio de los fundamentales y por lo tanto el estudio de los sobretonos no pasó de tener un carácter más que anecdótico. No obstante, está claro que el comportamiento de los mismos es un campo de investigación del mayor interés.

El objetivo de este trabajo ha sido obtener mediante las perturbaciones necesarias los desdoblamientos de los niveles sobretonos predichos por la Teoría de Grupos, para el caso de las vibraciones doblemente degeneradas de las moléculas axiales y octaédricas o tetraédricas. Para este fin:

- En el Capítulo II se ha revisado la teoría sobre el oscilador armónico isótropo en dos dimensiones, encontrándose una gran confusión en cuanto a la definición de los polinomios asociados de Laguerre que forman parte de la función radial; por esta razón a partir de la función generatriz propuesta originalmente por Schrödinger para dichos polinomios se han obtenido explícitamente todos los necesarios en el cálculo de perturbaciones. Asimismo se han establecido autofunciones de orden cero para las vibraciones doblemente degeneradas en moléculas axiales y tetraédricas u octaédricas.

- En el Capítulo III se han obtenido las anarmonicidades relevantes en cada caso y se han calculado los elementos de matriz necesarios, tanto angulares como radiales. Estos últimos aparecen parcialmente en la bibliografía, pero al com-

probarlos se han detectado errores, por lo que se han calculado explícitamente todos los necesarios.

Con ayuda de los resultados anteriores, se han calculado las energías de los niveles y las frecuencias de las transiciones para las vibraciones E de C_{3v} , O y T_d , y para las E_{1u} y E_{2u} de D_{6h} . También se han calculado autofunciones perturbadas para las vibraciones E de C_{3v} y E_{1u} de D_{6h} . Para las vibraciones E de C_{3v} se han encontrado las relaciones que ligan a las constantes de Nielsen con las correspondientes a los términos de la anarmonicidad que se han tomado en cuenta en este trabajo.

Por último, en el cálculo de intensidades se han obtenido expresiones para los coeficientes de Einstein que permiten junto con las expresiones para las frecuencias de las transiciones, el cálculo de constantes de anarmonicidad y de parámetros electroópticos.

Evidentemente la verdadera aplicabilidad de las fórmulas desarrolladas sólo se podrá contrastar cuando se disponga de suficientes datos experimentales, es decir cuando se hayan estudiado con suficiente detalle los sobretonos de las vibraciones doblemente degeneradas a que se refiere este trabajo. Esperamos por lo tanto que la aportación hecha sirva de estímulo a los experimentalistas para abordar extensamente tal campo de investigación.

II.- VIBRACIONES DOBLEMENTE
DEGENERADAS EN LA APRO-
XIMACION ARMONICA

A.- El oscilador armónico isótropo en dos dimensiones.

La ecuación secular (I.4) puede poseer raíces dobles , tales que:

$$\lambda_a = \lambda_b = \lambda$$

A esas dos raíces iguales, les corresponde una frecuencia de vibración única ν dada por :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \lambda^{1/2} \quad (\text{II.1})$$

Para cada valor de λ se encuentra asociada una coordenada normal Q , de modo que a los dos valores iguales $\lambda_a = \lambda_b$, están asociadas las dos coordenadas normales Q_a y Q_b ; esto hace que el correspondiente oscilador armónico quede definido en dos dimensiones del espacio de las coordenadas normales Q .

A.1.- Ecuación en valores propios.

La ecuación de Schrödinger para este oscilador será:

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

que es de variables separables, por lo cual tomando:

$$\psi(Q_a, Q_b) = \psi_1(Q_a) \psi_2(Q_b) \quad \text{y} \quad E = E_1 + E_2$$

la ecuación (II.2) se puede desdoblar en dos ecuaciones del tipo de la del oscilador armónico monodimensional:

$$\frac{\delta^2 \psi_1(Q_a)}{\delta Q_a^2} + \frac{2}{\hbar^2} \left(E_1 - \frac{\lambda}{2} Q_a^2 \right) \psi_1(Q_a) = 0$$

$$\frac{\delta^2 \psi_2(Q_b)}{\delta Q_b^2} + \frac{2}{\hbar^2} \left(E_2 - \frac{\lambda}{2} Q_b^2 \right) \psi_2(Q_b) = 0$$

Las soluciones de la ecuación (II.2) son:

$$E = \hbar \nu (v_1 + v_2 + 1) \quad \text{o} \quad E = \hbar \nu (v + 1) \quad (\text{II.3})$$

donde $v = v_1 + v_2$.

Haciendo el cambio de variables:

$$q_a = \left(\frac{\lambda}{\hbar^2} \right)^{1/4} Q_a \quad ; \quad q_b = \left(\frac{\lambda}{\hbar^2} \right)^{1/4} Q_b$$

la ecuación (II.2) puede escribirse como:

$$-\frac{\hbar}{2} \lambda^{1/2} \left\{ \frac{\delta^2 \psi}{\delta q_a^2} + \frac{\delta^2 \psi}{\delta q_b^2} - (q_a^2 + q_b^2) \right\} \psi = E \psi \quad (\text{II.4})$$

cuyos autovalores son también del tipo de la (II.3) y cuyas autofunciones son ahora:

$$\psi_v = \psi_{v_1}(q_a) \psi_{v_2}(q_b)$$

con:

$$\begin{aligned} \psi_{v_1}(q_a) &= (2^{v_1} v_1! \sqrt{\pi})^{-1/2} H_{v_1}(q_a) \exp\left(-\frac{q_a^2}{2}\right) \\ \psi_{v_2}(q_b) &= (2^{v_2} v_2! \sqrt{\pi})^{-1/2} H_{v_2}(q_b) \exp\left(-\frac{q_b^2}{2}\right) \end{aligned} \quad (\text{II.5})$$

A.2.- Operadores de momento angular vibracional.

La ecuación (II.4) puede ponerse también como:

$$\frac{\hbar}{2} \lambda^{1/2} \left(\frac{p_a^2}{\hbar^2} + \frac{p_b^2}{\hbar^2} + q_a^2 + q_b^2 \right) \psi = E\psi \quad (\text{II.6})$$

donde p_a y p_b son los operadores correspondientes a los componentes del impulso lineal, definidos en la forma:

$$p_a = -i\hbar \frac{\delta}{\delta q_a} \quad ; \quad p_b = -i\hbar \frac{\delta}{\delta q_b} \quad (\text{II.7})$$

Una forma alternativa de escribir la ecuación en valores propios (II.4), es introduciendo el cambio de coordenadas inicialmente propuesto por Dennison (13):

$$q_a = r \cos \phi \qquad q_b = r \sin \phi$$

con lo que la ecuación (II.6) quedaría en la forma siguiente:

$$-\frac{\hbar^2}{2} \lambda^{1/2} \left(\frac{1}{r} \frac{\delta}{\delta r} r \frac{\delta}{\delta r} + \frac{1}{r^2} \frac{\delta^2}{\delta \phi^2} - r^2 \right) \psi = E \psi \quad (\text{II.8})$$

y tomando:

$$\psi = R(r) \phi(\phi)$$

se pueden obtener por separado la parte radial y la angular, por el método usual de factorización. La parte angular quedaría como:

$$\frac{\delta^2 \phi}{\delta \phi^2} = -m^2 \phi \quad (\text{II.9})$$

que nos conduce para la función angular a una solución periódica del tipo:

$$\phi(\phi) = (2\pi)^{-1/2} \exp(\pm im\phi) \quad (\text{II.10})$$

donde m es un número entero no negativo que resulta ser el número cuántico que nos especifica el momento angular vibracional.

A partir de los operadores de momento lineal p_a y p_b , se puede definir el operador de momento angular vibracional, en la forma:

$$P = q_a p_b - q_b p_a$$

$$P = -i\hbar \frac{\delta}{\delta\phi} \quad (\text{II.11})$$

del que evidentemente son autofunciones las (II.10), con autovalores $m\hbar$. Esta es una característica exclusiva de las vibraciones degeneradas, ya que para las no degeneradas no se puede definir ningún momento angular.

A.3.- Autofunciones, autovalores y degeneración de los estados.

Las autofunciones del operador de energía para el oscilador armónico isótropo en dos dimensiones, están suficientemente expresadas por (II.5) en función de las coordenadas normales q_a y q_b , en tanto que los autovalores están dados por (II.3). No obstante, es usual expresar las autofunciones en función de r y ϕ de acuerdo con (18). En tal caso las autofunciones deben obtenerse por resolución de la ecuación (II.8). Una vez separada la parte angular cuyas soluciones vienen dadas por (II.10), la parte radial deberá satisfacer la ecuación diferencial:

$$\frac{d^2 R(r)}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dR(r)}{dr} + \left[\alpha - r^2 - \frac{m^2}{r^2} \right] R(r) = 0 \quad (\text{II.12})$$

en donde:

$$\alpha = \frac{2E}{\hbar\lambda^{1/2}} \quad (\text{II.13})$$

Si tomamos $R(r) = \exp(-r^2/2) F(r)$, la (II.12) queda en la forma:

$$\frac{d^2 F(r)}{dr^2} + (r^{-1} - 2r) \frac{dF(r)}{dr} + (\alpha - 2 - m^2 r^{-2}) F(r) = 0 \quad (\text{II.14})$$

y esta ecuación admite soluciones del tipo:

$$F(r) = r^Y Z(r)$$

donde γ ha de tomar el valor $\gamma = m$ (19), con lo que la ecuación (II.14) queda en la forma:

$$\frac{d^2 Z(r)}{dr^2} + \left(\frac{2m+1}{r} - 2r \right) \frac{dZ(r)}{dr} + [\alpha - 2(m+1)] Z(r) = 0 \quad (\text{II.15})$$

Haciendo ahora:

$$\rho = r^2 \quad \text{y} \quad Z(r) = G(\rho)$$

se obtiene la ecuación diferencial asociada de Laguerre:

$$\rho \frac{d^2 G(\rho)}{d\rho^2} + (m+1-\rho) \frac{dG(\rho)}{d\rho} + \frac{1}{4}(\alpha - 2m - 2)G(\rho) = 0 \quad (\text{II.16})$$

Las soluciones de esta ecuación son:

$$G(\rho) = L_{1/2(v+m)}^m(\rho)$$

$G(\rho)$ es un polinomio asociado de Laguerre de grado $1/2(v-m)$ en ρ , es decir de grado $(v-m)$ en r ; su forma general será:

$$G(\rho) = \sum_n a_n \rho^n \quad (\text{II.17})$$

donde los coeficientes a_n se pueden obtener por la fórmula de recurrencia (*):

(*) Nótese que en el trabajo de Shaffer, esta fórmula está equivocada:

$$\frac{a_{n+1}}{a_n} = \frac{[2(m+2n+1) - \lambda]}{4n(n+m+2)}$$

$$\frac{a_{n+1}}{a_n} = \frac{n-1/4(\alpha-2m-2)}{n(n+1)+(m+1)(n+1)} \quad (\text{II.18})$$

Si la serie (II.17) termina en algún valor finito $n=N$, la función radial que se obtiene entonces es finita. La terminación de la serie en $n=N$, requiere que se cumpla la relación:

$$2(m+2N+1) - \alpha = 0$$

de donde:

$$\alpha = 2m+4N+2$$

que nos permite escribir para la energía:

$$E = \hbar\lambda^{1/2} (m+2N+1)$$

teniendo en cuenta el valor de α dado por (II.13); ahora teniendo en cuenta (II.1) resulta que $\lambda = 4\pi^2\nu^2$ y se puede escribir:

$$E = h\nu(m+2N+1)$$

Si hacemos $\nu = m+2N$, entonces quedaría la ecuación diferencial - (II.16) como:

$$\rho \frac{d^2 G(\rho)}{d\rho^2} + (m+1-\rho) \frac{dG(\rho)}{d\rho} + \frac{1}{2}(\nu-m)G(\rho) = 0 \quad (\text{II.19})$$

y para la energía tendríamos:

$$E = h\nu(\nu+1)$$

que coincide exactamente con (II.3).

v es el número cuántico vibracional total, que puede tomar todos los valores de los números naturales $v=0,1,2,3,\dots$ etc.

El número cuántico $m = v-2N$, puede tomar los valores $m = v, v-2, v-4, \dots, 1$ ó 0 , para un valor dado de v .

Con todo lo expuesto, resulta que la expresión general para las autofunciones de un oscilador isótropo en dos dimensiones, puede escribirse:

$$\begin{aligned} \psi_{vm}(r, \phi) &= N_{vm} \exp(-r^2/2) r^m L_{1/2(v+m)}^m(r^2) \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \exp(\pm im\phi) = \\ &= \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \exp(\pm im\phi) R_{vm}(r) \end{aligned} \quad (\text{II.20})$$

en donde:

$$R_{vm}(r) = N_{vm} \exp(-r^2/2) r^m L_{1/2(v+m)}^m(r^2)$$

y donde N_{vm} es la constante de normalización de la función radial definida por:

$$\int_0^{\infty} R_{vm}^2(r) r dr = 1 \quad (\text{II.21})$$

También:

$$R_{\sigma S}(\rho) = N_{\sigma S} \exp(-\rho/2) \rho^{S/2} L_{\sigma}^S(\rho) \quad (\text{II.22})$$

en donde además de $\rho = r^2$, se ha hecho:

$$\sigma = \frac{v + m}{2} \quad \text{y} \quad s = m \quad (\text{II.23})$$

y $N_{\sigma s}$ está definida por :

$$N_{\sigma s}^2 \int_0^{\infty} \rho^s \exp(-\rho) \left[L_{\sigma}^s(\rho) \right]^2 \frac{d\rho}{2} = 1 \quad (\text{II.24})$$

las constantes de normalización , son así:

$$N_{vm} = 2^{1/2} \frac{\{ (v-m)/2 \} !^{1/2}}{\{ (v+m)/2 \} !^{3/2}}$$

$$N_{\sigma s} = 2^{1/2} \frac{\{ (\sigma-s) \} !^{1/2}}{\{ \sigma \} !^{3/2}} \quad (\text{II.25})$$

La degeneración de los niveles $|v\rangle$, cuyas autofunciones están dadas por (II.20), y la energía por (II.3), será $g=v+1$ según se deduce de la (I.11) haciendo $d = 2$. El diagrama de niveles se ve en la Fig. 1.

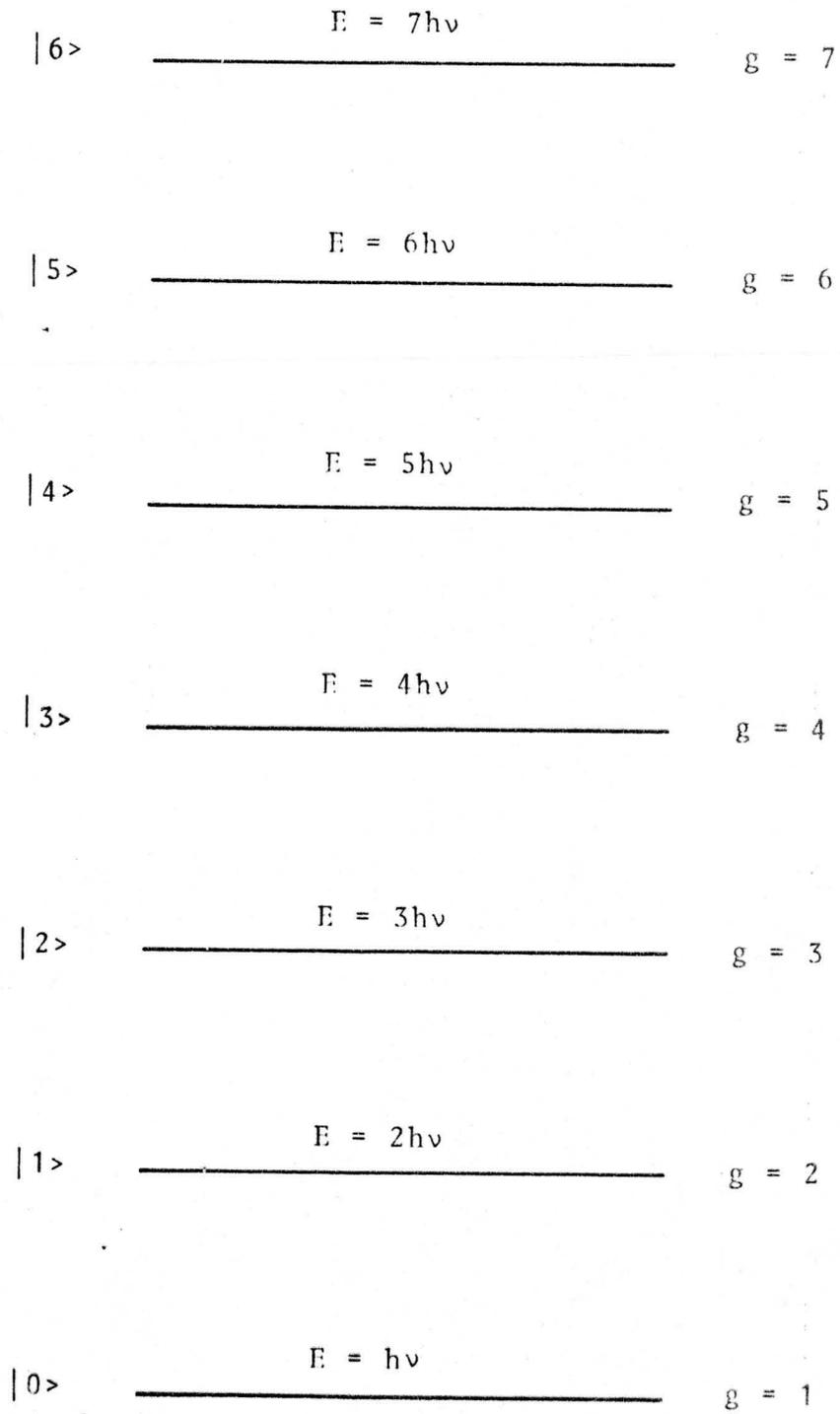


Fig.1.- Diagrama de los niveles $|v\rangle$ para el oscilador armónico isótropo degenerado bidimensional. g es la degeneración del nivel.

A.4.- Vademecum de los polinomios asociados de Laguerre.

Las funciones radiales dadas por (II.22) se han empleado ampliamente para el cálculo de elementos de matriz del tipo:

$$\langle R(\rho) / \rho^n / R(\rho) \rangle$$

los cuales se encuentran tabulados en (19). Al intentar reproducir tales resultados hemos encontrado algunas discrepancias, lo que nos ha hecho revisar completamente el cálculo de tales elementos de matriz.

La principal clarificación que ha habido que hacer ha sido la definición misma de los polinomios asociados de Laguerre, para los que hay una gran variedad de formas de presentación en la bibliografía, que en principio puede inducir a confusión.

La función generatriz originalmente dada por Schrödinger para los mismos es (29):

$$U(\rho, u) = (-u)^s \frac{\exp(-\rho u/1-u)}{(1-u)^{s+1}} = \sum_{\sigma=s}^{\infty} L_{\sigma}^s(\rho) \frac{u^{\sigma}}{\sigma!} \quad (\text{II.26})$$

Es curioso hacer notar que en el trabajo original de Schrödinger, la fórmula anterior, que encabeza la página 486, aparece con un error de imprenta, que se ha transmitido a obras importantes como por ejemplo (30), que la reproduce en la página 115, con el mismo error.

De acuerdo con esta generatriz, se obtienen los polinomios $L_{\sigma}^S(\rho)$ que figuran en la Tabla I.

Estos polinomios pueden obtenerse también empleando para ellos la siguiente fórmula general dada por (31):

$$L_{\sigma}^S(\rho) = (-1)^{\sigma} \frac{\sigma!}{(\sigma-s)!} \left\{ \rho^{\sigma-s} - \frac{\sigma(\sigma-s)}{1!} \rho^{\sigma-s-1} + \frac{\sigma(\sigma-1)(\sigma+s)(\sigma-s-1)}{2!} \rho^{\sigma-s-2} + \dots \right\} \quad (\text{II.27})$$

Esta misma fórmula puede expresarse como:

$$L_{\sigma}^S(\rho) = (-1)^S \sum_{k=0}^{\sigma-s} (-1)^k \frac{[\sigma!]^2}{(\sigma-s-k)! (s+k)! k!} \rho^k \quad (\text{II.28})$$

que es por ejemplo la que viene dada en (32,33).

No obstante, existen algunas incongruencias en la bibliografía, ya que por ejemplo en obras fundamentales como (4), si bien en la página 131 aparece correctamente la generatriz (II.26), la fórmula de recurrencia dada:

$$L_{\sigma}^S(\rho) = \sum_{k=0}^{\sigma-s} (-1)^{k+1} \frac{[\sigma!]^2}{(\sigma-s-k)! (s+k)! k!} \rho^k \quad (\text{II.29})$$

que está también en (30), no reproduce los polinomios definidos por tal generatriz, sino los de la Tabla II. Entre ellos y los de la Tabla I sólo existe la diferencia de un factor constante de fase, por lo que todos ellos satisfacen la ecuación diferencial asociada de Laguerre:

$$\rho L_{\sigma}^S(\rho) + (s+1-\rho) L_{\sigma}^S(\rho) + (\sigma-s) L_{\sigma}^S(\rho) = 0 \quad (\text{II.30})$$

que es la (II.19) pero incluyendo (II.23).

Con los polinomios definidos por (II.26), y contenidos en la Tabla I, las funciones radiales son las que proporciona -- (II.22) y están recogidas en la Tabla III.

TABLA I.- Polinomios asociados de Laguerre:

$$U(\rho, u) = (-u)^s \exp(-\rho u/1-u) / (1-u)^{s+1}$$

$$L_0^0(\rho) = 1$$

$$L_1^0(\rho) = -\rho + 1$$

$$L_1^1(\rho) = -1$$

$$L_2^0(\rho) = \rho^2 - 4\rho + 2$$

$$L_2^1(\rho) = 2\rho - 4$$

$$L_2^2(\rho) = 2$$

$$L_3^0(\rho) = -\rho^3 + 9\rho^2 - 18\rho + 6$$

$$L_3^1(\rho) = -3\rho^2 + 18\rho - 18$$

$$L_3^2(\rho) = -6\rho + 3$$

$$L_3^3(\rho) = -6$$

$$L_4^2(\rho) = 12\rho^2 - 96\rho + 144$$

$$L_4^3(\rho) = 24\rho - 96$$

$$L_4^4(\rho) = 24$$

$$L_5^4(\rho) = -120\rho + 600$$

$$L_5^5(\rho) = -120$$

$$L_6^6(\rho) = 720$$

TABLA II.- Polinomios asociados de Laguerre:

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

$$L_0^0(\rho) = -1$$

$$L_1^0(\rho) = \rho - 1$$

$$L_1^1(\rho) = -1$$

$$L_2^0(\rho) = -\rho^2 + 4\rho - 2$$

$$L_2^1(\rho) = 2\rho - 4$$

$$L_2^2(\rho) = -2$$

$$L_3^0(\rho) = \rho^3 - 9\rho^2 + 18\rho - 6$$

$$L_3^1(\rho) = -3\rho^2 + 18\rho - 18$$

$$L_3^2(\rho) = 6\rho - 18$$

$$L_3^3(\rho) = -6$$

$$L_4^2(\rho) = -12\rho^2 + 96\rho - 144$$

$$L_4^3(\rho) = 96\rho - 24$$

$$L_4^4(\rho) = -24$$

$$L_5^4(\rho) = 120\rho - 600$$

$$L_5^5(\rho) = -120$$

$$L_6^6(\rho) = -720$$

TABLA III.- Funciones radiales para el oscilador armónico isótropo en dos dimensiones ($\gamma = m$).

$$R_{00}(\rho) = \sqrt{2} \exp(-\rho/2)$$

$$R_{10}(\rho) = \sqrt{2} (1-\rho) \exp(-\rho/2)$$

$$R_{11}(\rho) = -\sqrt{2} \rho^{1/2} \exp(-\rho/2)$$

$$R_{20}(\rho) = 1/\sqrt{2} (\rho^2 - 4\rho + 2) \exp(-\rho/2)$$

$$R_{21}(\rho) = \rho^{1/2} (\rho - 2) \exp(-\rho/2)$$

$$R_{22}(\rho) = \rho \exp(-\rho/2)$$

$$R_{30}(\rho) = -1/3\sqrt{2} (\rho^3 - 9\rho^2 + 18\rho - 6) \exp(-\rho/2)$$

$$R_{31}(\rho) = -1/\sqrt{6} \rho^{1/2} (\rho^2 - 6\rho + 6) \exp(-\rho/2)$$

$$R_{32}(\rho) = 1/\sqrt{3} (3 - \rho) \exp(-\rho/2) \rho$$

$$R_{33}(\rho) = -1/\sqrt{3} \rho^{3/2} \exp(-\rho/2)$$

$$R_{42}(\rho) = 1/2\sqrt{6} (\rho^2 - 8\rho + 12) \exp(-\rho/2) \rho$$

$$R_{43}(\rho) = 1/2\sqrt{3} \rho^{3/2} (\rho - 4) \exp(-\rho/2)$$

$$R_{44}(\rho) = 1/2\sqrt{3} \rho^2 \exp(-\rho/2)$$

$$R_{54}(\rho) = -1/2\sqrt{15} \rho^2 (\rho - 5) \exp(-\rho/2)$$

$$R_{55}(\rho) = -1/2\sqrt{15} \rho^{5/2} \exp(-\rho/2)$$

$$R_{66}(\rho) = 1/6\sqrt{10} \rho^3 \exp(-\rho/2)$$

TABLA III.- Continuación.

$$R_{00}(r) = \sqrt{2} \exp(-r^2/2)$$

$$R_{11}(r) = -\sqrt{2} r \exp(-r^2/2)$$

$$R_{20}(r) = \sqrt{2} (1 - r^2) \exp(-r^2/2)$$

$$R_{22}(r) = r^2 \exp(-r^2/2)$$

$$R_{31}(r) = r (r^2 - 2) \exp(-r^2/2)$$

$$R_{33}(r) = -1/\sqrt{3} r^3 \exp(-r^2/2)$$

$$R_{40}(r) = 1/\sqrt{2} (r^4 - 4r^2 + 2) \exp(-r^2/2)$$

$$R_{42}(r) = 1/\sqrt{3} (3 - r^2) \exp(-r^2/2) r^2$$

$$R_{44}(r) = 1/2\sqrt{3} r^4 \exp(-r^2/2)$$

$$R_{51}(r) = -1/\sqrt{6} r (r^4 - 6r^2 + 6) \exp(-r^2/2)$$

$$R_{53}(r) = 1/2\sqrt{3} r^3 (r^2 - 4) \exp(-r^2/2)$$

$$R_{55}(r) = -1/2\sqrt{15} r^5 \exp(-r^2/2)$$

$$R_{60}(r) = -1/3\sqrt{2} (r^6 - 9r^4 + 18r^2 - 6) \exp(-r^2/2)$$

$$R_{62}(r) = 1/2\sqrt{6} (r^4 - 8r^2 + 12) r^2 \exp(-r^2/2)$$

$$R_{64}(r) = -1/2\sqrt{15} r^4 (r^2 - 5) \exp(-r^2/2)$$

$$R_{66}(r) = 1/6\sqrt{10} r^6 \exp(-r^2/2)$$

B.- Moléculas con vibraciones doblemente degeneradas.

Para determinar las propiedades de simetría de las vibraciones moleculares suele recurrirse a utilizar las coordenadas de desplazamiento de cada uno de los átomos, es decir:

$$\Delta x_1, \Delta y_1, \Delta z_1, \dots \Delta x_n, \Delta y_n, \Delta z_n$$

como base de representación de una representación reducible del grupo puntual de simetría G , de la molécula, a veces conocida como representación molecular. De la reducción de tal representación puede conocerse el número de vibraciones de cada una de las especies de simetría del grupo G , una vez deducidas las translaciones y rotaciones de la molécula como un todo. Cualquiera transformación lineal de coordenadas produce una nueva serie:

$$\xi_1, \xi_2, \xi_3, \dots \xi_{3n}$$

que generan una representación equivalente. Es evidente por tanto que las coordenadas normales, obtenidas a partir de los desplazamientos mediante una transformación lineal, deben ser base de la misma representación (5).

Un método a veces más rápido sobre todo si son moléculas con muchos átomos, es mediante la identificación de series de núcleos equivalentes en función del número de las cuales pueden expresarse el número de vibraciones de cada especie de simetría. Tales expresiones pueden verse tabuladas en (10).

Por lo tanto, sólo existirán vibraciones doblemente degeneradas en aquellas moléculas cuyo grupo puntual de simetría tenga representaciones irreducibles en dos dimensiones.

Vibraciones doblemente degeneradas podemos encontrarlas en moléculas con simetría $D_{\infty h}$ ó O_h , así como con simetrías pertenecientes a subgrupos de $D_{\infty h}$ con un eje de simetría superior, y a subgrupos de O_h con al menos un eje de simetría superior. En las Figuras 2 y 3 pueden verse los subgrupos de $D_{\infty h}$ y O_h , algunos de los cuales son comunes, ya que salvo O , T_h , T_d y T todos los demás subgrupos de O_h , lo son también de $D_{\infty h}$.

B.1.- Moléculas con simetría axial.

Para moléculas lineales $C_{\infty v}$ sólo pueden existir vibraciones doblemente degeneradas de tipo Π , pero no de tipo Δ , Φ , etc., (10). Las autofunciones obtenidas en el apartado anterior y expresadas de forma general en (II.20), corresponden a estas vibraciones de tipo π , ya que para $v=1$, $m=1$, y la pareja:

$$\psi_a = R_{vm}(r) \exp(im\phi) \quad (II.31)$$

$$\psi_b = R_{vm}(r) \exp(-im\phi)$$

es base de la representación irreducible Π , como se demuestra a continuación:

- La parte radial es invariante a todas las transformaciones de $C_{\infty v}$.
- La parte angular consta de la pareja $\exp(im\phi), \exp(-im\phi)$

9

48

24

16

12

8

6

4

3

2

1

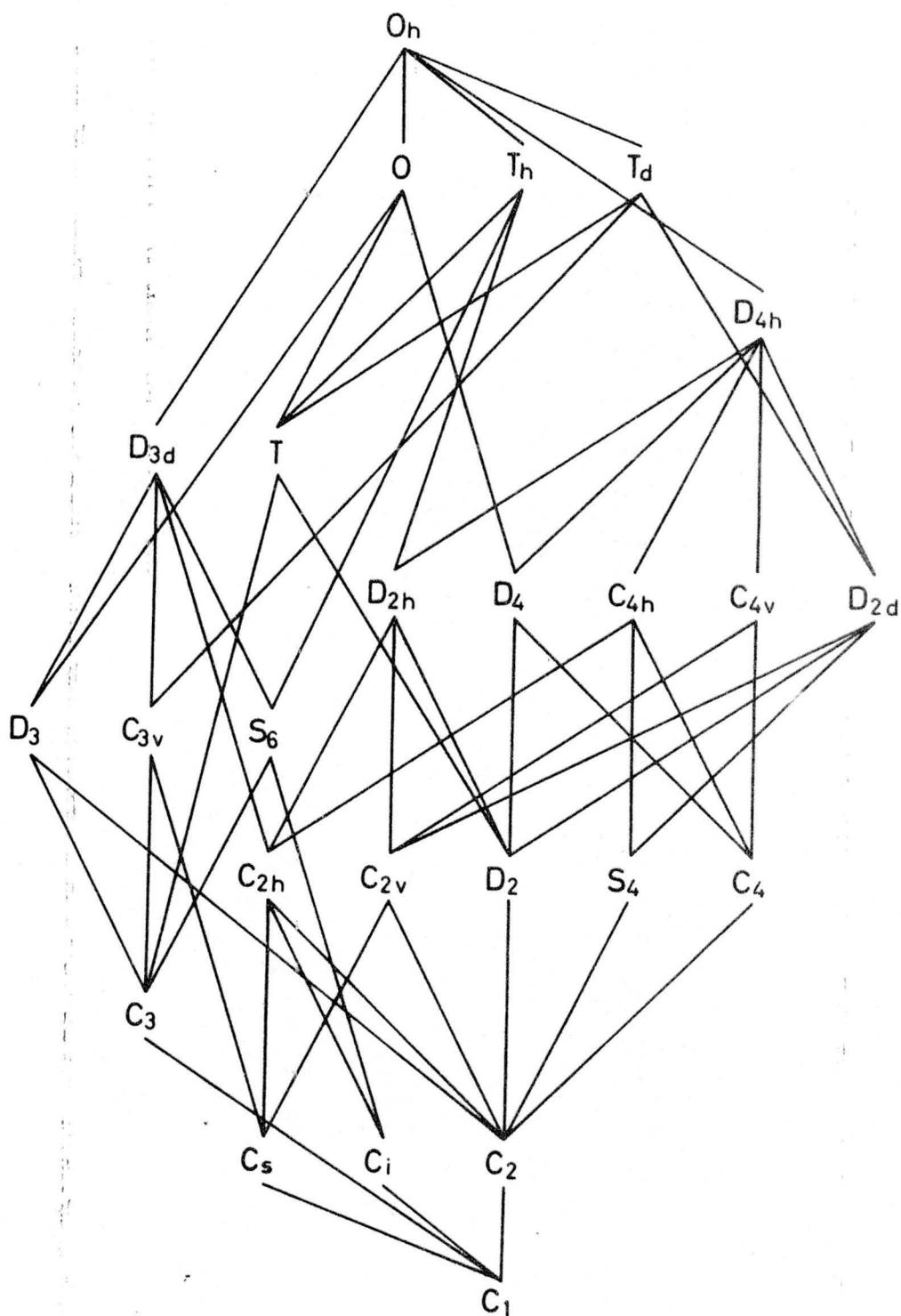


Fig.3.- Subgrupos de O_h

g
 ∞
 ∞
 ∞
 $4n$
 $2n$
 n
 2
 1

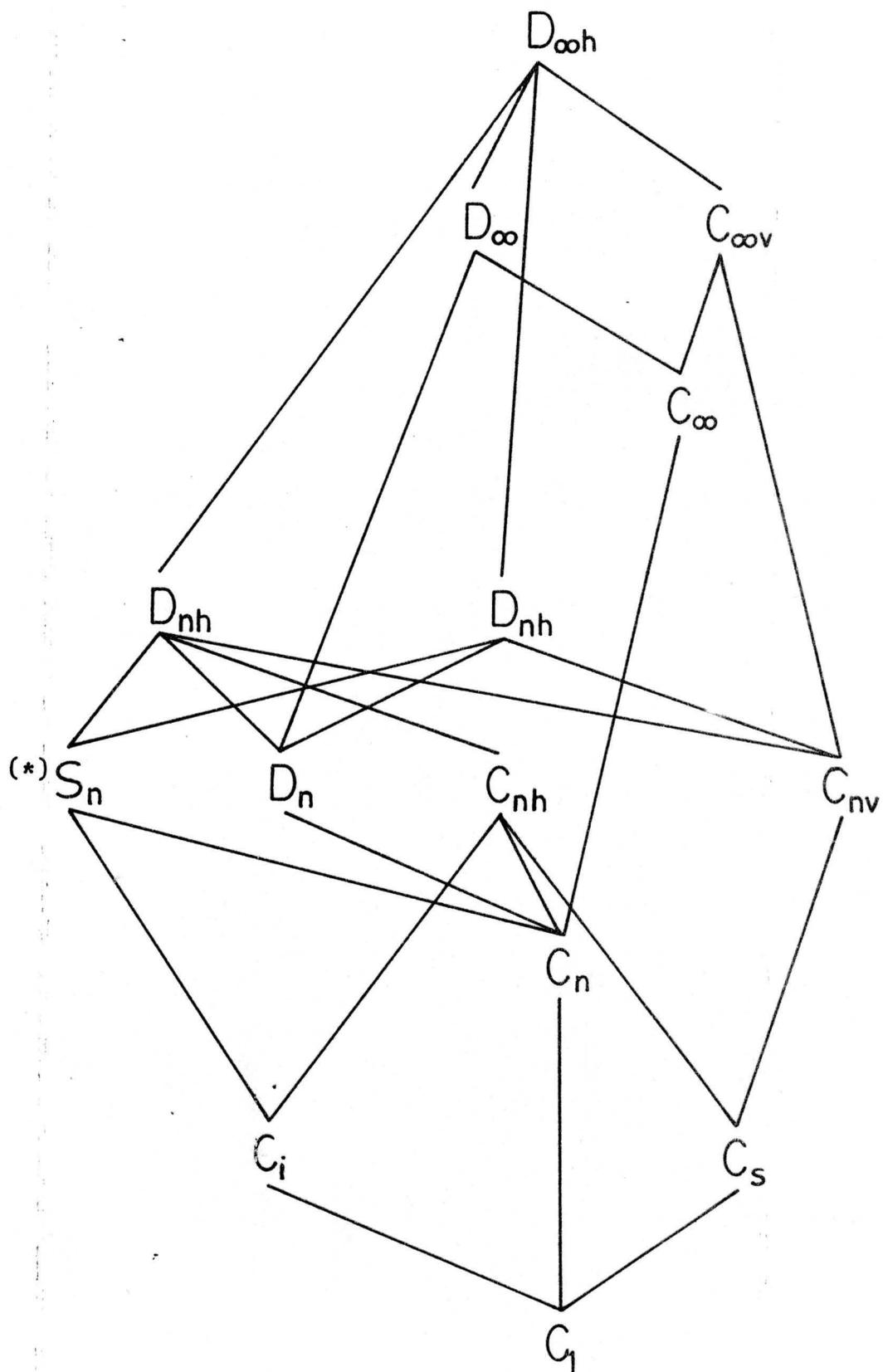


Fig.2.- Subgrupos de $D_{\infty h}$. (*) $D_{nd} - S_{2n}$ y $S_n - C_{n/2}$.

que se transforma de la siguiente manera:

$$E \begin{bmatrix} \exp(im\phi) \\ \exp(-im\phi) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \exp(im\phi) \\ \exp(-im\phi) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \exp(im\phi) \\ \exp(-im\phi) \end{bmatrix}; \quad \chi(E)=2$$

$$C_{\infty}^{\alpha} \begin{bmatrix} \exp(im\phi) \\ \exp(-im\phi) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \exp(im[\phi+\alpha]) \\ \exp(-im[\phi+\alpha]) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \exp(im\alpha) & 0 \\ 0 & \exp(-im\alpha) \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} \exp(im\phi) \\ \exp(-im\phi) \end{bmatrix}; \quad \chi(C_{\infty}^{\alpha}) = 2\cos m\alpha$$

$$\sigma_v \begin{bmatrix} \exp(im\phi) \\ \exp(-im\phi) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \exp(im\phi) \\ \exp(-im\phi) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & +1 \\ +1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \exp(im\phi) \\ \exp(-im\phi) \end{bmatrix}; \quad \chi(\sigma_v)=0$$

para $m=0,1,2,\dots$ tendríamos bases para las representaciones Σ^+, Π, Δ , etc., respectivamente. Para moléculas con simetría perteneciente a un subgrupo de $C_{\infty v}$, habrá que emplear combinaciones lineales de estas adaptadas a cada grupo puntual, por ejemplo tal como pueden verse en (20,25). Tales combinaciones lineales de las funciones (II.31) tendrán por lo tanto la parte radial $R_{vm}(r)$ y una parte angular en $\sin m\phi$ ó $\cos m\phi$.

En moléculas lineales con simetría $D_{\infty h}$, sólo puede haber vibraciones doblemente degeneradas de simetría Π_g ó Π_u (10). No obstante en moléculas con simetría perteneciente a subgrupos de $D_{\infty h}$ puede haber vibraciones de simetría F_{1g} ó E_{1u} , que derivan de Π_g ó Π_u , pero puede haber también vibraciones con simetría E_{2g} ó F_{2u} , que proceden de hipotéticas

Δ_g ó Δ_u , etc., según puede verse en el descenso en simetría desde $D_{\infty h}$ a D_{6h} y otros subgrupos, expresado en la Tabla IV.

En moléculas con simetría $D_{\infty h} = C_{\infty v} \times i$ las autofunciones deben ser bases de representación de representaciones irreducibles de dicho grupo. Si partimos de que las autofunciones son de la forma (II.31), resulta claro que el carácter Σ , Π , etc., depende de que m sea 0, 1, etc., pero el carácter "g" ó "u" depende de que m sea par o impar. Queda pues restringido el uso de tales autofunciones al cálculo de los elementos de matriz que dan las perturbaciones en los niveles sobretono de las vibraciones Π_u ya que la solución para la parte radial exige que para $v = 1$, $m = 1$. En sus subgrupos se podrán usar combinaciones lineales adaptadas en simetría de las autofunciones (II.31), pero sólo para aquellas vibraciones cuya simetría sea E_{1u} , es decir que derivan de Π_u .

El problema general que se plantea entonces es qué funciones utilizar para calcular los elementos de matriz:

$$\langle \psi_i / \Delta H / \psi_j \rangle \quad (\text{II.32})$$

en donde las ψ_i , ψ_j son autofunciones en la aproximación armónica y ΔH representa la perturbación debida a la anarmonicidad, en aquellos casos en que las autofunciones (II.31) no sean bases de la representación irreducible a que pertenece la vibración degenerada en estudio.

En general, para un oscilador armónico isótropo en "d" dimensiones, tenemos autofunciones de la forma dada por Louck (32), que pueden factorizarse en parte radial y parte angular. La parte radial de la autofunción no es afectada por la anisotropía del oscilador sino que únicamente se verá afectada por la anarmonicidad radial, por lo que para un cálculo de la energía por teoría de perturbaciones, el uso de las funciones radiales para el oscilador armónico bastará

TABLA IV.- Descenso en simetría desde $D_{\infty h}$ a algunos de sus subgrupos.

$D_{\infty h}$	D_{6h}	D_{6d}	D_{5d}	D_{4d}
Σ_g^+	A_{1g}	A_1	A_1	A_{1g}
Σ_g^-	A_{2g}	A_2	A_2	A_{2g}
Π_g	E_{1g}	E_5	E_3	E_{1g}
Δ_g	E_{2g}	E_2	E_2	E_{2g}
Φ_g	$B_{1g} + B_{2g}$	E_3	E_1	E_{2g}
Γ_g	E_{2g}	E_4	$B_1 + B_2$	E_{1g}
H_g	E_{1g}	E_1	E_1	$A_{1g} + A_{2g}$
I_g	$A_{1g} + A_{2g}$	$B_1 + B_2$	E_2	E_{1g}
Σ_u^+	A_{2u}	B_2	B_2	A_{2u}
Σ_u^-	A_{1u}	B_1	B_1	A_{1u}
Π_u	E_{1u}	E_1	E_1	E_{1u}
Δ_u	E_{2u}	E_4	E_2	E_{2u}
Φ_u	$B_{1u} + B_{2u}$	E_3	E_3	E_{2u}
Γ_u	E_{2u}	E_2	$A_1 + A_2$	E_{1u}
H_u	E_{1u}	E_5	E_3	$A_{1u} + A_{2u}$
I_u	$A_{1u} + A_{2u}$	$A_1 + A_2$	E_2	E_{1u}

como una aproximación de orden cero. Para $d = 2, 3, 4$ ó 5 , la función radial es siempre de la forma dada por (II.22) y (II.28), con la única salvedad de definir :

$$\sigma = 1/2 (v+m+d-2) \quad \text{y} \quad s = 1/2 (2m+d-2) \quad (\text{II.33})$$

y tomar los factoriales de números semienteros como funciones gamma.

Las partes angulares de las funciones de onda son armónicos esféricos generalizados, es decir armónicos en la superficie de una hiperesfera de " d " dimensiones (32). En " d " dimensiones hay un total de $d-1$ números cuánticos de momento angular, que para el caso de $d=2$, se reducen al número cuántico m para el que $m = v, v-2, v-4, \dots$ etc., y que aparece en la parte radial y en el exponencial $\exp(im\phi)$. En la práctica, estas funciones del oscilador armónico isótropo pueden servir sólo como punto de partida ya que las moléculas reales son esencialmente osciladores anisótropos y los números cuánticos de momento angular pueden dejar de ser buenos números cuánticos.

Una dificultad adicional es el problema de dimensionalidades que surge cuando se usan autofunciones del oscilador d -dimensional, debido a que el hamiltoniano verdadero está expresado en coordenadas espaciales tridimensionales y es de la forma (I.2), mientras que cualquier hamiltoniano específico escrito en función de " d " coordenadas normales es un artificio de aplicabilidad restringida a una serie particular de autofunciones del hamiltoniano verdadero. En el caso de cualesquiera vibraciones degeneradas es lógico utilizar funciones angulares que se transformen en el espacio tridimensional como bases de representación del grupo puntual de simetría de la molécula. Esta idea de hecho aparece expresada por Elert ya en 1928 (36) en su estudio de las vibraciones de moléculas tetraédricas.

Si escribimos el hamiltoniano completo, incluyendo toda la anarmonicidad permitida por el grupo puntual de simetría G , de la molécula en función de coordenadas cartesianas ponderadas (4,5), quedará en la forma:

$$\begin{aligned}
 H = & -\hbar^2/2 \sum_{\mathbf{k}}^{3N} \frac{\delta^2}{\delta q_{\mathbf{k}}^2} + 1/2! \sum_i^{3N} \sum_j^{3N} f_{ij} q_i q_j + \\
 & + 1/3! \sum_i^{3N} \sum_j^{3N} \sum_k^{3N} f_{ijk} q_i q_j q_k + \dots
 \end{aligned}
 \tag{II.34}$$

si se introducen las coordenadas normales (4,5), tendríamos:

$$\begin{aligned}
 H = & -\hbar^2/2 \sum_1^{3N-6} \frac{\delta^2}{\delta Q_1^2} + 1/2 \sum_1^{3N-6} \lambda_1 Q_1^2 + \\
 & + 1/3! \sum_1^{3N-6} \sum_m^{3N-6} \sum_n^{3N-6} \alpha_{1mn} Q_1 Q_m Q_n + \dots
 \end{aligned}
 \tag{II.35}$$

que debe seguir siendo invariante a todas las transformaciones del grupo puntual de simetría de la molécula. Si sólo se consideran valores pequeños de las coordenadas, es decir amplitudes pequeñas, podemos quedarnos nada más que con los términos cuadráticos, esto es, estamos en la aproximación armónica. El hamiltoniano armónico:

$$H = -\hbar^2/2 \sum_1^{3N-6} \frac{\delta^2}{\delta Q_1^2} + 1/2 \sum_1^{3N-6} \lambda_1 Q_1^2
 \tag{II.36}$$

es invariante a más transformaciones que las del grupo G , luego son los términos de anarmonicidad los que restringen su invariancia sólo al grupo G . Los términos de anarmonicidad deberán pues tener la forma de las funciones que son base de representación de la representación trivial del grupo

G, y esta anarmonicidad seguirá teniendo la misma forma aunque se consideren "d" vibraciones degeneradas por separado (36). La anarmonicidad por tanto podrá tener una parte radial, esencialmente invariante, y una parte angular que en general serán combinaciones lineales de los armónicos esféricos de superficie.

En cuanto a las autofunciones que definen cualquier nivel vibracional deberán ser bases de representación del grupo G, en virtud del Teorema de Wigner (28). La parte radial de las mismas es esencialmente invariante a las transformaciones del grupo G por lo que es sólo la parte angular la que es responsable de las propiedades de simetría de la autofunción completa. Tales autofunciones sólo serían conocidas si se pudiese resolver la ecuación en valores propios utilizando un hamiltoniano completo, con los términos de anarmonicidad incluidos. Como tales autofunciones no se conocen, nuestra aproximación para calcular la energía de los niveles perturbados consiste en partir de las autofunciones para los niveles no perturbados del oscilador armónico isótropo en "d" dimensiones utilizando directamente la parte radial para calcular el elemento de matriz radial, y sustituyendo la parte angular en d dimensiones, por una parte angular función de armónicos esféricos de superficie, que tenga las propiedades de simetría deseadas. Si tales partes angulares se utilizan para calcular el elemento de matriz angular correspondiente, estos, en virtud del Teorema de Wigner y Eckart (27,28) han de ser proporcionales a los obtenidos con las autofunciones verdaderas.

Es decir, que si sólo tuviésemos una vibración doblemente degenerada, y prescindimos de la interacción con las demás vibraciones, resultaría, para una anarmonicidad isótropa, una ecuación de ondas que en lugar de (II.8), se escribiría como:

$$-\hbar^2/2 \lambda^{1/2} \left\{ \frac{1}{r} \frac{\delta}{\delta r} r \frac{\delta \psi}{\delta r} + \frac{1}{r^2} \frac{\delta^2 \psi}{\delta \phi^2} \right\} + \hbar \lambda^{1/2} / 2 \{ r^2 + \beta r^4 + \gamma r^6 + \dots \} \psi = E \psi$$

(II.37)

Pero si se admite la anisotropía de la anarmonicidad y que esta ha de tener la simetría de la molécula (36), entonces resultaría:

$$-\hbar^2/2 \lambda^{1/2} \left\{ \frac{1}{r} \frac{\delta}{\delta r} r \frac{\delta \psi}{\delta r} + \frac{1}{r^2} \frac{\delta^2 \psi}{\delta \phi^2} \right\} + \hbar \lambda^{1/2} / 2 \{ r^2 + \beta r^4 f(\theta, \phi) + \gamma r^6 g(\theta, \phi) + \dots \} \psi = E \psi$$

(II.38)

cuyas soluciones $\psi(r, \theta, \phi)$ desconocemos, y en su lugar partimos de las del oscilador armónico pero sustituyendo la parte angular por otra de la simetría adecuada, de cara al cálculo de los elementos de matriz angulares.

Hay que hacer notar que si se dispusiese de las soluciones para la ecuación (II.38), "m" ya no sería un buen número cuántico en el sentido de definir a qué fila de qué representación pertenece la autofunción correspondiente. Este parámetro "m" es un buen número cuántico sólo para $D_{\infty h}$, y por esta razón se puede decir que una vibración tipo Π se caracteriza porque para $v=1$, $m=1$, según ya se ha mencionado. Pero en un subgrupo de $D_{\infty h}$, como D_{6h} , ya no es válido distinguir por este criterio las vibraciones de tipo Π de las de tipo Δ . Así pues, puesto que sólo hay un tipo de funciones radiales para el oscilador armónico isótropo bidimensional, estas mismas han de usarse como aproximación de orden cero para las cualesquiera vibraciones doblemente degeneradas en los subgrupos de $D_{\infty h}$.

Las funciones angulares utilizadas, por ser las que más frecuentemente se encuentran tabuladas han sido combinaciones lineales de los armónicos esféricos $y_{lm}(\theta, \phi)$. Estas

funciones suelen definirse siguiendo el convenio de fase de Condon y Shortley (30):

$$y_{1m}(\theta, \phi) = (-1)^m y_{1, -m}(\theta, \phi) \quad (\text{II.39})$$

de modo que los armónicos esféricos con m positivo impar tengan signo negativo, es decir:

$$y_{1m}(\theta, \phi) = (-1)^m \left\{ \frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right\}^{1/2} \exp(im\phi) P_1^{|m|}(\cos \theta) \quad (\text{II.40})$$

$$y_{1, -m}(\theta, \phi) = \left\{ \frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right\}^{1/2} \exp(-im\phi) P_1^{|m|}(\cos \theta) \quad (\text{II.41})$$

siendo :

$$P_1^{|m|}(\cos \theta) = \frac{(-1)^{|m|}}{2^{|m|} |m|!} \sin^{|m|} \theta \frac{\delta^{1+|m|} (\sin^{2l} \theta)}{\delta (\cos \theta)^{1+|m|}} \quad (\text{II.42})$$

o bien con $x = \cos \theta$:

$$P_1^{|m|}(x) = \frac{1}{2^{|m|} |m|!} (1-x^2)^{|m|/2} \frac{\delta^{1+|m|} (x^2-1)^{|m|}}{\delta (x)^{1+|m|}} \quad (\text{II.43})$$

No obstante, no es infrecuente ver omitido el factor $(-1)^m$ en la ecuación (II.40). En nuestro caso así se ha hecho, siguiendo el criterio establecido para la tabulación de las combinaciones lineales de armónicos esféricos adaptados en simetría en (25). Así pues, los armónicos esféricos empleados son los generados por la fórmula general:

$$y_{1m}(\theta, \phi) = \left\{ \frac{2l+1}{4} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right\}^{1/2} \exp(im\phi) P_1^{|m|}(\cos \theta) \quad (\text{II.44})$$

estando $P_1^{|m|}(\cos \theta)$ dado por la ecuación (II.42). En la Tabla V,

pueden verse los armónicos esféricos hasta $l=12$.

Tales funciones, por ser bases del grupo K_h , proporcionan por adaptación en simetría bases para los grupos puntuales de simetría molecular, que pueden encontrarse en (20-25).

TABLA V .- Armónicos esféricos.

$$\begin{aligned}
 y_{00} &= (1/2^2 \pi)^{1/2} \\
 y_{10} &= (3/2^2 \pi)^{1/2} \cos \theta \\
 y_{1\pm 1} &= (3/2^3 \pi)^{1/2} \operatorname{sen} \theta \exp(\pm i\phi) \\
 y_{20} &= (5/2^4 \pi)^{1/2} (3\cos^2 \theta - 1) \\
 y_{2\pm 1} &= (15/2^3 \pi)^{1/2} \operatorname{sen} \theta \cos \theta \exp(\pm i\phi) \\
 y_{2\pm 2} &= (15/2^5 \pi)^{1/2} \operatorname{sen}^2 \theta \exp(\pm i2\phi) \\
 y_{30} &= (7/2^4 \pi)^{1/2} (5\cos^3 \theta - 3\cos \theta) \\
 y_{3\pm 1} &= (21/2^6 \pi)^{1/2} \operatorname{sen} \theta (5\cos^2 \theta - 1) \exp(\pm i\phi) \\
 y_{3\pm 2} &= (105/2^5 \pi)^{1/2} \operatorname{sen}^2 \theta \cos \theta \exp(\pm i2\phi) \\
 y_{3\pm 3} &= (35/2^6 \pi)^{1/2} \operatorname{sen}^3 \theta \exp(\pm i3\phi) \\
 y_{40} &= (9/2^8 \pi)^{1/2} (35\cos^4 \theta - 30\cos^2 \theta + 3) \\
 y_{4\pm 1} &= (45/2^6 \pi)^{1/2} \operatorname{sen} \theta (7\cos^3 \theta - 3\cos \theta) \exp(\pm i\phi) \\
 y_{4\pm 2} &= (45/2^7 \pi)^{1/2} \operatorname{sen}^2 \theta (7\cos^2 \theta - 1) \exp(\pm i2\phi) \\
 y_{4\pm 3} &= (315/2^6 \pi)^{1/2} \operatorname{sen}^3 \theta \cos \theta \exp(\pm i3\phi) \\
 y_{4\pm 4} &= (315/2^9 \pi)^{1/2} \operatorname{sen}^4 \theta \exp(\pm i4\phi) \\
 y_{50} &= (11/2^8 \pi)^{1/2} (63\cos^5 \theta - 70\cos^3 \theta + 15\cos \theta) \\
 y_{5\pm 1} &= (165/2^9 \pi)^{1/2} \operatorname{sen} \theta (21\cos^4 \theta - 14\cos^2 \theta + 1) \exp(\pm i\phi)
 \end{aligned}$$

TABLA V .- Continuación.

$$y_{5\pm 2} = (1.155/2^7 \pi)^{1/2} \text{sen}^2 \theta (3\text{cos}^3 \theta - \text{cos} \theta) \exp(\pm i2\phi)$$

$$y_{5\pm 3} = (385/2^9 \pi)^{1/2} \text{sen}^3 \theta (9\text{cos}^2 \theta - 1) \exp(\pm i3\phi)$$

$$y_{5\pm 4} = (1.155/2^9 \pi)^{1/2} \text{sen}^4 \theta \text{cos} \theta \exp(\pm i4\phi)$$

$$y_{5\pm 5} = (693/2^{10} \pi)^{1/2} \text{sen}^5 \theta \exp(\pm i5\phi)$$

$$y_{60} = (13/2^{10} \pi)^{1/2} (231\text{cos}^6 \theta - 315\text{cos}^4 \theta + 105\text{cos}^2 \theta - 5)$$

$$y_{6\pm 1} = (273/2^9 \pi)^{1/2} \text{sen} \theta (33\text{cos}^5 \theta - 30\text{cos}^3 \theta + 5\text{cos} \theta) \exp(\pm i\phi)$$

$$y_{6\pm 2} = (1.365/2^{12} \pi)^{1/2} \text{sen}^2 \theta (33\text{cos}^4 \theta - 18\text{cos}^2 \theta + 1) \exp(\pm i2\phi)$$

$$y_{6\pm 3} = (1.365/2^8 \pi)^{1/2} \text{sen}^3 \theta (11\text{cos}^3 \theta - 3\text{cos} \theta) \exp(\pm i3\phi)$$

$$y_{6\pm 4} = (819/2^{11} \pi)^{1/2} \text{sen}^4 \theta (11\text{cos}^2 \theta - 1) \exp(\pm i4\phi)$$

$$y_{6\pm 5} = (9.009/2^{10} \pi)^{1/2} \text{sen}^5 \theta \text{cos} \theta \exp(\pm i5\phi)$$

$$y_{6\pm 6} = (3.003/2^{12} \pi)^{1/2} \text{sen}^6 \theta \exp(\pm i6\phi)$$

$$y_{70} = (15/2^{10} \pi)^{1/2} (429\text{cos}^7 \theta - 4.851\text{cos}^5 \theta + 1.155\text{cos}^3 \theta - 35\text{cos} \theta)$$

$$y_{7\pm 1} = (105/2^{13} \pi)^{1/2} (429\text{cos}^6 \theta - 3.465\text{cos}^4 \theta + 945\text{cos}^2 \theta - 5) \text{sen} \theta \exp(\pm i\phi)$$

$$y_{7\pm 2} = (315/2^{12} \pi)^{1/2} (143\text{cos}^5 \theta - 770\text{cos}^3 \theta + 105\text{cos} \theta) \text{sen}^2 \theta \exp(\pm i2\phi)$$

$$y_{7\pm 3} = (315/2^{13} \pi)^{1/2} (143\text{cos}^4 \theta - 462\text{cos}^2 \theta + 21) \text{sen}^3 \theta \exp(\pm i3\phi)$$

$$y_{7\pm 4} = (3.465/2^{11} \pi)^{1/2} \text{sen}^4 \theta (13\text{cos}^3 \theta - 21\text{cos} \theta) \exp(\pm i4\phi)$$

$$y_{7\pm 5} = (3.465/2^{13} \pi)^{1/2} \text{sen}^5 \theta (13\text{cos}^2 \theta - 7) \exp(\pm i5\phi)$$

TABLA V .- Continuación.

$$y_{7\pm 6} = (45.045/2^{12}\pi)^{1/2} \text{sen}^6\theta \cos\theta \exp(\pm i6\phi)$$

$$y_{7\pm 7} = (6.435/2^{13}\pi)^{1/2} \text{sen}^7\theta \exp(\pm i7\phi)$$

$$y_{80} = (17/2^{16}\pi)^{1/2} (6.735\cos^8\theta - 12.012\cos^6\theta + 6.930\cos^4\theta - 1.260\cos^2\theta + 35)$$

$$y_{8\pm 1} = (153/2^{13}\pi)^{1/2} \text{sen}\theta (715\cos^7\theta - 1.001\cos^5\theta + 385\cos^3\theta - 35\cos\theta) \exp(\pm i\phi)$$

$$y_{8\pm 2} = (595/2^{14}\pi)^{1/2} \text{sen}^2\theta (429\cos^6\theta - 429\cos^4\theta + 99\cos^2\theta - 3) \exp(\pm i2\phi)$$

$$y_{8\pm 3} = (19.635/2^{13}\pi)^{1/2} \text{sen}^3\theta (39\cos^5\theta - 26\cos^3\theta + 3\cos\theta) \exp(\pm i3\phi)$$

$$y_{8\pm 4} = (11.781/2^{15}\pi)^{1/2} \text{sen}^4\theta (65\cos^4\theta - 26\cos^2\theta + 1) \exp(\pm i4\phi)$$

$$y_{8\pm 5} = (153.153/2^{13}\pi)^{1/2} \text{sen}^5\theta (5\cos^3\theta - \cos\theta) \exp(\pm i5\phi)$$

$$y_{8\pm 6} = (7.293/2^{14}\pi)^{1/2} \text{sen}^6\theta (15\cos^2\theta - 1) \exp(\pm i6\phi)$$

$$y_{8\pm 7} = (109.395/2^{13}\pi)^{1/2} \text{sen}^7\theta \cos\theta \exp(\pm i7\phi)$$

$$y_{8\pm 8} = (109.395/2^{17}\pi)^{1/2} \text{sen}^8\theta \exp(\pm i8\phi)$$

$$y_{90} = (19/2^{16}\pi)^{1/2} (12.155\cos^9\theta - 25.740\cos^7\theta + 90.090\cos^5\theta - 4.620\cos^3\theta + 315\cos\theta)$$

$$y_{9\pm 1} = (855/2^{17}\pi)^{1/2} \text{sen}\theta (2.431\cos^8\theta - 4.004\cos^6\theta + 10.010\cos^4\theta - 308\cos^2\theta + 7) \exp(\pm i\phi)$$

TABLA V .- Continuación.

$$\begin{aligned}
y_{9\pm 2} &= (9.045/2^{14}\pi)^{1/2} \operatorname{sen}^2 \theta (221\cos^7 \theta - 273\cos^5 \theta + 455\cos^3 \theta - \\
&\quad - 7\cos \theta) \exp(\pm i2\phi) \\
y_{9\pm 3} &= (21.945/2^{16}\pi)(221\cos^6 \theta - 195\cos^4 \theta + 195\cos^2 \theta - 1) \operatorname{sen}^3 \theta \exp(\pm i3\phi) \\
y_{9\pm 4} &= (855.855/2^{15}\pi)^{1/2} \operatorname{sen}^4 \theta (17\cos^5 \theta - 10\cos^3 \theta + 5\cos \theta) \exp(\pm i4\phi) \\
y_{9\pm 5} &= (122.265/2^{16}\pi)^{1/2} \operatorname{sen}^5 \theta (17\cos^4 \theta - 6\cos^2 \theta + 1) \exp(\pm i5\phi) \\
y_{9\pm 6} &= (8.151/2^{14}\pi)^{1/2} \operatorname{sen}^6 \theta (17\cos^3 \theta - 3\cos \theta) \exp(\pm i6\phi) \\
y_{9\pm 7} &= (24.453/2^{18}\pi)^{1/2} \operatorname{sen}^7 \theta (17\cos^2 \theta - 1) \exp(\pm i7\phi) \\
y_{9\pm 8} &= (415.701/2^{17}\pi)^{1/2} \operatorname{sen}^8 \theta \cos \theta \exp(\pm i8\phi) \\
y_{9\pm 9} &= (46.189/2^{18}\pi)^{1/2} \operatorname{sen}^9 \theta \exp(\pm i9\phi) \\
y_{10\ 0} &= (21/2^{18}\pi)^{1/2} (46.189\cos^{10} \theta - 109.395\cos^8 \theta + 90.090\cos^6 \theta - \\
&\quad - 30.030\cos^4 \theta + 3.465\cos^2 \theta - 63) \\
y_{10\pm 1} &= (1.155/2^{17}\pi)^{1/2} \operatorname{sen} \theta (4.199\cos^9 \theta - 7.956\cos^7 \theta + 4914\cos^5 \theta - \\
&\quad - 1.092\cos^3 \theta + 63\cos \theta) \exp(\pm i\phi) \\
y_{10\pm 2} &= (3.465/2^{19}\pi)^{1/2} \operatorname{sen}^2 \theta (4.199\cos^8 \theta - 6.188\cos^6 \theta + 2.730\cos^4 \theta - \\
&\quad - 364\cos^2 \theta + 7) \exp(\pm i2\phi) \\
y_{10\pm 3} &= (45.045/2^{16}\pi)^{1/2} \operatorname{sen}^3 \theta (323\cos^7 \theta - 357\cos^5 \theta + 105\cos^3 \theta - \\
&\quad - 7\cos \theta) \exp(\pm i3\phi)
\end{aligned}$$

TABLA V .- Continuación.

$$y_{10\pm 4} = (15.015/2^{18}\pi)^{1/2} \text{sen}^4 \theta (323\cos^6 \theta - 255\cos^4 \theta + 45\cos^2 \theta - 1) \exp(\pm i4\phi)$$

$$y_{10\pm 5} = (9.009/2^{16}\pi)^{1/2} \text{sen}^5 \theta (323\cos^5 \theta - 170\cos^3 \theta + 15\cos \theta) \exp(\pm i5\phi)$$

$$y_{10\pm 6} = (45.045/2^{20}\pi)^{1/2} \text{sen}^6 \theta (323\cos^4 \theta - 102\cos^2 \theta + 3) \exp(\pm i6\phi)$$

$$y_{10\pm 7} = (765.765/2^{18}\pi)^{1/2} \text{sen}^7 \theta (19\cos^3 \theta - 3\cos \theta) \exp(\pm i7\phi)$$

$$y_{10\pm 8} = (255.255/2^{19}\pi)^{1/2} \text{sen}^8 \theta (19\cos^2 \theta - 1) \exp(\pm i8\phi)$$

$$y_{10\pm 9} = (4.849.845/2^{18}\pi)^{1/2} \text{sen}^9 \theta \cos \theta \exp(\pm i9\phi)$$

$$y_{10\pm 10} = (969.969/2^{20}\pi)^{1/2} \text{sen}^{10} \theta \exp(\pm i10\phi)$$

$$y_{11\ 0} = (23/2^{18}\pi)^{1/2} (88.179\cos^{11} \theta - 230.945\cos^9 \theta + 218.790\cos^7 \theta - 90.090\cos^5 \theta + 15015\cos^3 \theta - 693\cos \theta)$$

$$y_{11\pm 1} = (759/2^{20}\pi)^{1/2} \text{sen} \theta (29.393\cos^{10} \theta - 62.985\cos^8 \theta + 46.410\cos^6 \theta - 13.650\cos^4 \theta + 1.365\cos^2 \theta - 21) \exp(\pm i\phi)$$

$$y_{11\pm 2} = (49.335/2^{19}\pi)^{1/2} \text{sen}^2 \theta (2.261\cos^9 \theta - 3.876\cos^7 \theta + 2.142\cos^5 \theta - 420\cos^3 \theta + 21) \exp(\pm i2\phi)$$

$$y_{11\pm 3} = (345.345/2^{20}\pi)^{1/2} \text{sen}^3 \theta (969\cos^8 \theta - 1.292\cos^6 \theta + 510\cos^4 \theta - 60\cos^2 \theta + 1) \exp(\pm i3\phi)$$

$$y_{11\pm 4} = (207.207/2^{17}\pi)^{1/2} \text{sen}^4 \theta (323\cos^7 \theta - 323\cos^5 \theta + 85\cos^3 \theta - 5\cos \theta) \exp(\pm i4\phi)$$

TABLA V .- Continuación.

$$\begin{aligned}
 y_{11\pm 5} &= (29.601/2^{21}\pi)^{1/2} \text{sen}^5 \theta (2.261\cos^6 \theta - 1.615\cos^4 \theta + 255\cos^2 \theta - \\
 &\quad - 5) \exp(\pm i5\phi) \\
 y_{11\pm 6} &= (167.739/2^{20}\pi)^{1/2} \text{sen}^6 \theta (399\cos^5 \theta - 190\cos^3 \theta + 15\cos \theta) \exp(\pm i6\phi) \\
 y_{11\pm 7} &= (838.695/2^{21}\pi)^{1/2} \text{sen}^7 \theta (133\cos^4 \theta - 38\cos^2 \theta + 1) \exp(\pm i7\phi) \\
 y_{11\pm 8} &= (15.935.205/2^{19}\pi)^{1/2} \text{sen}^8 \theta (7\cos^3 \theta - \cos \theta) \exp(\pm i8\phi) \\
 y_{11\pm 9} &= (1.062.347/2^{21}\pi)^{1/2} \text{sen}^9 \theta (21\cos^2 \theta - 1) \exp(\pm i9\phi) \\
 y_{11\pm 10} &= (22.309.287/2^{20}\pi)^{1/2} \text{sen}^{10} \theta \cos \theta \exp(\pm i10\phi) \\
 y_{11\pm 11} &= (2.028.117/2^{21}\pi)^{1/2} \text{sen}^{11} \theta \exp(\pm i11\phi) \\
 y_{12\ 0} &= (25/2^{22}\pi)^{1/2} (676.039\cos^{12} \theta - 1.939.938\cos^{10} \theta + 2.078505\cos^8 \theta - \\
 &\quad - 1.021.020\cos^6 \theta + 225225\cos^4 \theta - 18.018\cos^2 \theta + 231) \\
 y_{12\pm 1} &= (975/2^{20}\pi)^{1/2} \text{sen} \theta (52.003\cos^{11} \theta - 124355\cos^9 \theta + \\
 &\quad + 106590\cos^7 \theta - 39.270\cos^5 \theta + 5.775\cos^3 \theta - 231\cos \theta) \exp(\pm i\phi) \\
 y_{12\pm 2} &= (75.075/2^{21}\pi)^{1/2} \text{sen}^2 \theta (7429\cos^{10} \theta - 14.535\cos^8 \theta + \\
 &\quad + 9.690\cos^6 \theta - 2.550\cos^4 \theta + 225\cos^2 \theta - 3) \exp(\pm i2\phi) \\
 y_{12\pm 3} &= (25.025/2^{20}\pi)^{1/2} \text{sen}^3 \theta (7429\cos^9 \theta - 11.628\cos^7 \theta + 5.814\cos^5 \theta - \\
 &\quad - 1.020\cos^3 \theta + 45\cos \theta) \exp(\pm i3\phi) \\
 y_{12\pm 4} &= (225.225/2^{24}\pi)^{1/2} \text{sen}^4 \theta (7.429\cos^8 \theta - 9.044\cos^6 \theta + 3230\cos^4 \theta - \\
 &\quad - 340\cos^2 \theta + 5) \exp(\pm i4\phi)
 \end{aligned}$$

TABLA V .- Continuación.

$$y_{12\pm 5} = (3.828.825/2^{21}\pi)^{1/2} \operatorname{sen}^5 \theta (437\cos^7 \theta - 399\cos^5 \theta + 95\cos^3 \theta - 5\cos \theta) \exp(\pm i5\phi)$$

$$y_{12\pm 6} = (60.775/2^{22}\pi)^{1/2} \operatorname{sen}^6 \theta (3.059\cos^6 \theta - 1.995\cos^4 \theta + 285\cos^2 \theta - 5) \exp(\pm i7\phi)$$

$$y_{12\pm 7} = (3.464.175/2^{21}\pi)^{1/2} \operatorname{sen}^7 \theta (161\cos^5 \theta - 70\cos^3 \theta + 5\cos \theta) \exp(\pm i7\phi)$$

$$y_{12\pm 8} = (3.464.175/2^{23}\pi)^{1/2} \operatorname{sen}^8 \theta (161\cos^4 \theta - 42\cos^2 \theta + 1) \exp(\pm i8\phi)$$

$$y_{12\pm 9} = (8.083.075/2^{21}\pi)^{1/2} \operatorname{sen}^9 \theta (23\cos^3 \theta - 3\cos \theta) \exp(\pm i9\phi)$$

$$y_{12\pm 10} = (2.204.475/2^{22}\pi)^{1/2} \operatorname{sen}^{10} \theta (23\cos^2 \theta - 1) \exp(\pm i10\phi)$$

$$y_{12\pm 11} = (50.702.925/2^{21}\pi)^{1/2} \operatorname{sen}^{11} \theta \cos \theta \exp(\pm i11\phi)$$

$$y_{12\pm 12} = (16.900.975/2^{24}\pi)^{1/2} \operatorname{sen}^{12} \theta \exp(\pm i12\phi)$$

B.2.- Moléculas Octaédricas y Tetraédricas.

En una molécula no axial, las vibraciones doblemente degeneradas no se derivan de las de tipo Π o Δ de $D_{\infty h}$, ya que O_h y por tanto sus subgrupos T , T_h , T_d , no son en ningún modo subgrupos de $D_{\infty h}$.

El problema que se plantea es pues tener autofunciones para tales vibraciones doblemente degeneradas. Por razones de sencillez, hemos planteado el caso de las moléculas con la simetría de los grupos puntuales O y T_d , que son isomorfos y sólo tienen una especie de vibraciones doblemente degeneradas: E. Los niveles vibracionales tendrán por lo tanto los siguientes componentes:

$$\begin{array}{ll} |0\rangle & , A_1 \\ |1\rangle & , E \\ |2\rangle & , A_1 + E \\ |3\rangle & , A_1 + A_2 + E \quad , \text{etc.} \end{array}$$

ya que O y T_d tienen el mismo álgebra de representaciones, para estas representaciones irreducibles A_1 , A_2 y E.

Necesitamos por tanto partir de unas autofunciones que definan estados estacionarios vibracionales tales que para $v=1$, sean base de una representación irreducible que al descender en simetría hasta O , se ramifique dando una representación irreducible E. Con este propósito se han ensayado los descensos en simetría desde los grupos $SU(n)$ con objeto de encontrar cuál de las representaciones Γ_i puede dar lugar a E.

El descenso en simetría se ha hecho empleando la fórmula

la de ramificación (26):

$$\Gamma_v = \sum_{i=0}^{i=v} \Gamma_i' \quad (\text{II.45})$$

siendo Γ_v una representación irreducible de $SU(n)$ y Γ_i' una de $SU(n-1)$. La única forma de tener $g=2$ en el nivel $v=1$ es descender hasta $SU(2)$. El descenso desde $SU(2)$ hasta $SO(2)$ se ha hecho utilizando la fórmula de ramificación (26):

$$\Gamma_v = D_v + D_{v-2} + \dots + \begin{cases} D_0 & v \text{ par} \\ D_1 & v \text{ impar} \end{cases} \quad (\text{II.46})$$

donde Γ_v es una representación irreducible de $SU(n)$, y las $D_v \dots$ etc., son representaciones irreducibles de $SO(n)$. De acuerdo con esto, por descenso desde Γ_1 de $SU(2)$ hasta $SO(2)$ que es isomorfo con C_∞ , se obtiene la reducción:

$$\Gamma_1 = \Pi$$

Es decir que conforme podía suponerse un nivel doblemente degenerado con $v=1$, sólo puede obtenerse del oscilador doblemente degenerado cuyo grupo de simetría es $SU(2)$. Así pues las vibraciones E doblemente degeneradas de las moléculas O ó T_d , deben tratarse con el mismo formalismo que las E de moléculas C_{3v} por ejemplo, en las que se hacían derivar de las vibraciones de tipo Π .

Esencialmente, con un hamiltoniano como (II.38) en donde la anarmonicidad fuese invariante a O ó T_d , se obtendrían autofunciones $\psi(r, \theta, \phi)$ que describirían los niveles fundamental y sobretonos de estas vibraciones doblemente degeneradas. Dado que tales autofunciones son desconocidas utilizaremos la del oscilador armónico como aproximación de orden cero, o punto de partida para calcularlas, es decir emplearemos

las funciones dadas por (II.20) pero usando en lugar de la parte angular, otra adaptada en simetría para que sea base de las representaciones irreducibles de O ó T_d . Los elementos de matriz angulares así calculados deben ser proporcionales a los obtenidos con las autofunciones verdaderas, en virtud del Teorema de Wigner y Eckart (27-28).

Como partes angulares de las autofunciones se van a utilizar las correspondientes adaptaciones en simetría, para O y T_d , de los armónicos esféricos que a su vez son bases de representación de K .

En la Tabla VI se ha expresado el descenso en simetría desde K hasta O y T_d ; en ella se ve que en los niveles que contienen F , A_1+E , A_1+A_2+E , etc., los armónicos esféricos tienen $l = 2, 4, 6$, etc. Las funciones adaptadas en simetría se han extraído de las tabulaciones usuales (20-25).

TABLA VI.- Descenso en simetría desde K hasta O y T_d .

K	O, T_d
D_0	A_1
D_1	T_1
D_2	$E + T_2$
D_3	$A_2 + T_1 + T_2$
D_4	$A_1 + E + T_1 + T_2$
D_5	$E + 2T_1 + T_2$
D_6	$A_1 + A_2 + E + T_1 + 2T_2$

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

A.- Anarmonicidad de las vibraciones.

A.1.- Funciones de energía potencial.

En la aproximación del oscilador armónico isótropo en dos dimensiones se parte de una función de energía potencial (I.7):

$$V = 1/2 \lambda (Q_a^2 + Q_b^2) \quad (\text{III.1})$$

en donde las coordenadas normales Q_i ya están definidas de modo que la energía potencial sólo tenga términos cuadráticos (5):

$$V = 1/2 \sum_i \lambda_i Q_i^2 \quad (\text{III.2})$$

Ahora bien, según se ha dicho en el apartado I, el modelo del oscilador armónico resulta insuficiente para confirmar las predicciones hechas por la Teoría de Grupos para los estados excitados de las vibraciones moleculares degeneradas, que deben sufrir desdoblamiento observado experimentalmente en algunos casos (37-41). Incluso con vibraciones no degeneradas el modelo armónico es insuficiente, ya que experimentalmente se determina que los sucesivos niveles sobretodos no están equidistantes como los del oscilador armónico. Por esta razón se hace necesaria la introducción en la función de energía potencial de términos más altos en las Q_i , es decir términos de anarmonicidad que puedan dar cuenta de tales hechos experimentales y concordar con las predicciones de la Teoría de Grupos. La energía potencial deberá por lo tanto escribirse como:

$$\begin{aligned}
 V = & 1/2 \sum_i \lambda_i Q_i^2 + 1/3! \sum_i \sum_j \sum_k \alpha_{ijk} Q_i Q_j Q_k + \\
 & + 1/4! \sum_i \sum_j \sum_k \sum_l \beta_{ijkl} Q_i Q_j Q_k Q_l + \dots
 \end{aligned}
 \tag{III.3}$$

En todo momento debe cumplirse que V ha de ser invariante a todas las operaciones de simetría de la molécula, por lo que dado que la parte armónica lo es, deberá serlo también la anarmonicidad. Esto implica que los términos de tercero, cuarto, y órdenes superiores se escojan precisamente de modo que sean base de la representación trivial del grupo puntual de simetría de la molécula.

Según se ha explicado ya en el apartado (II.B.1), y explícitamente en las expresiones (II.37) y (II.38), para una anarmonicidad isótropa en el caso de que se consideren nada más que perturbaciones de primer orden, tendríamos:

$$\Delta H = \beta r^4 + \gamma r^6 + \dots
 \tag{III.4}$$

mientras que si ha de tratarse de una anarmonicidad que tenga la anisotropía inherente al grupo puntual de simetría de la molécula, tendríamos:

$$\Delta H = \beta r^4 f(\theta, \phi) + \gamma r^6 g(\theta, \phi) + \dots
 \tag{III.5}$$

El hamiltoniano puede por lo tanto expresarse como:

$$H = H_0 + \Delta H$$

en donde H_0 y ΔH representan respectivamente la parte armónica, que hace el papel de una aproximación de orden cero, y la anarmonicidad, que hace el papel de una perturbación, habida cuenta que las constantes de anarmonicidad β , γ , etc., son muy pequeñas en comparación con las λ_i .

En los epígrafes que siguen vamos a ver qué forma han de tener estas funciones de energía potencial, en los casos más significativos.

a).- Moléculas con simetría axial.

Para moléculas lineales con simetría $C_{\infty v}$ ó $D_{\infty h}$ los términos de anarmonicidad habrá que seleccionarlos entre las bases de las representaciones totalmente simétricas Σ^+ y Σ_g^+ respectivamente, obteniéndose para ΔH la expresión (III.4).

En moléculas con simetría correspondiente a un subgrupo de $C_{\infty v}$, la selección se hace de una manera análoga entre las bases de representación de la correspondiente representación trivial, así para C_{3v} tenemos:

$$H = \alpha r^3 \cos 3\phi + \beta r^4 + \gamma r^6 + \gamma' r^6 \cos 6\phi + \dots \quad (\text{III.7})$$

en donde los términos βr^4 , γr^6 se incluyen necesariamente ya que al ser invariantes a $C_{\infty v}$, han de serlo también a C_{3v} . En este caso el término que aparece en r^3 sólo será relevante si se consideran perturbaciones de segundo orden.

En moléculas con simetría correspondiente a un subgrupo de $D_{\infty h}$, como es por ejemplo D_{6h} , la selección de la parte angular de la anarmonicidad ha de hacerse de modo análogo a partir de las bases de la representación trivial del grupo. En este caso se han escogido las combinaciones lineales adaptadas en simetría de armónicos esféricos, tal como aparecen en (25):

$$\begin{aligned}
\Delta H = & \delta r^2 (3\cos^2 \theta - 1) + \beta r^4 + \beta' r^4 (35\cos^4 \theta - 30\cos^2 \theta + 3) + \\
& + \gamma r^6 + \gamma' r^6 (231\cos^6 \theta - 315\cos^4 \theta + 105\cos^2 \theta - 5) + \gamma'' r^6 \\
& \sin^6 \theta \cos 6\phi + \epsilon r^8 + \epsilon' r^8 (6735\cos^8 \theta - 1212\cos^6 \theta + 6930 \\
& \cos^4 \theta - 1260\cos^2 \theta + 35) + \epsilon'' r^8 (15\cos^2 \theta - 1) \sin^6 \theta \cos 6\phi + \\
& + \sigma r^{10} + \sigma' r^{10} (46189\cos^{10} \theta - 10939\cos^8 \theta + 90090\cos^6 \theta - \\
& - 30030\cos^4 \theta + 3465\cos^2 \theta - 63) + \sigma'' r^{10} (323\cos^4 \theta - 102\cos^2 \theta + \\
& + 3) \sin^6 \theta \cos 6\phi + \eta r^{12} + \eta' r^{12} (667039\cos^{12} \theta - 1939938 \\
& \cos^{10} \theta + 2078505\cos^8 \theta - 102120\cos^6 \theta + 225225\cos^4 \theta - 18018 \\
& \cos^2 \theta + 231) + \eta'' r^{12} (3059\cos^6 \theta - 1995\cos^4 \theta + 285\cos^2 \theta - 5) \\
& \sin^6 \theta \cos 6\phi + \eta''' r^{12} \sin^{12} \theta \cos 12\phi + \dots \quad (\text{III.8})
\end{aligned}$$

en donde análogamente se han incluido los términos en r^4 , r^6 , etc., ya que por ser invariantes a $D_{\infty h}$, han de serlo también a D_{6h} .

En principio nos sorprendió la existencia del término de segundo grado $r^2(3\cos^2 \theta - 1)$, por lo que para asegurarnos de su presencia decidimos calcular explícitamente la forma del potencial D_{6h} desarrollando en serie el potencial producido por seis cargas en las posiciones $(a, 0, 0)$, $(-a, 0, 0)$, $(a/2, \sqrt{3} a/2, 0)$, $(-a/2, -\sqrt{3} a/2, 0)$, $(a/2, -\sqrt{3} a/2, 0)$ y $(-a/2, \sqrt{3} a/2, 0)$, como suele hacerse en el contexto de la Teoría de campo cristalino (42). El potencial D_{6h} así desarrollado, reproduce la expresión (III.8) por lo que decidimos que si hemos de imponer una anarmonicidad con simetría D_{6h} , debemos mantener todos los términos que en ella aparecen.

b).- Moléculas octaédricas y tetraédricas.

La anarmonicidad en el caso de moléculas con simetría octaédrica, se elige de forma análoga entre las bases de la representación trivial de O_h . La forma de esta anarmonicidad ha de ser pues idéntica a la del potencial octaédrico (34):

$$\begin{aligned} \Delta H (O_h) &= \beta r^4 + \beta'' r^4 \{ \sqrt{14} y_{40} + \sqrt{5} (y_{44} + y_{4-4}) \} + \dots = \\ &= \beta r^4 + \beta' r^4 \{ (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3) + 5 \sin^4 \theta \cos 4\phi \} + \dots \end{aligned} \quad (\text{III.9})$$

en donde como siempre se ha conservado el término invariante en r^4 , y además se han reunido todas las constantes en β' . Este es el mismo potencial para O .

En el caso de moléculas octaédricas, la anarmonicidad tendrá también la forma del potencial tetraédrico (34):

$$\begin{aligned} \Delta H (T_d) &= \alpha' r^3 (y_{32} - y_{3-2}) + \beta r^4 + \beta'' r^4 \{ \sqrt{14} y_{40} + \\ &+ 5 (y_{44} + y_{4-4}) \} + \dots = \alpha r^3 \sin^2 \theta \cos \theta \sin 2\phi + \\ &+ \beta r^4 + \beta' r^4 \{ (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3) + 5 \sin^4 \theta \cos 4\phi \} + \dots \end{aligned} \quad (\text{III.10})$$

en donde el término en r^3 sólo sería relevante para calcular perturbaciones de segundo orden, por lo que si sólo se calculan las de primero bastaría conservar el segundo y tercer sumando, es decir, tendríamos el mismo potencial que para las octaédricas.

A.2.- Cálculo de los elementos de matriz radiales y angulares.

Como ya dijimos en el apartado III.A.1, la anarmonicidad ΔH , puede ser considerada como una perturbación, partiendo de las soluciones del oscilador armónico isótropo en dos dimensiones como de una aproximación de orden cero.

Las expresiones generales de la teoría de perturbaciones para las energías y autofunciones de los distintos niveles, teniendo en cuenta solamente las correcciones de primero y segundo orden debidas a una anarmonicidad ΔH , son las siguientes (33):

$$\begin{aligned}
 E_k &= E_k^0 + \langle \psi_k / \Delta H / \psi_k \rangle + \sum_{l \neq k} \frac{\langle \psi_l / \Delta H / \psi_k \rangle^2}{E_k^0 - E_l^0} \\
 \phi_k &= \psi_k + \sum_{l \neq k} \frac{\langle \psi_l / \Delta H / \psi_k \rangle}{E_k^0 - E_l^0} \psi_l + \sum_{l \neq k} \sum_{n \neq k} \frac{\langle \psi_l / \Delta H / \psi_k \rangle \langle \psi_n / \Delta H / \psi_k \rangle}{(E_k^0 - E_l^0)(E_k^0 - E_n^0)} \psi_l \\
 &\quad - \sum_{l \neq k} \frac{\langle \psi_l / \Delta H / \psi_k \rangle \langle \psi_k / \Delta H / \psi_k \rangle}{(E_k^0 - E_l^0)} \psi_l \quad \text{(III.11)}
 \end{aligned}$$

en donde, los segundos términos de ambas expresiones representan las correcciones de primer orden y los términos siguientes, las correcciones de segundo orden.

Los elementos de matrices $\langle \psi_l / \Delta H / \psi_k \rangle$, pueden calcularse, obteniendo por separado las partes radiales y las angulares.

a) Partes angulares.

Estos elementos de matriz comprometen la parte angular de las autofunciones, y la parte angular de la anarmonicidad. Estos elementos de matriz contienen integrales trigonométricas de los tipos que se dan en la Tabla VII.

b) Partes radiales.

Estos elementos de matriz comprometen la parte radial de las autofunciones y la parte radial de la anarmonicidad. Para la evaluación de los elementos de matriz radiales, se necesita calcular integrales del tipo:

$$\int_0^{\infty} \rho^n R_{\sigma S}(\rho) R_{\sigma' S'}(\rho) \frac{d\rho}{2} \quad (\text{III.12})$$

o también como $\rho = r^2$:

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

Para estas vibraciones, $R_{\sigma S}(\rho)$ viene dada por la ex-

presión (II.22), por lo que la (III.12) puede escribirse en la forma:

$$\int_0^{\infty} \rho^p \exp(-\rho) L_{\sigma}^s(\rho) L_{\sigma'}^{s'}(\rho) d\rho \quad (\text{III.13})$$

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

Estas integrales (III.13) pueden ser evaluadas con ayuda de la siguiente expresión debida a Schrödinger(29):

$$\int_0^{\infty} \rho^p \exp(-\rho) L_{\sigma}^s(\rho) L_{\sigma'}^{s'}(\rho) d\rho = p! \sigma! \sigma'! \sum_{k=0}^h (-1)^{\sigma+\sigma'+k} .$$

$$\cdot \begin{Bmatrix} p-s \\ \sigma-s-k \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} p-s' \\ \sigma'-s'-k \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} -p-1 \\ k \end{Bmatrix} \quad (\text{III.14})$$

donde h es el menor de $(\sigma-s)$ o $(\sigma'-s')$. Los coeficientes binómicos de esa expresión están definidos por las relaciones:

$$\begin{Bmatrix} m \\ h \end{Bmatrix} = \frac{m!}{h!(m-h)!} \quad ; \quad m \geq h > 0$$

$$\begin{Bmatrix} -m \\ h \end{Bmatrix} = (-1)^h \begin{Bmatrix} m+h-1 \\ h \end{Bmatrix}$$

(III.15)

$$\begin{Bmatrix} m \\ 0 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} m \\ m \end{Bmatrix} = 1$$

$$\begin{Bmatrix} n \\ h \end{Bmatrix} = 0 \quad ; \quad h > n > 0$$

Con la ayuda de (III.14) se han calculado los ele---

mentos de matriz radiales $\langle \sigma s | \rho^n | \sigma' s' \rangle$, y además con las funciones radiales de la Tabla III, se han evaluado explícitamente las integrales (III.12) para asegurar la coherencia de nuestros resultados. Los resultados están recogidos en las Tablas VIII, IX, X y XI.

Los resultados numéricos concretos, para los casos empleados, se han recogido en las Tablas XII, XIII, XIV y XV.

TABLA VII.- Elementos de matriz angulares.

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

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

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

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

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

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

$$\int_0^2 \cos mx \cos nx \cos lx \, dx = \begin{cases} 0 \\ \pi/2, \text{ si } m+n=1 \text{ ó } m+1=n \text{ ó } n+1=m \end{cases}$$

$$\int_0^2 \text{sen } mx \cos nx \text{ sen } lx \, dx = \begin{cases} 0 \\ -\pi/2, \text{ si } m+1=n \\ \pi/2, \text{ si } m+n=1 \text{ ó } n+1=m \end{cases}$$

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

σ'	s'	$\langle \sigma s / \rho^{1/2} / \sigma' s' \rangle = \langle v m / r / v' m' \rangle$	v'	m'
σ	$s-1$	$(\sigma - s + 1)^{1/2}$	$v+1$	$m-1$
$\sigma+1$	$s+1$	$-(\sigma + 1)^{1/2}$	$v+1$	$m+1$
$\sigma-1$	$s-1$	$-\sigma^{1/2}$	$v-1$	$m-1$
σ	$s+1$	$(\sigma - s)^{1/2}$	$v-1$	$m+1$

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

σ'	s'	$\langle \sigma s / \rho / \sigma' s' \rangle = \langle v m / r^2 / v' m' \rangle$	v'	m'
σ	s	$(2\sigma - s + 1)$	v	m
$\sigma \pm 1$	s	$-\{(\sigma + 1/2 \pm 1/2)(\sigma - s + 1/2 \pm 1/2)\}^{1/2}$	$v \pm 2$	m
$\sigma \pm 2$	$s \pm 2$	$\{(\sigma + 1 \pm 1)(\sigma \pm 1)\}^{1/2}$	$v \pm 2$	$m \pm 2$
$\sigma \pm 1$	$s \pm 2$	$-2\{(\sigma + 1/2 \pm 1/2)(\sigma - s + 1/2 \mp 1/2)\}^{1/2}$	v	$m \pm 2$
σ	$s \pm 2$	$\{(\sigma - s \mp 1)(\sigma - s + 1 \mp 1)\}^{1/2}$	$v \mp 2$	$m \pm 2$

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

σ'	s'	$\langle \sigma s / \rho^{3/2} / \sigma' s' \rangle = \langle v m / r^3 / v' m' \rangle$	v'	m'
$\sigma \pm 1$	$s \pm 1$	$-(3\sigma - 2s + 3/2 \pm 1/2) \{ \sigma + 1/2 \pm 1/2 \}^{1/2}$	$v \pm 1$	$m \pm 1$
σ	$s \pm 1$	$(3\sigma - s + 3/2 \mp 1/2) \{ \sigma - s + 1/2 \mp 1/2 \}^{1/2}$	$v \mp 1$	$m \pm 1$
$\sigma \pm 1$	$s \pm 3$	$-3 \{ (\sigma + 1/2 \pm 1/2) (\sigma - s \mp 1) (\sigma - s + 1 \mp 1) \}^{1/2}$	$v \mp 1$	$m \pm 3$
$\sigma \pm 2$	$s \pm 3$	$3 \{ (\sigma \pm 1) (\sigma + 1 \pm 1) (\sigma - s + 1/2 \mp 1/2) \}^{1/2}$	$v \pm 1$	$m \pm 3$
$\sigma \pm 1$	$s \mp 1$	$- \{ (\sigma + 1/2 \pm 1/2) (\sigma - s \pm 1) (\sigma - s + 1 \pm 1) \}^{1/2}$	$v \pm 3$	$m \mp 1$
$\sigma \pm 2$	$s \pm 1$	$\{ (\sigma \pm 1) (\sigma + 1 \pm 1) (\sigma - s + 1/2 \pm 1/2) \}^{1/2}$	$v \pm 3$	$m \pm 1$
$\sigma \pm 3$	$s \pm 3$	$- \{ (\sigma \pm 2) (\sigma + 1 \pm 2) (\sigma + 1/2 \pm 1/2) \}^{1/2}$	$v \pm 3$	$m \pm 3$
σ	$s \pm 3$	$\{ (\sigma - s \mp 1) (\sigma - s \mp 2) (\sigma - s + 3/2 \mp 3/2) \}^{1/2}$	$v \mp 3$	$m \pm 3$

Esta tabla aparece en el artículo de Shaffer (19) con errores en los elementos:

$$\begin{array}{ll} \sigma \pm 1 & s \pm 1 \\ \sigma \pm 2 & s \pm 3 \\ \sigma & s \pm 3 \end{array}$$

que deben leerse como aquí se indican.

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

σ'	s'	$\langle \sigma s / \rho^2 / \sigma' s' \rangle = \langle v_m / r^4 / v' m' \rangle$	v'	m'
σ	s	$1/2\{3(2\sigma - s + 1)^2 - s^2 + 1\}$	v	m
σ	$s \pm 2$	$(4\sigma - s + 2 \mp 1)\{(\sigma - s \mp 1)(\sigma - s + 1 \mp 1)\}^{1/2}$	$v \mp 2$	$m \pm 2$
σ	$s \pm 4$	$\{(\sigma - s + 2 \mp 2)(\sigma - s + 1 \mp 2)(\sigma - s \mp 2)(\sigma - s - 1 \mp 2)\}^{1/2}$	$v \mp 4$	$m \pm 4$
$\sigma \pm 1$	s	$-2(2\sigma - s + 1 \pm 1)\{(\sigma + 1/2 \pm 1/2)(\sigma - s + 1/2 \pm 1/2)\}^{1/2}$	$v \pm 2$	m
$\sigma \pm 1$	$s \pm 4$	$-4(\sigma - s \mp 2)(\sigma - s + 1 \mp 2)(\sigma - s + 1/2 \mp 1/2)(\sigma + 1/2 \pm 1/2)^{1/2}$	$v \mp 2$	$m \pm 4$
$\sigma \pm 1$	$s \pm 2$	$-3(2\sigma - s + 1)\{(\sigma + 1/2 \pm 1/2)(\sigma - s + 1/2 \mp 1/2)\}^{1/2}$	v	$m \pm 2$
$\sigma \pm 1$	$s \mp 2$	$-\{(\sigma + 1/2 \pm 1/2)(\sigma - s \pm 2)(\sigma - s \pm 1)(\sigma - s + 3/2 \pm 3/2)\}^{1/2}$	$v \pm 4$	$m \mp 2$
$\sigma \pm 2$	s	$\{(\sigma \pm 1)(\sigma + 1 \pm 1)(\sigma - s \pm 1)(\sigma - s + 1 \pm 1)\}^{1/2}$	$v \pm 4$	m
$\sigma \pm 2$	$s \pm 4$	$6\{(\sigma \pm 1)(\sigma + 1 \pm 1)(\sigma - s \mp 1)(\sigma - s + 1 \mp 1)\}^{1/2}$	v	$m \pm 4$
$\sigma \pm 2$	$s \pm 2$	$(4\sigma - 3s + 2 \pm 1)\{(\sigma \pm 1)(\sigma + 1 \pm 1)\}^{1/2}$	$v \pm 2$	$m \pm 2$
$\sigma \pm 3$	$s \pm 2$	$-\{(\sigma \pm 1)(\sigma \pm 2)(\sigma + 3/2 \pm 3/2)(\sigma - s + 1/2 \pm 1/2)\}^{1/2}$	$v \pm 4$	$m \pm 2$
$\sigma \pm 3$	$s \pm 4$	$-4\{(\sigma \pm 1)(\sigma \pm 2)(\sigma + 3/2 \pm 3/2)(\sigma - s + 1/2 \mp 1/2)\}^{1/2}$	$v \pm 2$	$m \pm 4$
$\sigma \pm 4$	$s \pm 4$	$\{(\sigma \pm 1)(\sigma \pm 3)(\sigma \pm 2)(\sigma + 2 \pm 2)\}^{1/2}$	$v \pm 4$	$m \pm 4$

En el trabajo de Shaffer (10) , están equivocados los elementos:

$\sigma \pm 1 \quad s \pm 2$; $\sigma \pm 1 \quad s \mp 2$; $\sigma \pm 2 \quad s \pm 4$; $\sigma \pm 2 \quad s \pm 2$; $\sigma \pm 3 \quad s \pm 2$; $\sigma \quad s \pm 2$

que aquí aparecen correctamente.

TABLA XII.- Resultados numéricos para los elementos de matriz con $\rho^{1/2} = r$
 $\langle \sigma s / \rho^{1/2} / \sigma' s' \rangle = \langle v m / r / v' m' \rangle$

	σ'	0	1	1	2	2	2	3	3	3	3	4	4	4	5	5	6		
σ	s \ s'	0	0	1	0	1	2	0	1	2	3	2	3	4	4	5	6		
0	0			-1		0			0									0	0
1	0			1		$-\sqrt{2}$												2	0
1	1	-1	1				$-\sqrt{2}$											1	1
2	0					$\sqrt{2}$			$-\sqrt{3}$									4	0
2	1	0	$-\sqrt{2}$		$\sqrt{2}$		1			$-\sqrt{3}$								3	1
2	2			$-\sqrt{2}$		1					$-\sqrt{3}$							2	2
3	0								$\sqrt{3}$									6	0
3	1	0			$-\sqrt{3}$			$\sqrt{3}$		$\sqrt{2}$		-2						5	1
3	2					$-\sqrt{3}$			$\sqrt{2}$		1		-2					4	2
3	3						$-\sqrt{3}$			1		0		-2	0			3	3
4	2								-2		0		$\sqrt{2}$					6	2
4	3									-2		$\sqrt{2}$		1	$-\sqrt{5}$			4	4
4	4										-2		1		$-\sqrt{5}$			4	4
5	4									0		$-\sqrt{5}$			1			6	4
5	5													$-\sqrt{5}$	1		$-\sqrt{6}$	5	5
6	6															$-\sqrt{6}$		6	6
		0	2	1	4	3	2	6	5	4	3	6	5	4	6	5	6	v' \ v	m
		0	0	1	0	1	2	0	1	2	3	2	3	4	4	5	6	m'	

TABLA XIII.- Resultados numéricos para los elementos de matriz con $\rho = r^2$.

$$\langle \sigma s / \rho / \sigma' s' \rangle = \langle v m / r^2 / v' m' \rangle$$

	σ'	0	1	1	2	2	2	3	3	3	3	4	4	4	5	5	6		
σ	$s \backslash s'$	0	0	1	0	1	2	0	1	2	3	2	3	4	4	5	6		
0	0	1	-1		0		$\sqrt{2}$	0		0		0						0	0
1	0	-1	3		-2		$-2\sqrt{2}$			$\sqrt{6}$								2	0
1	1			2		$-\sqrt{2}$			0		$\sqrt{6}$							1	1
2	0	0	-2		5		$\sqrt{2}$			$-2\sqrt{6}$		$2\sqrt{3}$						4	0
2	1			$-\sqrt{2}$		4			$-\sqrt{6}$		$-2\sqrt{3}$		$2\sqrt{3}$					3	1
2	2	$\sqrt{2}$	$-2\sqrt{2}$		$\sqrt{2}$		3			$-\sqrt{3}$		0		$2\sqrt{3}$				2	2
3	0	0			-3			7		$\sqrt{6}$		$-4\sqrt{3}$						6	0
3	1			0		$-\sqrt{6}$			6		$\sqrt{2}$		$-4\sqrt{2}$					5	1
3	2	0	$\sqrt{6}$		$-2\sqrt{6}$		$-\sqrt{3}$	$\sqrt{6}$		5		$-2\sqrt{2}$		-4	$2\sqrt{5}$			4	2
3	3			$\sqrt{6}$		$-2\sqrt{3}$			$\sqrt{2}$		4		-2		$2\sqrt{5}$			3	3
4	2	0			$2\sqrt{3}$		0	$-4\sqrt{3}$		$-2\sqrt{2}$		7			$-2\sqrt{10}$			6	2
4	3					$2\sqrt{3}$			$-4\sqrt{2}$		-2		6			$-2\sqrt{5}$		5	3
4	4						$2\sqrt{3}$			-4				5	$-\sqrt{5}$		$\sqrt{30}$	4	4
5	4									$2\sqrt{5}$		$-2\sqrt{10}$		$-\sqrt{5}$	9		$-2\sqrt{6}$	6	4
5	5										$2\sqrt{5}$		$-2\sqrt{5}$			6		5	5
6	6													$\sqrt{30}$	$-2\sqrt{6}$		7	6	6
		0	2	1	4	3	2	6	5	4	3	6	5	4	6	5	6	$v' \backslash v$	m
		0	0	1	0	1	2	0	1	2	3	2	3	4	4	5	6	m'	

TABLA XIV.- Resultados numéricos para los elementos de matriz con $\rho^{3/2} = r^3$.
 $\langle \sigma s / \rho^{3/2} / \sigma' s' \rangle = \langle v_m / r^3 / v' m' \rangle$

	σ'	0	1	1	2	2	2	3	3	3	3	4	4	4	5	5	6			
σ	s	s'	0	0	1	0	1	2	0	1	2	3	2	3	4	4	5	6		
0	0	0	0	-2	$\sqrt{2}$							$-\sqrt{6}$	0					0	0	
1	0			4	$-5\sqrt{2}$			$2\sqrt{3}$		$3\sqrt{6}$		$-2\sqrt{6}$						2	0	
1	1	-2	4		-2		$-3\sqrt{2}$		$\sqrt{6}$		0		$-2\sqrt{6}$	0				1	1	
2	0			-2		$7\sqrt{2}$		$-8\sqrt{3}$		$-3\sqrt{6}$		$6\sqrt{6}$						4	0	
2	1	2	$-5\sqrt{2}$		$7\sqrt{2}$		6		$-6\sqrt{3}$		$-2\sqrt{6}$		$6\sqrt{3}$	$-2\sqrt{15}$				3	1	
2	2			$-3\sqrt{2}$		6		$-\sqrt{6}$		$-4\sqrt{3}$		$2\sqrt{3}$		-2	$-2\sqrt{15}$			2	2	
3	0					$-3\sqrt{2}$		$10\sqrt{3}$		6		$-6\sqrt{6}$						6	0	
3	1		$2\sqrt{3}$		$-8\sqrt{3}$		$-\sqrt{6}$	$10\sqrt{3}$		$9\sqrt{2}$		-18		$-6\sqrt{2}$	$6\sqrt{10}$			5	1	
3	2			$\sqrt{6}$		$-6\sqrt{3}$		$9\sqrt{2}$		8		-14			$6\sqrt{5}$			4	2	
3	3	$-\sqrt{6}$	$3\sqrt{6}$		$-3\sqrt{6}$		$-4\sqrt{3}$	6		8		$-2\sqrt{2}$		-10	$2\sqrt{5}$		$-2\sqrt{30}$	3	3	
4	2			0		$-6\sqrt{3}$		$9\sqrt{2}$		8		-14			$6\sqrt{5}$			6	2	
4	3	0	$-2\sqrt{6}$		$6\sqrt{6}$		$2\sqrt{3}$	$-6\sqrt{6}$		-14		$11\sqrt{2}$		10	$-8\sqrt{5}$		$3\sqrt{30}$	5	3	
4	4			$-2\sqrt{6}$		$6\sqrt{3}$		$-6\sqrt{2}$		-10		10			$-6\sqrt{5}$			4	4	
5	4			0		$-2\sqrt{15}$		$6\sqrt{10}$		$2\sqrt{5}$		$-8\sqrt{5}$			12			6	4	
5	5							$-2\sqrt{15}$		$6\sqrt{5}$		$-3\sqrt{10}$		$-6\sqrt{5}$	12		$-7\sqrt{6}$	5	5	
6	6											$-2\sqrt{30}$		$3\sqrt{30}$			$-7\sqrt{6}$	6	6	
			0	2	1	4	3	2	6	5	4	3	6	5	4	6	5	6	v'	m
			0	0	1	0	1	2	0	1	2	3	2	3	4	4	5	6	m'	

TABLA XV.- Resultados numéricos para los elementos de matriz con $\rho^2 = r^4$.

$$\langle \sigma s / \rho^2 / \sigma' s' \rangle = \langle v_m / r^4 / v' m' \rangle$$

	σ'	0	1	1	2	2	2	3	3	3	3	4	4	4	5	5	6				
σ	s	s'	0	0	1	0	1	2	0	1	2	3	2	3	4	4	5	6			
0	0	0	2	-4		2		$3\sqrt{2}$			$-\sqrt{6}$			$2\sqrt{6}$	0			0	0		
1	0	0	-4	14		-16		$-9\sqrt{2}$	6		$7\sqrt{6}$		$-4\sqrt{3}$	$-8\sqrt{6}$	$2\sqrt{30}$			2	0		
1	1	1			6		$-6\sqrt{2}$			$2\sqrt{3}$		$4\sqrt{6}$		$-2\sqrt{6}$			$2\sqrt{30}$	1	1		
2	0	0	2	-16		38		$9\sqrt{2}$	-36		$-15\sqrt{6}$		$22\sqrt{3}$	$12\sqrt{6}$	$-8\sqrt{30}$			4	0		
2	1	1			$-6\sqrt{2}$		24			$-10\sqrt{6}$		$-12\sqrt{3}$	$16\sqrt{3}$			$-8\sqrt{15}$		3	1		
2	2	2	$3\sqrt{2}$	$-9\sqrt{2}$		$9\sqrt{2}$		12	$-3\sqrt{2}$		$-8\sqrt{3}$		$2\sqrt{6}$	$10\sqrt{3}$	$-2\sqrt{15}$		$6\sqrt{10}$	2	2		
3	0	0		6		-36		$-3\sqrt{2}$	74		$13\sqrt{6}$		$-42\sqrt{3}$	$-8\sqrt{6}$	$12\sqrt{30}$			6	0		
3	1	1			$2\sqrt{3}$		$-10\sqrt{6}$			54		$12\sqrt{2}$		$-36\sqrt{2}$			$12\sqrt{10}$	5	1		
3	2	2	$-\sqrt{6}$	$7\sqrt{6}$		$-15\sqrt{6}$		$-8\sqrt{3}$	$13\sqrt{6}$		36		$-24\sqrt{2}$	30	$18\sqrt{5}$		$-8\sqrt{30}$	4	2		
3	3	3			$4\sqrt{6}$		$-12\sqrt{3}$			$12\sqrt{2}$		20		-20			$12\sqrt{5}$	3	3		
4	2	2		$-4\sqrt{3}$		$22\sqrt{3}$		$2\sqrt{6}$	$-42\sqrt{3}$		$-24\sqrt{2}$		72		$15\sqrt{2}$	$-21\sqrt{10}$		$12\sqrt{15}$	6	2	
4	3	3			$-2\sqrt{6}$		$16\sqrt{3}$			$-36\sqrt{2}$		-20		50			$-18\sqrt{5}$	5	3		
4	4	4	$2\sqrt{6}$	$-8\sqrt{6}$		$12\sqrt{6}$		$10\sqrt{3}$	$-8\sqrt{6}$		30		$15\sqrt{2}$	30	$-12\sqrt{5}$		$7\sqrt{30}$	4	4		
5	4	4	0	$2\sqrt{30}$		$-8\sqrt{30}$		$-2\sqrt{15}$	$12\sqrt{30}$		$18\sqrt{5}$		$-21\sqrt{10}$	$-12\sqrt{5}$	66		$-21\sqrt{6}$	6	4		
5	5	5			$2\sqrt{30}$		$-8\sqrt{15}$			$12\sqrt{10}$		$12\sqrt{5}$		$-18\sqrt{5}$			42	5	5		
6	6	6						$6\sqrt{10}$			$-8\sqrt{30}$		$12\sqrt{15}$		$7\sqrt{30}$	$-21\sqrt{6}$		56	6	6	
			0	2	1	4	3	2	6	5	4	3	6	5	4	6	5	6	v	v'	m'
			0	0	1	0	1	2	0	1	2	3	2	3	4	4	5	6	m		

Para calcular los elementos de matriz de $\rho^3 = r^6$, hemos utilizado la siguiente fórmula de recurrencia (19):

$$\rho L_{\sigma}^s(\rho) = (2\sigma - s + 1)L_{\sigma}^s(\rho) - \sigma^2 L_{\sigma-1}^s(\rho) - (\sigma + 1)^{-1} (\sigma - s + 1)L_{\sigma+1}^s(\rho) \quad (\text{III.16})$$

con lo cual resulta para $\langle \sigma' s' / \rho^3 / \sigma s \rangle$ la expresión siguiente:

$$\begin{aligned} \langle \sigma' s' / \rho^3 / \sigma s \rangle &= (2\sigma - s + 1) \langle \sigma' s' / \rho^2 / \sigma s \rangle - [\sigma(\sigma - s)]^{1/2} \langle \sigma' s' / \rho^2 / \sigma - 1 s \rangle \\ &- [(\sigma + 1)(\sigma - s + 1)]^{1/2} \langle \sigma' s' / \rho^2 / \sigma + 1 s \rangle \end{aligned} \quad (\text{III.17})$$

en el caso particular de que $\sigma' = \sigma$ y $s' = s$, haciendo uso de la Tabla XI, quedaría :

$$\begin{aligned} \langle \sigma s / \rho^3 / \sigma s \rangle &= 1/2(2\sigma - s + 1) [3(2\sigma - s + 1)^2 - s^2 + 1] + 2\sigma(\sigma - s)(2\sigma - s) + \\ &+ 2(\sigma + 1)(\sigma - s + 1)(2\sigma - s + 2) \end{aligned} \quad (\text{III.18})$$

o también, en función de v y m quedaría:

$$\langle vm / r^6 / vm \rangle = 3/2(v + 1)^3 + 1/2(v + 2)^3 + 1/2v^3 + 1/2(v + 1) - 3/2m^2(v + 1) \quad (\text{III.19})$$

Los resultados numéricos para los casos estudiados, están recogidos en la Tabla XVI.

TABLA XVI.- Resultados numéricos para los elementos de matriz

con $\rho^3 = r^6$.

$\langle \sigma s / \rho^3 / \sigma' s' \rangle = \langle v m / r^6 / v' m' \rangle$

	σ'	0	1	1	2	2	3		
σ	s'	0	0	1	1	2	3		
0	0	6	-18			$12\sqrt{2}$		0	0
1	0	-18	78			$-48\sqrt{2}$		2	0
1	1			24	$-36\sqrt{2}$		$20\sqrt{6}$	1	1
2	1			$-36\sqrt{2}$	168		$-80\sqrt{3}$	3	1
2	2	$12\sqrt{2}$	$-48\sqrt{2}$			60		2	2
3	3			$20\sqrt{6}$	$-80\sqrt{3}$		120	3	3
		0	2	1	3	2	3	v'	v
		0	0	1	1	2	3	m'	m

Para el cálculo de elementos de matriz de $\rho^6 = r^{12}$, las fórmulas de recurrencia serían muy complicadas, por lo que no se han calculado fórmulas generales sino sólo valores numéricos. Para ello se han utilizado integrales del tipo:

$$\int_0^{\infty} r^{2n-1} \exp(-r^2) dr = \frac{1}{2} \Gamma(n) = \begin{cases} \frac{(n-1)!}{2}, & \text{si } n \text{ es entero} \\ \frac{1}{2}(n-1)(n-2)\dots\frac{1}{2}\sqrt{\pi}, & \text{si } n \text{ es semientero.} \end{cases}$$

(III.20)

Los resultados numéricos de los elementos de matriz - que son empleados en este trabajo, están recogidos en la Tabla XVII.

TABLA XVII .- Resultados numéricos para los elementos de matriz con r^{12} .

v	m	$\langle v m / r^{12} / v m \rangle$
0	0	720
1	1	5040
2	0	30960
2	2	20160
3	1	110880
3	3	60480

B.- Desdoblamiento de los sobretonos por efecto de la anarmonicidad.

B.1.- Moléculas con simetría axial.

a) Vibraciones de tipo Π . Vibraciones E en moléculas C_{3v} .

Las moléculas con simetría correspondiente al grupo puntual de simetría C_{3v} tienen vibraciones de tipo E(Π) doblemente degeneradas. Empleando la aproximación armónica, el diagrama de niveles de energía resultante para esas vibraciones es el de la Fig. 1.

De acuerdo con la ecuación (I.11), donde ahora $d=2$, la degeneración de cada uno de esos niveles puede expresarse como:

$$g = v + 1$$

donde v es el número cuántico de vibración. La Teoría de Grupos predice para esos niveles la aparición de diferentes estados, cuyas especies de simetría se indican a continuación como las potencias simétricas de E:

$v=0$	A_1
$v=1$	E

$$\begin{array}{ll}
 v=2 & [E^2] = A_1 + E \\
 v=3 & [E^3] = A_1 + A_2 + E \\
 v=4 & [E^4] = A_1 + 2E \\
 v=5 & [E^5] = A_1 + A_2 + 2E \\
 v=6 & [E^6] = 2A_1 + A_2 + 2E \quad (\text{III.21})
 \end{array}$$

Teniendo en cuenta la anarmonicidad , y mediante el método de perturbaciones, se ha conseguido eliminar la degeneración accidental de los niveles en la aproximación armónica, quedando nada más que las degeneraciones esenciales predichas por la Teoría de Grupos.

Autofunciones de orden cero

Como se dijo en el apartado II.B.1 las autofunciones para las vibraciones doblemente degeneradas en moléculas cuyo grupo puntual de simetría sea un subgrupo de $C_{\infty v}$, habrán de ser una combinación lineal de las (II.31) adaptada en simetría al grupo de simetría de la molécula. Tales autofunciones, en las que la parte radial ha de venir dada por (II.22) y explícitamente por la Tabla III, están recogidas en la Tabla XIX. En esta Tabla las funciones radiales están denominadas como R_{vm} , y los estados estacionarios como $|v,m\rangle$.

TABLA XIX.- Autofunciones de orden cero para las vibraciones E de C_{3v} .

Estados	Autofunciones
$ 0,0\rangle_{A_1}$	$\psi_{00} = R_{00}/\sqrt{2\pi}$
$ 1,1\rangle_E$	$\psi_{11}^C = R_{11} \frac{\cos \phi}{\sqrt{\pi}}$
	$\psi_{11}^S = R_{11} \frac{\text{sen } \phi}{\sqrt{\pi}}$
$ 2,0\rangle_{A_1}$	$\psi_{20} = R_{20}/\sqrt{2\pi}$
$ 2,2\rangle_E$	$\psi_{22}^C = R_{22} \frac{\cos 2\phi}{\sqrt{\pi}}$
	$\psi_{22}^{-S} = -R_{22} \frac{\text{sen } 2\phi}{\sqrt{\pi}}$
$ 3,1\rangle_E$	$\psi_{31}^C = R_{31} \frac{\cos \phi}{\sqrt{\pi}}$
	$\psi_{31}^S = R_{31} \frac{\text{sen } \phi}{\sqrt{\pi}}$
$ 3,3\rangle_{A_1}$	$\psi_{33}^C = R_{33} \frac{\cos 3\phi}{\sqrt{\pi}}$
$ 3,3\rangle_{A_2}$	$\psi_{33}^S = R_{33} \frac{\text{sen } 3\phi}{\sqrt{\pi}}$
$ 4,0\rangle_{A_1}$	$\psi_{40} = R_{40}/\sqrt{2\pi}$

TABLA XIX.- Continuación.

<u>Estados</u>	<u>Autofunciones</u>
4,2>E	$\psi_{42}^c = R_{42} \frac{\cos 2\phi}{\sqrt{\pi}}$
	$\psi_{42}^{-s} = -R_{42} \frac{\text{sen } 2\phi}{\sqrt{\pi}}$
4,4>E	$\psi_{44}^c = R_{44} \frac{\cos 4\phi}{\sqrt{\pi}}$
	$\psi_{44}^s = R_{44} \frac{\text{sen } 4\phi}{\sqrt{\pi}}$
5,1>E	$\psi_{51}^c = R_{51} \frac{\cos \phi}{\sqrt{\pi}}$
	$\psi_{51}^s = R_{51} \frac{\text{sen } \phi}{\sqrt{\pi}}$
5,3>A ₁	$\psi_{53}^c = R_{53} \frac{\cos 3\phi}{\sqrt{\pi}}$
5,3>A ₂	$\psi_{53} = R_{53} \frac{\text{sen } 3\phi}{\sqrt{\pi}}$
5,5>E	$\psi_{55}^c = R_{55} \frac{\cos 5\phi}{\sqrt{\pi}}$
	$\psi_{55}^{-s} = -R_{55} \frac{\text{sen } 5\phi}{\sqrt{\pi}}$
6,0>A ₁	$\psi_{60} = R_{60} / \sqrt{2\pi}$
6,2>E	$\psi_{62}^c = R_{62} \frac{\cos 2\phi}{\sqrt{\pi}}$
	$\psi_{62}^{-s} = -R_{62} \frac{\text{sen } 2\phi}{\sqrt{\pi}}$

TABLA XIX.- Continuación.

Estados	Autofunciones
6,4>E	$\psi_{64}^C = R_{64} \frac{\cos 4\phi}{\sqrt{\pi}}$
	$\psi_{64}^S = R_{64} \frac{\text{sen } 4\phi}{\sqrt{\pi}}$
6,6>A ₁	$\psi_{66}^C = R_{66} \frac{\cos 6\phi}{\sqrt{\pi}}$
6,6>A ₂	$\psi_{66}^S = R_{66} \frac{\text{sen } 6\phi}{\sqrt{\pi}}$

Energía de los niveles perturbados

La evaluación de la perturbación en cada estado estacionario vamos a realizarla calculando por separado las contribuciones debidas a cada término de anarmonicidad y sumándolas todas ellas finalmente. El cálculo de cada una de esas contribuciones parciales se hará evaluando por separado los elementos de matriz radiales y los angulares para multiplicarlos al final.

Los elementos de matriz radiales se evaluaron de acuerdo con las Tablas XIV-XVI. Los elementos de matriz angulares se evaluaron de acuerdo con las integrales de la Tabla VII. La anarmonicidad viene dada por la expresión (III.7).

Las contribuciones de primer orden del término $\alpha r^3 \cos 3\phi$ a la energía son nulas por ser potencia impar, pero dan una contribución no nula a las autofunciones perturbadas. Las perturbaciones de segundo orden de este término suponen una contribución en el valor de la energía de magnitud comparable a la de las perturbaciones de primer orden de los términos en r^6 .

En cuanto al término βr^4 , tanto las perturbaciones de primero como las de segundo orden darían una cierta contribución al valor de la energía, sin embargo, puesto que las de primer orden son más importantes que las de segundo orden y estas últimas sólo producirían un efecto de desplazamiento de los niveles, pero no desdoblamiento de los mismos, solamente vamos a calcular e incluir en la energía las contribuciones de primer orden. Los elementos de matriz angulares son igual a la unidad en todos los casos debido a la normalización de las partes angulares de las autofunciones.

Respecto al término γr^6 , sólo contribuyen a la ener--

gía de una manera relevante, las perturbaciones de primer orden. Los elementos de matriz angulares, igual que para el término βr^4 , son la unidad en todos los casos debido a la normalización de las partes angulares de las autofunciones.

Finalmente, del término $\gamma r^6 \cos 6\phi$ sólo se han tenido en cuenta las contribuciones de primer orden, que son precisamente las que proporcionan todo el desdoblamiento de los niveles previstos en (III.21), eliminando por tanto la degeneración accidental que existe en el oscilador isótropo bidimensional.

La energía de cada estado se obtiene sumándole a la correspondiente de la aproximación armónica, dada por $E^0 = h\nu(v+1)$, los términos de perturbación debidos a la anarmonicidad; de manera que teniendo en cuenta la ecuación (III.11) resulta la siguiente expresión para la energía:

$$E_k = E_k^0 + \sum_{l \neq k} \frac{\langle \psi_l / \alpha r^3 \cos 3\phi / \psi_k \rangle}{E_k^0 - E_l^0} + \langle \psi_k / \beta r^4 / \psi_k \rangle + \langle \psi_k / \gamma r^6 / \psi_k \rangle + \langle \psi_k / \gamma r^6 \cos 6\phi / \psi_k \rangle \quad (\text{III.22})$$

Haciendo uso de esta expresión vamos a obtener a continuación la energía de los estados hasta los de $v=3$. Sobretonos que impliquen niveles más altos son difícilmente observables, y además, ya para $v=3$ la teoría de grupos predice un desdoblamiento en tres estados $A_1 + A_2 + E$, que no puede explicarse por la aproximación armónica, ni siquiera con anarmonicidades puramente $D_{\infty h}$.

- Estado fundamental: $|0,0\rangle A_1$.

Perturbación por $\alpha r^3 \cos 3\phi$.

Habrá un solo sumando, ya que el estado fundamental - sólo interacciona con el $|3,3\rangle A_1$.

$$\frac{\alpha^2 \langle \psi_{33}/r^3 \cos 3\phi / \psi_{00} \rangle^2}{E_{00}^0 - E_{33}^0} = \alpha^2 \frac{\langle R_{33}/r^3 / R_{00} \rangle^2 \langle \cos 3\phi / \sqrt{\pi} | \cos 3\phi | 1/\sqrt{2\pi} \rangle^2}{h\nu - 4h\nu}$$

$$= -\alpha^2 \frac{(-\sqrt{6})^2 (1/\sqrt{2})^2}{3h\nu} = -\frac{\alpha^2}{h\nu} = -a$$

Hemos tomado $a = \frac{\alpha^2}{h\nu}$

Perturbación por βr^4 .

$$\beta \langle \psi_{00}/r^4 / \psi_{00} \rangle = \beta \langle R_{00}/r^4 / R_{00} \rangle \langle 1/\sqrt{2\pi} | 1/\sqrt{2\pi} \rangle = \beta \cdot 2 \cdot 1 = 2\beta$$

Perturbación por γr^6 .

$$\gamma \langle \psi_{00}/r^6 / \psi_{00} \rangle = \gamma \langle R_{00}/r^6 / R_{00} \rangle \langle 1/\sqrt{2\pi} | 1/\sqrt{2\pi} \rangle = \gamma \cdot 6 \cdot 1 = 6\gamma$$

Perturbación por $\gamma' r^6 \cos 6\phi$.

$$\gamma' \langle \psi_{00}/r^6 \cos 6\phi / \psi_{00} \rangle = \gamma' \langle R_{00}/r^6 / R_{00} \rangle \langle 1/\sqrt{2\pi} | \cos 6\phi | 1/\sqrt{2\pi} \rangle = \gamma' \cdot 6 \cdot 0 = 0$$

Para este estado $|0,0\rangle_{A_1}$ queda pues un valor de la energía de :

$$E_{00}^{\Lambda_1} = h\nu - a + 2\beta + 6\gamma \quad (\text{III.23})$$

- Primer nivel excitado. Estado $|1,1\rangle_E$.

Perturbación por $\alpha r^3 \cos 3\phi$.

En los estados degenerados se ha comprobado que el resultado es el mismo con cualquiera de las autofunciones, con objeto de asegurarnos de la exactitud de los cálculos.

Habrán tres sumandos, ya que el estado $|1,1\rangle_E$ interactúa con $|2,2\rangle_E$, $|4,2\rangle_E$ y $|4,4\rangle_E$.

Interacción con $|2,2\rangle_E$.

$$\frac{\alpha^2 \langle \psi_{22}^C / r^3 \cos 3\phi / \psi_{11}^C \rangle^2}{E_{11}^0 - E_{22}^0} =$$

$$= \alpha^2 \frac{\langle R_{22} / r^3 / R_{11} \rangle^2 \langle \cos 2\phi / \sqrt{\pi} | \cos 3\phi | \cos \phi / \sqrt{\pi} \rangle^2}{2h\nu - 3h\nu} = -\alpha^2 \frac{(-3\sqrt{2})^2 (1/2)^2}{h\nu} =$$

$$= -\frac{9}{2} \frac{\alpha^2}{h\nu} = -\frac{9}{2} a$$

$$\frac{\alpha^2 \langle \psi_{22}^{-S} / r^3 \cos 3\phi / \psi_{11}^S \rangle^2}{E_{11}^0 - E_{22}^0} =$$

$$\begin{aligned}
 &= \alpha^2 \frac{\langle R_{22}/r^3/R_{11} \rangle^2 \langle -\sin 2\phi/\sqrt{\pi} | \cos 3\phi | \sin \phi/\sqrt{\pi} \rangle^2}{2h\nu - 3h\nu} = -\alpha^2 \frac{(-3\sqrt{2})^2 (1/2)^2}{h\nu} = \\
 &= -\frac{9}{2} \frac{\alpha^2}{h\nu} = -\frac{9}{2} a
 \end{aligned}$$

Interacción con $|4,2\rangle E$.

$$\begin{aligned}
 &\frac{\alpha^2 \langle \psi_{42}^C/r^3 \cos 3\phi/\psi_{11}^C \rangle^2}{E_{11}^0 - E_{42}^0} = \\
 &= \alpha^2 \frac{\langle R_{42}/r^3/R_{11} \rangle^2 \langle \cos 2\phi/\sqrt{\pi} | \cos 3\phi | \cos \phi/\sqrt{\pi} \rangle^2}{2h\nu - 5h\nu} = -\alpha^2 \frac{(\sqrt{6})^2 (1/2)^2}{3h\nu} = \\
 &= -\frac{1}{2} \frac{\alpha^2}{h\nu} = -\frac{1}{2} a
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &\frac{\alpha^2 \langle \psi_{42}^{-S}/r^3 \cos 3\phi/\psi_{11}^S \rangle^2}{E_{11}^0 - E_{42}^0} = \\
 &= \alpha^2 \frac{\langle R_{42}/r^3/R_{11} \rangle^2 \langle -\sin 2\phi/\sqrt{\pi} | \cos 3\phi | \sin \phi/\sqrt{\pi} \rangle^2}{2h\nu - 5h\nu} = -\alpha^2 \frac{(\sqrt{6})^2 (1/2)^2}{3h\nu} = \\
 &= -\frac{1}{2} \frac{\alpha^2}{h\nu} = -\frac{1}{2} a
 \end{aligned}$$

Interacción con $|4,4\rangle E$.

$$\begin{aligned} & \frac{\alpha^2 \langle \psi_{44}^C / r^3 \cos 3\phi / \psi_{11}^C \rangle^2}{E_{11}^0 - E_{44}^0} = \\ = & \alpha^2 \frac{\langle R_{44} / r^3 / R_{11} \rangle^2 \langle \cos 4\phi / \sqrt{\pi} | \cos 3\phi | \cos \phi / \sqrt{\pi} \rangle^2}{2h\nu - 5h\nu} = -\alpha^2 \frac{(-2\sqrt{6})^2 (1/2)^2}{3h\nu} = \\ = & -2 \frac{\alpha^2}{h\nu} = -2a \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \frac{\alpha^2 \langle \psi_{44}^S / r^3 \cos 3\phi / \psi_{11}^S \rangle^2}{E_{11}^0 - E_{44}^0} = \\ = & \alpha^2 \frac{\langle R_{44} / r^3 / R_{11} \rangle^2 \langle \sin 4\phi / \sqrt{\pi} | \cos 3\phi | \sin \phi / \sqrt{\pi} \rangle^2}{2h\nu - 5h\nu} = -\alpha^2 \frac{(-2\sqrt{6})^2 (1/2)^2}{3h\nu} = \\ = & -2 \frac{\alpha^2}{h\nu} = -2a \end{aligned}$$

Interacción total.

Es la suma de esas tres interacciones parciales:

$$\sum_{l \neq k} \frac{\langle \psi_l / r^3 \cos 3\phi / \psi_k \rangle^2}{E_k^0 - E_l^0} = -\frac{9}{2} a - \frac{1}{2} a - 2a = -7a$$

Perturbación por βr^4 .

$$\beta \langle \psi_{11}^c / r^4 / \psi_{11}^c \rangle = \beta \langle R_{11} / r^4 / R_{11} \rangle \langle \cos \phi / \sqrt{\pi} | \cos \phi / \sqrt{\pi} \rangle = \beta \cdot 6 \cdot 1 = 6\beta$$

$$\beta \langle \psi_{11}^s / r^4 / \psi_{11}^s \rangle = \beta \langle R_{11} / r^4 / R_{11} \rangle \langle \sin \phi / \sqrt{\pi} | \sin \phi / \sqrt{\pi} \rangle = \beta \cdot 6 \cdot 1 = 6\beta$$

Perturbación por γr^6 .

$$\gamma \langle \psi_{11}^c / r^6 / \psi_{11}^c \rangle = \gamma \langle R_{11} / r^6 / R_{11} \rangle \langle \cos \phi / \sqrt{\pi} | \cos \phi / \sqrt{\pi} \rangle = \gamma \cdot 24 \cdot 1 = 24\gamma$$

$$\gamma \langle \psi_{11}^s / r^6 / \psi_{11}^s \rangle = \gamma \langle R_{11} / r^6 / R_{11} \rangle \langle \sin \phi / \sqrt{\pi} | \sin \phi / \sqrt{\pi} \rangle = \gamma \cdot 24 \cdot 1 = 24\gamma$$

Perturbación por $\gamma' r^6 \cos 6\phi$.

$$\gamma' \langle \psi_{11}^c / r^6 \cos 6\phi / \psi_{11}^c \rangle = \gamma' \langle R_{11} / r^6 / R_{11} \rangle \langle \cos \phi / \sqrt{\pi} | \cos 6\phi | \cos \phi / \sqrt{\pi} \rangle =$$

$$= \gamma' \cdot 24 \cdot 0 = 0$$

$$\gamma' \langle \psi_{11}^s / r^6 \cos 6\phi / \psi_{11}^s \rangle = \gamma' \langle R_{11} / r^6 / R_{11} \rangle \langle \sin \phi / \sqrt{\pi} | \cos 6\phi | \sin \phi / \sqrt{\pi} \rangle =$$

$$= \gamma' \cdot 24 \cdot 0 = 0$$

Para este estado $|1,1\rangle E$ queda pues un valor de la energía de :

$$E_{11}^E = 2h\nu - 7a + 6\beta + 24\gamma \quad (\text{III.24})$$

- Segundo nivel excitado. Estado $|2,0\rangle_{A_1}$.

Perturbación por $\alpha r^3 \cos 3\phi$.

Ahora habrá dos sumandos, ya que el estado $|2,0\rangle_{A_1}$ interacciona con $|3,3\rangle_{A_1}$ y $|5,3\rangle_{A_1}$.

Interacción con $|3,3\rangle_{A_1}$.

$$\frac{\alpha^2 \langle \psi_{33}^c / r^3 \cos 3\phi / \psi_{20} \rangle^2}{E_{20}^0 - E_{33}^0} =$$

$$\alpha^2 \frac{\langle R_{33} / r^3 / R_{20} \rangle^2 \langle \cos 3\phi / \sqrt{\pi} | \cos 3\phi | 1 / \sqrt{2\pi} \rangle^2}{3h\nu - 4h\nu} = -\alpha^2 \frac{(3\sqrt{6})^2 (1/\sqrt{2})^2}{h\nu}$$

$$= -27 \frac{\alpha^2}{h\nu} = -27a$$

Interacción con $|5,3\rangle\Lambda_1$.

$$\frac{\alpha^2 \langle \psi_{53}^c / r^3 \cos 3\phi / \psi_{20} \rangle^2}{E_{20}^0 - E_{53}^0} =$$

$$= \alpha^2 \frac{\langle R_{53} / r^3 / R_{20} \rangle^2 \langle \cos 3\phi / \sqrt{\pi} | \cos 3\phi | 1 / \sqrt{2\pi} \rangle^2}{3h\nu - 6h\nu} = -\alpha^2 \frac{(-2\sqrt{6})^2 (1/\sqrt{2})^2}{3h\nu}$$

$$= -4 \frac{\alpha^2}{h\nu} = -4a$$

Interacción total.

Será la suma de esas dos interacciones parciales:

$$\sum_{l \neq k} \frac{\langle \psi_l / r^3 \cos 3\phi / \psi_k \rangle^2}{E_k^0 - E_l^0} = -27a - 4a = -31a$$

Perturbación por βr^4

$$\beta \langle \psi_{20} / r^4 / \psi_{20} \rangle = \beta \langle R_{20} / r^4 / R_{20} \rangle \langle 1 / \sqrt{2\pi} | 1 / \sqrt{2\pi} \rangle = \beta \cdot 14 \cdot 1 = 14\beta$$

Perturbación por γr^6 .

$$\gamma \langle \psi_{20} / r^6 / \psi_{20} \rangle = \gamma \langle R_{20} / r^6 / R_{20} \rangle \langle 1 / \sqrt{2\pi} | 1 / \sqrt{2\pi} \rangle = \gamma \cdot 78.1 = 78\gamma$$

Perturbación por $\gamma' r^6 \cos 6\phi$.

$$\gamma' \langle \psi_{20} / r^6 \cos 6\phi / \psi_{20} \rangle = \gamma' \langle R_{20} / r^6 / R_{20} \rangle \langle 1 / \sqrt{2\pi} | \cos 6\phi | 1 / \sqrt{2\pi} \rangle =$$

$$= \gamma' \cdot 78.0 = 0$$

Para este estado $|2,0\rangle_{A_1}$ queda pues un valor de la energía de :

$$E_{20}^A = 3h\nu - 31a + 14\beta + 78\gamma \quad (\text{III.25})$$

- Segundo nivel excitado. Estado $|2,2\rangle E$.

Perturbación por $\alpha r^3 \cos 3\phi$.

Habrán cuatro sumandos, ya que el estado $|2,2\rangle E$, interacciona con $|1,1\rangle E$, $|3,1\rangle E$, $|5,1\rangle E$ y $|5,5\rangle E$.

Interacción con $|1,1\rangle E$.

$$\begin{aligned} & \frac{\alpha^2 \langle \psi_{11}^C / r^3 \cos 3\phi / \psi_{22}^C \rangle^2}{E_{22}^0 - E_{11}^0} = \\ & = \alpha^2 \frac{\langle R_{11} / r^3 / R_{22} \rangle^2 \langle \cos \phi / \sqrt{\pi} | \cos 3\phi | \cos 2\phi / \sqrt{\pi} \rangle^2}{3h\nu - 2h\nu} = \alpha^2 \frac{(-3\sqrt{2})^2 (1/2)^2}{h\nu} = \\ & = \frac{9}{2} \frac{\alpha^2}{h\nu} = \frac{9}{2} a \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \frac{\alpha^2 \langle \psi_{11}^S / r^3 \cos 3\phi / \psi_{22}^{-S} \rangle^2}{E_{22}^0 - E_{11}^0} = \\ & = \alpha^2 \frac{\langle R_{11} / r^3 / R_{22} \rangle^2 \langle \sin \phi / \sqrt{\pi} | \cos 3\phi | -\sin 2\phi / \sqrt{\pi} \rangle^2}{3h\nu - 2h\nu} = \alpha^2 \frac{(-3\sqrt{2})^2 (1/2)^2}{h\nu} = \end{aligned}$$

$$= \frac{9}{2} \frac{\alpha^2}{h\nu} = \frac{9}{2} a$$

Interacción con $|3,1\rangle E$.

$$\frac{\alpha^2 \langle \psi_{31}^c / r^3 \cos 3\phi / \psi_{22}^c \rangle^2}{E_{22}^0 - E_{31}^0} =$$

$$= \alpha^2 \frac{\langle R_{31} / r^3 / R_{22} \rangle^2 \langle \cos \phi / \sqrt{\pi} | \cos 3\phi | \cos \phi / \sqrt{\pi} \rangle^2}{3h\nu - 4h\nu} = -\alpha^2 \frac{6^2 (1/2)^2}{h\nu} =$$

$$= -9 \frac{\alpha^2}{h\nu} = -9a$$

$$\frac{\alpha^2 \langle \psi_{31}^s / r^3 \cos 3\phi / \psi_{22}^{-s} \rangle^2}{E_{22}^0 - E_{31}^0} =$$

$$= \alpha^2 \frac{\langle R_{31} / r^3 / R_{22} \rangle^2 \langle \sin \phi / \sqrt{\pi} | \cos 3\phi | -\sin 2\phi / \sqrt{\pi} \rangle^2}{3h\nu - 4h\nu} = -\alpha^2 \frac{6^2 (1/2)^2}{h\nu} =$$

$$= -9 \frac{\alpha^2}{h\nu} = -9a$$

Interacción con $|5,1\rangle E.$

$$\frac{\alpha^2 \langle \psi_{51}^C / r^3 \cos 3\phi / \psi_{22}^C \rangle^2}{E_{22}^0 - E_{51}^0} =$$

$$= \alpha^2 \frac{\langle R_{51} / r^3 / R_{22} \rangle^2 \langle \cos \phi / \sqrt{\pi} | \cos 3\phi | \cos 2\phi / \sqrt{\pi} \rangle^2}{3h\nu - 6h\nu} = -\alpha^2 \frac{(-\sqrt{6})^2 (1/2)^2}{3h\nu} =$$

$$= -\frac{1}{2} \frac{\alpha^2}{h\nu} = -\frac{1}{2} a$$

$$\frac{\alpha^2 \langle \psi_{51}^S / r^3 \cos 3\phi / \psi_{22}^{-S} \rangle^2}{E_{22}^0 - E_{51}^0} =$$

$$= \alpha^2 \frac{\langle R_{51} / r^3 / R_{22} \rangle^2 \langle \sin \phi / \sqrt{\pi} | \cos 3\phi | -\sin 2\phi / \sqrt{\pi} \rangle^2}{3h\nu - 6h\nu} = -\alpha^2 \frac{(-\sqrt{6})^2 (1/2)^2}{3h\nu} =$$

$$= -\frac{1}{2} \frac{\alpha^2}{h\nu} = -\frac{1}{2} a$$

Interacción con $|5,5\rangle E.$

$$\frac{\alpha^2 \langle \psi_{55}^C / r^3 \cos 3\phi / \psi_{22}^C \rangle^2}{E_{22}^0 - E_{55}^0} =$$

$$= \alpha^2 \frac{\langle R_{55}/r^3/R_{22} \rangle^2 \langle \cos 5\phi/\sqrt{\pi} | \cos 3\phi | \cos 2\phi/\sqrt{\pi} \rangle^2}{3h\nu - 6h\nu} = -\alpha^2 \frac{(-2\sqrt{15})^2 (1/2)^2}{3h\nu}$$

$$= -5 \frac{\alpha^2}{h\nu} = -5a$$

$$\frac{\alpha^2 \langle \psi_{55}^{-s}/r^3 \cos 3\phi / \psi_{22}^{-s} \rangle^2}{E_{22}^0 - E_{55}^0} =$$

$$= \alpha^2 \frac{\langle R_{55}/r^3/R_{22} \rangle^2 \langle -\sin 5\phi/\sqrt{\pi} | \cos 3\phi | -\sin 2\phi/\sqrt{\pi} \rangle^2}{3h\nu - 6h\nu} = -\alpha^2 \frac{(-2\sqrt{15})^2 (1/2)^2}{3h\nu}$$

$$= -5 \frac{\alpha^2}{h\nu} = -5a$$

Interacción total.

Será la suma de esas cuatro interacciones parciales:

$$\sum_{l \neq k} \frac{\langle \psi_l / \alpha r^3 \cos 3\phi / \psi_k \rangle^2}{E_k^0 - E_l^0} = \frac{9}{2} a - 9a - \frac{1}{2} a - 5a = -10a$$

Perturbación por βr^4 .

$$\beta \langle \psi_{22}^c / r^4 / \psi_{22}^c \rangle = \beta \langle R_{22} / r^4 / R_{22} \rangle \langle \cos 2\phi / \sqrt{\pi} | \cos 2\phi / \sqrt{\pi} \rangle = \beta \cdot 12 \cdot 1 = 12\beta$$

$$\beta \langle \psi_{22}^{-s} / r^4 / \psi_{22}^{-s} \rangle = \beta \langle R_{22} / r^4 / R_{22} \rangle \langle -\sin 2\phi / \sqrt{\pi} | -\sin 2\phi / \sqrt{\pi} \rangle = \beta \cdot 12 \cdot 1 = 12\beta$$

Perturbación por γr^6 .

$$\gamma \langle \psi_{22}^c / r^6 / \psi_{22}^c \rangle = \gamma \langle R_{22} / r^6 / R_{22} \rangle \langle \cos 2\phi / \sqrt{\pi} | \cos 2\phi / \sqrt{\pi} \rangle = \gamma \cdot 60 \cdot 1 = 60\gamma$$

$$\gamma \langle \psi_{22}^{-s} / r^6 / \psi_{22}^{-s} \rangle = \gamma \langle R_{22} / r^6 / R_{22} \rangle \langle -\sin 2\phi / \sqrt{\pi} | -\sin 2\phi / \sqrt{\pi} \rangle = \gamma \cdot 60 \cdot 1 = 60\gamma$$

Perturbación por $\gamma' r^6 \cos 6\phi$.

$$\begin{aligned} \gamma' \langle \psi_{22}^c / r^6 \cos 6\phi / \psi_{22}^c \rangle &= \gamma' \langle R_{22} / r^6 / R_{22} \rangle \langle \cos 2\phi / \sqrt{\pi} | \cos 6\phi | \cos 2\phi / \sqrt{\pi} \rangle = \\ &= \gamma' \cdot 60 \cdot 0 = 0 \end{aligned}$$

$$\gamma' \langle \psi_{22}^{-s} / r^6 \cos 6\phi / \psi_{22}^{-s} \rangle = \gamma' \langle R_{22} / r^6 / R_{22} \rangle \langle -\sin 2\phi / \sqrt{\pi} | \cos 6\phi | -\sin 2\phi / \sqrt{\pi} \rangle =$$

$$= \gamma' . 60 . 0 = 0$$

Para este estado $|2,2\rangle_E$ queda pues un valor de la energía :

$$E_{22}^E = 3h\nu - 10a + 12\beta + 60\gamma \quad (\text{III.26})$$

- Tercer nivel excitado. Estado $|3,1\rangle E$.

Perturbación por $\alpha r^3 \cos 3\phi$.

Habrán cinco sumandos, ya que el estado $|3,1\rangle E$ interacciona con $|2,2\rangle E$, $|4,2\rangle E$, $|4,4\rangle E$, $|6,2\rangle E$ y $|6,4\rangle E$.

Interacción con $|2,2\rangle E$.

$$\begin{aligned} & \frac{\alpha^2 \langle \psi_{22}^C / r^3 \cos 3\phi / \psi_{31}^C \rangle^2}{E_{31}^0 - E_{22}^0} = \\ & = \alpha^2 \frac{\langle R_{22} / r^3 / R_{31} \rangle^2 \langle \cos 2\phi / \sqrt{\pi} | \cos 3\phi | \cos \phi / \sqrt{\pi} \rangle^2}{4h\nu - 3h\nu} = \alpha^2 \frac{6^2 (1/2)^2}{h\nu} = \\ & = 9 \frac{\alpha^2}{h\nu} = 9a \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \frac{\alpha^2 \langle \psi_{22}^{-S} / r^3 \cos 3\phi / \psi_{31}^S \rangle^2}{E_{31}^0 - E_{22}^0} = \\ & = \alpha^2 \frac{\langle R_{22} / r^3 / R_{31} \rangle^2 \langle -\sin 2\phi / \sqrt{\pi} | \cos 3\phi | \sin \phi / \sqrt{\pi} \rangle^2}{4h\nu - 3h\nu} = \alpha^2 \frac{6^2 (1/2)^2}{h\nu} = \end{aligned}$$

$$= 9 \frac{\alpha^2}{h\nu} = 9a$$

Interacción con $|4,2\rangle E.$

$$\begin{aligned} & \frac{\alpha^2 \langle \psi_{42}^C / r^3 \cos 3\phi / \psi_{31}^C \rangle^2}{E_{31}^0 - E_{42}^0} = \\ & = \alpha^2 \frac{\langle R_{42} / r^3 / R_{31} \rangle^2 \langle \cos 2\phi / \sqrt{\pi} | \cos 3\phi | \cos \phi / \sqrt{\pi} \rangle^2}{4h\nu - 5h\nu} = -\alpha^2 \frac{(-6\sqrt{3})^2 (1/2)^2}{h\nu} = \\ & = -27 \frac{\alpha^2}{h\nu} = -27a \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \frac{\alpha^2 \langle \psi_{42}^{-S} / r^3 \cos 3\phi / \psi_{31}^S \rangle^2}{E_{31}^0 - E_{42}^0} = \\ & = \alpha^2 \frac{\langle R_{42} / r^3 / R_{31} \rangle^2 \langle -\sin 2\phi / \sqrt{\pi} | \cos 3\phi | \sin \phi / \sqrt{\pi} \rangle^2}{4h\nu - 5h\nu} = -\alpha^2 \frac{(-6\sqrt{3})^2 (1/2)^2}{h\nu} = \\ & = -27 \frac{\alpha^2}{h\nu} = -27a \end{aligned}$$



Interacción con $|4,4\rangle E$.

$$\frac{\alpha^2 \langle \psi_{44}^C / r^3 \cos 3\phi / \psi_{31}^C \rangle^2}{E_{31}^0 - E_{44}^0} =$$

$$= \alpha^2 \frac{\langle R_{44} / r^3 / R_{31} \rangle^2 \langle \cos 4\phi / \sqrt{\pi} | \cos 3\phi | \cos \phi / \sqrt{\pi} \rangle^2}{4h\nu - 5h\nu} = -\alpha^2 \frac{(6\sqrt{3})^2 (1/2)^2}{h\nu} =$$

$$= -27 \frac{\alpha^2}{h\nu} = -27a$$

$$\frac{\alpha^2 \langle \psi_{44}^S / r^3 \cos 3\phi / \psi_{31}^S \rangle^2}{E_{31}^0 - E_{44}^0} =$$

$$= \alpha^2 \frac{\langle R_{44} / r^3 / R_{31} \rangle^2 \langle \sin 4\phi / \sqrt{\pi} | \cos 3\phi | \sin \phi / \sqrt{\pi} \rangle^2}{4h\nu - 5h\nu} = -\alpha^2 \frac{(6\sqrt{3})^2 (1/2)^2}{h\nu} =$$

$$= -27 \frac{\alpha^2}{h\nu} = -27a$$

Interacción con $|6,2\rangle E$.

$$\frac{\alpha^2 \langle \psi_{62}^C / r^3 \cos 3\phi / \psi_{31}^C \rangle^2}{E_{31}^0 - E_{62}^0} =$$

$$= \alpha^2 \frac{\langle R_{62}/r^3/R_{31} \rangle^2 \langle \cos 2\phi/\sqrt{\pi} | \cos 3\phi | \cos \phi/\sqrt{\pi} \rangle^2}{4h\nu - 7h\nu} = -\alpha^2 \frac{(-2\sqrt{6})^2 (1/2)^2}{3h\nu} =$$

$$= -2 \frac{\alpha^2}{h\nu} = -2a$$

$$\frac{\alpha^2 \langle \psi_{62}^{-S}/r^3 \cos 3\phi / \psi_{31}^S \rangle^2}{E_{31}^0 - E_{62}^0} =$$

$$= \alpha^2 \frac{\langle R_{62}/r^3/R_{31} \rangle^2 \langle -\sin 2\phi/\sqrt{\pi} | \cos 3\phi | \sin \phi/\sqrt{\pi} \rangle^2}{4h\nu - 7h\nu} = -\alpha^2 \frac{(-2\sqrt{6})^2 (1/2)^2}{3h\nu} =$$

$$= -2 \frac{\alpha^2}{h\nu} = -2a$$

Interacción con $|6,4\rangle E$.

$$\frac{\alpha^2 \langle \psi_{64}^C/r^3 \cos 3\phi / \psi_{31}^C \rangle^2}{E_{31}^0 - E_{64}^0} =$$

$$= \alpha^2 \frac{\langle R_{64}/r^3/R_{31} \rangle^2 \langle \cos 4\phi/\sqrt{\pi} | \cos 3\phi | \cos \phi/\sqrt{\pi} \rangle^2}{4h\nu - 7h\nu} = -\alpha^2 \frac{(-2\sqrt{15})^2 (1/2)^2}{3h\nu} =$$

$$= -5 \frac{\alpha^2}{h\nu} = -5a$$

$$\begin{aligned}
 & \frac{\alpha^2 \langle \psi_{64}^S / r^3 \cos 3\phi / \psi_{31}^S \rangle^2}{E_{31}^0 - E_{64}^0} = \\
 = \alpha^2 & \frac{\langle R_{64} / r^3 / R_{31} \rangle^2 \langle \sin 4\phi / \sqrt{\pi} | \cos 3\phi | \sin \phi / \sqrt{\pi} \rangle^2}{4h\nu - 7h\nu} = -\alpha^2 \frac{(-2\sqrt{15})^2 (1/2)^2}{3h\nu} = \\
 & = -5 \frac{\alpha^2}{h\nu} = -5a
 \end{aligned}$$

Interacción total.

Será la suma de esas cinco interacciones parciales:

$$\sum_{l \neq k} \frac{\langle \psi_l / r^3 \cos 3\phi / \psi_k \rangle^2}{E_k^0 - E_l^0} = 9a - 27a - 27a - 2a - 5a = -52a$$

Perturbación por βr^4 .

$$\beta \langle \psi_{31}^C / r^4 / \psi_{31}^C \rangle = \beta \langle R_{31} / r^4 / R_{31} \rangle \langle \cos \phi / \sqrt{\pi} | \cos \phi / \sqrt{\pi} \rangle = \beta \cdot 24 \cdot 1 = 24\beta$$

$$\beta \langle \psi_{31}^S / r^4 / \psi_{31}^S \rangle = \beta \langle R_{31} / r^4 / R_{31} \rangle \langle \sin \phi / \sqrt{\pi} | \sin \phi / \sqrt{\pi} \rangle = \beta \cdot 24 \cdot 1 = 24\beta$$

Perturbación por γr^6 .

$$\gamma \langle \psi_{31}^c / r^6 / \psi_{31}^c \rangle = \gamma \langle R_{31} / r^6 / R_{31} \rangle \langle \cos \phi / \sqrt{\pi} | \cos \phi / \sqrt{\pi} \rangle = \gamma \cdot 168.1 = 168\gamma$$

$$\gamma \langle \psi_{31}^s / r^6 / \psi_{31}^s \rangle = \gamma \langle R_{31} / r^6 / R_{31} \rangle \langle \sin \phi / \sqrt{\pi} | \sin \phi / \sqrt{\pi} \rangle = \gamma \cdot 168.1 = 168\gamma$$

Perturbación por $\gamma' r^6 \cos 6\phi$.

$$\gamma' \langle \psi_{31}^c / r^6 \cos 6\phi / \psi_{31}^c \rangle = \gamma' \langle R_{31} / r^6 / R_{31} \rangle \langle \cos \phi / \sqrt{\pi} | \cos 6\phi | \cos \phi / \sqrt{\pi} \rangle =$$

$$= \gamma' \cdot 168.0 = 0$$

$$\gamma' \langle \psi_{31}^s / r^6 \cos 6\phi / \psi_{31}^s \rangle = \gamma' \langle R_{31} / r^6 / R_{31} \rangle \langle \sin \phi / \sqrt{\pi} | \cos 6\phi | \sin \phi / \sqrt{\pi} \rangle =$$

$$= \gamma' \cdot 168.0 = 0$$

Para este estado $|3,1\rangle_E$ queda pues un valor de la energía de :

$$E_{31}^E = 4h\nu - 52a + 24\beta + 168\gamma \quad (\text{III.27})$$

- Tercer nivel excitado. Estado $|3,3\rangle_{\Lambda_1}$.

Perturbación por $\alpha r^3 \cos 3\phi$.

Habrán cinco sumandos, ya que el estado $|3,3\rangle_{\Lambda_1}$ interacciona con $|0,0\rangle_{\Lambda_1}$, $|2,0\rangle_{\Lambda_1}$, $|4,0\rangle_{\Lambda_1}$, $|6,0\rangle_{\Lambda_1}$, $|6,6\rangle_{\Lambda_1}$.

Interacción con $|0,0\rangle_{\Lambda_1}$.

$$\frac{\alpha^2 \langle \psi_{00} / r^3 \cos 3\phi / \psi_{33}^c \rangle^2}{E_{33}^0 - E_{00}^0} =$$

$$= \alpha^2 \frac{\langle R_{00} / r^3 / R_{33} \rangle^2 \langle 1/\sqrt{2\pi} | \cos 3\phi | \cos 3\phi / \sqrt{\pi} \rangle^2}{4h\nu - h\nu} = \alpha^2 \frac{(-\sqrt{6})^2 (1/\sqrt{2})^2}{3h\nu} =$$

$$= \frac{\alpha^2}{h\nu} = a$$

Interacción con $|2,0\rangle_{\Lambda_1}$.

$$\begin{aligned} & \frac{\alpha^2 \langle \psi_{20} / r^3 \cos 3\phi / \psi_{33}^c \rangle^2}{E_{33}^0 - E_{20}^0} = \\ & = \alpha^2 \frac{\langle R_{20} / r^3 / R_{33} \rangle^2 \langle 1/\sqrt{2\pi} | \cos 3\phi | \cos 3\phi / \sqrt{\pi} \rangle^2}{4h\nu - 3h\nu} = \alpha^2 \frac{(3\sqrt{6})^2 (1/\sqrt{2})^2}{h\nu} = \\ & = 27 \frac{\alpha^2}{h\nu} = 27a \end{aligned}$$

Interacción con $|4,0\rangle_{\Lambda_1}$.

$$\begin{aligned} & \frac{\alpha^2 \langle \psi_{40} / r^3 \cos 3\phi / \psi_{33}^c \rangle^2}{E_{33}^0 - E_{40}^0} = \\ & = \alpha^2 \frac{\langle R_{40} / r^3 / R_{33} \rangle^2 \langle 1/\sqrt{2\pi} | \cos 3\phi | \cos 3\phi / \sqrt{\pi} \rangle^2}{4h\nu - 5h\nu} = -\alpha^2 \frac{(-3\sqrt{6})^2 (1/\sqrt{2})^2}{h\nu} = \\ & = -27 \frac{\alpha^2}{h\nu} = -27a \end{aligned}$$

Interacción con $|6,0\rangle A_1$.

$$\begin{aligned} & \frac{\alpha^2 \langle \psi_{60} / r^3 \cos 3\phi / \psi_{33}^c \rangle^2}{E_{33}^0 - E_{60}^0} = \\ & = \alpha^2 \frac{\langle R_{60} / r^3 / R_{33} \rangle^2 \langle 1/\sqrt{2\pi} |\cos 3\phi| \cos 3\phi / \sqrt{\pi} \rangle^2}{4h\nu - 7h\nu} = -\alpha^2 \frac{(\sqrt{6})^2 (1/\sqrt{2})^2}{3h\nu} = \\ & = -\frac{\alpha^2}{h\nu} = -a \end{aligned}$$

Interacción con $|6,6\rangle A_1$.

$$\begin{aligned} & \frac{\alpha^2 \langle \psi_{66}^c / r^3 \cos 3\phi / \psi_{33}^c \rangle^2}{E_{33}^0 - E_{66}^0} = \\ & = \alpha^2 \frac{\langle R_{66} / r^3 / R_{33} \rangle^2 \langle \cos 6\phi / \sqrt{\pi} |\cos 3\phi| \cos 3\phi / \sqrt{\pi} \rangle^2}{4h\nu - 7h\nu} = -\alpha^2 \frac{(-2\sqrt{30})^2 (1/2)^2}{3h\nu} = \\ & = -10 \frac{\alpha^2}{h\nu} = -10a \end{aligned}$$

Interacción total.

Será la suma de esas cinco interacciones parciales:

$$\sum_{l \neq k} \frac{\langle \psi_1 / \alpha r^3 \cos 3\phi / \psi_k \rangle^2}{E_k^0 - E_1^0} = a + 27a - 27a - a - 10a = -10a$$

Perturbación por βr^4 .

$$\beta \langle \psi_{33}^c / r^4 / \psi_{33}^c \rangle = \beta \langle R_{33} / r^4 / R_{33} \rangle \langle \cos 3\phi / \sqrt{\pi} | \cos 3\phi / \sqrt{\pi} \rangle = \beta \cdot 20 \cdot 1 = 20\beta$$

Perturbación por γr^6 .

$$\gamma \langle \psi_{33}^c / r^6 / \psi_{33}^c \rangle = \gamma \langle R_{33} / r^6 / R_{33} \rangle \langle \cos 3\phi / \sqrt{\pi} | \cos 3\phi / \sqrt{\pi} \rangle = \gamma \cdot 120 \cdot 1 = 120\gamma$$

Perturbación por $\gamma' r^6 \cos 6\phi$.

$$\gamma' \langle \psi_{33}^c / r^6 \cos 6\phi / \psi_{33}^c \rangle = \gamma' \langle R_{33} / r^6 / R_{33} \rangle \langle \cos 3\phi / \sqrt{\pi} | \cos 6\phi | \cos 3\phi / \sqrt{\pi} \rangle =$$

$$= \gamma' \cdot 120 \cdot \frac{1}{2} = 60\gamma'$$

Para este estado $|3,3\rangle A_1$ queda pues un valor de la energía de :

$$E_{33}^A = 4h\nu - 10a + 20\beta + 120\gamma + 60\gamma' \quad (\text{III.28})$$

-Tercer nivel excitado. Estado $|3,3\rangle_{A_2}$.

Perturbación por $\alpha r^3 \cos 3\phi$.

Habrá solamente un sumando, ya que el estado $|3,3\rangle_{A_2}$ interacciona sólo con $|6,6\rangle_{A_2}$.

$$\begin{aligned} & \frac{\alpha^2 \langle \psi_{66}^s / r^3 \cos 3\phi / \psi_{33}^s \rangle}{E_{33}^0 - E_{66}^0} = \\ = & \alpha^2 \frac{\langle R_{66} / r^3 / R_{33} \rangle^2 \langle \sin 6\phi / \sqrt{\pi} | \cos 3\phi | \sin 3\phi / \sqrt{\pi} \rangle}{4h\nu - 7h\nu} = \\ = & -\alpha^2 \frac{(-2\sqrt{30})^2 (1/2)^2}{3h\nu} = -10 \frac{\alpha^2}{h\nu} = -10 a \end{aligned}$$

Perturbación por βr^4 .

$$\beta \langle \psi_{33}^s / r^4 / \psi_{33}^s \rangle = \beta \langle R_{33} / r^4 / R_{33} \rangle \langle \sin 3\phi / \sqrt{\pi} | \sin 3\phi / \sqrt{\pi} \rangle = \beta \cdot 20 \cdot 1 = 20\beta$$

Perturbación por γr^6 .

$$\gamma \langle \psi_{33}^s / r^6 / \psi_{33}^s \rangle = \gamma \langle R_{33} / r^6 / R_{33} \rangle \langle \sin 3\phi / \sqrt{\pi} | \sin 3\phi / \sqrt{\pi} \rangle = \gamma \cdot 20 \cdot 1 = 20\gamma$$

Perturbación por $\gamma' r^6 \cos 6\phi$.

$$\begin{aligned} \gamma' \langle \psi_{33}^S / r^6 \cos 6\phi / \psi_{33}^S \rangle &= \gamma' \langle R_{33} / r^6 / R_{33} \rangle \langle \sin 3\phi / \sqrt{\pi} | \cos 6\phi | \sin 3\phi / \sqrt{\pi} \rangle = \\ &= \gamma' \cdot 120 \cdot -1/2 = -60\gamma' \end{aligned}$$

Para este estado $|3,3\rangle A_2$ queda pues un valor de la energía de:

$$E_{33}^{A_2} = 4h\nu - 10a + 20\beta + 120\gamma - 60\gamma'$$

El diagrama de niveles para los sobretonos de vibraciones degeneradas E de moléculas con simetría C_{3v} , puede verse en la Fig.4. En dicha Figura se incluyen en primer lugar los niveles $|v\rangle$ del oscilador armónico isótropo en dos dimensiones, con simetría $SU(2)$, donde cada nivel tiene la degeneración $v+1$. En segundo lugar se incluyen los niveles desdoblados por una anarmonicidad $\beta r^4 + \gamma r^6$ de tipo $C_{\infty v}$, en que los niveles se desdoblan por los valores de m , ahora cada nivel $|v,m\rangle$ es doblemente degenerado para $m \neq 0$ y simple para $m=0$.

Finalmente se incluyen los niveles desdoblados por la anarmonicidad de C_{3v} : $\alpha r^3 \cos 3\phi + \gamma' r^6 \cos 6\phi$, que consigue el desdoblamiento de todos los niveles que predice la Teoría de Grupos. Puede verse que los niveles procedentes de:

$$[E^3] = A_1 + A_2 + E$$

no están totalmente desdoblados en $C_{\infty v}$ pero sí en C_{3v} . No se han calculado desdoblamientos de niveles más altos por ser poco accesibles a la experimentación, ya que no es fácil observar más allá del segundo sobretono.

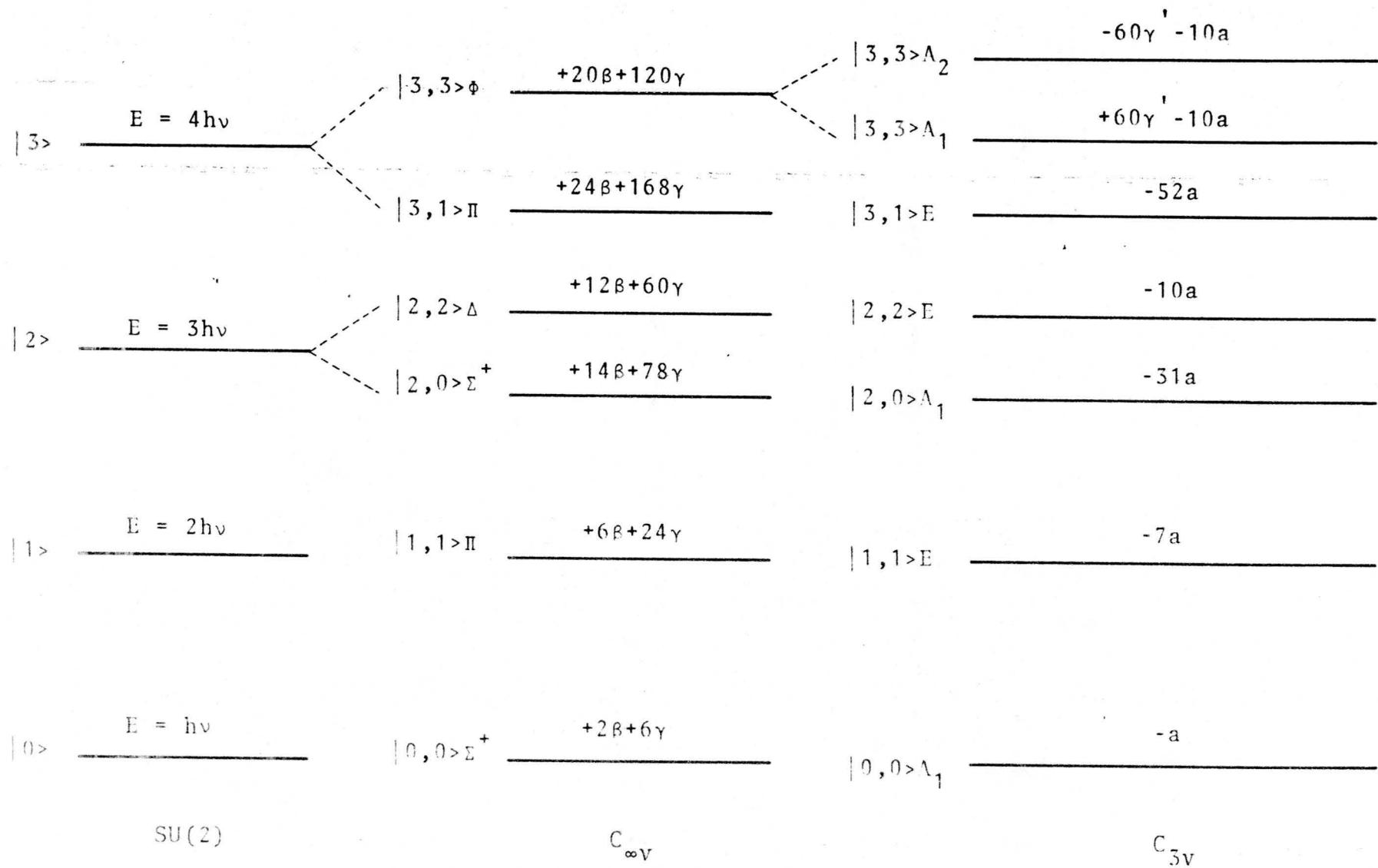


Fig 4.- Desdoblamiento de los niveles del oscilador armónico isotrópico bidimensional en C_{3V} .

Frecuencias de las transiciones vibracionales.

Las transiciones permitidas en Infrarrojo y Raman para las vibraciones de tipo E de C_{3v} son las siguientes:

Fundamental:	$ 1,1\rangle E$ — $ 0,0\rangle A_1$	IR y Ra.
Primer Sobretono:	$ 2,0\rangle A_1$ — $ 0,0\rangle A_1$	IR y Ra.
	$ 2,2\rangle E$ — $ 0,0\rangle A_1$	IR y Ra.
Segundo Sobretono:	$ 3,1\rangle E$ — $ 0,0\rangle A_1$	IR y Ra.
	$ 3,3\rangle A_1$ — $ 0,0\rangle A_1$	IR y Ra.
Bandas Calientes:	$ 2,2\rangle E$ — $ 1,1\rangle E$	IR y Ra.
	$ 2,0\rangle A_1$ — $ 1,1\rangle E$	IR y Ra.
	$ 3,1\rangle E$ — $ 1,1\rangle E$	IR y Ra.
	$ 3,3\rangle A_1$ — $ 1,1\rangle E$	IR y Ra.
	$ 3,3\rangle A_2$ — $ 1,1\rangle E$	IR y Ra.

La transición $|3,3\rangle A_2$ — $|0,0\rangle A_1$, correspondiente al segundo sobretono, está prohibida tanto en Infrarrojo como en Raman y por lo tanto no debe aparecer en los respectivos espectros. Tampoco son fácilmente observables las bandas calientes superiores a las mencionadas.

La frecuencia en cm^{-1} para cualquiera de las transiciones expresadas anteriormente se obtiene restando la energía del estado inferior de la correspondiente al estado superior y

dividiendo esa diferencia por hc ; los valores resultantes son:

Fundamental:
$$\nu_{10}^E = \frac{E_{11}^E - E_{00}^A}{hc} = \omega + 4\beta^* + 18\gamma^* - 6a^*$$

Primer sobretono:
$$\nu_{20}^A = \frac{E_{20}^A - E_{00}^A}{hc} = 2\omega + 12\beta^* + 72\gamma^* - 30a^*$$

$$\nu_{20}^E = \frac{E_{22}^E - E_{00}^A}{hc} = 2\omega + 10\beta^* + 54\gamma^* - 9a^*$$

Segundo sobretono:
$$\nu_{30}^E = \frac{E_{31}^E - E_{00}^A}{hc} = 3\omega + 22\beta^* + 162\gamma^* - 51a^*$$

$$\nu_{30}^A = \frac{E_{33}^A - E_{00}^A}{hc} = 3\omega + 18\beta^* + 114\gamma^* + 60\gamma'^* - 9a^*$$

Bandas calientes:
$$\nu_{21}^E = \frac{E_{22}^E - E_{11}^E}{hc} = \omega + 6\beta^* + 36\gamma^* - 3a^*$$

$$\nu_{21}^A = \frac{E_{20}^A - E_{11}^E}{hc} = \omega + 8\beta^* + 54\gamma^* - 24a^*$$

$$\nu_{31}^E = \frac{E_{31}^E - E_{11}^E}{hc} = 2\omega + 18\beta^* + 144\gamma^* - 45a^*$$

$$\nu_{31}^A = \frac{E_{33}^A - E_{11}^E}{hc} = 2\omega + 14\beta^* + 96\gamma^* + 60\gamma'^* - 3a^*$$

$$\nu_{31}^A = \frac{E_{33}^A - E_{11}^E}{hc} = 2\omega + 14\beta^* + 96\gamma^* - 60\gamma'^* - 3a^*$$

donde ω es la frecuencia armónica en cm^{-1} y β^* , γ^* , γ'^* y a^* son las constantes de anarmonicidad β , γ , γ' y a divididos por hc y por lo tanto en cm^{-1} .

En la notación para los números de onda de las

bandas calientes se ha seguido la norma de especificar v' y v'' y la simetría del estado final, ya que el inicial es siempre el $|1,1\rangle_E$.

Autofunciones perturbadas.

Para una perturbación ΔH , las correcciones a las autofunciones vienen dadas por la expresión (III.11). En el caso presente, puesto que el término $\alpha r^3 \cos 3\phi$ ya produce correcciones de primer orden en las autofunciones, estas serán las más importantes por lo que sólo se han calculado las autofunciones perturbadas hasta la aproximación:

$$\Phi_k = \psi_k + \frac{1}{1-k} \frac{\langle \psi_1 / \alpha r^3 \cos 3\phi / \psi_k \rangle}{E_k^0 - E_1^0} \psi_1 \quad (\text{III.32})$$

con esta ecuación se han obtenido autofunciones corregidas hasta el nivel con $v=3$.

-Estado fundamental: $|0,0\rangle_{A_1}$.

El estado fundamental sólo interacciona con $|3,3\rangle_{A_1}$.

$$\alpha \frac{\langle \psi_{33}^C / r^3 \cos 3\phi / \psi_{00} \rangle}{E_{00}^0 - E_{33}^0} = \alpha \frac{\langle R_{33} / r^3 / R_{00} \rangle \langle \cos 3\phi / \sqrt{\pi} | \cos 3\phi | 1 / \sqrt{2\pi} \rangle}{h\nu - 4h\nu} =$$

$$= -\alpha \frac{-\sqrt{6} \cdot 1 / \sqrt{2}}{3h\nu} = 1 / \sqrt{3} \frac{\alpha}{h\nu} = 1 / \sqrt{3} \cdot b$$

hemos tomado $b = \frac{\alpha}{h\nu}$:

Para este estado $|0,0\rangle_{A_1}$, la autofunción resultante es:

$$\phi_{00} = \psi_{00} + 1 / \sqrt{3} \cdot b \psi_{33}^C$$

en donde lo mismo que en los demás casos, las autofunciones perturbadas se siguen denominando con los números cuánticos del estado no perturbado del que proceden.

-Primer nivel excitado. Estado: $|1,1\rangle_E$.

Habrá tres sumandos, ya que el estado $|1,1\rangle_E$ interactuona con $|2,2\rangle_E$, $|4,2\rangle_E$ y $|4,4\rangle_E$.

Interacción con $|2,2\rangle_F$.

$$\begin{aligned} & \alpha \frac{\langle \psi_{22}^c / r^3 \cos 3\phi / \psi_{11}^c \rangle}{E_{11}^0 - E_{22}^0} = \\ = \alpha & \frac{\langle R_{22} / r^3 / R_{11} \rangle \langle \cos 2\phi / \sqrt{\pi} | \cos 3\phi | \cos \phi / \sqrt{\pi} \rangle}{2h\nu - 3h\nu} = -\alpha \frac{-3\sqrt{2} \cdot 1/2}{h\nu} = \end{aligned}$$

$$= 3/\sqrt{2} \frac{\alpha}{h\nu} = 3/\sqrt{2} \cdot b$$

$$\begin{aligned} & \alpha \frac{\langle \psi_{22}^{-s} / r^3 \cos 3\phi / \psi_{11}^s \rangle}{E_{11}^0 - E_{22}^0} = \\ = \alpha & \frac{\langle R_{22} / r^3 / R_{11} \rangle \langle -\sin 2\phi / \sqrt{\pi} | \cos 3\phi | \sin \phi / \sqrt{\pi} \rangle}{2h\nu - 3h\nu} = -\alpha \frac{-3\sqrt{2} \cdot 1/2}{h\nu} = \end{aligned}$$

$$= 3/\sqrt{2} \frac{\alpha}{h\nu} = 3/\sqrt{2} \cdot b$$

Interacción con $|4,2\rangle_E$.

$$\alpha \frac{\langle \psi_{42}^c / r^3 \cos 3\phi / \psi_{11}^c \rangle}{E_{11}^0 - E_{42}^0} =$$

$$= \alpha \frac{\langle R_{42}/r^3/R_{11} \rangle \langle \cos 2\phi/\sqrt{\pi} | \cos 3\phi | \cos \phi/\sqrt{\pi} \rangle}{2h\nu - 5h\nu} = -\alpha \frac{\sqrt{6} \cdot 1/2}{3h\nu} =$$

$$= -1/\sqrt{6} \frac{\alpha}{h\nu} = -1/\sqrt{6} \cdot h$$

$$\alpha \frac{\langle \psi_{42}^{-s}/r^3 \cos 3\phi/\psi_{11}^s \rangle}{E_{11}^0 - E_{42}^0} =$$

$$= \alpha \frac{\langle R_{42}/r^3/R_{11} \rangle \langle -\sin 2\phi/\sqrt{\pi} | \cos 3\phi | \sin \phi/\sqrt{\pi} \rangle}{2h\nu - 5h\nu} = -\alpha \frac{\sqrt{6} \cdot 1/2}{3h\nu} =$$

$$= -1/\sqrt{6} \frac{\alpha}{h\nu} = -1/\sqrt{6} \cdot h$$

Interacción con |4,4>F.

$$\alpha \frac{\langle \psi_{44}^c/r^3 \cos 3\phi/\psi_{11}^c \rangle}{E_{11}^0 - E_{44}^0} =$$

$$= \alpha \frac{\langle R_{44}/r^3/R_{11} \rangle \langle \cos 4\phi/\sqrt{\pi} | \cos 3\phi | \cos \phi/\sqrt{\pi} \rangle}{2h\nu - 5h\nu} = -\alpha \frac{-2\sqrt{6} \cdot 1/2}{3h\nu} =$$

$$= \sqrt{2/3} \frac{\alpha}{h\nu} = \sqrt{2/3} \cdot h$$

$$\alpha \frac{\langle \psi_{44}^s/r^3 \cos 3\phi/\psi_{11}^s \rangle}{E_{11}^0 - E_{44}^0} =$$

$$= \alpha \frac{\langle R_{44}/r^3/R_{11} \rangle \langle \sin 4\phi/\sqrt{\pi} | \cos 3\phi | \sin \phi/\sqrt{\pi} \rangle}{2h\nu - 5h\nu} = -\alpha \frac{-2\sqrt{6} \cdot 1/2}{3h\nu} =$$

$$= \sqrt{2/3} \frac{a}{h\nu} = \sqrt{2/3} \cdot b$$

Para este estado $|1,1\rangle_E$, las autofunciones resultan
tes son:

$$\Phi_{11}^E a = \psi_{11}^C + 3/\sqrt{2} \cdot b \quad \psi_{22}^C - 1/\sqrt{6} \cdot b \quad \psi_{42}^C + \sqrt{2/3} \cdot b \psi_{44}^C$$

$$\Phi_{11}^E b = \psi_{11}^S + 3/\sqrt{2} \cdot b \quad \psi_{22}^{-S} - 1/\sqrt{6} \cdot b \quad \psi_{42}^{-S} + \sqrt{2/3} \cdot b \psi_{44}^S$$

Segundo nivel excitado. Estado $|2,0\rangle A_1$.

Habrá dos sumandos, ya que el estado $|2,0\rangle A_1$ interactúa con $|3,3\rangle A_1$ y $|5,3\rangle A_1$.

Interacción con $|3,3\rangle A_1$.

$$\alpha \frac{\langle \psi_{33}^c / r^3 \cos 3\phi / \psi_{20} \rangle}{E_{20}^0 - E_{33}^0} =$$

$$= \alpha \frac{\langle R_{33} / r^3 / R_{20} \rangle \langle \cos 3\phi / \sqrt{\pi} | \cos 3\phi | 1 / \sqrt{2\pi} \rangle}{3h\nu - 4h\nu} = -\alpha \frac{3\sqrt{6} \cdot 1 / \sqrt{2}}{h\nu} =$$

$$= -3\sqrt{3} \frac{\alpha}{h\nu} = -3\sqrt{3} \cdot b$$

Interacción con $|5,3\rangle A_1$.

$$\alpha \frac{\langle \psi_{53}^c / r^3 \cos 3\phi / \psi_{20} \rangle}{E_{20}^0 - E_{53}^0} =$$

$$= \alpha \frac{\langle R_{53}/r^3/R_{20} \rangle \langle \cos 3\phi/\sqrt{\pi} | \cos 3\phi | 1/\sqrt{2} \rangle}{3h\nu - 6h\nu} = -\alpha \frac{-3\sqrt{2} \cdot 1/2}{3h\nu} =$$

$$= 2/\sqrt{3} \frac{\alpha}{h\nu} = 2/\sqrt{3} \cdot b$$

Para este estado $|2,0\rangle_{A_1}$, la autofunción resultante es:

$$\psi_{20}^A = \psi_{20} - 3\sqrt{3} \cdot b \psi_{33}^C + 2/\sqrt{3} \cdot b \psi_{53}^C$$

Segundo nivel excitado. Estado $|2,2\rangle_E$.

Habrá cuatro sumandos, ya que el estado $|2,2\rangle_E$ interacciona con $|1,1\rangle_E$, $|3,1\rangle_E$, $|5,1\rangle_E$ y $|5,5\rangle_E$.

Interacción con $|1,1\rangle_E$.

$$\begin{aligned} & \propto \frac{\langle \psi_{11}^c / r^3 \cos 3\phi / \psi_{22}^c \rangle}{E_{22}^0 - E_{11}^0} = \\ & = \alpha \frac{\langle R_{11} / r^3 / R_{22} \rangle \langle \cos \phi / \sqrt{\pi} | \cos 3\phi | \cos 2\phi / \sqrt{\pi} \rangle}{3h\nu - 2h\nu} = \alpha \frac{-3\sqrt{2} \cdot 1/2}{h\nu} = \\ & = -3/\sqrt{2} \frac{\alpha}{h\nu} = -3/\sqrt{2} \cdot b \\ & \propto \frac{\langle \psi_{11}^s / r^3 \cos 3\phi / \psi_{22}^{-s} \rangle}{E_{22}^0 - E_{11}^0} = \\ & = \alpha \frac{\langle R_{11} / r^3 / R_{22} \rangle \langle \sin \phi / \sqrt{\pi} | \cos 3\phi | -\sin 2\phi / \sqrt{\pi} \rangle}{3h\nu - 2h\nu} = \alpha \frac{-3\sqrt{2} \cdot 1/2}{h\nu} = \end{aligned}$$

$$= -3/\sqrt{2} \frac{\alpha}{h\nu} = 3/\sqrt{2} \cdot b$$

Interacción con $|3,1\rangle E.$

$$\alpha \frac{\langle \psi_{31}^C / r^3 \cos 3\phi / \psi_{22}^C \rangle}{E_{22}^0 - E_{31}^0} =$$

$$= \alpha \frac{\langle R_{31} / r^3 / R_{22} \rangle \langle \cos \phi / \sqrt{\pi} | \cos 3\phi | \cos 2\phi / \sqrt{\pi} \rangle}{3h\nu - 4h\nu} = -\alpha \frac{6 \cdot 1/2}{h\nu} =$$

$$= -3 \frac{\alpha}{h\nu} = -3b$$

$$\alpha \frac{\langle \psi_{31}^S / r^3 \cos 3\phi / \psi_{22}^{-S} \rangle}{E_{22}^0 - E_{31}^0} =$$

$$= \alpha \frac{\langle R_{31} / r^3 / R_{22} \rangle \langle \sin \phi / \sqrt{\pi} \cos 3\phi | -\sin 2\phi / \sqrt{\pi} \rangle}{3h\nu - 4h\nu} = -\alpha \frac{6 \cdot 1/2}{h\nu} =$$

$$= -3 \frac{\alpha}{h\nu} = -3b$$

Interacción con $|5,1\rangle E.$

$$\alpha \frac{\langle \psi_{51}^C / r^3 \cos 3\phi / \psi_{22}^C \rangle}{E_{22}^0 - E_{51}^0} =$$

$$= \alpha \frac{\langle R_{51}/r^3/R_{22} \rangle \langle \cos \phi / \sqrt{\pi} | \cos 3\phi | \cos 2\phi / \sqrt{\pi} \rangle}{3h\nu - 6h\nu} = -\alpha \frac{-\sqrt{6} \cdot 1/2}{3h\nu} =$$

$$= 1/\sqrt{6} \frac{\alpha}{h\nu} = 1/\sqrt{6} \cdot h$$

$$\alpha \frac{\langle \psi_{51}^s / r^3 \cos 3\phi / \psi_{22}^{-s} \rangle}{E_{22}^0 - E_{51}^0} =$$

$$= \alpha \frac{\langle R_{51}/r^3/R_{22} \rangle \langle \sin \phi / \sqrt{\pi} | \cos 3\phi | -\sin 2\phi / \sqrt{\pi} \rangle}{3h\nu - 6h\nu} = -\alpha \frac{-\sqrt{6} \cdot 1/2}{3h\nu} =$$

$$= 1/\sqrt{6} \frac{\alpha}{h\nu} = 1/\sqrt{6} \cdot h$$

Interacción con |5,5>E.

$$\alpha \frac{\langle \psi_{55}^c / r^3 \cos 3\phi / \psi_{22}^c \rangle}{E_{22}^0 - E_{55}^0} =$$

$$= \alpha \frac{\langle R_{55}/r^3/R_{22} \rangle \langle \cos 5\phi / \sqrt{\pi} | \cos 3\phi | \cos 2\phi / \sqrt{\pi} \rangle}{3h\nu - 6h\nu} = -\alpha \frac{-2\sqrt{15} \cdot 1/2}{3h\nu} =$$

$$= \sqrt{5/3} \frac{\alpha}{h\nu} = \sqrt{5/3} \cdot h$$

$$\alpha \frac{\langle \psi_{55}^{-s} / r^3 \cos 3\phi / \psi_{22}^{-s} \rangle}{E_{22}^0 - E_{55}^0} =$$

$$= \alpha \frac{\langle R_{55}/r^3/R_{22} \rangle \langle -\sin 5\phi/\sqrt{\pi} | \cos 3\phi | -\sin 2\phi/\sqrt{\pi} \rangle}{3h\nu - 6h\nu} = -\alpha \frac{-2\sqrt{15} \cdot 1/2}{3h\nu} =$$

$$= \sqrt{5/3} \frac{\alpha}{h\nu} = \sqrt{5/3} \cdot b$$

Para este estado $|2,2\rangle_E$, las autofunciones resultantes son:

$$\Phi_{22}^E a = \psi_{22}^c - 3/\sqrt{2} \cdot b \psi_{11}^c - 3b \psi_{31}^c + 1/\sqrt{6} \cdot b \psi_{51}^c + \sqrt{5/3} \cdot b \psi_{55}^c$$

$$\Phi_{22}^E b = \psi_{22}^s - 3/\sqrt{2} \cdot b \psi_{11}^s - 3b \psi_{31}^s + 1/\sqrt{6} \cdot b \psi_{51}^s + \sqrt{5/3} \cdot b \psi_{55}^s$$

-Tercer nivel excitado. Estado $|3,1\rangle_E$.

Habrá cinco sumandos, ya que el estado $|3,1\rangle_E$ interactúa con $|2,2\rangle_E, |4,2\rangle_E, |4,4\rangle_E, |6,2\rangle_E$ y $|6,4\rangle_E$.

Interacción con $|2,2\rangle_E$.

$$\begin{aligned} & \alpha \frac{\langle \psi_{22}^c / r^3 \cos 3\phi / \psi_{31}^c \rangle}{E_{31}^0 - E_{22}^0} = \\ = & \alpha \frac{\langle R_{22} / r^3 / R_{31} \rangle \langle \cos 2\phi / \sqrt{\pi} \cos 3\phi | \cos \phi / \sqrt{\pi} \rangle}{4h\nu - 3h\nu} = \alpha \frac{6 \cdot 1/2}{h\nu} = \end{aligned}$$

$$= 3 \frac{\alpha}{h\nu} = 3b$$

$$\begin{aligned} & \alpha \frac{\langle \psi_{22}^{-s} / r^3 \cos 3\phi / \psi_{31}^s \rangle}{E_{31}^0 - E_{22}^0} = \\ = & \alpha \frac{\langle R_{22} / r^3 / R_{31} \rangle \langle -\sin 2\phi / \sqrt{\pi} | \cos 3\phi | \sin \phi / \sqrt{\pi} \rangle}{4h\nu - 3h\nu} = \alpha \frac{6 \cdot 1/2}{h\nu} = \end{aligned}$$

$$= 3 \frac{\alpha}{h\nu} = 3b$$

Interacción con $|4,2\rangle E.$

$$\begin{aligned} & \alpha \frac{\langle \psi_{42}^C / r^3 \cos 3\phi / \psi_{31}^C \rangle}{E_{31}^0 - E_{42}^0} = \\ = \alpha & \frac{\langle R_{42} / r^3 / R_{31} \rangle \langle \cos 2\phi / \sqrt{\pi} | \cos 3\phi | \cos \phi / \sqrt{\pi} \rangle}{4h\nu - 5h\nu} = -\alpha \frac{-6\sqrt{3} \cdot 1/2}{h\nu} = \\ & = 3\sqrt{3} \frac{\alpha}{h\nu} = 3\sqrt{3} \cdot b \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \alpha \frac{\langle \psi_{42} / r^3 \cos 3\phi / \psi_{31} \rangle}{E_{31}^0 - E_{42}^0} = \\ = \alpha & \frac{\langle R_{42} / r^3 / R_{31} \rangle \langle -\sin 2\phi / \sqrt{\pi} | \cos 3\phi | \sin \phi / \sqrt{\pi} \rangle}{4h\nu - 5h\nu} = -\alpha \frac{-6\sqrt{3} \cdot 1/2}{h\nu} = \\ & = 3\sqrt{3} \frac{\alpha}{h\nu} = 3\sqrt{3} \cdot b \end{aligned}$$

Interacción con $|4,4\rangle E.$

$$\begin{aligned} & \alpha \frac{\langle \psi_{44} / r^3 \cos 3\phi / \psi_{31} \rangle}{E_{31}^0 - E_{44}^0} = \\ = \alpha & \frac{\langle R_{44} / r^3 / R_{31} \rangle \langle \cos 4\phi / \sqrt{\pi} | \cos 3\phi | \cos \phi / \sqrt{\pi} \rangle}{4h\nu - 5h\nu} = -\alpha \frac{6\sqrt{3} \cdot 1/2}{h\nu} = \end{aligned}$$

$$= -3\sqrt{3} \frac{\alpha}{h\nu} = -3\sqrt{3}.b$$

$$\begin{aligned} & \alpha \frac{\langle \psi_{44}^s / r^3 \cos 3\phi / \psi_{31}^s \rangle}{E_{31}^0 - E_{44}^0} = \\ = \alpha & \frac{\langle R_{44} / r^3 / R_{31} \rangle \langle \sin 4\phi / \sqrt{\pi} | \cos 3\phi | \sin \phi / \sqrt{\pi} \rangle}{4h\nu - 5h\nu} = -\alpha \frac{6\sqrt{3}.1/2}{h\nu} = \end{aligned}$$

$$= -3\sqrt{3} \frac{\alpha}{h\nu} = -3\sqrt{3}.b$$

Interacción con |6,2>E.

$$\begin{aligned} & \alpha \frac{\langle \psi_{62}^c / r^3 \cos 3\phi / \psi_{31}^c \rangle}{E_{31}^0 - E_{62}^0} = \\ = \alpha & \frac{\langle R_{62} / r^3 / R_{31} \rangle \langle \cos 2\phi / \sqrt{\pi} | \cos 3\phi | \cos \phi / \sqrt{\pi} \rangle}{4h\nu - 7h\nu} = -\alpha \frac{-2\sqrt{6}.1/2}{3h\nu} = \end{aligned}$$

$$= \sqrt{2/3} \frac{\alpha}{h\nu} = \sqrt{2/3}.b$$

$$\begin{aligned} & \alpha \frac{\langle \psi_{62}^{-s} / r^3 \cos 3\phi / \psi_{31}^s \rangle}{E_{31}^0 - E_{62}^0} = \\ = \alpha & \frac{\langle R_{62} / r^3 / R_{31} \rangle \langle -\sin 2\phi / \sqrt{\pi} | \cos 3\phi | \sin \phi / \sqrt{\pi} \rangle}{4h\nu - 7h\nu} = -\alpha \frac{-2\sqrt{6}.1/2}{3h\nu} = \end{aligned}$$

$$= \sqrt{2/3} \frac{\alpha}{h\nu} = \sqrt{2/3} \cdot b$$

Interacción con |6,4>E.

$$\alpha \frac{\langle \psi_{64}^s / r^3 \cos 3\phi / \psi_{31}^s \rangle}{E_{31}^0 - E_{64}^0} =$$

$$= \alpha \frac{\langle R_{64} / r^3 / R_{31} \rangle \langle \cos 4\phi / \sqrt{\pi} | \cos 3\phi | \cos \phi / \sqrt{\pi} \rangle}{4h\nu - 7h\nu} = -\alpha \frac{-2\sqrt{15} \cdot 1/2}{3h\nu} =$$

$$= \sqrt{5/3} \frac{\alpha}{h\nu} = \sqrt{5/3} \cdot b$$

$$\alpha \frac{\langle \psi_{64}^s / r^3 \cos 3\phi / \psi_{31}^s \rangle}{E_{64}^0 - E_{31}^0} =$$

$$= \alpha \frac{\langle R_{64} / r^3 / R_{31} \rangle \langle \cos 4\phi / \sqrt{\pi} | \cos 3\phi | \cos \phi / \sqrt{\pi} \rangle}{4h\nu - 7h\nu} = -\alpha \frac{-2\sqrt{15} \cdot 1/2}{3h\nu} =$$

$$= \sqrt{5/3} \frac{\alpha}{h\nu} = \sqrt{5/3} \cdot b$$

Para este estado |3,1>E, las autofunciones resultantes son:

$$\phi_{31}^E a = \psi_{31}^c + 3b \psi_{22}^c + 3\sqrt{3} \cdot b \psi_{42}^c - 3\sqrt{3} \cdot b \psi_{44}^c + \sqrt{2/3} \cdot b \psi_{62}^c + \sqrt{5/3} \cdot b \psi_{64}^c$$

$$\phi_{31}^E b = \psi_{31}^s + 3b \psi_{22}^{-s} + 3\sqrt{3} \cdot b \psi_{42}^{-s} - 3\sqrt{3} \cdot b \psi_{44}^s + \sqrt{2/3} \cdot b \psi_{62}^{-s} + \sqrt{5/3} \cdot b \psi_{64}^{-s}$$

-Tercer nivel excitado. Estado $|3,3\rangle A_1$.

Habrá cinco sumandos, ya que el estado $|3,3\rangle A_1$ interacciona con $|0,0\rangle A_1$, $|2,0\rangle A_1$, $|4,0\rangle A_1$, $|6,0\rangle A_1$ y $|6,6\rangle A_1$.

Interacci3n con $|0,0\rangle A_1$.

$$\begin{aligned} & \alpha \frac{\langle \psi_{00}/r^3 \cos 3\phi / \psi_{33}^c \rangle}{E_{33}^0 - E_{00}^0} = \\ = \alpha & \frac{\langle R_{00}/r^3 / R_{33} \rangle \langle 1/\sqrt{2\pi} | \cos 3\phi | \cos 3\phi / \sqrt{\pi} \rangle}{4h\nu - h\nu} = \alpha \frac{-\sqrt{6} \cdot 1/\sqrt{2}}{3h\nu} = \\ & = -1/\sqrt{3} \frac{\alpha}{h\nu} = -1/\sqrt{3} \cdot b \end{aligned}$$

Interacci3n con $|2,0\rangle A_1$.

$$\begin{aligned} & \alpha \frac{\langle \psi_{20}/r^3 \cos 3\phi / \psi_{33}^c \rangle}{E_{33}^0 - E_{20}^0} = \\ = \alpha & \frac{\langle R_{20}/r^3 / R_{33} \rangle \langle 1/\sqrt{2\pi} | \cos 3\phi | \cos 3\phi / \sqrt{\pi} \rangle}{4h\nu - 3h\nu} = \alpha \frac{-\sqrt{6} \cdot 1/2}{h\nu} = \\ & = 3\sqrt{3} \frac{\alpha}{h\nu} = 3\sqrt{3} \cdot b \end{aligned}$$

Interacción con $|4,0\rangle A_1$.

$$\begin{aligned} & \alpha \frac{\langle \psi_{40}/r^3 \cos 3\phi / \psi_{33}^c \rangle}{E_{33}^0 - E_{40}^0} = \\ & = \alpha \frac{\langle R_{40}/r^3 / R_{33} \rangle \langle 1/\sqrt{2\pi} | \cos 3\phi | \cos 3\phi / \sqrt{\pi} \rangle}{4h\nu - 5h\nu} = -\alpha \frac{-3\sqrt{6} \cdot 1/\sqrt{2}}{h\nu} = \\ & = 3\sqrt{3} \frac{\alpha}{h\nu} = 3\sqrt{3} \cdot b \end{aligned}$$

Interacción con $|6,0\rangle A_1$.

$$\begin{aligned} & \alpha \frac{\langle \psi_{60}/r^3 \cos 3\phi / \psi_{33}^c \rangle}{E_{33}^0 - E_{60}^0} = \\ & = \alpha \frac{\langle R_{60}/r^3 / R_{33} \rangle \langle 1/\sqrt{2\pi} | \cos 3\phi | \cos 3\phi / \sqrt{\pi} \rangle}{4h\nu - 7h\nu} = -\alpha \frac{\sqrt{6} \cdot 1/\sqrt{2}}{3h\nu} = \\ & = -1/\sqrt{3} \frac{\alpha}{h\nu} = -1/\sqrt{3} \cdot b \end{aligned}$$

Interacción con $|6,6\rangle A_1$.

$$\begin{aligned} & \alpha \frac{\langle \psi_{66}^C / r^3 \cos 3\phi / \psi_{33}^C \rangle}{E_{33}^0 - E_{66}^0} = \\ = & \alpha \frac{\langle R_{66} / r^3 / R_{33} \rangle \langle \cos 6\phi / \sqrt{\pi} | \cos 3\phi | \cos 3\phi / \sqrt{\pi} \rangle}{4h\nu - 7h\nu} = -\alpha \frac{-2\sqrt{30} \cdot 1/2}{3h\nu} = \\ & = \sqrt{10/3} \frac{\alpha}{h\nu} = \sqrt{10/3} \cdot b \end{aligned}$$

Para este estado $|3,3\rangle A_1$, la autofunción resultante es:

$$\phi_{33}^{A_1} = \psi_{33}^C - 1/\sqrt{3} \cdot b \psi_{00} + 3/\sqrt{3} \cdot b \psi_{20} + 3\sqrt{3} b \psi_{40} - 1/\sqrt{3} \cdot b \psi_{60} + \sqrt{10/3} \cdot b \psi_{66}^C$$

-Tercer nivel excitado. Estado $|3,3\rangle_{\Lambda_2}$.

Habrá un solo sumando, ya que el estado $|3,3\rangle_{\Lambda_2}$ interacciona con $|6,6\rangle_{\Lambda_2}$.

$$\begin{aligned} & \alpha \frac{\langle \psi_{66}^s / r^3 \cos 3\phi / \psi_{33}^s \rangle}{E_{33}^0 - E_{66}^0} = \\ = \alpha & \frac{\langle R_{66} / r^3 / R_{33} \rangle \langle \sin 6\phi / \sqrt{\pi} | \cos 3\phi | \sin 3\phi / \sqrt{\pi} \rangle}{4h\nu - 7h\nu} = -\alpha \frac{-2\sqrt{30} \cdot 1/2}{h\nu} = \\ & = \sqrt{10/3} \frac{\alpha}{h\nu} = \sqrt{10/3} \cdot b \end{aligned}$$

Para este estado $|3,3\rangle_{\Lambda_2}$, la autofunci3n resultante es:

$$\Phi_{33}^{\Lambda_2} = \psi_{33}^s + \sqrt{10/3} \cdot b \psi_{66}^s$$

TABLA XX.- Autofunciones perturbadas para niveles sobretonos de una vibración E de C_{3v} .

Estados	Autofunciones
$ 0,0\rangle A_1$	$\phi_{00}^A = \psi_{00} + 1/\sqrt{3} \text{ h } \psi_{33}^C$
$ 1,1\rangle E$	$\phi_{11}^E a = \psi_{11}^C + 3/\sqrt{2} \text{ h } \psi_{22}^C - 1/\sqrt{6} \text{ h } \psi_{42}^C + \sqrt{2/3} \text{ h } \psi_{44}^C$
	$\phi_{11}^E b = \psi_{11}^S + 3/\sqrt{2} \text{ h } \psi_{22}^{-S} - 1/\sqrt{6} \text{ h } \psi_{42}^{-S} + \sqrt{2/3} \text{ h } \psi_{44}^S$
$ 2,0\rangle A_1$	$\phi_{20}^A = \psi_{20} - 3\sqrt{3} \text{ h } \psi_{33}^C + 2/\sqrt{3} \text{ h } \psi_{53}^C$
$ 2,2\rangle E$	$\phi_{22}^E a = \psi_{22}^C - 3/\sqrt{2} \text{ h } \psi_{11}^C - 3 \text{ h } \psi_{31}^C + 1/\sqrt{6} \text{ h } \psi_{51}^C + \sqrt{5/3} \text{ h } \psi_{55}^C$
	$\phi_{22}^E b = \psi_{22}^{-S} - 3/\sqrt{2} \text{ h } \psi_{11}^S - 3 \text{ h } \psi_{31}^S + 1/\sqrt{6} \text{ h } \psi_{51}^S + \sqrt{5/3} \text{ h } \psi_{55}^{-S}$
$ 3,1\rangle E$	$\phi_{31}^E a = \psi_{31}^C + 3 \text{ h } \psi_{22}^C + 3\sqrt{3} \text{ h } \psi_{42}^C - 3\sqrt{3} \text{ h } \psi_{44}^C + \sqrt{2/3} \text{ h } \psi_{62}^C + \sqrt{5/3} \text{ h } \psi_{64}^C$
	$\phi_{31}^E b = \psi_{31}^S + 3 \text{ h } \psi_{22}^{-S} + 3\sqrt{3} \text{ h } \psi_{42}^{-S} - 3\sqrt{3} \text{ h } \psi_{44}^S + \sqrt{2/3} \text{ h } \psi_{62}^{-S} + \sqrt{5/3} \text{ h } \psi_{64}^S$
$ 3,3\rangle A_1$	$\phi_{33}^A = \psi_{33}^C - 1/\sqrt{3} \text{ h } \psi_{00} + 3\sqrt{3} \text{ h } \psi_{20} + 3\sqrt{3} \text{ h } \psi_{40} - 1/\sqrt{3} \text{ h } \psi_{60} + \sqrt{10/3} \text{ h } \psi_{66}^C$
$ 3,3\rangle A_2$	$\phi_{33}^A = \psi_{33}^S + \sqrt{10/3} \text{ h } \psi_{66}^S$

Relaciones entre las constantes de anarmonicidad.

En este apartado se va a hacer un estudio comparativo entre las constantes de las ecuaciones obtenidas en los apartados anteriores y las correspondientes a las fórmulas de Nielsen(2,3). La energía de los niveles vibracionales de una molécula con vibraciones doblemente degeneradas, según Nielsen, se puede expresar como:

$$G(v_1, v_2, v_3, \dots) = \sum_i \omega_i (v_i + d_i/2) + \sum_i \sum_{j>i} x_{ij} (v_i + d_i/2) (v_j + d_j/2) + \\ + \sum_i \sum_{j>i} g_{ij} m_i m_j + \dots \quad (\text{III.40})$$

d_i puede valer 1 ó 2 según que se trate de una vibración no degenerada o doblemente degenerada respectivamente, m_i , v_i y ω_i tienen el significado ya conocido y x_{ij} , g_{ij} , son las constantes de anarmonicidad introducidas por Nielsen.

La ecuación(III.40) tiene en cuenta todas las posibles interacciones entre las distintas vibraciones de una molécula; sin embargo las ecuaciones (III.23) a (III.29) se obtuvieron considerando las vibraciones aisladas sin posibles interacciones con las demás. Para hacer ambas compatibles la ecuación (III.40) debe quedar como:

$$G(v_i) = \omega_i (v_i + d_i/2) + x_{ii} (v_i + d_i/2)^2 + g_{ii} m_i^2 + \dots \quad (\text{III.41})$$

donde ahora $d_i=2$, pues se refiere a la degeneración de la vibración doblemente degenerada que se está considerando.

La energía para el nivel fundamental viene expresada por:

$$G(0) = \omega_i d_i/2 + x_{ii} d_i^2/4 + \dots \quad (\text{III.42})$$

por lo que tomando como referencia ese valor, resulta para la energía de los niveles vibracionales la expresión:

$$G_0(v_i) = \omega_i v_i + x_{ii} v_i^2 + x_{ii} v_i d_i + g_{ii} m_i^2 + \dots \quad (\text{III.43})$$

o también:

$$G_0(v_i) = \omega_i^0 v_i + x_{ii} v_i^2 + g_{ii} m_i^2 + \dots \quad (\text{III.44})$$

donde:

$$\omega_i^0 = \omega_i + x_{ii} d_i = \omega_i + 2x_{ii} \quad (\text{III.45})$$

Vamos a estudiar las equivalencias entre nuestras constantes y las de la fórmula de Nielsen en varios pasos.

Anarmonicidad de cuarto grado con simetría $C_{\infty v}$.

Sólo se va a tener en cuenta en este caso el término de anarmonicidad βr^4 , de manera que usando los elementos de matriz $\langle v m / r^4 / v m \rangle$ dados por la Tabla XI, se obtiene la

fórmula general para los términos espectrales:

$$G(v) = \omega(v+1) + \{3/2(v+1)^2 - 1/2 m^2 + 1/2\} \beta^* \quad (\text{III.46})$$

para el nivel fundamental es:

$$G(0) = \omega + \{3/2 + 1/2\} \beta^* \quad (\text{III.47})$$

y tomando como referencia ese valor, la energía de los niveles queda:

$$G_0(v) = \omega v + \{3/2(v^2 + 2v) - 1/2 m^2\} \beta^* \quad (\text{III.48})$$

o también:

$$G_0(v) = \{\omega + 3\beta^*\} v + 3/2 \beta^* v^2 - \beta^*/2 m^2 \quad (\text{III.49})$$

comparando las ecuaciones (III.44) y (III.49) queda:

$$x_{ii} = 3/2 \beta^*, \quad g_{ii} = -\beta^*/2 = -x_{ii}/3, \quad \omega_i^0 = \omega_i + 3\beta^* = \omega_i + 2x_{ii} \quad (\text{III.50})$$

de donde resulta que el término espectral puede escribirse:

$$G_0(v_i) = \omega_i^0 v_i + x_{ii} v_i^2 - x_{ii}/3 m_i^2. \quad (\text{III.51})$$

Es decir, que nuestros resultados son en definitiva compatibles con la fórmula de Nielsen (III.44) pero siendo:

$$g_{ii} = -x_{ii}/3 \quad (\text{III.52})$$

Anarmonicidad de cuarto y sexto grado con simetría $C_{\infty v}$.

Teniendo en cuenta la anarmonicidad r^4 y r^6 , y usando los elementos de matriz $\langle v m / r^4 / v m \rangle$ de la Tabla XI y los $\langle v m / r^6 / v m \rangle$ de la expresión (III.19), se obtiene para el término espectral:

$$G(v) = \omega(v+1) + \{3/2(v+1)^2 - 1/2 m^2 + 1/2\} \beta^* + \{3/2(v+1)^3 + 1/2(v+2)^3 + 1/2 v^3 + 1/2 (v+1) - 3/2 m^2 (v+1)\} \beta^* \quad (\text{III.53})$$

para el nivel fundamental es:

$$G(0) = \omega + \{3/2 + 1/2\} \beta^* + \{3/2 + 8/2 + 1/2\} \beta^* \quad (\text{III.54})$$

y tomando como referencia ese valor, la energía de los niveles queda:

$$G_0(v) = \omega v + \{3/2(v^2 + 2v) - 1/2 m^2\} \beta^* + \{3/2(v^3 + 3v^2 + 3v) + 1/2(v^3 + 6v^2 + 12v) + 1/2 v^3 + 1/2 v - 3/2 m^2 v - 3/2 m^2\} \beta^* \quad (\text{III.55})$$

Esta expresión puede compararse con la de Nielsen (III.44) sólo en lo que respecta a los términos en v , v^2 y m^2 que son los calculados por dicho autor. No obstante a la vista de nuestros resultados se puede ampliar la expresión en la forma:

$$G_0(v_i) = \omega_i v_i^{x_{ii}} v_i^{2+y_{ii}} v_i^{3+g_{ii}} m_i^{2+h_{ii}} m_i^2 v_i \quad (\text{III.57})$$

pero ahora $\omega_i^0 = \omega_i +$ términos superiores. Términos que proceden ahora tanto de la anarmonicidad cuártica como de la séxtica. Comparando esta expresión con la (III.56) resulta:

$$\begin{aligned} \omega_i^0 &= \omega_i + 3\beta^* + 11\gamma^* & g_{ii} &= -(1/2 \beta^* + 3/2 \gamma^*) \\ x_{ii} &= 3/2 \beta^* + 15/2 \gamma^* & h_{ii} &= -3/2 \gamma^* \\ y_{ii} &= 5/2 \gamma^* . & & \end{aligned} \quad (\text{III.58})$$

Como sólo disponemos de dos variables independientes β^* y γ^* , dejamos la ecuación en función sólo de x_{ii} y g_{ii} , tomando ahora la forma:

$$\begin{aligned} G_0(v_i) &= \omega_i^0 v_i + x_{ii} v_i^2 + g_{ii} m_i^2 + (15/6 g_{ii} + 5/6 x_{ii}) v_i^3 - \\ &- (3/2 g_{ii} + 1/2 x_{ii}) m_i^2 v_i \end{aligned} \quad (\text{III.59})$$

es decir que:

$$\begin{aligned} y_{ii} &= 15/6 g_{ii} + 5/6 x_{ii} & h_{ii} &= -(3/2 g_{ii} + 1/2 x_{ii}) \\ \omega_i^0 &= \omega_i - 4g_{ii} + 2/3 x_{ii} \end{aligned} \quad (\text{III.60})$$

Anarmonicidad de cuarto y sexto grado con simetría C_{3v} .

Ahora vamos a considerar los los términos de anarmonicidad βr^4 , γr^6 y $\gamma' r^6 \cos 6\phi$ de los cuales, los dos primeros tienen simetría $C_{\infty v}$ y el último C_{3v} . Usando los mismos

elementos de matriz que en el apartado anterior, se obtiene para el término espectral:

$$\begin{aligned}
 G(v,m) = & \omega(v+1) + \{3/2(v+1)^2 - 1/2 m^2 + 1/2\} \beta^* + \{3/2(v+1)^3 + \\
 & + 1/2(v+2)^3 + 1/2 v^3 + 1/2(v+1) - 3/2 m^2(v+1)\} \gamma^* + \\
 & + \lambda \{3/4(v+1)^3 + 1/4(v+2)^3 + 1/2 v^3 + 1/4(v+1) - \\
 & - 3/4 m^2(v+1)\} \gamma' \quad \text{(III.61)}
 \end{aligned}$$

donde λ sólo es distinto de cero para los niveles desdoblados por el término de anarmonicidad $\gamma' r^6 \cos 6\phi$, es decir para $A_1 A_2(\phi)$. Para ellos $\lambda=1$ para el A_1 y -1 para el A_2 .

Para el estado fundamental quedaría:

$$\begin{aligned}
 G(0,0) = & \omega + \{3/2 + 1/2\} \beta^* + \{3/2 + 8/2 + 1/2\} \gamma^* + \lambda \{3/4 + 8/4 + \\
 & + 1/4\} \gamma' \quad \text{(III.62)}
 \end{aligned}$$

tomando este nivel como nivel de referencia, tenemos:

$$\begin{aligned}
 G_0(v,m) = & \omega \cdot v + \{3/2 (v^2 + 2v) - 1/2 m^2\} \beta^* + \{3/2 (v^3 + 3v^2 + \\
 & + 3v) + 1/2 (v^3 + 6v^2 + 12v) + 1/2 v^3 + 1/2 v - 3/2 m^2 (v + \\
 & + 1)\} \gamma^* + \lambda \{3/4 (v^3 + 3v^2 + 3v) + 1/4 (v^3 + 6v^2 + 12v) + \\
 & + 1/2 v^3 + 1/2 v - 3/4 m^2 (v+1)\} \gamma' \quad \text{(III.63)}
 \end{aligned}$$

que reagrupando términos queda en la forma:

$$\begin{aligned}
 G_0(v, m) = & (\omega + 3\beta^* + 11\gamma^* + 11/2\lambda\gamma^*)v + (3/2\beta^* + 15/2\gamma^* + \\
 & + 15/4\lambda\gamma^*)v^2 + (5/2\gamma^* + 3/2\lambda\gamma^*)v^3 - (1/2\beta^* + \\
 & + 3/2\gamma^* + 3/4\lambda\gamma^*)m^2 - (3/2\gamma^* + 3/4\lambda\gamma^*)m^2 v
 \end{aligned}
 \tag{III.64}$$

Esta expresión para el término espectral, debe dar todo el desdoblamiento previsto para los niveles con $v=1,2,3,4$ y 5 en los que son válidas las expresiones calculadas con las anarmonicidades de cuarto y sexto orden. Si se reagrupa dicha expresión en la forma:

$$G_0(v_i, m_i) = \omega_i^0 v_i + x_{ii} v_i^2 + y_{ii} v_i^3 + g_{ii} m_i^2 + h_{ii} m_i^2 v_i
 \tag{III.65}$$

con:

$$\begin{aligned}
 \omega_i^0 &= \omega_i + 3\beta^* + 11\gamma^* + 11/2\lambda\gamma^* \\
 x_{ii} &= 3/2\beta^* + 15/2\gamma^* + 15/4\lambda\gamma^* \\
 y_{ii} &= 5/2\gamma^* + 3/2\lambda\gamma^* \\
 g_{ii} &= -1/2\beta^* - 3/2\gamma^* - 3/4\lambda\gamma^* \\
 h_{ii} &= -3/2\gamma^* - 3/4\lambda\gamma^*
 \end{aligned}
 \tag{III.66}$$

o bien, tomando como variables ω_i , x_{ii} y g_{ii} queda:

$$G_0(v_i, m_i) = \omega_i^0 v_i + x_{ii} v_i^2 + g_{ii} m_i + (15/6 g_{ii} + 5/6 x_{ii}) v_i^3 - (3/2 g_{ii} + 1/2 x_{ii}) m_i^2 v_i \quad (\text{III.67})$$

esto es:

$$\begin{aligned} \omega_i^0 &= \omega_i + 2/3 x_{ii} - 4g_{ii} & y_{ii} &= 2/3 x_{ii} + 2g_{ii} \\ h_{ii} &= -(1/2 x_{ii} + 3/2 g_{ii}) \end{aligned} \quad (\text{III.68})$$

Presentada así la expresión para G_0 , no quedan suficientemente a la vista los desdoblamientos de $A_1 A_2(\phi)$, ya que cada constante x_{ii} y g_{ii} en realidad está compuesta por:

$$x_{ii} = x_{ii}^0 + 15/4 \lambda \gamma_i^* \quad y \quad g_{ii} = g_{ii}^0 - 3/4 \lambda \gamma_i^*$$

siendo, como ya se ha dicho, $\lambda=0$ para todos los niveles excepto $A_1 A_2(\phi)$. De aquí que resulte más evidente el desdoblamiento si se pone en la forma:

$$\begin{aligned} G_0(v_i, m_i, \lambda_i) &= \omega_i^0 v_i + x_{ii}^0 v_i^2 + g_{ii}^0 m_i^2 + (15/6 g_{ii}^0 + 5/6 x_{ii}^0) v_i^3 - \\ &- (3/2 g_{ii}^0 + 1/2 x_{ii}^0) m_i^2 v_i + \lambda_i \gamma_i^* (11/2 v_i + \\ &+ 15/4 v_i^2 - 3/4 m_i^2 + v_i^3 - 3/4 m_i^2 v_i) \end{aligned} \quad (\text{III.69})$$

Esta expresión es general para todos los niveles procedentes de $v=1, 2, 3, 4$ y 5 tomando $\lambda=0$ salvo en la pareja $A_1 A_2(\phi)$ con $v=3$ y 5 en que $\lambda=1$ ó -1 nos da el nivel A_1 ó A_2 respectivamente. En tales casos el desdoblamiento sería de $\pm 201/4 \gamma_i^*$ y $\pm 823/4 \gamma_i^*$ respectivamente.

b) Vibraciones de tipo Π : Vibraciones E_{1g} y E_{1u} en moléculas D_{6h} :

Las moléculas con simetría correspondiente al grupo puntual de simetría D_{6h} tienen vibraciones de tipo $E_{1g}(\Pi_g)$ y $E_{1u}(\Pi_u)$ doblemente degeneradas. La Teoría de Grupos predice para estas vibraciones que los niveles de energía de la aproximación armónica se desdoblán en diferentes estados, cuyas especies de simetría se indican a continuación como potencias simétricas de E_{1u} :

$$\begin{array}{ll}
 v=0 & A_{1g} \\
 v=1 & E_{1u} \\
 v=2 & [E_{1u}^2] = A_{1g} + E_{2g} \\
 v=3 & [E_{1u}^3] = B_{1u} + B_{2u} + E_{1u} \\
 v=4 & [E_{1u}^4] = A_{1g} + 2E_{2g} \\
 v=5 & [E_{1u}^5] = B_{1u} + B_{2u} + 2E_{1u} \\
 v=6 & [E_{1u}^6] = 2A_{1g} + A_{2g} + 2E_{2g}. \quad (\text{III.70})
 \end{array}$$

Las potencias simétricas de E_{1g} son las mismas, pero con todos los subíndices "g". Para las vibraciones E_{1u} , se ha conseguido eliminar la degeneración accidental obteniendo todo el desdoblamiento expresado en (III.70), utilizando la armonicidad adecuada.

Para las vibraciones E_{1g} , no se han calculado explícitamente las perturbaciones de los niveles, pero pueden obtenerse trivialmente a partir de las tablas de elementos de matriz para las funciones radiales y angulares que se exponen a continuación.

Autofunciones de orden cero.

Como se ha dicho en el apartado II.B.1, las autofunciones para vibraciones doblemente degeneradas en moléculas cuyo grupo puntual de simetría es un subgrupo de $D_{\infty h}$, como es el caso de las moléculas con simetría D_{6h} de las que el ejemplo más familiar es sin duda el benceno, deben ser de la forma $\psi(r, \theta, \phi)$. Dado que tales autofunciones son desconocidas vamos a tomar las del oscilador armónico isótropo bidimensional como punto de partida, pero sustituyendo la parte angular por una combinación lineal de armónicos esféricos de superficie de la simetría adecuada, siempre de cara al cálculo de elementos de matriz angulares, que en virtud del Teorema de Wigner y Eckart serán proporcionales a los elementos de matriz calculados con las autofunciones verdaderas. Las partes radiales de estas autofunciones están recogidas en la Tabla III y las autofunciones completas están recogidas en las Tablas XXI y XXII, para E_{1u} y E_{1g} respectivamente. Las partes angulares se han extraído de (25) que las tabula para D_6 , teniendo en cuenta que $D_{6h} = D_6 \times i$ y que el carácter g ó u viene dado por el carácter par o impar de l en los armónicos esféricos.

TABLA XXI.- Autofunciones de orden cero para las vibraciones E_{1u} de D_{6h} .

Estados	Autofunciones
$ 0,0\rangle A_{1g}$	$\psi_{00} = R_{00} Y_{00}$
$ 1,1\rangle E_{1u}$	$\psi_{11}^{C,S} = R_{11} Y_{11}^{C,S}$
$ 2,0\rangle A_{1g}$	$\psi_{20} = R_{20} Y_{00}$
$ 2,2\rangle E_{2g}$	$\psi_{22}^{C,S} = R_{22} Y_{22}^{C,S}$
$ 3,1\rangle E_{1u}$	$\psi_{31}^{C,S} = R_{31} Y_{31}^{C,S}$
$ 3,3\rangle B_{1u}$	$\psi_{33}^C = R_{33} Y_{33}^C$
$ 3,3\rangle B_{2u}$	$\psi_{33}^S = R_{33} Y_{33}^S$
$ 4,0\rangle A_{1g}$	$\psi_{40} = R_{40} Y_{00}$
$ 4,2\rangle E_{2g}$	$\psi_{42}^{C,S} = R_{42} Y_{22}^{C,S}$
$ 4,4\rangle E_{2g}$	$\psi_{44}^{C,-S} = R_{44} Y_{44}^{C,-S}$
$ 5,1\rangle E_{1u}$	$\psi_{51}^{C,S} = R_{51} Y_{11}^{C,S}$
$ 5,3\rangle B_{1u}$	$\psi_{53}^C = R_{53} Y_{33}^C$
$ 5,3\rangle B_{2u}$	$\psi_{53}^S = R_{53} Y_{33}^S$
$ 5,5\rangle E_{1u}$	$\psi_{55}^{C,-S} = R_{55} Y_{55}^{C,-S}$
$ 6,0\rangle A_{1g}$	$\psi_{60} = R_{60} Y_{00}$

TABLA XXI.- Continuación.

<u>Estados</u>	<u>Autofunciones</u>
$ 6,2\rangle E_{2g}$	$\psi_{62}^{C,S} = R_{62} Y_{22}^{C,S}$
$ 6,4\rangle E_{2g}$	$\psi_{64}^{C,-S} = R_{64} Y_{44}^{C,-S}$
$ 6,6\rangle A_{1g}$	$\psi_{66}^C = R_{66} Y_{66}^C$
$ 6,6\rangle A_{2g}$	$\psi_{66}^S = R_{66} Y_{66}^S$

TABLA XXII.- Autofunciones de orden cero para las vibraciones E_{1g} de D_{6h} .

<u>Estados</u>	<u>Autofunciones</u>
$ 0,0\rangle A_{1g}$	$\psi_{00} = R_{00} Y_{00}$
$ 1,1\rangle E_{1g}$	$\psi_{11}^{S,-C} = R_{11} Y_{21}^{S,-C}$
$ 2,0\rangle A_{1g}$	$\psi_{20} = R_{20} Y_{00}$
$ 2,2\rangle E_{2g}$	$\psi_{22}^{C,S} = R_{22} Y_{22}^{C,S}$
$ 3,1\rangle E_{1g}$	$\psi_{31}^{S,-C} = R_{31} Y_{11}^{S,-C}$
$ 3,3\rangle B_{1g}$	$\psi_{33}^S = R_{33} Y_{43}^S$
$ 3,3\rangle B_{2g}$	$\psi_{33}^C = R_{33} Y_{43}^C$

TABLA XXII.- Continuación.

Estados	Autofunciones
$ 4,0\rangle A_{1g}$	$\psi_{40} = R_{40} Y_{00}$
$ 4,2\rangle E_{2g}$	$\psi_{42}^{C,S} = R_{42} Y_{22}^{C,S}$
$ 4,4\rangle E_{2g}$	$\psi_{44}^{C,-S} = R_{44} Y_{44}^{C,-S}$
$ 5,1\rangle E_{1g}$	$\psi_{51}^{S,-C} = R_{51} Y_{11}^{S,-C}$
$ 5,3\rangle B_{1g}$	$\psi_{53}^S = R_{53} Y_{43}^S$
$ 5,3\rangle B_{2g}$	$\psi_{53}^C = R_{53} Y_{43}^C$
$ 5,5\rangle E_{1g}$	$\psi_{55}^{C,S} = R_{55} Y_{65}^{C,S}$
$ 6,0\rangle A_{1g}$	$\psi_{60} = R_{60} Y_{00}$
$ 6,2\rangle E_{2g}$	$\psi_{62}^{C,S} = R_{62} Y_{22}^{C,S}$
$ 6,4\rangle E_{2g}$	$\psi_{64}^{C,-S} = R_{64} Y_{44}^{C,-S}$
$ 6,6\rangle A_{1g}$	$\psi_{66}^C = R_{66} Y_{66}^C$
$ 6,6\rangle A_{2g}$	$\psi_{66}^S = R_{66} Y_{66}^S$

Energías de los niveles perturbados.

La evaluación de la perturbación en cada estado estacionario se ha hecho siguiendo el mismo procedimiento que en el caso de las vibraciones E de C_{3v} . Ahora, la anarmonicidad viene dada por (III.8).

Vamos a tener en cuenta sólo las perturbaciones de primer orden de los términos $\delta r^2(3\cos^2\theta - 1)$ y $\gamma''r^6 \sin^6\theta \cos 6\phi$. El primero de estos términos desdobra el nivel con $v=2$, en los dos estados $A_{1g} + E_{2g}$, pero no llega a desdoblar el nivel con $v=3$, en el que B_{1u} y B_{2u} (ó B_{1g} y B_{2g} en su caso), permanecen degenerados. Los siguientes términos de anarmonicidad contenidos en ΔH (III.8), tampoco llegan a producir tal desdoblamiento siendo el término en $r^6 \sin^6\theta \cos 6\phi$ el único que lo produce.

Por este motivo se han despreciado las perturbaciones de primero y segundo orden de todos los términos intermedios, que lo más que originan es un desplazamiento de los niveles, y por lo tanto no aportan nada a la hora de reconciliar el tratamiento algebraico del oscilador degenerado, con las predicciones de la Teoría de Grupos contenidas en (III.70).

Los elementos de matriz radiales se evalúan de acuerdo con las Tablas XIII y XIV, mientras que los angulares se hacen de acuerdo con la Tabla VII.

La energía de cada estado estacionario viene dada por la expresión:

$$E_k = E_k^0 + \langle \psi_k / r^2(3\cos^2\theta - 1) / \psi_k \rangle + \langle \psi_k / \gamma''r^6 \sin^6\theta \cos 6\phi / \psi_k \rangle$$

Utilizando esta expresión vamos a obtener la energía de los estados hasta los de $v=3$.

- Estado fundamental: $|0,0\rangle_{1g}$.

Perturbación por $\delta r^2(3\cos^2\theta - 1)$.

$$\begin{aligned} \delta \langle \psi_{00} / r^2 (3\cos^2\theta - 1) / \psi_{00} \rangle &= \langle R_{00} / r^2 / R_{00} \rangle \langle y_{00} / (3\cos^2\theta - 1) / y_{00} \rangle \delta = \\ &= \delta \cdot 1 \cdot 0 = 0 \end{aligned}$$

Perturbación por $\gamma'' r^6 \sin^6\theta \cos 6\phi$.

$$\begin{aligned} \gamma'' \langle \psi_{00} / r^6 \sin^6\theta \cos 6\phi / \psi_{00} \rangle &= \gamma'' \langle R_{00} / r^6 / R_{00} \rangle \langle y_{00} / \sin^6\theta \cos 6\phi / \\ / y_{00} &= \gamma'' \cdot 6 \cdot 0 = 0 \end{aligned}$$

Para este estado $|0,0\rangle_{1g}$ queda pues un valor de la energía de:

$$E_{00}^{1g} = h\nu \quad (\text{III.72})$$

-Primer nivel excitado. Estado $|1,1\rangle E_{1u}$.

Perturbación por $\delta r^2(3\cos^2\theta - 1)$.

$$\begin{aligned} \delta \langle \psi_{11}^c / r^2 (3\cos^2\theta - 1) / \psi_{11}^c \rangle &= \delta \langle R_{11} / r^2 / R_{11} \rangle \langle y_{11}^c / (3\cos^2\theta - 1) / y_{11}^c \rangle = \\ &= \delta \cdot 2 \cdot -2/5 = -4/5 \delta \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \delta \langle \psi_{11}^s / r^2 (3\cos^2\theta - 1) / \psi_{11}^s \rangle &= \delta \langle R_{11} / r^2 / R_{11} \rangle \langle y_{11}^s / (3\cos^2\theta - 1) / y_{11}^s \rangle = \\ &= \delta \cdot 2 \cdot -2/5 = -4/5 \delta \end{aligned}$$

Perturbación por $\gamma'' r^6 \sin^6\theta \cos 6\phi$.

$$\begin{aligned} \gamma'' \langle \psi_{11}^c / r^6 \sin^6\theta \cos 6\phi / \psi_{11}^c \rangle &= \gamma'' \langle R_{11} / r^6 / R_{11} \rangle \langle y_{11}^c / \sin^6\theta \cos 6\phi / \\ / y_{11}^c \rangle &= \gamma'' \cdot 24 \cdot 0 = 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \gamma'' \langle \psi_{11}^s / r^6 \sin^6\theta \cos 6\phi / \psi_{11}^s \rangle &= \gamma'' \langle R_{11} / r^6 / R_{11} \rangle \langle y_{11}^s / \sin^6\theta \cos 6\phi / \\ / y_{11}^s \rangle &= \gamma'' \cdot 24 \cdot 0 = 0 \end{aligned}$$

Para este estado $|1,1\rangle E_{1u}$ queda pues un valor de la energía de:

$$E_{11}^E = 2h\nu - 4/5 \cdot \delta \quad (\text{III.73})$$

-Segundo nivel excitado. Estado $|2,0\rangle_{A_{1g}}$.

Perturbación por $\delta r^2(3\cos^2\theta - 1)$.

$$\begin{aligned} \delta \langle \psi_{20} / r^2(3\cos^2\theta - 1) / \psi_{20} \rangle &= \delta \langle R_{20} / r^2 / R_{20} \rangle \langle y_{00} / (3\cos^2\theta - 1) / y_{00} \rangle = \\ &= \delta \cdot 3 \cdot 0 = 0 \end{aligned}$$

Perturbación por $\gamma'' r^6 \sin^6\theta \cos 6\phi$.

$$\begin{aligned} \gamma'' \langle \psi_{20} / r^6 \sin^6\theta \cos 6\phi / \psi_{20} \rangle &= \gamma'' \langle R_{20} / r^6 / R_{20} \rangle \langle y_{00} / \sin^6\theta \cos 6\phi / \\ / y_{00} \rangle &= \gamma'' \cdot 78 \cdot 0 = 0 \end{aligned}$$

Para este estado $|2,0\rangle_{A_{1g}}$ queda pues un valor de la energía de:

$$E_{201g}^A = 3h\nu \quad (\text{III.74})$$

-Segundo nivel excitado. Estado $|2,2\rangle_{E_{2g}}$.

Perturbación por $\delta r^2(3\cos^2\theta - 1)$.

$$\begin{aligned} \delta \langle \psi_{22}^C / r^2 (3\cos^2\theta - 1) / \psi_{22}^C \rangle &= \delta \langle R_{22} / r^2 / R_{22} \rangle \langle y_{22}^C / (3\cos^2\theta - 1) / y_{22}^C \rangle = \\ &= \delta \cdot 3 \cdot -4/7 = -12/7 \cdot \delta \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \delta \langle \psi_{22}^S / r^2 (3\cos^2\theta - 1) / \psi_{22}^S \rangle &= \delta \langle R_{22} / r^2 / R_{22} \rangle \langle y_{22}^S / (3\cos^2\theta - 1) / y_{22}^S \rangle = \\ &= \delta \cdot 3 \cdot -4/7 = -12/7 \cdot \delta \end{aligned}$$

Perturbación por $\gamma'' r^6 \sin^6\theta \cos 6\phi$.

$$\begin{aligned} \gamma'' \langle \psi_{22}^C / r^6 \sin^6\theta \cos 6\phi / \psi_{22}^C \rangle &= \gamma'' \langle R_{22} / r^6 / R_{22} \rangle \langle y_{22}^C / \sin^6\theta \cos 6\phi / \\ / y_{22}^C \rangle &= \gamma'' \cdot 60 \cdot 0 = 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \gamma'' \langle \psi_{22}^S / r^6 \sin^6\theta \cos 6\phi / \psi_{22}^S \rangle &= \gamma'' \langle R_{22} / r^6 / R_{22} \rangle \langle y_{22}^S / \sin^6\theta \cos 6\phi / \\ / y_{22}^S \rangle &= \gamma'' \cdot 60 \cdot 0 = 0 \end{aligned}$$

Para este estado $|2,2\rangle_{E_{2g}}$ queda pues un valor de la energía de:

$$E_{22g}^E = 3h\nu - 12/7 \cdot \delta \quad (III.75)$$

- Tercer nivel excitado. Estado $|3,1\rangle E_{1u}$.

Perturbación por $\delta r^2(3\cos^2\theta - 1)$.

$$\begin{aligned} \delta \langle \psi_{31}^c / r^2 (3\cos^2\theta - 1) / \psi_{31}^c \rangle &= \delta \langle R_{31} / r^2 / R_{31} \rangle \langle y_{11}^c / (3\cos^2\theta - 1) / y_{11}^c \rangle = \\ &= \delta \cdot 4 \cdot -2/5 = -8/5 \cdot \delta \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \delta \langle \psi_{31}^s / r^2 (3\cos^2\theta - 1) / \psi_{31}^s \rangle &= \delta \langle R_{31} / r^2 / R_{31} \rangle \langle y_{11}^s / (3\cos^2\theta - 1) / y_{11}^s \rangle = \\ &= \delta \cdot 4 \cdot -2/5 = -8/5 \cdot \delta \end{aligned}$$

Perturbación por $\gamma'' r^6 \sin^6\theta \cos 6\phi$.

$$\begin{aligned} \gamma'' \langle \psi_{31}^c / r^6 \sin^6\theta \cos 6\phi / \psi_{31}^c \rangle &= \gamma'' \langle R_{31} / r^6 / R_{31} \rangle \langle y_{11}^c / \sin^6\theta \cos 6\phi / \\ &/ y_{11}^c \rangle = \gamma'' \cdot 168 \cdot 0 = 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \gamma'' \langle \psi_{31}^s / r^6 \sin^6\theta \cos 6\phi / \psi_{31}^s \rangle &= \gamma'' \langle R_{31} / r^6 / R_{31} \rangle \langle y_{11}^s / \sin^6\theta \cos 6\phi / \\ &/ y_{11}^s \rangle = \gamma'' \cdot 168 \cdot 0 = 0 \end{aligned}$$

Para este estado $|3,1\rangle E_{1u}$ queda pues un valor de la energía de:

$$E_{31}^{E_{1u}} = 4h\nu - 8/5 \cdot \delta \quad (\text{III.76})$$

-Tercer nivel excitado. Estado $|3,3\rangle_{B_{1u}}$.

Perturbación por $\delta r^2(3\cos^2\theta - 1)$.

$$\begin{aligned} \delta \langle \psi_{33}^c / r^2 (3\cos^2\theta - 1) / \psi_{33}^c \rangle &= \delta \langle R_{33} / r^2 / R_{33} \rangle \langle y_{33}^c / (3\cos^2\theta - 1) / y_{33}^c \rangle = \\ &= \delta \cdot 4 \cdot -2/3 = -8/3 \cdot \delta \end{aligned}$$

Perturbación por $\gamma'' r^6 \sin^6\theta \cos 6\phi$.

$$\begin{aligned} \gamma'' \langle \psi_{33}^c / r^6 \sin^6\theta \cos 6\phi / \psi_{33}^c \rangle &= \gamma'' \langle R_{33} / r^6 / R_{33} \rangle \langle y_{33}^c / \sin^6\theta \cos 6\phi / \\ / y_{33}^c \rangle &= \gamma'' \cdot 120 \cdot 160 / 429 = 6400 / 143 \cdot \gamma'' \end{aligned}$$

Para este estado $|3,3\rangle_{B_{1u}}$ queda pues un valor de la energía de:

$$E_{33}^{B_{1u}} = 4h\nu - 8/3 \cdot \delta + 6400/143 \cdot \gamma'' \quad (\text{III.77})$$

-Tercer nivel excitado. Estado $|3,3\rangle_{B_{2u}}$.

Perturbación por $\delta r^2 (3\cos^2\theta - 1)$.

$$\begin{aligned} \delta \langle \psi_{33}^S / r^2 (3\cos^2\theta - 1) / \psi_{33}^S \rangle &= \delta \langle R_{33} / r^2 / R_{33} \rangle \langle y_{33}^S / (3\cos^2\theta - 1) / y_{33}^S \rangle = \\ &= \delta \cdot 4 \cdot -2/3 = -8/3 \cdot \delta \end{aligned}$$

Perturbación por $\gamma'' r^6 \sin^6\theta \cos 6\phi$.

$$\begin{aligned} \gamma'' \langle \psi_{33}^S / r^6 \sin^6\theta \cos 6\phi / \psi_{33}^S \rangle &= \gamma'' \langle R_{33} / r^6 / R_{33} \rangle \langle y_{33}^S / \sin^6\theta \cos 6\phi / \\ / y_{33}^S \rangle &= \gamma'' \cdot 120(-160/429) = -6400/143 \cdot \gamma'' \end{aligned}$$

Para este estado $|3,3\rangle_{B_{2u}}$ queda pues un valor de la energía de:

$$E_{33}^{B_{2u}} = 4h\nu - 8/3 \cdot \delta - 6400/143 \cdot \gamma'' \quad (\text{III.78})$$

El diagrama de niveles para los sobretonos de vibraciones degeneradas E_{1u} de moléculas con simetría D_{6h} , se puede ver en la Fig.5. En esa figura se incluyen, en primer lugar los niveles $|v\rangle$ del oscilador armónico isótropo en dos dimensiones y los niveles desdoblados por una anarmonicidad $\beta r^4 + \gamma r^6$ de tipo $D_{\infty h}$, que aunque no se ha tenido en cuenta para el cálculo de la energía se incluye en la gráfica sólo para tener una descripción del efecto que produce una anarmonicidad puramente radial.

Este desdoblamiento es debido a los valores de "m" y, al igual que para $C_{\infty v}$, cada nivel $|v, m\rangle$ es doblemente degenerado para $m \neq 0$ y simple para $m=0$.

Finalmente se incluyen los niveles desdoblados por la anarmonicidad de D_{6h} : $\delta r^2 (3\cos^2\theta - 1) + \gamma'' r^6 \sin^6\theta \cos 6\phi$, que consigue el desdoblamiento de todos los niveles que predice la Teoría de Grupos. Observando la Fig.5 se puede ver que los niveles procedentes de:

$$[E_{1u}^3] = B_{1u} + B_{2u} + E_{1u}$$

que no están desdoblados en $D_{\infty h}$, sí lo están en D_{6h} .

Por las mismas razones que en las vibraciones E de C_{3v} , no se han calculado niveles más altos, poco accesibles a la experimentación.

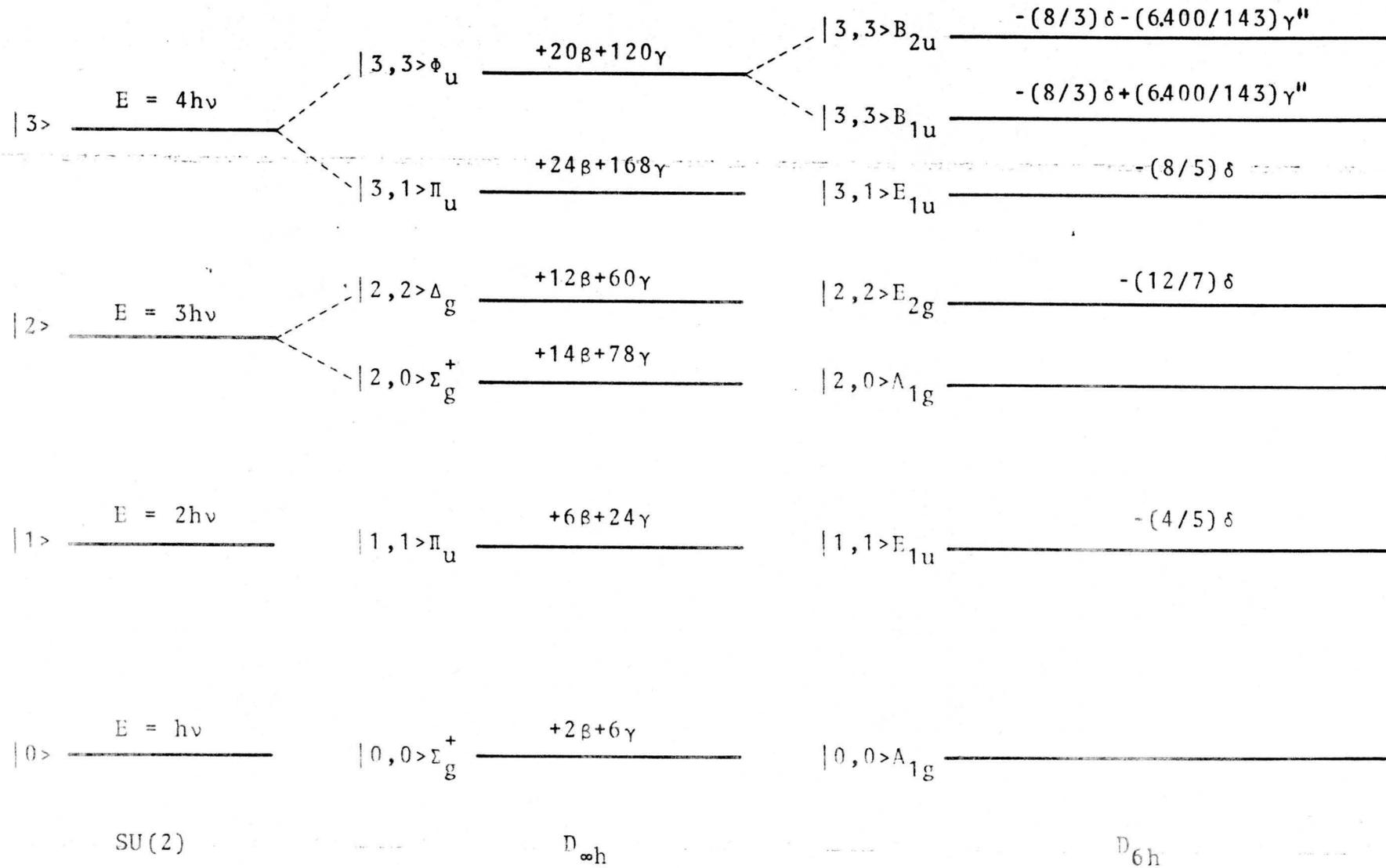


Fig.5.- Desdoblamiento de los niveles del oscilador armónico isótropo bidimensional en D_{6h} (Vibraciones E_{1u}).

Frecuencias de las transiciones vibracionales.

Transiciones permitidas en Infrarrojo o Raman para las vibraciones de tipo E_{1u} de D_{6h} son:

Fundamental:	$ 1,1\rangle E_{1u}$	—	$ 0,0\rangle A_{1g}$	IR.
Primer Sobretono:	$ 2,0\rangle A_{1g}$	—	$ 0,0\rangle A_{1g}$	Ra.
	$ 2,2\rangle E_{2g}$	—	$ 0,0\rangle A_{1g}$	Ra.
Segundo Sobretono:	$ 3,1\rangle E_{1u}$	—	$ 0,0\rangle A_{1g}$	IR.
Bandas Calientes:	$ 2,0\rangle A_{1g}$	—	$ 1,1\rangle E_{1u}$	IR.
	$ 2,2\rangle E_{2g}$	—	$ 1,1\rangle E_{1u}$	IR.
	$ 3,1\rangle E_{1u}$	—	$ 1,1\rangle E_{1u}$	Ra.
	$ 3,3\rangle B_{1u}$	—	$ 1,1\rangle E_{1u}$	Ra.
	$ 3,3\rangle B_{2u}$	—	$ 1,1\rangle E_{1u}$	Ra.

Las transiciones $|3,3\rangle B_{1u}$ — $|0,0\rangle A_{1g}$ y $|3,3\rangle B_{2u}$ — $|0,0\rangle A_{1g}$, correspondientes al segundo sobretono, están prohibidas tanto en Infrarrojo como en Raman y por tanto no deben aparecer en los respectivos espectros. Tampoco son fácilmente observables las bandas calientes superiores a las

mencionadas.

Las frecuencias en cm^{-1} correspondientes a las transiciones señaladas anteriormente son:

Fundamental:
$$\nu_{10}^{E1u} = \frac{E_{11}^{E1u} - E_{00}^{A1g}}{hc} = \omega - 4/5 \cdot \delta^*$$

Primer Sobretono:
$$\nu_{20}^{A1g} = \frac{E_{20}^{A1g} - E_{00}^{A1g}}{hc} = 2\omega$$

$$\nu_{20}^{E2g} = \frac{E_{22}^{E2g} - E_{00}^{A1g}}{hc} = 2\omega - 12/7 \cdot \delta^*$$

Segundo Sobretono:
$$\nu_{30}^{E1u} = \frac{E_{31}^{E1u} - E_{00}^{A1g}}{hc} = 3\omega - 8/5 \cdot \delta^*$$

Bandas Calientes:
$$\nu_{21}^{A1g} = \frac{E_{20}^{A1g} - E_{11}^{E1u}}{hc} = \omega + 4/5 \cdot \delta^*$$

$$\nu_{21}^{E2g} = \frac{E_{22}^{E2g} - E_{11}^{E1u}}{hc} = \omega - 32/35 \cdot \delta^*$$

$$\nu_{31}^{E1u} = \frac{E_{31}^{E1u} - E_{11}^{E1u}}{hc} = 2\omega - 4/5 \cdot \delta^*$$

$$\nu_{31}^{B1u} = \frac{E_{33}^{B1u} - E_{11}^{E1u}}{hc} = 2\omega - 16/15 \cdot \delta^* + 6400/143 \cdot \gamma^*$$

$$\nu_{31}^{B2u} = \frac{E_{33}^{B2u} - E_{11}^{E1u}}{hc} = 2\omega - 16/15 \cdot \delta^* - 6400/143 \cdot \gamma^*$$

(III.79)

donde ω es la frecuencia armónica en cm^{-1} y δ^* , γ^* son las constantes de anarmonicidad δ , γ divididas por hc y por tanto en cm^{-1} .

En la notación para los números de onda de las bandas calientes se ha seguido la norma de especificar v' y v'' y la simetría del estado final, ya que el inicial es siempre el $|1,1\rangle_{1u}$.

Autofunciones perturbadas.

El término $\delta r^2(3\cos^2\theta - 1)$ ya produce correcciones de primer orden en las autofunciones que deben ser las más importantes, por lo que teniendo en cuenta la expresión (III.11), sólo se han calculado autofunciones perturbadas hasta la aproximación:

$$\phi_k = \psi_k + \sum_{l \neq k} \frac{\langle \psi_l / \delta r^2 (3\cos^2\theta - 1) / \psi_k \rangle}{E_k^0 - E_l^0} \psi_l \quad (\text{III.80})$$

con esta ecuación se han obtenido autofunciones corregidas hasta el nivel con $v=3$.

-Estado fundamental: $|0,0\rangle A_{1g}$.

No interacciona con ningún otro estado, por lo cual la autofunción correspondiente seguirá siendo la de la aproximación de orden cero, es decir:

$$\phi_{00}^{A_{1g}} = \psi_{00}$$

-Primer nivel excitado. Estado $|1,1\rangle E_{1u}$.

Habrá un solo sumando, ya que el estado $|1,1\rangle E_{1u}$ interacciona sólo con $|3,1\rangle E_{1u}$.

$$\delta \frac{\langle \psi_{31}^c / r^2 (3\cos^2\theta - 1) / \psi_{11}^c \rangle}{E_{11}^0 - E_{31}^0} = \delta \frac{\langle R_{31} / r^2 / R_{11} \rangle \langle y_{11}^c / (3\cos^2\theta - 1) / y_{11}^c \rangle}{2h\nu - 4h\nu} =$$

$$= -\delta \frac{-\sqrt{2} \cdot -2/5}{2h\nu} = -\sqrt{2}/5 \frac{\delta}{h\nu} = -\sqrt{2}/5 \cdot c$$

$$\delta \frac{\langle \psi_{31}^s / r^2 (3\cos^2\theta - 1) / \psi_{11}^s \rangle}{E_{11}^0 - E_{31}^0} = \delta \frac{\langle R_{31} / r^2 / R_{11} \rangle \langle y_{11}^s / (3\cos^2\theta - 1) / y_{11}^s \rangle}{2h\nu - 4h\nu} =$$

$$= -\delta \frac{-\sqrt{2} \cdot -2/5}{2h\nu} = -\sqrt{2}/5 \frac{\delta}{h\nu} = -\sqrt{2}/5 \cdot c$$

Para este estado $|1,1\rangle E_{1u}$ las autofunciones resultantes son:

$$\phi_{11}^{E^a 1u} = \psi_{11}^c - \sqrt{2/5} \cdot c \cdot \psi_{31}^c$$

$$\phi_{11}^{E^b 1u} = \psi_{11}^s - \sqrt{2/5} \cdot c \cdot \psi_{31}^s$$

- Segundo nivel excitado. Estado $|2,0\rangle A_{1g}$.

No interacciona con ningún otro estado, por lo cual la autofunción correspondiente seguirá siendo la de la aproximación de orden cero, es decir:

$$\phi_{20}^{A_{1g}} = \psi_{20}$$

- Segundo nivel excitado. Estado $|2,2\rangle_{E_{2g}}$.

Habrá un solo sumando, ya que el estado $|2,2\rangle_{E_{2g}}$ interacciona sólo con $|4,2\rangle_{E_{2g}}$.

$$\delta \frac{\langle \psi_{42}^c / r^2 (3\cos^2\theta - 1) / \psi_{22}^c \rangle}{E_{22}^0 - E_{42}^0} = \delta \frac{\langle R_{42} / r^2 / R_{22} \rangle \langle y_{22}^c / (3\cos^2\theta - 1) / y_{22}^c \rangle}{3h\nu - 5h\nu} =$$

$$= -\delta \frac{-\sqrt{3} \cdot -4/7}{2h\nu} = -2\sqrt{3}/7 \cdot \frac{\delta}{h\nu} = -2\sqrt{3}/7 \cdot c$$

$$\delta \frac{\langle \psi_{42}^s / r^2 (3\cos^2\theta - 1) / \psi_{22}^s \rangle}{E_{22}^0 - E_{42}^0} = \delta \frac{\langle R_{42} / r^2 / R_{22} \rangle \langle y_{22}^s / (3\cos^2\theta - 1) / y_{22}^s \rangle}{3h\nu - 5h\nu} =$$

$$= -\delta \frac{-\sqrt{3} \cdot -4/7}{2h\nu} = -2\sqrt{3}/7 \cdot \frac{\delta}{h\nu} = -2\sqrt{3}/7 \cdot c$$

Para este estado $|2,2\rangle_{E_{2g}}$ las autofunciones resultantes son:

$$\phi_{22}^{E_{2g}^a} = \psi_{22}^c - 2\sqrt{3}/7 \cdot c \psi_{42}^c$$

$$\phi_{22}^{E_{2g}^b} = \psi_{22}^s - 2\sqrt{3}/7 \cdot c \psi_{42}^s$$

-Tercer nivel excitado. Estado $|3,1\rangle E_{1u}$.

Habrá dos sumandos, ya que el estado $|3,1\rangle E_{1u}$ interacciona con $|1,1\rangle E_{1u}$ y $|5,1\rangle E_{1u}$.

Interacci3n con $|1,1\rangle E_{1u}$.

$$\delta \frac{\langle \psi_{11}^c / r^2 (3\cos^2\theta - 1) / \psi_{31}^c \rangle}{E_{31}^0 - E_{11}^0} = \delta \frac{\langle R_{11} / r^2 / R_{31} \rangle \langle y_{11}^c / (3\cos^2\theta - 1) / y_{11}^c \rangle}{4h\nu - 2h\nu} =$$

$$= \delta \frac{-\sqrt{2} \cdot -2/5}{2h\nu} = \sqrt{2}/5 \frac{\delta}{h\nu} = \sqrt{2}/5 \cdot c$$

$$\delta \frac{\langle \psi_{11}^s / r^2 (3\cos^2\theta - 1) / \psi_{31}^s \rangle}{E_{31}^0 - E_{11}^0} = \delta \frac{\langle R_{11} / r^2 / R_{31} \rangle \langle y_{11}^s / (3\cos^2\theta - 1) / y_{11}^s \rangle}{4h\nu - 2h\nu} =$$

$$= \delta \frac{-\sqrt{2} \cdot -2/5}{2h\nu} = \sqrt{2}/5 \frac{\delta}{h\nu} = \sqrt{2}/5 \cdot c$$

Interacci3n con $|5,1\rangle E_{1u}$.

$$\delta \frac{\langle \psi_{51}^c / r^2 (3\cos^2\theta - 1) / \psi_{31}^c \rangle}{E_{31}^0 - E_{51}^0} = \delta \frac{\langle R_{51} / r^2 / R_{31} \rangle \langle y_{11}^c / (3\cos^2\theta - 1) / y_{11}^c \rangle}{4h\nu - 6h\nu} =$$

$$= -\delta \frac{-\sqrt{6} \cdot -2/5}{2h\nu} = -\sqrt{6}/5 \frac{\delta}{h\nu} = -\sqrt{6}/5 \cdot c$$

$$\delta \frac{\langle \psi_{51}^s / r^2 (3\cos^2\theta - 1) / \psi_{31}^s \rangle}{E_{31} - E_{51}} = \delta \frac{\langle R_{51} / r^2 / R_{31} \rangle \langle y_{11}^s / (3\cos^2\theta - 1) / y_{11}^s \rangle}{4h\nu - 6h\nu} =$$

$$= -\delta \frac{-\sqrt{6} \cdot -2/5}{2h\nu} = -\sqrt{6}/5 \frac{\delta}{h\nu} = -\sqrt{6}/5 \cdot c$$

Para este estado $|3,1\rangle_{E_{1u}}$ las autofunciones resultantes son:

$$\phi_{31}^{E_{1u}^a} = \psi_{31}^c + \sqrt{2}/5 \cdot c \psi_{11}^c - \sqrt{6}/5 \cdot c \psi_{51}^c$$

$$\phi_{31}^{E_{1u}^b} = \psi_{31}^s + \sqrt{2}/5 \cdot c \psi_{11}^s - \sqrt{6}/5 \cdot c \psi_{51}^s$$

- Tercer nivel excitado. Estado $|3,3>B_{1u}$.

Habrá un solo sumando, ya que el estado $|3,3>B_{1u}$ interacciona con $|5,3>B_{1u}$.

$$\delta \frac{\langle \psi_{53}^c / r^2 (3\cos^2\theta - 1) / \psi_{33}^c \rangle}{E_{33}^0 - E_{53}^0} = \delta \frac{\langle R_{53} / r^2 / R_{33} \rangle \langle y_{33}^c / (3\cos^2\theta - 1) / y_{33}^c \rangle}{4h\nu - 6h\nu} =$$

$$= -\delta \frac{-2 \cdot -2/3}{2h\nu} = -2/3 \frac{\delta}{h\nu} = -2/3 \cdot c$$

Para este estado $|3,3>B_{1u}$ la autofunción resultante es:

$$\phi_{33}^{B_{1u}} = \psi_{33}^c - 2/3 \cdot c \psi_{53}^c$$

- Tercer nivel excitado. Estado $|3,3>B_{2u}$.

Habrá un solo sumando, ya que el estado $|3,3>B_{2u}$ interacciona con $|5,3>B_{2u}$.

$$\delta \frac{\langle \psi_{53}^s / r^2 (3\cos^2\theta - 1) / \psi_{33}^s \rangle}{E_{33}^0 - E_{53}^0} = \delta \frac{\langle R_{53} / r^2 / R_{33} \rangle \langle y_{33}^s / (3\cos^2\theta - 1) / y_{33}^s \rangle}{4h\nu - 6h\nu} =$$

$$= -\delta \frac{-2 \cdot -2/3}{2h\nu} = -2/3 \frac{\delta}{h\nu} = -2/3 \cdot c$$

Para este estado $|3,3\rangle_{B_{2u}}$ la autofunción resultante es:

$$\phi_{33}^{B_{2u}} = \psi_{33}^S - 2/3 \cdot c \cdot \psi_{53}^S$$

En la Tabla XXIII están recogidas autofunciones calculadas anteriormente.

Tabla XXIII.- Autofunciones perturbadas para los niveles sobre tonos de una vibración E_{1u} de D_{6h} .

<u>Estados</u>	<u>Autofunciones</u>
$ 0,0\rangle A_{1g}$	$\phi_{00}^A 1g = \psi_{00}$
$ 1,1\rangle E_{1u}$	$\phi_{11}^E a 1u = \psi_{11}^C - \sqrt{2}/5 \cdot c \cdot \psi_{31}^C$
	$\phi_{11}^E b 1u = \psi_{11}^S - \sqrt{2}/5 \cdot c \cdot \psi_{31}^S$
$ 2,0\rangle A_{1g}$	$\phi_{20}^A 1g = \psi_{20}$
$ 2,2\rangle E_{2g}$	$\phi_{22}^E a 2g = \psi_{22}^C - 2\sqrt{3}/7 \cdot c \cdot \psi_{42}^C$
	$\phi_{22}^E b 2g = \psi_{22}^S - 2\sqrt{3}/7 \cdot c \cdot \psi_{42}^S$
$ 3,1\rangle E_{1u}$	$\phi_{31}^E a 1u = \psi_{31}^C + \sqrt{2}/5 \cdot c \cdot \psi_{11}^C - \sqrt{6}/5 \cdot c \cdot \psi_{51}^C$
	$\phi_{31}^E b 1u = \psi_{31}^S + \sqrt{2}/5 \cdot c \cdot \psi_{11}^S - \sqrt{6}/5 \cdot c \cdot \psi_{51}^S$
$ 3,3\rangle B_{1u}$	$\phi_{33}^B 1u = \psi_{33}^C - 2/3 \cdot c \cdot \psi_{53}^C$
$ 3,3\rangle B_{2u}$	$\phi_{33}^B 2u = \psi_{33}^S - 2/3 \cdot c \cdot \psi_{53}^S$

c) Vibraciones de tipo Δ : Vibraciones E_{2g} y E_{2u} en moléculas D_{6h}

Las moléculas pertenecientes al grupo puntual de simetría D_{6h} tienen vibraciones de tipo $E_{2g}(\Delta_g)$ y $E_{2u}(\Delta_u)$ doblemente degeneradas. La Teoría de Grupos predice, para estas vibraciones, que los niveles de energía de la aproximación armónica se desdoblán en diferentes estados, cuyas especies de simetría se indican a continuación como potencias simétricas de E_{2u} :

$$\begin{array}{ll}
 v=0 & A_{1g} \\
 v=1 & E_{2u} \\
 v=2 & [E_{2u}^2] = A_{1g} + E_{2g} \\
 v=3 & [E_{2u}^3] = A_{1u} + A_{2u} + E_{2u} \\
 v=4 & [E_{2u}^4] = A_{1g} + 2E_{2g} \\
 v=5 & [E_{2u}^5] = A_{1u} + A_{2u} + 2E_{2u} \\
 v=6 & [E_{2u}^6] = 2A_{1g} + A_{2g} + 2E_{2g} \quad (III.81)
 \end{array}$$

Las potencias simétricas de E_{2g} son las mismas, pero con todos los subíndices "g". Para las vibraciones E_{2u} , se ha conseguido eliminar la degeneración accidental obteniendo todo el desdoblamiento esperado en (III.81), utilizando la anarmonicidad adecuada para el cálculo de los niveles perturbados.

Para las vibraciones E_{2g} no se han calculado explícitamente los niveles perturbados.

tamente las perturbaciones de los niveles, pero pueden obtenerse trivialmente a partir de las tablas de elementos de matriz para las funciones radiales y angulares dadas aquí.

En cuanto a las autofunciones perturbadas, no hemos calculado ninguna ya que las vibraciones E_{2g} son inactivas en infrarrojo y de las E_{2u} sólo el sobretono $|3,6\rangle_{2u} \rightarrow |0,0\rangle_{1g}$ sería activo, por lo que del cálculo de intensidades no se podría extraer ninguna información de interés dado que se necesitarían datos de varias transiciones para calcular parámetros electroópticos.

Autofunciones de orden cero.

Como ya se dijo en el apartado II.B.1, estas vibraciones E_{2g} y E_{2u} proceden por descenso en simetría de las hipotéticas Δ_g y Δ_u respectivamente, de $D_{\infty h}$. Las autofunciones para estas vibraciones se obtendrían por resolución de la ecuación (II.38). En nuestro caso puesto que partimos del oscilador armónico isótropo bidimensional como una aproximación de orden cero, vamos a utilizar funciones que contengan la misma parte radial, pero con la parte angular de la simetría adecuada en D_{6h} , con lo que los elementos de matriz angulares calculados serán proporcionales a los verdaderos. Es importante resaltar aquí, como ya se dijo en el apartado II.B.1, que las funciones radiales del oscilador armónico isótropo bidimensional, contienen a "m" como un buen número cuántico sólo en $D_{\infty h}$, pero al descender en simetría deja de serlo por lo que la distinción entre vibraciones Π y Δ establecida sobre el criterio de los valores de "m" deja de ser válida. Por tanto, decidimos emplear las mismas funciones radiales que para las vibraciones Π , mientras que las angulares utilizadas han sido combinaciones

lineales de armónicos esféricos obtenidas de las tabulaciones contenidas en (20-25). Las autofunciones de orden cero se han clasificado como "g" ó "u" atendiendo a que dicho carácter depende de que "l" sea par o impar respectivamente.

Para elegir las partes angulares y para denominar los estados vibracionales, hemos tenido en cuenta que si estas vibraciones se hacen derivar de las hipotéticas Δ_g ó Δ_u de $D_{\infty h}$ por descenso en simetría "m" sí que tiene sentido en este caso y debería valer 2 para $v=1$, y en general $2v$, $2v-4$, $2v-8$,
... 0 ó 2.

En las Tablas XXIV y XXV, se muestran las autofunciones para estas vibraciones E_{2u} y E_{2g} de D_{6h} . Los estados están denominados como $|v,m\rangle$ en donde "m" tiene el valor de del estado en $D_{\infty h}$ de que cada nivel procedería. Estos mismos números cuánticos sirven para especificar la ψ_{vm} , pero las funciones radiales son las R_{vm} con $m = v, v-2, v-4, \dots 0$ ó 1 según hemos explicado.

Tabla XXIV.- Autofunciones de orden cero para las vibraciones E_{2u} de D_{6h} .

<u>Estados</u>	<u>Autofunciones</u>
$ 0,0\rangle A_{1g}$	$\psi_{00} = R_{00} y_{00}$
$ 1,2\rangle E_{2u}$	$\psi_{12}^{S,-C} = R_{11} y_{32}^{S,-C}$
$ 2,0\rangle A_{1g}$	$\psi_{20} = R_{20} y_{00}$
$ 2,4\rangle E_{2g}$	$\psi_{24}^{C,-S} = R_{22} y_{44}^{C,-S}$
$ 3,2\rangle E_{2u}$	$\psi_{32}^{S,-C} = R_{31} y_{32}^{S,-C}$
$ 3,6\rangle A_{1u}$	$\psi_{36}^S = R_{33} y_{76}^S$
$ 3,6\rangle A_{2u}$	$\psi_{36}^C = R_{33} y_{76}^C$
$ 4,0\rangle A_{1g}$	$\psi_{40} = R_{40} y_{00}$
$ 4,4\rangle E_{2g}$	$\psi_{44}^{C,-S} = R_{42} y_{44}^{C,-S}$
$ 4,8\rangle E_{2g}$	$\psi_{48}^{C,S} = R_{44} y_{38}^{C,S}$
$ 5,2\rangle E_{2u}$	$\psi_{52}^{S,-C} = R_{51} y_{32}^{S,-C}$
$ 5,6\rangle A_{1u}$	$\psi_{56}^S = R_{53} y_{76}^S$
$ 5,6\rangle A_{2u}$	$\psi_{56}^C = R_{53} y_{76}^C$
$ 5,10\rangle E_{2u}$	$\psi_{510}^{S,C} = R_{55} y_{11,10}^{C,S}$
$ 6,0\rangle A_{1g}$	$\psi_{60} = R_{60} y_{00}$
$ 6,4\rangle E_{2g}$	$\psi_{64}^{C,-S} = R_{62} y_{44}^{C,-S}$

Tabla XXIV.- Continuación.

<u>Estados</u>	<u>Autofunciones</u>
$ 6,8\rangle E_{2g}$	$\psi_{68}^{C,S} = R_{64} y_{88}^{C,S}$
$ 6,12\rangle A_{1g}$	$\psi_{612}^C = R_{66} y_{12,12}^C$
$ 6,12\rangle A_{2g}$	$\psi_{612}^S = R_{66} y_{12,12}^S$

Tabla XXV.- Autofunciones de orden cero para las vibraciones E_{2g} de D_{6h} .

<u>Estados</u>	<u>Autofunciones</u>
$ 0,0\rangle A_{1g}$	$\psi_{00} = R_{00} y_{00}$
$ 1,2\rangle E_{2g}$	$\psi_{12}^{C,S} = R_{11} y_{22}^{C,S}$
$ 2,0\rangle A_{1g}$	$\psi_{20} = R_{20} y_{00}$
$ 2,4\rangle E_{2g}$	$\psi_{24}^{C,-S} = R_{22} y_{44}^{C,-S}$
$ 3,2\rangle E_{2g}$	$\psi_{32}^{C,S} = R_{31} y_{22}^{C,S}$
$ 3,6\rangle A_{1g}$	$\psi_{36}^C = R_{33} y_{66}^C$
$ 3,6\rangle A_{2g}$	$\psi_{36}^S = R_{33} y_{66}^S$
$ 4,0\rangle A_{1g}$	$\psi_{40} = R_{40} y_{00}$
$ 4,4\rangle E_{2g}$	$\psi_{44}^{C,-S} = R_{42} y_{44}^{C,-S}$

Tabla XXV.- Continuación.

<u>Estados</u>	<u>Autofunciones</u>
$ 4,8\rangle E_{2g}$	$\psi_{48}^{C,S} = R_{44} y_{88}^{C,S}$
$ 5,2\rangle E_{2g}$	$\psi_{52}^{C,S} = R_{51} y_{22}^{C,S}$
$ 5,6\rangle A_{1g}$	$\psi_{56}^C = R_{53} y_{66}^C$
$ 5,6\rangle A_{2g}$	$\psi_{56}^S = R_{53} y_{66}^S$
$ 5,10\rangle E_{2g}$	$\psi_{510}^{C,-S} = R_{55} y_{10,10}^{C,-S}$
$ 6,0\rangle A_{1g}$	$\psi_{60} = R_{60} y_{00}$
$ 6,4\rangle E_{2g}$	$\psi_{64}^{C,-S} = R_{62} y_{44}^{C,-S}$
$ 6,8\rangle E_{2g}$	$\psi_{68}^{C,S} = R_{64} y_{88}^{C,S}$
$ 6,12\rangle A_{1g}$	$\psi_{612}^C = R_{66} y_{12,12}^C$
$ 6,12\rangle A_{2g}$	$\psi_{612}^S = R_{66} y_{12,12}^S$

Energías de los niveles perturbados.

La evaluación de la perturbación en cada estado estacionario vamos a hacerla siguiendo el mismo procedimiento que en los casos anteriores. Ahora la anarmonicidad viene dada por la expresión (III.8).

Vamos a tener en cuenta sólo las contribuciones a la energía debidas a las perturbaciones de primer orden de los términos $\delta r^2(3\cos^2\theta - 1)$ y $\eta^{-1} r^{12} \sin^{12}\theta \cos 12\phi$.

De forma análoga a lo dicho para las vibraciones E_{1u} ó E_{1g} de D_{6h} , el primero de estos términos desdobra el nivel con $v=2$ en los dos estados $A_{1g} + E_{2g}$, pero no el nivel con $v=3$ en el que A_{1u} y A_{2u} (ó A_{1g} y A_{2g} en su caso), permanecen degenerados. El único término que produce el desdoblamiento de estos es el $r^{12} \sin^{12}\theta \cos 12\phi$, mientras que los términos intermedios lo más que pueden producir es un desplazamiento de niveles, poco relevante para comparar los resultados algebraicos con las predicciones de la Teoría de Grupos expresadas en (III.81).

Los elementos de matriz radiales se evalúan de acuerdo con la Tabla XVII, mientras que los elementos de matriz angulares se evalúan de acuerdo con la Tabla VII.

La energía de cada estado viene dada por la expresión:

$$E_k = E_k^0 + \langle \psi_k | \delta r^2(3\cos^2\theta - 1) | \psi_k \rangle + \langle \psi_k | \eta^{-1} r^{12} \sin^{12}\theta \cos 12\phi | \psi_k \rangle \quad (\text{III.82})$$

Utilizando esta expresión vamos a obtener la energía

de los estados hasta los de $v=3$, para las vibraciones de D_{6h} .

E_{2u}

- Estado fundamental $|0,0\rangle A_{1g}$.

Perturbación por $\delta r^2(3\cos^2\theta-1)$.

$$\begin{aligned} \delta \langle \psi_{00}/r^2(3\cos^2\theta-1)/\psi_{00} \rangle &= \delta \langle R_{00}/r^2/R_{00} \rangle \langle y_{00}/(3\cos^2\theta-1)/y_{00} \rangle = \\ &= \delta \cdot 1 \cdot 0 = 0 \end{aligned}$$

Perturbación por $n''''r^{12}\text{sen}^{12}\theta \cos 12\phi$.

$$\begin{aligned} n'''' \langle \psi_{00}/r^{12}\text{sen}^{12}\theta \cos 12\phi/\psi_{00} \rangle &= n'''' \langle R_{00}/r^{12}/R_{00} \rangle \cdot \\ \cdot \langle y_{00}/\text{sen}^{12}\theta \cos 12\phi/y_{00} \rangle &= n'''' \cdot 720 \cdot 0 = 0 \end{aligned}$$

Para este estado $|0,0\rangle A_{1g}$ queda pues un valor de la energía de:

$$E_{00}^{A_{1g}} = h\nu \quad (\text{III.83})$$

- Primer nivel excitado. Estado $|1,2\rangle_{2u}$.

Perturbación por $\delta r^2(3\cos^2\theta - 1)$.

$$\delta \langle \psi_{12}^{-c} / r^2 (3\cos^2\theta - 1) / \psi_{12}^{-c} \rangle = \delta \langle R_{11} / r^2 / R_{11} \rangle \langle y_{32}^{-c} / (3\cos^2\theta - 1) / y_{32}^{-c} \rangle =$$

$$= \delta \cdot 2 \cdot 0 = 0$$

$$\delta \langle \psi_{12}^s / r^2 (3\cos^2\theta - 1) / \psi_{12}^s \rangle = \delta \langle R_{11} / r^2 / R_{11} \rangle \langle y_{32}^s / (3\cos^2\theta - 1) / y_{32}^s \rangle =$$

$$= \delta \cdot 2 \cdot 0 = 0$$

Perturbación por $\eta''' r^{12} \sin^{12}\theta \cos 12\phi$.

$$\eta''' \langle \psi_{12}^{-c} / r^{12} \sin^{12}\theta \cos 12\phi / \psi_{12}^{-c} \rangle = \eta''' \langle R_{11} / r^{12} / R_{11} \rangle \langle y_{32}^{-c} /$$

$$/ \sin^{12}\theta \cos 12\phi / y_{32}^{-c} \rangle = \eta''' \cdot 2 \cdot 0 = 0$$

$$\eta'''' \langle \psi_{12}^s / r^{12} \sin^{12} \theta \cos 12\phi / \psi_{12}^s \rangle = \eta'''' \langle R_{11} / r^{12} / R_{11} \rangle \langle y_{32}^s / \sin^{12} \theta \cos 12\phi / y_{32}^s \rangle = \eta'''' \cdot 2.0 = 0$$

Para este estado $|1,2\rangle E_{2u}$ queda pues un valor de la energía de:

$$E_{12}^{E_{2u}} = 2h\nu \quad (\text{III.84})$$

- Segundo nivel excitado. Estado $|2,0\rangle A_{1g}$.

Perturbación por $\delta r^2 (3\cos^2 \theta - 1)$.

$$\delta \langle \psi_{20} / r^2 (3\cos^2 \theta - 1) / \psi_{20} \rangle = \delta \langle R_{20} / r^2 / R_{20} \rangle \langle y_{00} / (3\cos^2 \theta - 1) / y_{00} \rangle = \\ = \delta \cdot 3.0 = 0$$

Perturbación por $\eta'''' r^{12} \sin^{12} \theta \cos 12\phi$.

$$\eta'''' \langle \psi_{20} / r^{12} \sin^{12} \theta \cos 12\phi / \psi_{20} \rangle = \eta'''' \langle R_{20} / r^{12} / R_{20} \rangle \langle y_{00} / \sin^{12} \theta \cos 12\phi / y_{00} \rangle = \eta'''' \cdot 30.960 \cdot 0 = 0$$

Para este estado $|2,0\rangle A_{1g}$ queda pues un valor de la energía de:

$$E_{20}^{A_{1g}} = 3h\nu$$

- Segundo nivel excitado. Estado $|2,4\rangle E_{2g}$.

Perturbación por $\delta r^2(3\cos^2\theta - 1)$.

$$\begin{aligned} \delta \langle \psi_{24}^c / r^2(3\cos^2\theta - 1) / \psi_{24}^c \rangle &= \delta \langle R_{22} / r^2 / R_{22} \rangle \langle y_{44}^c / (3\cos^2\theta - 1) / y_{44}^c \rangle = \\ &= \delta \cdot 3 \cdot -8/11 = -24/11 \cdot \delta \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \delta \langle \psi_{24}^{-s} / r^2(3\cos^2\theta - 1) / \psi_{24}^{-s} \rangle &= \delta \langle R_{22} / r^2 / R_{22} \rangle \langle y_{44}^{-s} / (3\cos^2\theta - 1) / y_{44}^{-s} \rangle = \\ &= \delta \cdot 3 \cdot -8/11 = -24/11 \cdot \delta \end{aligned}$$

Perturbación por $\eta''' r^{12} \sin^{12}\theta \cos 12\phi$.

$$\begin{aligned} \eta''' \langle \psi_{24}^c / r^{12} \sin^{12}\theta \cos 12\phi / \psi_{24}^c \rangle &= \eta''' \langle R_{22} / r^{12} / R_{22} \rangle \langle y_{44}^c / \\ / \sin^{12}\theta \cos 12\phi / y_{44}^c \rangle &= \eta'''. 20.160 \cdot 0 = 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \eta''' \langle \psi_{24}^{-s} / r^{12} \sin^{12}\theta \cos 12\phi / \psi_{24}^{-s} \rangle &= \eta''' \langle R_{22} / r^{12} / R_{22} \rangle \langle y_{44}^{-s} / \\ / \sin^{12}\theta \cos 12\phi / y_{44}^{-s} \rangle &= \eta'''. 20.160 \cdot 0 = 0 \end{aligned}$$

Para este estado $|2,4\rangle E_{2g}$ queda pues un valor de la

energía de:

$$E_{24}^{E_{2g}} = 3h\nu - 24/11.\delta \quad (\text{III.85})$$

- Tercer nivel excitado. Estado $|3,2\rangle E_{2u}$.

Perturbación por $\delta r^2 (3\cos^2\theta - 1)$.

$$\delta \langle \psi_{32}^{-c} / r^2 (3\cos^2\theta - 1) / \psi_{32}^{-c} \rangle = \delta \langle R_{31} / r^2 / R_{31} \rangle \langle y_{32}^{-c} / (3\cos^2\theta - 1) / y_{32}^{-c} \rangle =$$

$$= \delta \cdot 4 \cdot 0 = 0$$

$$\delta \langle \psi_{32}^s / r^2 (3\cos^2\theta - 1) / \psi_{32}^s \rangle = \delta \langle R_{31} / r^2 / R_{31} \rangle \langle y_{32}^s / (3\cos^2\theta - 1) / y_{32}^s \rangle =$$

$$= \delta \cdot 4 \cdot 0 = 0$$

Perturbación por $\eta''' r^{12} \sin^{12}\theta \cos 12\phi$.

$$\eta''' \langle \psi_{32}^{-c} / r^{12} \sin^{12}\theta \cos 12\phi / \psi_{32}^{-c} \rangle = \eta''' \langle R_{31} / r^{12} / R_{31} \rangle \langle y_{32}^s /$$

$$/ \sin^{12}\theta \cos 12\phi / y_{32}^s \rangle = \eta''' \cdot 110880 \cdot 0 = 0$$

$$\eta''' \langle \psi_{32}^s / r^{12} \sin^{12} \theta \cos 12\phi / \psi_{32}^s \rangle = \eta''' \langle R_{31} / r^{12} / R_{31} \rangle \langle y_{32}^s / \sin^{12} \theta \cos 12\phi / y_{32}^s \rangle = \eta''' \cdot 110880 \cdot 0 = 0$$

Para este estado $|3,2\rangle E_{2u}$ queda pues un valor de la energía de:

$$E_{32}^E E_{2u} = 4h\nu \quad (\text{III.86})$$

- Tercer nivel excitado. Estado $|3,6\rangle A_{1u}$.

Perturbación por $\delta r^2 (3\cos^2 \theta - 1)$.

$$\begin{aligned} \delta \langle \psi_{36}^s / r^2 (3\cos^2 \theta - 1) / \psi_{36}^s \rangle &= \delta \langle R_{33} / r^2 / R_{33} \rangle \langle y_{76}^s / (3\cos^2 \theta - 1) / y_{76}^s \rangle = \\ &= \delta \cdot 4 \cdot -8/7 = -32/17 \cdot \delta \end{aligned}$$

Perturbación por $\eta''' r^{12} \sin^{12} \theta \cos 12\phi$.

$$\begin{aligned} \eta''' \langle \psi_{36}^s / r^{12} \sin^{12} \theta \cos 12\phi / \psi_{36}^s \rangle &= \eta''' \langle R_{33} / r^{12} / R_{33} \rangle \langle y_{76}^s / \sin^{12} \theta \cos 12\phi / y_{76}^s \rangle = \eta''' \cdot 60.480 \left(- \frac{2.048}{111.435} \right) = - \frac{8.402.688}{7.429} \eta''' \end{aligned}$$

Para este estado $|3,6\rangle_{1u}$ queda pues un valor de la energía de:

$$E_{36}^A 1u = 4h\nu - 32/17 \cdot \delta - \frac{8.402.688}{7.429} \eta''' \quad (\text{III.87})$$

- Tercer nivel excitado. Estado $|3,6\rangle_{2u}$.

Perturbación por $\delta r^2(3\cos^2\theta - 1)$.

$$\begin{aligned} \delta \langle \psi_{36}^c / r^2 (3\cos^2\theta - 1) / \psi_{36}^c \rangle &= \delta \langle R_{33} / r^2 / R_{33} \rangle \langle y_{76}^c / (3\cos^2\theta - 1) / y_{76}^c \rangle = \\ &= \delta \cdot 4 \cdot -8/17 = -32/17 \cdot \delta \end{aligned}$$

Perturbación por $\eta''' r^{12} \sin^{12}\theta \cos 12\phi$.

$$\begin{aligned} \eta''' \langle \psi_{36}^c / r^{12} \sin^{12}\theta \cos 12\phi / \psi_{36}^c \rangle &= \eta''' \langle R_{33} / r^{12} / R_{33} \rangle \langle y_{76}^c / \\ / \sin^{12}\theta \cos 12\phi / y_{76}^c \rangle &= \eta''' \cdot 60.480 \cdot \frac{2.048}{111.435} = \frac{8.402.688}{7.429} \eta''' \end{aligned}$$

Para este estado $|3,6\rangle_{2u}$ queda pues un valor de la energía de:

$$E_{36}^A 2u = 4h\nu - 32/17 \cdot \delta + \frac{8.402.688}{7.429} \eta''' \quad (\text{III.88})$$

En la Figura 7 se han incluido los diagramas de niveles correspondientes al oscilador armónico isótropo bidimensional, los niveles perturbados por una anarmonicidad puramente radial, es decir, los de una hipotética vibración A_u en $D_{\infty h}$, y finalmente los niveles correspondientes a una vibración E_{2u} de D_{6h} considerada la anarmonicidad $\delta r^2(3\cos^2\theta - 1) + \eta'''r^{12}$.

• $\text{sen}^{12}\theta \cos 12\phi$, en los que se observa todo el desdoblamiento predicho por la Teoría de Grupos.

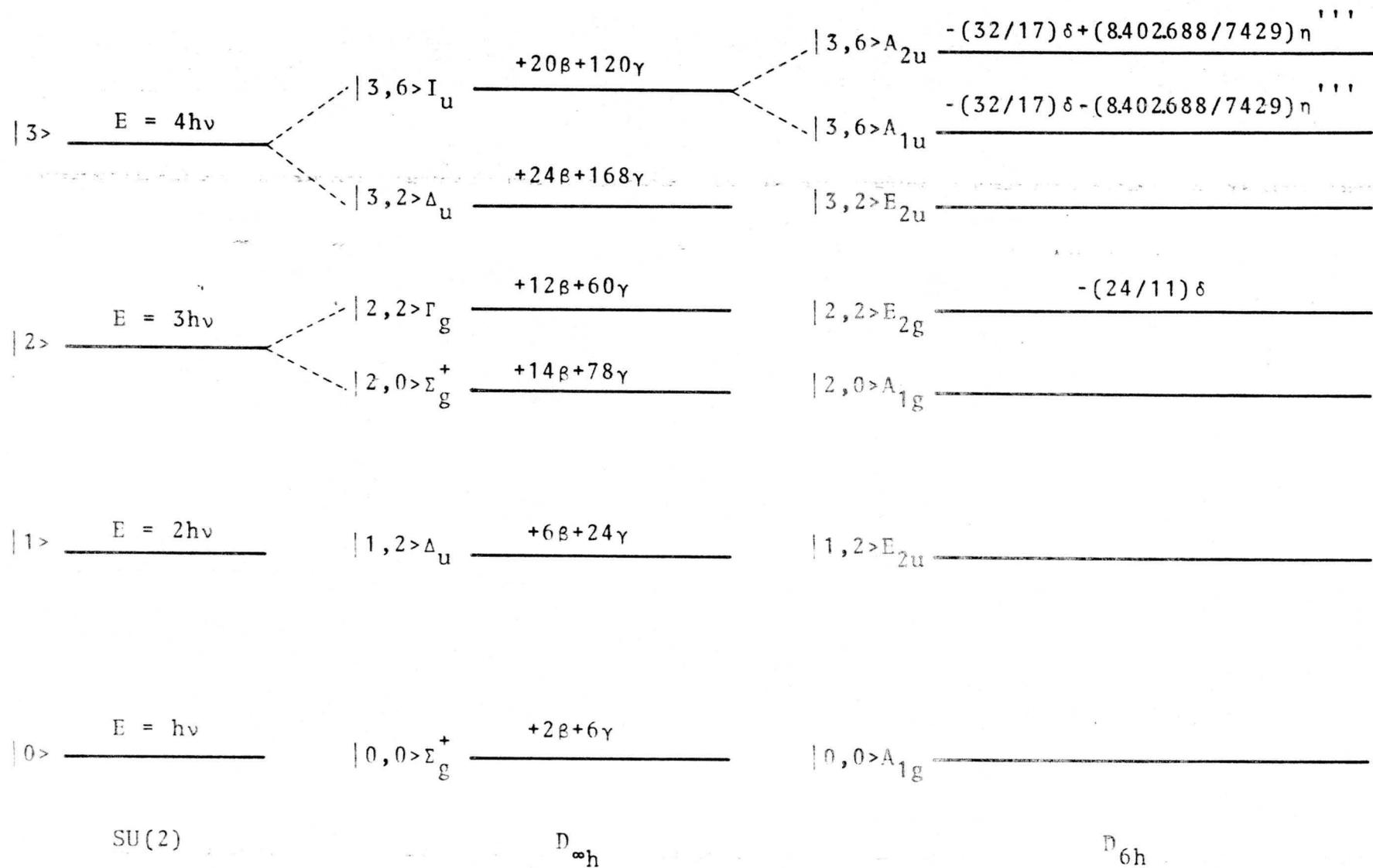


Fig.7.- Desdoblamiento de los niveles del oscilador armónico isótropo bidimensional en D_{6h} (Vibraciones E_{2u}).

Frecuencias de las transiciones vibracionales (Vibraciones E_{2u}).

Transiciones permitidas en Infrarrojo o Raman para las vibraciones de tipo E_{2u} de D_{6h} son:

Primer Sobretono:	$ 2,0\rangle A_{1g} \text{ — } 0,0\rangle A_{1g}$	Ra.
	$ 2,4\rangle E_{2g} \text{ — } 0,0\rangle A_{1g}$	Ra.
Segundo Sobretono:	$ 3,6\rangle A_{2u} \text{ — } 0,0\rangle A_{1g}$	IR.
Bandas Calientes:	$ 2,4\rangle E_{2g} \text{ — } 1,2\rangle E_{2u}$	IR.
	$ 3,2\rangle E_{2u} \text{ — } 1,2\rangle E_{2u}$	Ra.
	$ 3,6\rangle A_{1u} \text{ — } 1,2\rangle E_{2u}$	Ra.
	$ 3,6\rangle A_{2u} \text{ — } 1,2\rangle E_{2u}$	Ra.

La transición fundamental $|1,2\rangle E_{2u} \text{ — } |0,0\rangle A_{1g}$, las transiciones $|3,2\rangle E_{2u} \text{ — } |0,0\rangle A_{1g}$ y $|3,6\rangle A_{1u} \text{ — } |0,0\rangle A_{1g}$ correspondientes al segundo sobretono, y la transición $|2,0\rangle A_{1g} \text{ — } |1,2\rangle E_{2u}$ correspondiente a las bandas calientes están prohibidas tanto en Infrarrojo como en Raman y por consiguiente no aparecerán en los respectivos espectros.

Las bandas calientes superiores a las antes señaladas no son fácilmente accesibles a la experimentación.

Las frecuencias en cm^{-1} correspondientes a las transiciones anteriores son:

Primer Sobretono:
$$\nu_{20}^{\Lambda_1 g} = \frac{E_{20}^{\Lambda_1 g} - E_{00}^{\Lambda_1 g}}{hc} = 2\omega$$

$$\nu_{20}^{E_2 g} = \frac{E_{24}^{E_2 g} - E_{00}^{\Lambda_1 g}}{hc} = 2\omega - 24/11 \cdot \delta^*$$

Segundo Sobretono:
$$\nu_{30}^{\Lambda_2 u} = \frac{E_{36}^{\Lambda_2 u} - E_{00}^{\Lambda_1 g}}{hc} = 3\omega + \frac{8.402.688}{7.429} \eta^{*'''} - \frac{32}{17} \delta^*$$

Bandas Calientes:
$$\nu_{21}^{E_2 g} = \frac{E_{24}^{E_2 g} - E_{12}^{E_2 u}}{hc} = \omega - 24/11 \cdot \delta^*$$

$$\nu_{31}^{E_2 u} = \frac{E_{32}^{E_2 u} - E_{12}^{E_2 u}}{hc} = 2\omega$$

$$\nu_{31}^{\Lambda_1 u} = \frac{E_{36}^{\Lambda_1 u} - E_{12}^{E_2 u}}{hc} = 2\omega - \frac{32}{17} \delta^* - \frac{8.402.688}{7.429} \eta^{*''}$$

$$\nu_{31}^{\Lambda_2 u} = \frac{E_{36}^{\Lambda_2 u} - E_{12}^{E_2 u}}{hc} = 2\omega - \frac{32}{17} \delta^* + \frac{8.402.688}{7.429} \eta^{*''}$$

(III.98)

La frecuencia $\nu_{20}^{\Lambda_1 g}$, correspondiente a la transición $|2,0\rangle_{\Lambda_1 g} \rightarrow |0,0\rangle_{\Lambda_1 g}$ del primer sobretono, tiene el mismo valor que la frecuencia $\nu_{31}^{E_2 u}$, correspondiente a la transición $|3,2\rangle_{E_2 u} \rightarrow |1,2\rangle_{E_2 u}$ de una de las bandas calientes; por lo que se observarán juntas en una sola banda.

En la notación para los números de onda de las bandas calientes se ha seguido la norma de especificar v' y v'' y la simetría del estado final, ya que el inicial es siempre el mismo.

Lo mismo que en casos anteriores ω es la frecuencia armónica en cm^{-1} , mientras que δ^* y $\eta^{*''}$ son las constantes de anarmonicidad δ y $\eta^{*''}$ divididas por hc .

B.2.- Moléculas octaédricas y tetraédricas.

Vibraciones doblemente degeneradas se encuentran en las moléculas con simetría O_h , usualmente complejos con índice de coordinación 6, y en moléculas con simetría T_d , tales como metano y derivados. Dado que $O_h = O \times i$ y que O y T_d son isomorfos, hemos tratado explícitamente estos dos casos, ya que la generalización a O_h es trivial.

Los sucesivos niveles sobretonos deben desdoblarse de acuerdo con:

$$\begin{array}{ll}
 v=0 & A_1 \\
 v=1 & E \\
 v=2 & [E^2] = A_1 + E \\
 v=3 & [E^3] = A_1 + A_2 + E \\
 v=4 & [E^4] = A_1 + 2E \\
 v=5 & [E^5] = A_1 + A_2 + 2E \\
 v=6 & [E^6] = 2A_1 + A_2 + 2E, \quad (III.99)
 \end{array}$$

es decir tenemos el mismo álgebra de representaciones que C_{3v} como puede verse comparando (III.99) con (III.21). Para estas vibraciones se ha conseguido calcular el desdoblamiento predicho por (III.99) utilizando una anarmonicidad del tipo expresado en (III.9) para O y en (III.10) para T_d . Para el caso de las moléculas O , se han calculado explícitamente las perturbaciones de primer orden producidas por los términos de cuarto grado de (III.9). Para las vibraciones E de T_d son válidos

estos mismos resultados, la única diferencia estriba en que para ellas hay un término de anarmonicidad de tercer grado que daría perturbaciones de segundo orden de magnitud comparable a las de primer orden de los términos séxticos, pero su efecto sería solamente de desplazamiento de los niveles hacia valores más bajos de la energía, sin aportar nada nuevo en lo referente a desdoblamientos de los estados de un mismo nivel.

No se han calculado autofunciones corregidas, ya que no existen en este caso transiciones que sean activas en Infrarrojo y, por la misma razón que para las vibraciones E_{2g} de D_{6h} , no íbamos a poder calcular sus intensidades.

Autofunciones de orden cero.

Como se explicó en el apartado II.B.2, las funciones radiales para estas vibraciones son formalmente las mismas que para las vibraciones E de C_{3v} , y están expresadas en la Tabla III. Las funciones angulares son combinaciones lineales de armónicos esféricos adaptados en simetría, y se encuentran en las tabulaciones usuales (20-25). Estas partes angulares adaptadas en simetría se han extraído de las Tablas presentadas en (34) que tienen la ventaja de estar presentadas con coeficientes racionalizados hasta $l=6$ en tanto que las Tablas anteriores están presentadas con coeficientes decimales. Empleando el algoritmo de las fracciones continuas se ha comprobado que los coeficientes decimales dados en (25) generan los de (34) y además se han producido los correspondientes a $l=8$ y 10 . La Tabla XXVI recoge estas autofunciones de orden cero para las vibraciones E de O y T_d , hasta $v=5$.

Tabla XXVI.- Autofunciones de orden cero para las vibraciones de tipo E de moléculas con simetría O ó T_d

Estado	Autofunciones: $\Psi(r, \theta, \phi) = R_{vm}(r) y(\theta, \phi)$
$ 0,0\rangle A_1$	$\Psi_{00} = R_{00} y_{00}$
$ 1,1\rangle E$	$\Psi_{11}^{\prime} = R_{11} y_{20}$
	$\Psi_{11}^{\prime\prime} = R_{11} y_{22}^c$
$ 2,0\rangle A_1$	$\Psi_{20} = R_{20} (1/24)^{1/2} \{ (14)^{1/2} y_{40} + (10)^{1/2} y_{44}^c \}$
$ 2,2\rangle E$	$\Psi_{22}^{\prime\prime} = R_{22} (1/24)^{1/2} \{ (10)^{1/2} y_{40} - (14)^{1/2} y_{44} \}$
	$\Psi_{22}^{\prime} = -R_{22} y_{42}^c$
$ 3,1\rangle E$	$\Psi_{31}^{\prime} = R_{31} 1/4 \{ (14)^{1/2} y_{60} + 2^{1/2} y_{64} \}$
	$\Psi_{31}^{\prime\prime} = R_{31} 1/4 \{ 5^{1/2} y_{62}^c + 11^{1/2} y_{66} \}$
$ 3,3\rangle A_1$	$\Psi_{33}^{\prime} = R_{33} 1/4 \{ 2^{1/2} y_{60} - 14^{1/2} y_{64}^c \}$
$ 3,3\rangle A_2$	$\Psi_{33}^{\prime\prime} = R_{33} 1/4 \{ 11^{1/2} y_{62}^c - 5^{1/2} y_{66}^c \}$
$ 4,0\rangle A_1$	$\Psi_{40} = R_{40} \{ (33/64)^{1/2} y_{80} + (7/24)^{1/2} y_{84}^c + (65/96)^{1/2} y_{88}^c \}$

Tabla XXVI.- Continuación.

Estado	Autofunciones $\Psi(r, \theta, \phi) = R_{\sigma S}(r) y_{\theta \sigma}$
4,2>E	$\Psi'_{42} = R_{42} \{ (31/64)^{1/2} y_{80} - 77/248)^{1/2} y_{84}^c - (715/992)^{1/2} y_{88}^c \}$
	$\Psi''_{42} = R_{42} \{ (105/124)^{1/2} y_{82}^c + (143/124)^{1/2} y_{86}^c \}$
4,4>E	$\Psi'_{44} = R_{44} \{ (130/93)^{1/2} y_{84}^c - (56/93)^{1/2} y_{88}^c \}$
	$\Psi''_{44} = R_{44} \{ -(143/124)^{1/2} y_{82}^c + (105/124)^{1/2} y_{86}^c \}$
5,1>E	$\Psi'_{51} = R_{51} \{ (319/384)^{1/2} y_{10 0} + (1105/5568)^{1/2} y_{10 8}^c \}$
	$\Psi''_{51} = R_{51} \{ (735/1856)^{1/2} y_{10 2}^c + (1755/3712) y_{10 10}^c \}$
5,3>A ₁	$\Psi'_{53} = R_{53} \{ (65/384)^{1/2} y_{10 0} - (11/16)^{1/2} y_{10 4}^c - (187/192)^{1/2} y_{10 8}^c \}$
5,3>A ₂	$\Psi''_{53} = R_{53} \{ (247/192)^{1/2} y_{10 2}^c + (19/384)^{1/2} y_{10 6}^c - (85/128)^{1/2} y_{10 10}^c \}$
5,5>E	$\Psi'_{55} = R_{55} \{ (34/29)^{1/2} y_{10 4}^c - (24/29)^{1/2} y_{10 8}^c \}$
	$\Psi''_{55} = R_{55} \{ (221/696)^{1/2} y_{10 2}^c - (2057/1392)^{1/2} y_{10 6}^c + (285/1392)^{1/2} y_{10 10}^c \}$

Energías de los niveles perturbados.

El procedimiento que vamos a utilizar para la evaluación de la perturbación en cada estado estacionario será el mismo que en los casos anteriores. La anarmonicidad viene dada por la expresión (III.9).

Como contribución a la energía vamos a tener en cuenta solamente las perturbaciones de primer orden de los términos βr^4 y $\beta' r^4 (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3 + 5 \sin^4 \theta \cos 4\phi)$, pues con ellos se consigue el desdoblamiento completo de todos los niveles predichos por la Teoría de Grupos (III.99), por lo que no es necesario recurrir a términos más altos.

Los elementos de matriz radiales se evalúan de acuerdo con la Tabla XV, mientras que los angulares se obtienen de acuerdo con la Tabla VII. La parte angular correspondiente a la perturbación por βr^4 vale siempre la unidad debido a la normalización de las autofunciones.

La energía de cada estado viene dada por la expresión:

$$E_k = E_k^0 + \langle \psi_k / \beta r^4 / \psi_k \rangle + \langle \psi_k / \beta' r^4 (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3 + 5 \sin^4 \theta \cos 4\phi) / \psi_k \rangle$$

(III.100)

Utilizando esta expresión vamos a obtener la energía de los estados hasta $v=3$, para las vibraciones E de 0.

- Estado fundamental $|0,0\rangle_{A_1}$.

Perturbación por βr^4 .

$$\beta \langle \psi_{00} / r^4 / \psi_{00} \rangle = \beta \langle R_{00} / r^4 / R_{00} \rangle \langle y_{00} / y_{00} \rangle = \beta \cdot 2.1 = 2\beta$$

Perturbación por $\beta' r^4 (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3 + 5 \sin^4 \theta \cos 4\phi)$.

$$\beta' \langle \psi_{00} / r^4 (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3 + 5 \sin^4 \theta \cos 4\phi) / \psi_{00} \rangle = \beta' \langle R_{00} / r^4 / R_{00} \rangle$$

$$\langle y_{00} / (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3 + 5 \sin^4 \theta \cos 4\phi) / y_{00} \rangle = \beta' \cdot 2.0 = 0$$

Para este estado $|0,0\rangle_{A_1}$ queda pues un valor de la energía de:

$$E_{00}^A = h\nu + 2\beta \quad (\text{III.101})$$

-Primer nivel excitado. Estado $|1,1\rangle_E$.

Perturbación por βr^4 .

$$\beta \langle \psi'_{11}/r^4 / \psi'_{11} \rangle = \beta \langle R_{11}/r^4 / R_{11} \rangle \langle y_{20}/y_{20} \rangle = \beta \cdot 6 \cdot 1 = 6\beta$$

$$\beta \langle \psi''_{11}/r^4 / \psi''_{11} \rangle = \beta \langle R_{11}/r^4 / R_{11} \rangle \langle y^C_{22}/y^C_{22} \rangle = \beta \cdot 6 \cdot 1 = 6\beta$$

Perturbación por $\beta' r^4 (35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3 + 5\sin^4\theta \cos 4\phi)$:

$$\beta' \langle \psi'_{11}/r^4 (35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3 + 5\sin^4\theta \cos 4\phi) / \psi'_{11} \rangle = \beta' \langle R_{11}/r^4 / R_{11} \rangle \cdot$$

$$\langle y_{20} / (35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3 + 5\sin^4\theta \cos 4\phi) / y_{20} \rangle = \beta' \cdot 6 \cdot 16/7 = 96/7 \cdot \beta'$$

$$\beta' \langle \psi''_{11}/r^4 (35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3 + 5\sin^4\theta \cos 4\phi) / \psi''_{11} \rangle = \beta' \langle R_{11}/r^4 / R_{11} \rangle \cdot$$

$$\langle y^C_{22} / (35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3 + 5\sin^4\theta \cos 4\phi) / y^C_{22} \rangle = \beta' \cdot 6 \cdot 16/7 = 96/7 \cdot \beta'$$

Para este estado $|1,1\rangle_E$ queda pues un valor de la energía de:

$$E_{11}^E = 2h\nu + 6\beta + 96/7 \cdot \beta' \quad (\text{III.102})$$

- Segundo nivel excitado. Estado $|2,0\rangle_{\Lambda_1}$.

Perturbación por βr^4 .

$$\beta \langle \psi_{20} / r^4 / \psi_{20} \rangle = \beta \langle R_{20} / r^4 / R_{20} \rangle < (1/24)^{1/2} \{ (14)^{1/2} y_{40} + (10)^{1/2} y_{44}^c \} / \\ / (1/24)^{1/2} \{ (14)^{1/2} y_{40} + (10)^{1/2} y_{44}^c \} \rangle = \beta \cdot 14 \cdot 1 = 14\beta$$

Perturbación por $\beta' r^4 (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3 + 5 \sin^4 \theta \cos 4\phi)$.

$$\beta' \langle \psi_{20} / r^4 (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3 + 5 \sin^4 \theta \cos 4\phi) / \psi_{20} \rangle = \beta' \langle R_{20} / r^4 / R_{20} \rangle \cdot \\ \langle (1/24)^{1/2} \{ (14)^{1/2} y_{40} + (10)^{1/2} \} / (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3 + 5 \sin^4 \theta \cos 4\phi) \rangle / \\ / (1/24)^{1/2} \{ (14)^{1/2} y_{40} + (10)^{1/2} \} \rangle = \beta' \cdot 14 \cdot \frac{288}{143} = \frac{4.032}{143} \beta'$$

Para este estado $|2,0\rangle_{\Lambda_1}$ queda pues un valor de la energía de:

$$E_{20}^{\Lambda_1} = 3h\nu + 14\beta + \frac{4.032}{143} \beta' \quad (\text{III.103})$$

- Segundo nivel excitado. Estado $|2,2\rangle_E$.

Perturbación por βr^4 .

$$\beta \langle \psi'_{22}/r^4 / \psi'_{22} \rangle = \beta \langle R_{22}/r^4 / R_{22} \rangle \langle -y_{42}^c / -y_{42}^c \rangle = \beta \cdot 12 \cdot 1 = 12\beta$$

$$\begin{aligned} \beta \langle \psi''_{22}/r^4 / \psi''_{22} \rangle &= \beta \langle R_{22}/r^4 / R_{22} \rangle \langle (1/24)^{1/2} \{ (10)^{1/2} y_{40} - (14)^{1/2} y_{44}^c \} / \\ &/ (1/24)^{1/2} \{ (10)^{1/2} y_{40} - (14)^{1/2} y_{44}^c \} \rangle = \beta \cdot 12 \cdot 1 = 12\beta \end{aligned}$$

Perturbación por $\beta' r^4 (35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3 + 5\sin^4\theta \cos 4\phi)$.

$$\begin{aligned} \beta' \langle \psi'_{22}/r^4 (35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3 + 5\sin^4\theta \cos 4\phi) / \psi'_{22} \rangle &= \beta' \langle R_{22}/r^4 / R_{22} \rangle \cdot \\ \langle -y_{42}^c / (35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3 + 5\sin^4\theta \cos 4\phi) / -y_{42}^c \rangle &= \beta' \cdot 12 \cdot \frac{288}{1.001} = \\ = \frac{3.456}{1.001} \beta' \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \beta' \langle \psi''_{22}/r^4 (35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3 + 5\sin^4\theta \cos 4\phi) / \psi''_{22} \rangle &= \beta' \langle R_{22}/r^4 / R_{22} \rangle \cdot \\ \langle (1/24)^{1/2} \{ (10)^{1/2} y_{40} + (14)^{1/2} y_{44}^c \} / (35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3 + \\ + 5\sin^4\theta \cos 4\phi) / (1/24)^{1/2} \{ (10)^{1/2} y_{40} + (14)^{1/2} y_{44}^c \} \rangle &= \beta' \cdot 12 \cdot \frac{288}{1.001} = \\ = \frac{3.456}{1.001} \beta' \end{aligned}$$

Para este estado $|2,2\rangle_E$ queda pues un valor de la energía de:

$$E_{22}^E = 3h\nu + 12\beta + \frac{3.456}{1.001} \beta' \quad (\text{III.104})$$

- Tercer nivel excitado. Estado $|3,1\rangle_E$.

Perturbación por βr^4 .

$$\beta \langle \psi'_{31} / r^4 / \psi'_{31} \rangle = \beta \langle R_{31} / r^4 / R_{31} \rangle \langle 1/4 \{ (14)^{1/2} y_{60} + (2)^{1/2} y_{64}^c \} |$$

$$| 1/4 \{ (14)^{1/2} y_{60} + (2)^{1/2} y_{64}^c \} \rangle = \beta \cdot 24 \cdot 1 = 24\beta$$

$$\beta \langle \psi''_{31} / r^4 / \psi''_{31} \rangle = \beta \langle R_{31} / r^4 / R_{31} \rangle \langle 1/4 \{ (5)^{1/2} y_{62}^c + (11)^{1/2} y_{66}^c \} |$$

$$| 1/4 \{ (5)^{1/2} y_{62}^c + (11)^{1/2} y_{66}^c \} \rangle = \beta \cdot 24 \cdot 1 = 24\beta$$

Perturbación por $\beta' r^4 (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3 + 5 \sin^4 \theta \cos 4\phi)$.

$$\beta' \langle \psi'_{31} / r^4 (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3 + 5 \sin^4 \theta \cos 4\phi) / \psi'_{31} \rangle = \beta' \langle R_{31} / r^4 / R_{31} \rangle \cdot$$

$$\langle 1/4 \{ (14)^{1/2} y_{60} + (2)^{1/2} y_{64}^c \} | (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3 + 5 \sin^4 \theta \cos 4\phi) |$$

$$| 1/4 \{ (14)^{1/2} y_{60} + (2)^{1/2} y_{64}^c \} \rangle = \beta' \cdot 24 \cdot \frac{304}{187} = \frac{7.296}{187} \beta'$$

$$\beta' \langle \psi_{31}'' / r^4 (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3 + 5 \sin^4 \theta \cos 4\phi) / \psi_{31}'' \rangle = \beta' \langle R_{31} / r^4 / R_{31} \rangle$$

$$\langle 1/4 \{ (5)^{1/2} y_{62}^c + (11)^{1/2} y_{66}^c \} | (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3 + 5 \sin^4 \theta \cos 4\phi) |$$

$$| 1/4 \{ (5)^{1/2} y_{62}^c + (11)^{1/2} y_{66}^c \} \rangle = \beta' \cdot 24 \cdot \frac{304}{187} = \frac{7.296}{187} \beta'$$

Para este estado $|3,1\rangle_E$ queda pues un valor de la energía de:

$$E_{31}^E = 4h\nu + 24\beta + \frac{7.296}{187} \beta' \quad (\text{III.105})$$

- Tercer nivel excitado. Estado $|3,3\rangle_{A_1}$.

Perturbación por βr^4 .

$$\beta \langle \psi_{33}' / r^4 / \psi_{33}' \rangle = \beta \langle R_{33} / r^4 / R_{33} \rangle \langle 1/4 \{ (2)^{1/2} y_{60} - (14)^{1/2} y_{64}^c \} |$$

$$| 1/4 \{ (2)^{1/2} y_{60} - (14)^{1/2} y_{64}^c \} \rangle = \beta \cdot 20 \cdot 1 = 20\beta$$

Perturbación por $\beta' r^4 (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3 + 5 \sin^4 \theta \cos 4\phi)$.

$$\beta' \langle \psi_{33}' / r^4 (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3 + 5 \sin^4 \theta \cos 4\phi) / \psi_{33}' \rangle = \beta' \langle R_{33} / r^4 / R_{33} \rangle$$

$$\langle 1/4 \{ (2)^{1/2} y_{60} - (14)^{1/2} y_{64}^c \} | (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3 + 5 \sin^4 \theta \cos 4\phi) |$$

$$|1/4\{(2)^{1/2}y_{60} - (14)^{1/2}y_{64}\}\rangle = \beta' \cdot 20 \cdot \frac{336}{187} \beta'$$

Para este estado $|3,3\rangle_{A_1}$ queda pues un valor de la energía de:

$$E_{33}^A = 4h\nu + 20\beta + \frac{6 \cdot 720}{187} \beta' \quad (\text{III.106})$$

- Tercer nivel excitado. Estado $|3,3\rangle_{A_2}$.

Perturbación por βr^4 .

$$\beta \langle \psi''_{33}/r^4 / \psi''_{33} \rangle = \beta \langle R_{33}/r^4 / R_{33} \rangle \langle 1/4\{(11)^{1/2}y_{62}^c - (5)^{1/2}y_{66}^c\} |$$

$$|1/4\{(11)^{1/2}y_{62}^c - (5)^{1/2}y_{66}^c\}\rangle = \beta \cdot 20 \cdot 1 = 20\beta$$

Perturbación por $\beta' r^4 (35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3 + 5\sin^4\theta \cos 4\phi)$.

$$\beta' \langle \psi''_{33}/r^4 (35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3 + 5\sin^4\theta \cos 4\phi) / \psi''_{33} \rangle = \beta' \langle R_{33}/r^4 / R_{33} \rangle \cdot$$

$$\langle 1/4\{(11)^{1/2}y_{62}^c - (5)^{1/2}y_{66}^c\} | (35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3 + 5\sin^4\theta \cos 4\phi) |$$

$$|1/4\{(11)^{1/2}y_{62}^c - (5)^{1/2}y_{66}^c\}\rangle = \beta' \cdot 20 \cdot \frac{16}{17} = \frac{320}{17} \beta'$$

Para este estado $|3,3\rangle_{A_2}$ queda pues un valor de la energía de:

$$E_{33}^{A_2} = 4h\nu + 20\beta + \frac{320}{17} \beta' \quad (\text{III.107})$$

En la Fig.8 se han representado los niveles para el oscilador armónico isótropo bidimensional, para el mismo con una perturbación radial del tipo βr^4 y finalmente con simetría 0 y la anarmonicidad $\beta r^4 + \beta' r^4 (35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3 + 5\sin^4\theta \cos 4\phi)$.



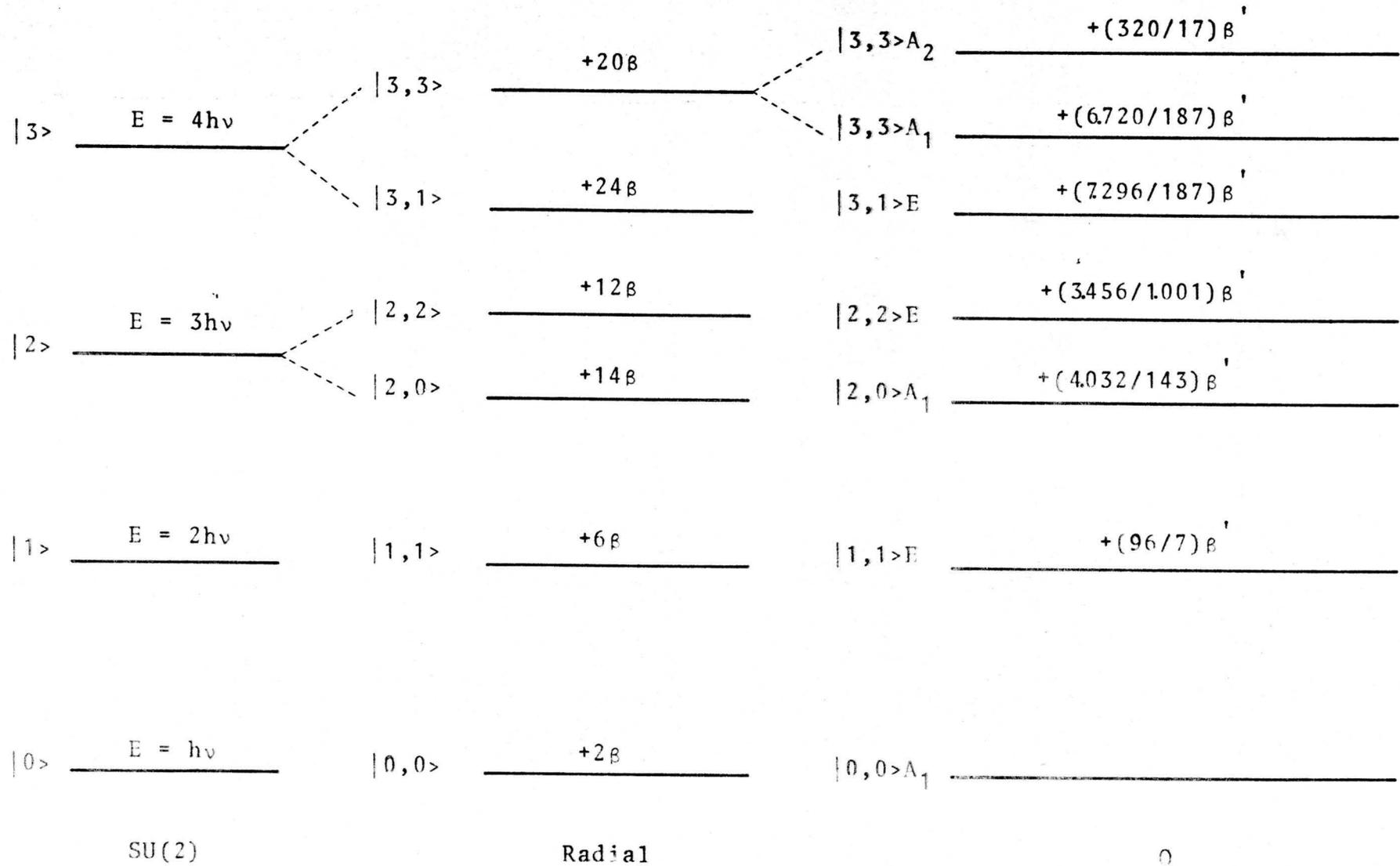


Fig.8.- Desdoblamiento de los niveles del oscilador armónico isótropo bidimensional en 0.

Frecuencias de las transiciones vibracionales.

No hay transiciones que estén permitidas en Infrarrojo para las vibraciones E de O y T_d; sin embargo en Raman están permitidas las siguientes:

Fundamental:	$ 1,1\rangle E$ — $ 0,0\rangle A_1$	Ra.
Primer Sobretono:	$ 2,0\rangle A_1$ — $ 0,0\rangle A_1$	Ra.
	$ 2,2\rangle E$ — $ 0,0\rangle A_1$	Ra.
Segundo Sobretono:	$ 3,1\rangle E$ — $ 0,0\rangle A_1$	Ra.
	$ 3,3\rangle A_1$ — $ 0,0\rangle A_1$	Ra.
Bandas Calientes:	$ 2,0\rangle A_1$ — $ 1,1\rangle E$	Ra.
	$ 2,2\rangle E$ — $ 1,1\rangle E$	Ra.
	$ 3,1\rangle E$ — $ 1,1\rangle E$	Ra.
	$ 3,3\rangle A_1$ — $ 1,1\rangle E$	Ra.
	$ 3,3\rangle A_2$ — $ 1,1\rangle E$	Ra.

La transición $|3,3\rangle A_2$ — $|0,0\rangle A_1$, correspondiente al segundo sobretono está prohibida tanto en Infrarrojo como en Raman, y por lo tanto no debe aparecer en los respectivos espectros. Las bandas calientes superiores a las indicadas

no son fácilmente observables.

Las frecuencias en cm^{-1} para esas transiciones son:

$$\text{Fundamental: } \nu_{10}^E = \frac{E_{11}^E - E_{00}^A}{hc} = \omega + 4\beta^* + 96/7 \cdot \beta^\dagger$$

$$\text{Primer Sobretono: } \nu_{20}^A = \frac{E_{20}^A - E_{00}^A}{hc} = 2\omega + 12\beta^* + \frac{4.032}{143} \beta^\dagger$$

$$\nu_{20}^E = \frac{E_{22}^E - E_{00}^A}{hc} = 2\omega + 10\beta^* + \frac{3.456}{1.001} \beta^\dagger$$

$$\text{Segundo Sobretono: } \nu_{30}^E = \frac{E_{31}^E - E_{00}^A}{hc} = 3\omega + 22\beta^* + \frac{7.296}{187} \beta^\dagger$$

$$\nu_{30}^A = \frac{E_{33}^A - E_{00}^A}{hc} = 3\omega + 18\beta^* + \frac{6.720}{187} \beta^\dagger$$

$$\text{Bandas Calientes: } \nu_{21}^A = \frac{E_{20}^A - E_{11}^E}{hc} = \omega + 8\beta^* + \frac{14.496}{1.001} \beta^\dagger$$

$$\nu_{21}^E = \frac{E_{22}^E - E_{11}^E}{hc} = \omega + 6\beta^* - \frac{71.904}{7.007} \beta^\dagger$$

$$\nu_{31}^E = \frac{E_{31}^E - E_{11}^E}{hc} = 2\omega + 18\beta^* + \frac{33.120}{1.309} \beta^\dagger$$

$$\nu_{31}^A = \frac{E_{33}^A - E_{11}^E}{hc} = 2\omega + 14\beta^* + \frac{29.088}{1.309} \beta^\dagger$$

$$\nu_{31}^A = \frac{E_{33}^A - E_{11}^E}{hc} = 2\omega + 14\beta^* + \frac{608}{119} \beta^\dagger$$

(III.108)

donde ω es la frecuencia armónica en cm^{-1} y β^* , β_i^* son las constantes de anarmonicidad β , β' divididas por hc y por tanto en cm^{-1} .

En la notación para los números de onda de las bandas calientes se ha seguido la norma de especificar v' y v'' y la simetría del estado final, ya que el inicial es siempre el $|1,1\rangle_E$.

C.- Intensidades de las componentes de los sobretonos.

Las posibles transiciones que pueden producirse entre dos estados estacionarios n y m de una molécula cuando sobre ella se hace incidir un haz de radiación electromagnética son los siguientes; que están representados en la Fig.9:

1) Absorción de un cuanto $h\nu_{nm}$. El número de moléculas que pasarán de n a m será proporcional al número de ellas en el estado n (N_n) y a la densidad de radiación a esa frecuencia $\rho(\nu_{nm})$. Así:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Número de moléculas que} \\ \text{pasan de } n \text{ a } m, \text{ por ab-} \\ \text{sorción.} \end{array} \right\} = B_{nm} \cdot N_n \cdot \rho(\nu_{nm})$$

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

2) Emisión inducida por la radiación incidente. El número de moléculas que sufre esta transición de m a n será análogamente $= B_{mn} \cdot N_m \cdot \rho(\nu_{nm})$, donde B_{mn} es conocido como coeficiente de emisión de Einstein.

3) Emisión espontánea. El número de moléculas que sufren esta transición será $= A_{mn} \cdot N_m$, donde A_{mn} es el coeficiente de emisión espontánea de Einstein.

En un sistema en equilibrio termodinámico el número de moléculas que pasan de n a m es igual al número de ellas que pasan de m a n , de manera que debe cumplirse:

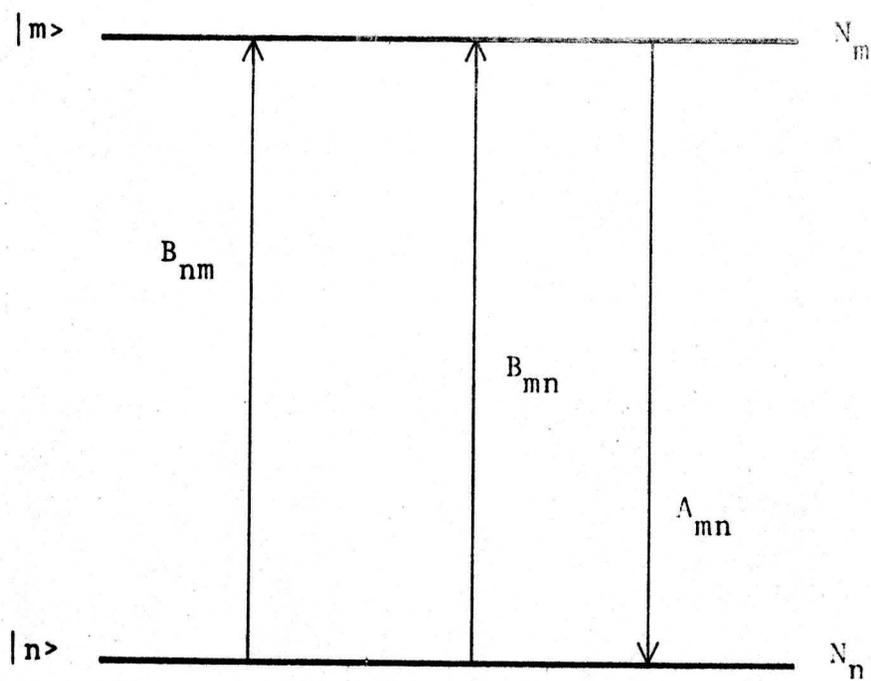


Fig.9.- Coeficientes de Einstein.

$$N_n \cdot B_{nm} \cdot \rho(\nu_{nm}) = N_m \cdot B_{mn} \cdot \rho(\nu_{nm}) + N_m \cdot A_{mn} \quad (\text{III.109})$$

Teniendo en cuenta la siguiente relación de poblaciones:

$$\frac{N_m}{N_n} = \frac{g_m}{g_n} \exp\left(-\frac{h\nu_{nm}}{KT}\right) \quad (\text{III.110})$$

Podemos escribir:

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

y entonces despejando $\rho(\nu_{nm})$ tendremos:

$$\rho(\nu_{nm}) = \frac{A_{mn}}{B_{mn} \frac{B_{nm} \cdot g_n}{B_{mn} \cdot g_m} \exp\left(\frac{h\nu_{nm}}{KT}\right) - 1} \quad (\text{III.111})$$

que comparándola con la función de distribución de Planck:

$$\rho(\nu_{nm}) = \frac{8 h \nu_{nm}^3}{c^3} \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu_{nm}}{KT}\right) - 1} \quad (\text{III.112})$$

proporciona las relaciones siguientes entre los coeficientes de Einstein:

$$g_n \cdot B_{nm} = g_m \cdot B_{mn} \quad (\text{III.113})$$

$$y: \quad \frac{A_{mn}}{B_{mn}} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \quad (\text{III.114})$$

que permite conocer los tres con tal de determinar uno solo.

Para determinar los coeficientes de Einstein, es necesario relacionarlos con una magnitud experimental, como por ejemplo el coeficiente de extinción ϵ . Puede demostrarse (35) que la relación entre ϵ y B_{nm} es la siguiente:

$$B_{nm} = \epsilon \cdot c \quad (\text{III.115})$$

donde c es la velocidad de la luz. En esa ecuación ϵ está referida a una concentración expresada en moléculas por cm^3 . Es más frecuente encontrar las concentraciones expresadas en moles por litro, por lo que la nueva ϵ' , será:

$$\epsilon = \epsilon' \frac{1.000}{L} \quad (\text{III.116})$$

ó más corrientemente $\epsilon = 2,3 \epsilon' \cdot 1.000/L$, con este ϵ' procedente de $\lg I_0/I = \epsilon' cl$ donde L es el número de Avogadro.

Por otra parte, para el cálculo teórico de los coeficientes de Einstein, se requiere comparar los resultados de la electrodinámica clásica con los de la mecánica cuántica, para las intensidades de la radiación electromagnética emitida ó absorbida. La intensidad media de la radiación de dipolo, emitida en todas direcciones según la electrodinámica clásica, viene dada por:

$$\bar{S} = \frac{16\pi^4 \nu^4}{3c^3} \mu^2 \quad \text{erg/seg} \quad (\text{III.117})$$

siendo μ la variación del momento dipolar durante la oscilación.

Para la introducción de conceptos mecanocuánticos haremos uso del postulado siguiente:

El momento dipolar de un sistema en un campo de radiación electromagnética vale dos veces la parte real de :

$$\langle \psi_m / \hat{\mu} / \psi_n \rangle \cdot \exp (2\pi i \nu t) \quad (\text{III.118})$$

donde $\hat{\mu}$ es el correspondiente operador del momento dipolar (30). Ahora (III.117) puede escribirse:

$$\bar{S} = \frac{64\pi^4 \nu^4}{3c^3} \langle \psi_m / \hat{\mu} / \psi_n \rangle^2 \quad (\text{III.119})$$

$$\text{y como } \bar{S} = A_{mn} \cdot h\nu_{mn} \quad (\text{III.120})$$

tendremos que para A_{mn} que:

$$A_{mn} = \frac{\bar{S}}{h\nu_{mn}} = \frac{64\pi^4 \nu^3}{3hc^3} \langle \psi_m / \hat{\mu} / \psi_n \rangle^2 \quad (\text{III.121})$$

para B_{mn} y B_{nm} , teniendo en cuenta (III.113) y (III.114), resulta:

$$B_{mn} = \frac{8\pi^3}{3^2} \langle \psi_m / \hat{\mu} / \psi_n \rangle^2 \quad (\text{III.122})$$

$$\text{y } B_{nm} = \frac{g_m}{g_n} B_{mn} = \frac{8\pi^3}{3h^2} \frac{g_m}{g_n} \langle \psi_m / \hat{\mu} / \psi_n \rangle^2 \quad (\text{III.123})$$

Las integrales del tipo

$$\langle m / \hat{\mu} / n \rangle^2 = \langle m / \hat{\mu}_x / n \rangle^2 + \langle m / \hat{\mu}_y / n \rangle^2 + \langle m / \hat{\mu}_z / n \rangle^2 \quad (\text{III.124})$$

se conocen con el nombre de momento de la transición, y se pueden expresar abreviadamente como:

$$|R^{mn}|^2 = |R_x^{mn}|^2 + |R_y^{mn}|^2 + |R_z^{mn}|^2 \quad (\text{III.125})$$

Para que la intensidad de la transición $m \rightarrow n$ sea no nula bastará que sea no nula alguna de las tres componentes del momento de la transición R_x^{mn} , R_y^{mn} ó R_z^{mn} . Para ello debe cumplirse que en el producto directo:

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

esté contenida al menos una vez la representación trivial.

Se suele recurrir a desarrollar cada una de las componentes del momento dipolar en la forma:

$$\mu = \mu_0 + \sum_i \left(\frac{\delta \mu}{\delta Q_i} \right)_0 Q_i + \frac{1}{2!} \sum_i \sum_j \left(\frac{\delta^2 \mu}{\delta Q_i \delta Q_j} \right)_0 Q_i Q_j + \dots \quad (\text{III.126})$$

que si sólo se necesita una vibración normal, como es el caso que en general estamos considerando, se extenderán las sumatorias nada más que a la correspondiente coordenada normal. En el caso de vibración degenerada hay que contar las d coordenadas normales $Q_a, Q_b \dots Q_d$, donde la degeneración es $d = 2, 3, 4$ ó 5 . En nuestro caso en que nos estamos ciñendo a vibraciones doblemente degeneradas, tendríamos nada más que Q_a y Q_b .

La expresión para el desarrollo en serie de cada componente del momento dipolar, μ_x, μ_y, μ_z , debe cumplir con la condición de que cada sumando sea base de la representación de que son base x, y, z . Así, por ejemplo en C_{3v} en que μ_z es base de A_1 , si se excita una vibración doblemente degenerada, de

berá quedar en la forma:

$$\mu_z = \mu_z^0 + \mu_z'' (Q_a^2 + Q_b^2) + \mu_z''' (Q_a^3 - 3Q_a Q_b^2) + \dots \quad (\text{III.127})$$

ya que combinaciones lineales de Q_a y Q_b no hay ninguna que sea base de A_1 . Es evidente que tiene que ser :

$$\mu_z'' = \frac{1}{2} \left[\frac{\delta^2 \mu_z}{\delta Q_a^2} \right]_0 = \frac{1}{2} \left[\frac{\delta^2 \mu_z}{\delta Q_b^2} \right]_0 \quad (\text{III.128})$$

$$\mu_z''' = \frac{1}{3} \left[\frac{\delta^3 \mu_z}{\delta Q_a^3} \right]_0 = - \frac{1}{9} \left[\frac{\delta^3 \mu_z}{\delta Q_a \delta Q_b^2} \right]_0$$

Por su parte como μ_x y μ_y son una pareja de compañeras bases de E , su desarrollo en serie quedará como:

$$\mu_x = \mu_x' Q_a + \frac{1}{2} \mu_x'' (Q_a^2 - Q_b^2) + \dots \quad (\text{III.129})$$

$$\mu_y = \mu_y' Q_b + \mu_y'' Q_a Q_b + \dots$$

ya que Q_a y Q_b son una pareja base de E , y a su vez $\frac{1}{2} (Q_a^2 - Q_b^2)$ y $Q_a Q_b$ son también una pareja base de E . Es evidente que

$$\mu_x'' = \left[\frac{\delta^2 \mu_x}{\delta Q_a^2} \right]_0 = - \left[\frac{\delta^2 \mu_x}{\delta Q_b^2} \right]_0 \quad (\text{III.130})$$

y además que :

$$\mu'_x = \mu'_y$$

(III.131)

$$\mu''_x = \mu''_y$$

lo cual puede deducirse intuitivamente teniendo en cuenta que es tamos tratando un problema de vibraciones de osciladores isótropos. Además, habida cuenta que las parejas

$$Q_a, Q_b, \quad y$$

$$\frac{1}{2}(Q_a^2 - Q_b^2), \quad Q_a Q_b$$

son bases de E, los coeficientes que las acompañan han de ser ne cesariamente iguales.

C.1.- Cálculo de las intensidades en infrarrojo.

Sólo se van a calcular las intensidades de las transiciones más significativas, es decir las del fundamental y primero o segundo sobretono, que son las que pueden observarse en la práctica generalmente. En todo caso se hará el cálculo nada más que para transiciones que tengan lugar por el mecanismo de radiación de dipolo, que son en definitiva las permitidas en el espectro infrarrojo.

a) Vibraciones E en moléculas C_{3v} .

Las componentes del momento dipolar nos interesa tenerlas expresadas en función de las coordenadas cilíndricas r y ϕ , ya que las coordenadas normales se vienen utilizando en la forma:

$$Q_a = r \cos\phi$$

$$Q_b = r \sin\phi$$

Sustituídas éstas en las expresiones de μ_x , μ_y y μ_z anteriormente dadas, tendremos el resultado deseado. Ahora bien, en las nuevas expresiones, cada pareja de sumandos de μ_x, μ_y deben ser bases de E, y cada sumando de μ_z debe serlo de A_1 con lo que en definitiva quedaría:

$$\mu_x = \mu' r \cos\phi + \mu'' r^2 \cos 2\phi + \dots$$

$$\mu_y = \mu' r \sin\phi - \mu'' r^2 \sin 2\phi + \dots \quad (\text{III.132})$$

$$\mu_z = \mu_{0z} + \mu_z' r^2 + \mu_z'' r^3 \cos 3\phi + \dots$$

donde se ha tomado:

$$\mu' = \mu_x' = \mu_y'$$

$$\mu'' = \frac{1}{2} \mu_x'' = \frac{1}{2} \mu_y''$$

En nuestros cálculos vamos a emplear las autofunciones perturbadas de la Tabla XX. A continuación se expone el cálculo para cada una de las transiciones más significativas.

- Transición fundamental $|1,1\rangle \rightarrow |0,0\rangle \Lambda_1$.

Para esta transición es suficiente con considerar la influencia de la anarmonicidad mecánica en la intensidad, y -- por lo tanto bastará con tomar sólo el término lineal en las expresiones de μ_x y μ_y , ya que producirá la contribución más importante.

Los momentos de la transición $|R_x^{01E}|^2$ y $|R_y^{01E}|^2$ que-

dan ahora en la forma:

$$|R_x^{01E}|^2 = \langle \phi_{00}^A / \mu' r \cos \phi / \phi_{11}^E a \rangle$$

y

(III.133)

$$|R_y^{01E}|^2 = \langle \phi_{00}^A / \mu' r \operatorname{sen} \phi / \phi_{11}^E b \rangle$$

Veamos cuanto vale cada uno de esos elementos de matriz:

$$\begin{aligned} \langle \phi_{00}^A / r \cos \phi / \phi_{11}^E a \rangle &= \langle \{ \psi_{00} + 1/\sqrt{3} \cdot b \cdot \psi_{33}^C \} / r \cos \phi / \{ \psi_{11}^C + 3/\sqrt{2} \cdot b \cdot \psi_{22}^C - \\ &- 1/\sqrt{6} \cdot b \cdot \psi_{42}^C + \sqrt{2/3} \cdot b \cdot \psi_{44}^C \} \rangle = \langle \psi_{00} / r \cos \phi / \psi_{11}^C \rangle + \sqrt{3/2} \cdot b^2 \langle \psi_{33}^C / \\ &/ r \cos \phi / \psi_{22}^C \rangle - 1/3\sqrt{2} \cdot b^2 \langle \psi_{33}^C / r \cos \phi / \psi_{42}^C \rangle + \sqrt{2/3} \cdot b^2 \langle \psi_{33}^C / \\ &/ r \cos \phi / \psi_{44}^C \rangle = \langle R_{00} / r / R_{11} \rangle \langle (1/2\pi)^{1/2} |\cos \phi| \cos \phi / \sqrt{\pi} \rangle + \\ &+ \sqrt{3/2} \cdot b^2 \langle R_{33} / r / R_{22} \rangle \langle \cos 3\phi / \sqrt{\pi} |\cos \phi| \cos 2\phi / \sqrt{\pi} \rangle - 1/3\sqrt{2} \cdot b^2 \langle R_{33} / \\ &/ r / R_{42} \rangle \langle \cos 3\phi / \sqrt{\pi} |\cos \phi| \cos 2\phi / \sqrt{\pi} \rangle + \sqrt{2/3} \cdot b^2 \langle R_{33} / r / R_{44} \rangle \cdot \\ &\langle \cos 3\phi / \sqrt{\pi} |\cos \phi| \cos 4\phi / \sqrt{\pi} \rangle = -1.1/\sqrt{2} + \sqrt{3/2} \cdot b^2 \cdot -\sqrt{3} \cdot 1/2 - \\ &- 1/3\sqrt{2} \cdot b^2 \cdot 1.1/2 + \sqrt{2/3} \cdot b^2 \cdot -2.1/2 = -1/\sqrt{2} (1 + 7/3 \cdot b^2) \end{aligned}$$

y por lo tanto: $|R_x^{01E}|^2 = 1/2 (1 + 7/3 \cdot b^2)^2 \mu'^2$ (III.134)

$$\langle \phi_{00}^A / r \sin \phi / \phi_{11}^E b \rangle = \langle (\psi_{00} + 1/\sqrt{3} \cdot b \cdot \psi_{33}^C) / r \sin \phi / (\psi_{11}^S + 3/\sqrt{2} \cdot b \cdot \psi_{22}^{-S} -$$

$$- 1/\sqrt{6} \cdot b \cdot \psi_{42}^{-S} + \sqrt{2}/3 \cdot b \cdot \psi_{44}^S \rangle = \langle \psi_{00} / r \sin \phi / \psi_{11}^S \rangle + \sqrt{3/2} \cdot b^2 \langle \psi_{33}^C /$$

$$/ r \sin \phi / \psi_{22}^{-S} \rangle - 1/3\sqrt{2} \cdot b^2 \langle \psi_{33}^C / r \sin \phi / \psi_{42}^{-S} \rangle + \sqrt{2}/3 \cdot b^2 \langle \psi_{33}^C /$$

$$/ r \sin \phi / \psi_{44}^S \rangle = \langle R_{00} / r / R_{11} \rangle \langle (1/2\pi)^{1/2} | \sin \phi | \sin \phi / \sqrt{\pi} \rangle +$$

$$+ \sqrt{3/2} \cdot b^2 \langle R_{33} / r / R_{22} \rangle \langle \cos 3\phi / \sqrt{\pi} | \sin \phi | - \sin 2\phi \rangle - 1/3\sqrt{2} \cdot b^2 \langle R_{33} /$$

$$/ r / R_{42} \rangle \langle \cos 3\phi / \sqrt{\pi} | \sin \phi | - \sin 2\phi / \sqrt{\pi} \rangle + \sqrt{2}/3 \cdot b^2 \langle R_{33} / r / R_{44} \rangle \cdot$$

$$\langle \cos 3\phi / \sqrt{\pi} | \cos \phi | \sin 4\phi / \sqrt{\pi} \rangle = -1 \cdot 1/2 + \sqrt{3/2} \cdot b^2 \cdot -\sqrt{3} \cdot 1/2 -$$

$$- 1/3\sqrt{2} \cdot b^2 \cdot 1 \cdot 1/2 + \sqrt{2}/3 \cdot b^2 \cdot -2 \cdot 1/2 = -1/\sqrt{2} (1 + 7/3 \cdot b^2)$$

y por lo tanto: $|R_y^{01E}|^2 = 1/2 (1 + 7/3 \cdot b^2)^2 \mu'^2 \quad (\text{III.135})$

Para el coeficiente de absorción de Einstein quedará:

$$B_{01}^E = \frac{8\pi^3}{3h^2} \cdot 2 \cdot 1/2 (1 + 7/3 \cdot b^2)^2 \mu'^2 \text{ cm}^3/\text{seg.moléc}$$

El coeficiente de extinción, se obtendrá a partir de (III.115) y (III.116) como:

$$\epsilon = \frac{B_{nm} \cdot L}{2,3 \cdot c \cdot 1.000} \quad 1/\text{mol.cm} \quad (\text{III.136})$$

- Primer sobretono $|20\rangle_{A_1} - |0,0\rangle_{A_1}$.

Ahora, el momento de la transición es:

$$|R_z^{02A_1}|^2 = \langle \phi_{00}^{A_1} / \mu_z / \phi_{20}^{A_1} \rangle$$

μ_{0z} produce unos elementos de matriz nulos, ya que es una constante que representa el momento dipolar permanente de la molécula a lo largo del eje z y las autofunciones son ortogonales. Para μ_z tomaremos entonces, solo el término de segundo grado. Así quedará:

$$|R_z^{02A_1}|^2 = \langle \phi_{00}^{A_1} / \mu_z r^2 / \phi_{20}^{A_1} \rangle^2 \quad (\text{III.137})$$

Veamos cuánto vale el elemento de matriz.

$$\begin{aligned} \langle \phi_{00}^{A_1} / r^2 / \phi_{20}^{A_1} \rangle &= \langle \{ \psi_{00} + 1/\sqrt{3}b \cdot \psi_{33}^c \} | r^2 | \{ \psi_{20} - 3\sqrt{3} \cdot b \psi_{33}^c + 2/\sqrt{3} \cdot b \cdot \psi_{53}^c \} \rangle = \\ &= \langle \psi_{00} / r^2 / \psi_{20} \rangle - 3b^2 \langle \psi_{33}^c / r^2 / \psi_{33}^c \rangle + 2/3 \cdot b^2 \langle \psi_{33}^c / r^2 / \psi_{53}^c \rangle = \langle R_{00} / r^2 / \\ &/ R_{20} \rangle \langle (1/2\pi)^{1/2} | (1/2\pi)^{1/2} \rangle - 3 \cdot b^2 \langle R_{33} / r^2 / R_{33} \rangle \langle \cos 3\phi / \sqrt{\pi} \cos 3\phi / \\ &/ \sqrt{\pi} \rangle + 2/3 \cdot b^2 \langle R_{33} / r^2 / R_{53} \rangle \langle \cos 3\phi / \sqrt{\pi} | \cos 3\phi / \sqrt{\pi} \rangle = -1 - 3b^2 \cdot 4 + \\ &+ 2/3b^2 \cdot -2 = -(1+40/3 \cdot b^2) \end{aligned}$$

y por lo tanto:

$$|R_z^{02A_1}|^2 = (1+40/3 \cdot b^2)^2 \mu_z^2 \quad (\text{III.138})$$

con lo cual para B_{nm} tendremos:

$$B_{021}^A = \frac{8\pi^3}{3h^2} (1+40/3.b^2)^2 \mu_z''^2 \quad \text{cm}^3/\text{seg. molec.}$$

- Primer sobretono $|2,2\rangle_E \longrightarrow |0,0\rangle_{A_1}$.

Ahora en las expresiones de μ_x y μ_y , deben aparecer tanto el término de primer grado como el de segundo grado, ya que este último, que representa la influencia de la anarmonicidad electroóptica, produce una contribución de magnitud comparable a la del término lineal en la intensidad de este sobretono.

Así para $|R_x^{02E}|^2$ y $|R_y^{02E}|^2$ quedara:

$$|R_x^{02E}|^2 = \langle \phi_{00}^A / \mu' r \cos \phi + \mu'' r^2 \cos 2\phi / \phi_{22}^E a \rangle^2 \quad (\text{III.139})$$

$$|R_y^{02E}|^2 = \langle \phi_{00}^A / \mu' r \cos \phi + \mu'' r^2 \cos 2\phi / \phi_{22}^E b \rangle^2$$

Veamos cuánto vale cada uno de esos elementos de matriz, para lo cual calcularemos separadamente las contribuciones de los términos de primer y segundo grado:

$$\langle \phi_{00}^A / r \cos \phi / \phi_{22}^E a \rangle = \langle \{ \psi_{00}^C + 1/\sqrt{3}.b.\psi_{33}^C / r \cos \phi / \{ \psi_{22}^C - 3/\sqrt{2}.b.\psi_{11}^C -$$

$$-3b.\psi_{31}^C + 1/\sqrt{6}.b.\psi_{51}^C + \sqrt{5/3}.b.\psi_{55}^C \} \rangle = -3/\sqrt{2}.b \langle \psi_{00}^C / r \cos \phi / \psi_{11}^C \rangle +$$

$$+ 1/\sqrt{3}.b \langle \psi_{33}^C / r \cos \phi / \psi_{22}^C \rangle = -3/\sqrt{2}.b \langle R_{00} / r / R_{11} \rangle \langle (1/2\pi)^{1/2} |$$

$$| \cos \phi | \cos \phi / \sqrt{\pi} \rangle + 1/\sqrt{3}.b \langle R_{33} / r / R_{22} \rangle \langle \cos 3\phi / \sqrt{\pi} | \cos \phi | \cos 2\phi / \sqrt{\pi} \rangle =$$

$$= -3/\sqrt{2}.b. -1.1/\sqrt{2} + 1/\sqrt{3}.b. -\sqrt{3}.1/2 = b$$

$$\langle \phi_{00}^A / r^2 \cos 2\phi / \phi_{22}^E a \rangle = \langle (\psi_{00} + 1/\sqrt{3}.b.\psi_{33}^C) / r^2 \cos 2\phi / (\psi_{22}^C - 3/\sqrt{2}.b.\psi_{11}^C -$$

$$-3b.\psi_{31}^C + 1/\sqrt{6}.b.\psi_{51}^C + \sqrt{5/3}.b.\psi_{55}^C) \rangle = \langle \psi_{00} / r^2 \cos 2\phi / \psi_{22}^C \rangle - 3/\sqrt{6}.b^2 \langle$$

$$\psi_{33}^C / r^2 \cos 2\phi / \psi_{11}^C \rangle - \sqrt{3}.b^2 \langle \psi_{33}^C / r^2 \cos 2\phi / \psi_{31}^C \rangle + 1/3\sqrt{2}.b^2 \langle \psi_{33}^C /$$

$$/ r^2 \cos 2\phi / \psi_{51}^C \rangle + \sqrt{5/3}.b^2 \langle \psi_{33}^C / r^2 \cos 2\phi / \psi_{55}^C \rangle = \langle R_{00} / r^2 / R_{22} \rangle \cdot$$

$$\langle (1/2\pi)^{1/2} | \cos 2\phi | \cos 2\phi / \sqrt{\pi} \rangle - 3/\sqrt{6}.b^2 \langle R_{33} / r^2 / R_{11} \rangle \langle \cos 3\phi / \sqrt{\pi} |$$

$$| \cos 2\phi | \cos \phi / \sqrt{\pi} \rangle - \sqrt{3}.b^2 \langle R_{33} / r^2 / R_{31} \rangle \langle \cos 3\phi / \sqrt{\pi} | \cos 2\phi | \cos \phi / \sqrt{\pi} \rangle +$$

$$+ 1/3\sqrt{2}.b^2 \langle R_{33} / r^2 / R_{51} \rangle \langle \cos 3\phi / \sqrt{\pi} | \cos 2\phi | \cos \phi / \sqrt{\pi} \rangle + \sqrt{5/3}.b^2 \langle R_{33} /$$

$$/ r^2 / R_{55} \rangle \langle \cos 3\phi / \sqrt{\pi} | \cos 2\phi | \cos 5\phi / \sqrt{\pi} \rangle = \sqrt{2}.1/\sqrt{2} - 3/\sqrt{6}.b^2.\sqrt{6}.1/2 -$$

$$-3/\sqrt{3}.b^2. -2\sqrt{3}.1/2 + 1/3\sqrt{2}.b^2.\sqrt{2}.1/2 + \sqrt{5/3}.b^2.2\sqrt{5}.1/2 =$$

$$= (1+10/3.b^2)$$

$$\text{por lo tanto: } |R_x^{02E}|^2 = \{\mu'b + \mu''(1+10/3.b^2)\}^2 \quad (\text{III.140})$$

$$\begin{aligned} \langle \phi_{00}^A / r \text{ sen } \phi / \phi_{22}^E b \rangle &= \langle \{\psi_{00} + 1/\sqrt{3}.b.\psi_{33}^C\} / r \text{ sen } \phi / \{\psi_{22}^{-S} - 3/\sqrt{2}.b.\psi_{11}^S - \\ &- 3b.\psi_{31}^S + 1/\sqrt{6}.b.\psi_{51}^S + \sqrt{5/3}.b.\psi_{55}^{-S}\} \rangle = -3/\sqrt{2}.b \langle \psi_{00} / r \text{ sen } \phi / \psi_{11}^S \rangle + \\ &+ 1/\sqrt{3}.b \langle \psi_{33}^C / \text{sen } \phi / \psi_{22}^{-S} \rangle = -3/\sqrt{2}.b \langle R_{00} / r / R_{11} \rangle < (1/2\pi)^{1/2} | \text{sen } \phi | \\ | \text{sen } \phi / \sqrt{\pi} \rangle + 1/\sqrt{3}.b \langle R_{33} / r / R_{22} \rangle < \cos 3\phi / \sqrt{\pi} | \text{sen } \phi | - \text{sen } 2\phi / \sqrt{\pi} \rangle = \\ &= -3/\sqrt{2}.b. -1.1/2 + 1/\sqrt{3}.b. - 3.1/2 = b \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \phi_{00}^A / r^2 \text{ sen } 2\phi / \phi_{22}^E b \rangle &= \langle \{\psi_{00} + 1/\sqrt{3}.b.\psi_{33}^C\} / r^2 \text{ sen } 2\phi / \{\psi_{22}^{-S} - 3/\sqrt{2}.b.\psi_{11}^S - \\ &- 3b.\psi_{31}^S + 1/\sqrt{6}.b.\psi_{51}^S + \sqrt{5/3}.b.\psi_{55}^{-S}\} \rangle = \langle \psi_{00} / r^2 \text{ sen } 2\phi / \psi_{22}^{-S} \rangle - 3/\sqrt{6}.b^2 \langle \psi_{33}^C / \\ &/ r^2 \text{ sen } 2\phi / \psi_{11}^S \rangle - \sqrt{3}.b^2 \langle \psi_{33}^C / r^2 \text{ sen } 2\phi / \psi_{31}^S \rangle + 1/3\sqrt{2}.b^2 \langle \psi_{33}^C / r^2 \text{ sen } 2\phi / \\ &/ \psi_{51}^S \rangle + \sqrt{5/3}.b^2 \langle \psi_{33}^C / r^2 \text{ sen } 2\phi / \psi_{55}^{-S} \rangle = \langle R_{00} / r^2 / R_{22} \rangle < (1/2\pi)^{1/2} | \\ | \text{sen } 2\phi | - \text{sen } 2\phi / \sqrt{\pi} \rangle - 3/\sqrt{6}.b^2 \langle R_{33} / r^2 / R_{11} \rangle < \cos 3\phi / \sqrt{\pi} | \text{sen } 2\phi | \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& |\text{sen } \phi / \sqrt{\pi} \rangle - \sqrt{3} \cdot b^2 \langle R_{33} / r^2 / R_{31} \rangle \langle \cos 3\phi / \sqrt{\pi} | \text{sen } 2\phi | \text{sen } \phi / \sqrt{\pi} \rangle + \\
& + 1/3\sqrt{2} \cdot b^2 \langle R_{33} / r^2 / R_{51} \rangle \langle \cos 3\phi / \sqrt{\pi} | \text{sen } 2\phi | \text{sen } \phi / \sqrt{\pi} \rangle + \sqrt{5}/3 \cdot b^2 \langle \\
& \langle R_{33} / r^2 / R_{55} \rangle \langle \cos 3\phi / \sqrt{\pi} | \text{sen } 2\phi | -\text{sen } 5\phi / \sqrt{\pi} \rangle = \sqrt{2} \cdot 1/\sqrt{2} - \\
& - 3/\sqrt{6} \cdot b^2 \cdot \sqrt{6} \cdot -1/2 - 3/\sqrt{3} \cdot b^2 \cdot -2\sqrt{3} \cdot -1/2 + 1/3\sqrt{2} \cdot b^2 \cdot \sqrt{2} \cdot -1/2 + \\
& + \sqrt{5}/3 \cdot b^2 \cdot 2\sqrt{5} \cdot -1/2 = - (1 + 10/3 \cdot b^2)
\end{aligned}$$

por lo tanto: $|R_y^{02E}|^2 = \{\mu' b + \mu''(1 + 10/3 \cdot b^2)\}^2$ (III.141)

Resulta finalmente para B_{nm} :

$$B_{02}^E = \frac{8\pi^3}{3h^2} \cdot 2 \cdot \{\mu' b + \mu''(1 + 10/3 \cdot b^2)\}^2 \text{ cm}^3/\text{seg.molec.}$$

- Segundo sobretono $|3,1\rangle E \longrightarrow |0,0\rangle A_1$.

En las expresiones de μ_x y μ_y aparecerán, el término lineal y el de segundo grado por la misma razón que en el caso anterior.

Las expresiones para $|R_x^{03E}|^2$ y $|R_y^{03E}|^2$ son:

$$|R_x^{03E}|^2 = \langle \phi_{00}^A | \mu' r \cos \phi + \mu'' r^2 \cos 2\phi / \phi_{31}^E \rangle^2$$

(III.142)

$$|R_y^{03E}|^2 = \langle \phi_{00}^A / \mu' r \sin \phi - \mu'' r^2 \sin 2\phi / \phi_{31}^E b \rangle^2 \quad (\text{III.142})$$

Veamos ahora el cálculo de los elementos de matriz respectivos:

$$\begin{aligned} \langle \phi_{00}^A / r \cos \phi / \phi_{31}^E b \rangle &= \langle \{ \psi_{00} + 1/\sqrt{3} \cdot b \cdot \psi_{33}^C \} / r \cos \phi / \{ \psi_{31}^C + 3b \cdot \psi_{22}^C + \\ &+ 3\sqrt{3} \cdot b \cdot \psi_{42}^C - 3\sqrt{3} \cdot b \cdot \psi_{44}^C + \sqrt{2/3} \cdot b \cdot \psi_{62}^C + \sqrt{5/3} \cdot b \cdot \psi_{64}^C \} \rangle = 3/\sqrt{3} \cdot b^2 \langle \psi_{33}^C / \\ &/ r \cos \phi / \psi_{22}^C \rangle + 3b^2 \langle \psi_{33}^C / r \cos \phi / \psi_{42}^C \rangle - 3b^2 \langle \psi_{33}^C / r \cos \phi / \psi_{44}^C \rangle = \\ &= 3/\sqrt{3} \cdot b^2 \langle R_{33} / r / R_{22} \rangle \langle \cos 3\phi / \sqrt{\pi} | \cos \phi | \cos 2\phi / \sqrt{\pi} \rangle + 3b^2 \langle R_{33} / r / \\ &/ R_{42} \rangle \langle \cos 3\phi / \sqrt{\pi} | \cos \phi | \cos 2\phi / \sqrt{\pi} \rangle - 3b^2 \langle R_{33} / r / R_{44} \rangle \langle \cos 3\phi / \sqrt{\pi} | \\ &| \cos \phi | \cos 4\phi / \sqrt{\pi} \rangle = 3/\sqrt{3} \cdot b^2 \cdot -\sqrt{3} \cdot 1/2 + 3b^2 \cdot 1 \cdot 1/2 - 3b^2 \cdot -2 \cdot 1/2 = \\ &= 3b^2. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \phi_{00}^A / r^2 \cos 2\phi / \phi_{31}^E a \rangle &= \langle \{ \psi_{00} + 1/\sqrt{3} \cdot b \cdot \psi_{33}^C \} / r^2 \cos 2\phi / \{ \psi_{31}^C + 3b \cdot \psi_{22}^C + \\ &+ 3\sqrt{3} \cdot b \cdot \psi_{42}^C - 3\sqrt{3} \cdot b \cdot \psi_{44}^C + \sqrt{2/3} \cdot b \cdot \psi_{62}^C + \sqrt{5/3} \cdot b \cdot \psi_{64}^C \} \rangle = 3b \langle \psi_{00} / r \cos \phi / \\ &/ \psi_{22}^C \rangle + 1/\sqrt{3} \cdot b \langle \psi_{33}^C / r^2 \cos 2\phi / \psi_{31}^C \rangle = 3b \langle R_{00} / r / R_{22} \rangle \langle (1/2) \rangle^{1/2} | \end{aligned}$$

$$|\cos 2\phi| \cos 2\phi / \sqrt{\pi} \rangle + 1/\sqrt{3} \cdot b \langle R_{33} / r^2 / R_{31} \rangle \langle \cos 3\phi / \sqrt{\pi} | \cos 2\phi |$$

$$|\cos \phi / \sqrt{\pi} \rangle = 3b \cdot \sqrt{2} \cdot 1/\sqrt{2} + 1/\sqrt{3} \cdot b \cdot -2\sqrt{3} \cdot 1/2 = 2b$$

$$\text{por lo tanto: } |R_x^{03E}|^2 = \{3\mu'b^2 + 2\mu''b\}^2 \quad (\text{III.143})$$

$$\langle \phi_{00}^A / r \sin \phi / \phi_{31}^E b \rangle = \langle \{\psi_{00} + 1/\sqrt{3} \cdot b \cdot \psi_{33}^C\} / r \sin \phi / \{\psi_{31}^S + 3b \cdot \psi_{22}^{-S} +$$

$$+ 3\sqrt{3} \cdot b \cdot \psi_{42}^{-S} - 3\sqrt{3} \cdot b \cdot \psi_{44}^S + \sqrt{2/3} \cdot b \cdot \psi_{62}^{-S} + \sqrt{5/3} \cdot b \cdot \psi_{64}^S \} \rangle = \sqrt{3} \cdot b^2 \langle \psi_{33}^C /$$

$$/ r \sin \phi / \psi_{22}^{-S} \rangle + 3b^2 \langle \psi_{33}^C / r \sin \phi / \psi_{42}^{-S} \rangle - 3b^2 \langle \psi_{33}^C / r \sin \phi / \psi_{44}^S \rangle =$$

$$= 3b^2 \langle R_{33} / r / R_{22} \rangle \langle \cos 3\phi / \sqrt{\pi} | \sin \phi | - \sin 2\phi / \sqrt{\pi} \rangle + 3b^2 \langle R_{33} / r /$$

$$/ R_{42} \rangle \langle \cos 3\phi / \sqrt{\pi} | \sin \phi | - \sin 2\phi / \sqrt{\pi} \rangle - 3b^2 \langle R_{33} / r / R_{44} \rangle \langle \cos 3\phi / \sqrt{\pi} |$$

$$| \sin \phi | \sin 4\phi / \sqrt{\pi} \rangle = \sqrt{3} \cdot b \cdot -\sqrt{3} \cdot 1/2 + 3b^2 \cdot 1 \cdot 1/2 - 3b^2 \cdot -2 \cdot 1/2 = 3b^2$$

$$\langle \phi_{00}^A / r^2 \sin 2\phi / \phi_{31}^E b \rangle = \langle \{\psi_{00} + 1/\sqrt{3} \cdot b \cdot \psi_{33}^C\} / r^2 \sin 2\phi / \{\psi_{31}^S + 3b \cdot \psi_{22}^{-S} +$$

$$+ 3\sqrt{3} \cdot b \cdot \psi_{42}^{-S} - 3\sqrt{3} \cdot b \cdot \psi_{44}^S + \sqrt{2/3} \cdot b \cdot \psi_{62}^{-S} + \sqrt{5/3} \cdot b \cdot \psi_{64}^S \} \rangle = 3b \langle \psi_{00} / r^2 \sin 2\phi /$$

$$/ \psi_{22}^{-S} \rangle + 1/\sqrt{3} \cdot b \langle \psi_{33}^C / r^2 \sin 2\phi / \psi_{31}^S \rangle = 3b \langle R_{00} / r^2 / R_{22} \rangle \langle (1/2\pi)^{1/2} |$$

$$|\langle \text{sen } 2\phi | -\text{sen } 2\phi / \sqrt{\pi} \rangle + 1/\sqrt{3} \cdot b \langle R_{33} / r^2 / R_{31} \rangle \langle \cos 3\phi / \sqrt{\pi} | \text{sen } 2\phi |$$

$$|\langle \text{sen } \phi / \sqrt{\pi} \rangle = 3b \cdot \sqrt{2} \cdot -1/\sqrt{2} + 1/\sqrt{3} \cdot b \cdot -2\sqrt{3} \cdot -1/2 = -2b$$

por lo tanto: $|R_y^{03E}|^2 = \{3\mu' b^2 + 2\mu'' \cdot b\}^2$. (III.144)

Para B_{nm} quedará:

$$B_{03}^E = \frac{8\pi^3}{3h^2} \cdot 2 \cdot \{3b^2 \mu' + 2b\mu''\}^2 \quad \text{cm}^3/\text{seg.molec.}$$

- Segundo sobretono $|3,3\rangle A_1 \text{ --- } |0,0\rangle A_1$.

En la expresión de μ_z hay que tomar hasta el término de tercer grado inclusive, pues la contribución de éste y la del término de segundo grado son del mismo orden de magnitud. Así para el momento de la transición $|R_z^{03A_1}|^2$ tendremos:

$$|R_z^{03A_1}|^2 = \{\phi_{00}^A / \mu_z'' r^2 + \mu_z''' r^3 \cos 3\phi / \phi_{33}^A\}^2 \quad (\text{III.145})$$

Vamos a calcular los correspondientes elementos de matriz:

$$\langle \phi_{00}^A / r^2 / \phi_{33}^A \rangle = \langle \{\psi_{00} + 1/\sqrt{3} \cdot b \cdot \psi_{33}^c\} / r^2 / \{\psi_{33}^c - 1/\sqrt{3} \cdot b \cdot \psi_{00} + 3\sqrt{3} \cdot b \cdot \psi_{20} +$$

$$+ 3\sqrt{3} \cdot b \cdot \psi_{40} - 1/\sqrt{3} \cdot b \cdot \psi_{60} + \sqrt{10/3} \cdot b \cdot \psi_{66}^c\} \rangle = -1/\sqrt{3} \cdot b \langle \psi_{00} / r^2 / \psi_{00} \rangle +$$

$$+ 3\sqrt{3} \cdot b \langle \psi_{00} / r^2 / \psi_{20} \rangle + 1/\sqrt{3} \cdot b \langle \psi_{33}^c / r^2 / \psi_{33}^c \rangle = -1/\sqrt{3} \cdot b \langle R_{00} / r^2 / R_{00} \rangle \cdot$$

$$\begin{aligned}
& \langle (1/2\pi)^{1/2} | (1/2\pi)^{1/2} \rangle + 3\sqrt{3}.b \langle R_{00}/r^2/R_{20} \rangle \langle (1/2\pi)^{1/2} | (1/2\pi)^{1/2} \rangle + \\
& + 1/\sqrt{3}.b \langle R_{33}/r^2/R_{33} \rangle \langle \cos 3\phi/\sqrt{\pi} | \cos 3\phi/\sqrt{\pi} \rangle = -1/\sqrt{3}.b.1.1 + \\
& + 3\sqrt{3}.b. -1.1 + 1/\sqrt{3}.b.4.1 = -2\sqrt{3}.b
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle \phi_{00}^A / r^3 \cos 3\phi / \phi_{33}^A \rangle &= \langle \{ \psi_{00} + 1/\sqrt{3}.b.\psi_{33}^c \} / r^3 \cos 3\phi / \{ \psi_{33}^c - \\
& - 1/\sqrt{3}.b.\psi_{00} + 3\sqrt{3}.b.\psi_{20} + 3\sqrt{3}.b.\psi_{40} - 1/\sqrt{3}.b.\psi_{60} + \sqrt{10/3}.b.\psi_{66}^c \} \rangle = \\
& = \langle \psi_{00} / r^3 \cos 3\phi / \psi_{33}^c \rangle - 1/3.b^2 \langle \psi_{33}^c / r^3 \cos 3\phi / \psi_{00} \rangle + 3b^2 \langle \psi_{33}^c / \\
& / r^3 \cos 3\phi / \psi_{20} \rangle + 3b^2 \langle \psi_{33}^c / r^3 \cos 3\phi / \psi_{40} \rangle - 1/3 \langle \psi_{33}^c / r^3 \cos 3\phi / \psi_{60} \rangle + \\
& + \sqrt{10/3}.b^2 \langle \psi_{33}^c / r^3 \cos 3\phi / \psi_{66}^c \rangle = \langle R_{00}/r^3/R_{33} \rangle \langle (1/2\pi)^{1/2} | \cos 3\phi | \\
& | \cos 3\phi/\sqrt{\pi} \rangle + 1/3.b^2 \langle R_{33}/r^3/R_{00} \rangle \langle \cos 3\phi/\sqrt{\pi} | \cos 3\phi | (1/2\pi)^{1/2} \rangle + \\
& + 3b^2 \langle R_{33}/r^3/R_{20} \rangle \langle \cos 3\phi/\sqrt{\pi} | \cos 3\phi | (1/2\pi)^{1/2} \rangle + 3b^2 \langle R_{33}/r^3/R_{40} \rangle \cdot \\
& \langle \cos 3\phi/\sqrt{\pi} | \cos 3\phi | (1/2\pi)^{1/2} \rangle - 1/3.b^2 \langle R_{33}/r^3/R_{60} \rangle \langle \cos 3\phi/\sqrt{\pi} | \\
& | \cos 3\phi | (1/2\pi)^{1/2} \rangle + \sqrt{10/3}.b^2 \langle R_{33}/r^3/R_{66} \rangle \langle \cos 3\phi/\sqrt{\pi} | \cos 3\phi |
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 |\cos 6\phi / \sqrt{\pi}\rangle &= -\sqrt{6}.1/\sqrt{2} - 1/3.b^2. -\sqrt{6}.1/\sqrt{2} + 3b^2.3\sqrt{6}.1/\sqrt{2} + \\
 &+ 3b^2. -3\sqrt{6}.1/\sqrt{2} - 1/3b^2.\sqrt{6}.1/\sqrt{2} + \sqrt{10}/3.b^2. -2\sqrt{30}.1/2 = \\
 &= -\sqrt{3}(1+10/3.b^2)
 \end{aligned}$$

por lo tanto: $|R_z^{03A_1}|^2 = 3\{2b\mu_z'' + (1+10/3.b^2)\mu_z'''\}^2$ (III.146)

y para B_{nm} quedará:

$$B_{031}^{A_1} = \frac{8\pi^3}{h^2} \{2b\mu_z'' + (1+10/3.b^2)\mu_z'''\}^2 \text{ cm}^3/\text{seg.molec.}$$

En la Tabla XXVII se han resumido los valores para los coeficientes de absorción de Einstein, correspondientes a transiciones desde el nivel fundamental al primer estado excitado $|1,1\rangle E$, que originaría la banda fundamental para la vibración degenerada, y a los sucesivos estados excitados, que originarían el primer y segundo sobretonos, cada uno de ellos con dos componentes en el infrarrojo. Se han despreciado los términos en b^2 , cuando los hay de superior magnitud.

Por la polarización en el espectro Raman del líquido, pueden identificarse las compañeras A_1 y E de un mismo sobretono, con esto pueden asignarse los valores experimentales de las frecuencias para las correspondientes transiciones y sustituyendo estos valores en las expresiones (III.31) pueden calcularse las constantes de anarmonicidad que allí aparecen. Finalmente de los valores de las intensidades relativas para las bandas espectrales y teniendo en cuenta las relaciones entre los coeficientes de Einstein de la Tabla XXVII junto con los valores antes calculados para las constantes de anarmonicidad, pueden determinarse los parámetros electroópticos μ' , μ'' , μ_z'' y μ_z''' .

b) Vibraciones E_{1u} en moléculas D_{6h} .

Para las vibraciones E_{1u} de moléculas con simetría perteneciente al grupo puntual D_{6h} , sóloamente son activas en infrarrojo la transición fundamental $|1,1\rangle E_{1u} \longrightarrow |0,0\rangle A_{1g}$ y la $|3,1\rangle E_{1u} \longrightarrow |0,0\rangle A_{1g}$ correspondiente al segundo sobretono. Para estas transiciones las componentes μ_x y μ_y , que forman una pareja de compañeras bases de E_{1u} , son las que dan unos momentos de la transición distintos de cero.

Las expresiones de μ_x y μ_y en función de r , θ y ϕ son las siguientes:

$$\mu_x = \mu' r \sin \theta \cos \phi + \mu'' r^3 (5 \cos^2 \theta - 1) \sin \theta \cos \phi \quad (\text{III.147})$$

$$\mu_y = \mu' r \sin \theta \sin \phi + \mu'' r^3 (5 \cos^2 \theta - 1) \sin \theta \sin \phi$$

En nuestros cálculos vamos a emplear las autofunciones corregidas de la Tabla XXIII.

- Transición fundamental $|1,1\rangle E_{1u} \longrightarrow |0,0\rangle A_{1g}$.

Vamos a tener en cuenta sólo la influencia de la anarmonicidad mecánica en los valores de la intensidad, ya que supone la contribución más importante, por lo tanto tomaremos solamente el término lineal en las expresiones de μ_x y μ_y . Así para $|R_x^{01} E_{1u}|^2$ y $|R_y^{01} E_{1u}|^2$ quedará:

$$|R_x^{01E_{1u}}|^2 = \langle \phi_{00}^A | g/\mu' r \sin \theta \cos \phi / \phi_{11}^E | u \rangle^2$$

(III.148)

$$|R_y^{01E_{1u}}|^2 = \langle \phi_{00}^A | g/\mu' r \sin \theta \sin \phi / \phi_{11}^E | u \rangle^2$$

Vamos a calcular los correspondientes elementos de matriz:

$$\langle \phi_{00}^A | g/r \sin \theta \cos \phi / \phi_{11}^E | u \rangle = \langle \psi_{00} / r \sin \theta \cos \phi / \{ \psi_{11}^C - \sqrt{2}/5.c. \}$$

$$\cdot \psi_{31}^C \rangle = \langle \psi_{00} / r \sin \theta \cos \phi / \psi_{11}^C \rangle = \langle R_{00} / r / R_{11} \rangle \langle y_{00} / \sin \theta \cos \phi /$$

$$/ y_{11}^C \rangle = -1.\sqrt{3}/3 = -1/\sqrt{3}$$

por lo tanto: $|R_x^{01E_{1u}}|^2 = 1/3.\mu'^2$ (III.149)

$$\langle \phi_{00}^A | g/r \sin \theta \cos \phi / \phi_{11}^E | u \rangle = \langle \psi_{00} / r \sin \theta \cos \phi / \{ \psi_{11}^S - \sqrt{2}/5.c. \}$$

$$\cdot \psi_{31}^S \rangle = \langle \psi_{00} / r \sin \theta \cos \phi / \psi_{11}^S \rangle = \langle R_{00} / r / R_{11} \rangle \langle y_{00} / \sin \theta \cos \phi /$$

$$/ y_{11}^S \rangle = -1.\sqrt{3}/3 = -1/\sqrt{3}$$

por lo tanto: $|R_y^{01E_{1u}}|^2 = 1/3.\mu'^2$ (III.150)

y para B_{nm} quedará:

$$B_{01}^E | u \rangle = \frac{8\pi^3}{3h^2} \cdot 2 \cdot 1/3.\mu'^2 = \frac{16\pi^3}{9h^2} \mu'^2$$

cm³/seg.moléc.

- Segundo sobretono $|3,1\rangle_{E_{1u}} \text{---} |0,0\rangle_{A_{1g}}$.

En las expresiones de μ_x y μ_y sólo hay que tener en cuenta el término de primer grado, pues su contribución es la más importante. Así para $|R_x^{03E_{1u}}|^2$ y $|R_y^{03E_{1u}}|^2$ quedará:

$$|R_x^{03E_{1u}}|^2 = \langle \phi_{00}^A 1g/\mu' r \text{sen } \theta \text{ cos } \phi / \phi_{31}^E 1u \rangle^2 \quad (\text{III.151})$$

$$|R_y^{03E_{1u}}|^2 = \langle \phi_{00}^A 1g/\mu' r \text{sen } \theta \text{ sen } \phi / \phi_{31}^E 1u \rangle^2$$

Vamos a calcular los correspondientes elementos de matriz:

$$\langle \phi_{00}^A 1g/r \text{sen } \theta \text{ cos } \phi / \phi_{31}^E 1u \rangle = \langle \psi_{00}/r \text{sen } \theta \text{ cos } \phi / \{ \psi_{31}^C + \sqrt{2}/5.c.\psi_{11}^C -$$

$$-\sqrt{6}/5.c.\psi_{51}^C \} \rangle = \langle \psi_{00}/r \text{sen } \theta \text{ cos } \phi / \psi_{11}^C \rangle \quad 2/5.c = \sqrt{2}/5.c \langle R_{00}/r/$$

$$/R_{11} \rangle \langle y_{00}/\text{sen } \theta \text{ cos } \phi / y_{11}^C \rangle = \sqrt{2}/5.c \cdot -1.1/\sqrt{3} = -1/5.\sqrt{2/3}.c$$

por lo tanto: $|R_x^{03E_{1u}}|^2 = 2/75.c^2 \cdot \mu'^2 \quad (\text{III.152})$

$$\langle \phi_{00}^A 1g/r \text{sen } \theta \text{ cos } \phi / \phi_{31}^E 1u \rangle = \langle \psi_{00}/r \text{sen } \theta \text{ sen } \phi / \{ \psi_{31}^S + \sqrt{2}/5.c.$$

$$\cdot \psi_{11}^S - \sqrt{6}/5.c.\psi_{51}^S \} \rangle = \sqrt{2}/5.c \langle \psi_{00}/r \text{sen } \theta \text{ cos } \phi / \psi_{11}^S \rangle = \sqrt{2}/5.c \langle R_{00}/r/$$

$$/r/R_{11} \rangle \langle y_{00}/\text{sen } \theta \text{ cos } \phi / y_{11}^S \rangle = \sqrt{2}/5.c \cdot -1.1/\sqrt{3} = -1/5.\sqrt{2/3}.c$$

por lo tanto: $|R_y^{03E_{1u}}|^2 = 2/75 \cdot c^2 \cdot \mu'^2$ (III.153)

y para B_{nm} quedará:

$$B_{03}^{E_{1u}} = \frac{8\pi^3}{3h^2} \cdot 2 \cdot 2/75 \cdot c^2 \cdot \mu'^2 = \frac{32\pi^3}{225h^2} \cdot c^2 \cdot \mu'^2 \text{ cm}^3/\text{seg.molec.}$$

En la Tabla XXVIII se han resumido los valores para los coeficientes de absorción de Einstein correspondientes a transiciones desde el nivel fundamental al primer estado excitado $|1,1\rangle E_{1u}$, que originaría la banda fundamental, y al segundo estado excitado $|3,1\rangle E_{1u}$, que correspondería al segundo sobretono.

Por comparación del espectro infrarrojo con el Raman del líquido pueden asignarse las frecuencias correspondientes a la transición fundamental y a las componentes de los sobretonos. con esos valores pueden determinarse las constantes de anarmonicidad haciendo uso de las expresiones (III.79). De la relación entre $B_{01}^{E_{1u}}$ y $B_{03}^{E_{1u}}$ y el correspondiente valor de la intensidad relativa, puede determinarse c^2 y por lo tanto la constante de anarmonicidad δ . El parámetro electroóptico μ' , puede determinarse conociendo el valor experimental para $\epsilon_{01}^{E_{1u}}$.

Tabla XXVII.- Coeficientes de Einstein para las vibraciones
E de C_{3v} .

Transición	B_{nm} $\text{cm}^3/\text{seg.moléc.}$
$ 1,1\rangle E \longrightarrow 0,0\rangle A_1$	$\frac{8\pi^3}{3h^2} \mu'^2$
$ 2,0\rangle A_1 \longrightarrow 0,0\rangle A_1$	$\frac{8\pi^3}{3h^2} \mu''^2$
$ 2,2\rangle E \longrightarrow 0,0\rangle A_1$	$\frac{16\pi^3}{3h^2} \{\mu'b + \mu''\}^2$
$ 3,1\rangle E \longrightarrow 0,0\rangle A_1$	$\frac{16\pi^3}{3h^2} \{3b^2\mu' + 2b\mu''\}^2$
$ 3,3\rangle A_1 \longrightarrow 0,0\rangle A_1$	$\frac{8\pi^3}{h^2} \{2b\mu'' + \mu'''\}^2$

Tabla XXVIII.- Coeficientes de Einstein para las vibraciones
 E_{1u} de D_{6h} .

Transición	B_{nm} $\text{cm}^3/\text{seg.moléc.}$
$ 1,1\rangle E_{1u} \longrightarrow 0,0\rangle A_{1g}$	$\frac{16\pi^3}{9h^2} \mu'^2$
$ 3,1\rangle E_{1u} \longrightarrow 0,0\rangle A_{1g}$	$\frac{32\pi^3}{225h^2} c^2 \mu'^2$

IV.- CONCLUSIONES.

Como consecuencia de este trabajo se han obtenido una serie de resultados originales que se resumen en las siguientes conclusiones:

1).- Se ha clarificado el problema del oscilador armónico isótropo doblemente degenerado en lo que respecta a las funciones radiales, para las que existe bastante confusión en la bibliografía. A partir de las funciones radiales para las vibraciones del oscilador armónico isótropo doblemente degenerado y de combinaciones lineales de armónicos esféricos adaptados en simetría, se han establecido autofunciones de orden cero para vibraciones doblemente degeneradas de moléculas axiales, concretamente E de C_{3v} y E_{1g} , E_{1u} , E_{2g} , E_{2u} de D_{6h} .

2).- Para las vibraciones doblemente degeneradas de las moléculas octaédricas y tetraédricas, concretamente E de O y T_d , se han establecido autofunciones de orden cero con la misma parte radial que para las moléculas axiales y cuya parte angular son las correspondientes bases para O y T_d obtenidas mediante combinaciones lineales de armónicos esféricos.

3).- Se han recalculado todos los elementos de matriz radiales de r , r^2 , r^3 y r^4 necesarios para el cálculo de perturbaciones, corrigiendo así los errores apreciados en la bibliografía y tabulándolos algebraica y numéricamente. Asimismo se han calculado los elementos de matriz para r^6 y r^{12} tabulándolos numéricamente.

4).- Se ha calculado la energía de los niveles perturbados para el fundamental y estados excitados de las vibraciones E de C_{3v} hasta $v=3$, obteniéndose todo el desdoblamiento predicho por la Teoría de Grupos. Asimismo se han calculado las autofunciones perturbadas y las frecuencias de las transiciones vibracionales. Se han establecido las ecuaciones de dependencia entre las diferentes constantes de anarmonicidad.

5).- Se ha calculado la energía de los niveles perturbados para el fundamental y estados excitados de las vibraciones E_{1g} , E_{1u} , E_{2g} y E_{2u} de D_{6h} hasta $v=3$, obteniéndose todo el desdoblamiento predicho por la Teoría de Grupos. Se han calculado en cada caso las frecuencias de las transiciones vibracionales y se han obtenido autofunciones perturbadas para las vibraciones E_{1u} .

6).- Se ha calculado la energía de los niveles perturbados para el fundamental y estados excitados de las vibraciones E de T_d y su isomorfo O hasta $v=3$, obteniéndose todo el desdoblamiento predicho por la Teoría de Grupos. A su vez se han calculado las frecuencias de las transiciones vibracionales.

Tanto en este caso como en los anteriores se ha podido obtener el desdoblamiento deseado de los sobretonos, lo que en parte soporta nuestra elección de autofunciones de orden cero para los casos de vibraciones doblemente degeneradas estudiados.

7).- Se han calculado las intensidades en el infrarrojo de las transiciones permitidas, desde el estado fundamental a cada uno de los estados en que se desdoblán los niveles sobretonos de las vibraciones E de C_{3v} , utilizando las autofunciones perturbadas previamente calculadas. Tales expresiones permiten tener ecuaciones adicionales para determinar las constantes de anarmonicidad y además los parámetros electroópticos.

8.- Finalmente se han calculado las intensidades en infrarrojo de las transiciones permitidas desde el estado fundamental a cada uno de los estados en que se desdoblan los niveles sobretonos de las vibraciones E_{1u} de D_{6h} , utilizando las autofunciones perturbadas previamente calculadas. Asimismo se obtienen ecuaciones adicionales para determinar las constantes de anarmonicidad y los parámetros electroópticos.

V. - BIBLIOGRAFIA.

- (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. SCHRÖDINGER.- Naturwissenschaften 14 , 664-666 (1926).
- (8).- E. SCHRÖDINGER.- 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).- D.M. DENNISON.- Rev. Mod. Physics, 3, 280-345 (1931).

- (19).- W.H. SHAFFER.- Rev. Mod. Physics. 16, 245-259 (1944).
- (20).- B. MEYER.- Can. J. Math. 6 , 135-157 (1954).
- (21).- S.L. ALTMANN.- Proc. Cambridge Phil. Soc. 53, 343-367 (1957).
- (22).- S.L. ALTMANN and C.J. BRADLEY.- Phil. Trans. Royal Soc. 4255 , 199-215 (1963).
- (23).- S.L. ALTMANN and A.P. CRACKNELL. Rev. Mod. Phys. 37 , - 19-32 (1965).
- (24).- S.L. ALTMANN and C.J. BRADLEY.- Rev. Mod. Phys. 37 , -- 33-45 (1965).
- (25).- C.J. BRADLEY and A.P. CRACKNELL. The Mathematical Theory of Symmetry in Solids. Clarendon Press. London 1972.
- (26).- J.D. LOUCK and H.W. GALBRAITH.- Rev. Mod. Phys. 44, 540-601 (1972).
- (27).- C. ECKART.- Rev. Mod. Phys. 2 , 305-380 (1930).
- (28).- E.P. WIGNER.- Group Theory and its Application to Quantum Mechanics of Atomic Spectra. Academic Press. New York, 1959.
- (29).- E. SCHRODINGER.- Ann. Physik. 80 , 437-490 (1926).
- (30).- E.V. CONDON and G.H. SHORTLEY.- The Theory of Atomic Spectra. Cambridge University Press. 1935.
- (31).- E.V. CONDON and P.M. MORSE.- Quantum Mechanics. McGraw-Hill. New York 1929.
- (32).- J.D. LOUCK. J. Mol. Spectroscopy. 4 , 298-333 (1960).
- (33).- L.I. SCHIFF.- Quantum Mechanics. McGraw-Hill, New York -- 1968.

- (34).- H. WATANABE.- Operator Methods in Ligand Field Theory. Prentice Hall, Englewood Cliffs 1966.
- (35).- E.A. MOELWYN - HUGHES.- Physical Chemistry. Pergamon. Oxford, 1961.
- (36).- W. ELERT.- Z. Physik, 51, 6-33 (1928).
- (37).- M.V. GARCIA, R. ESCRIBANO, G. DEL RIO and J.M. ORZA.- Anales de Química, 71, 745-756 (1975).
- (41).- R.M. HEXTER and H. CHEUNG.- J. Chem. Phys., 24, 1186-1195 (1956).
- (38).- T.D. KOLOMIITSOVA and D.N. SHCHEPKIN.- Opt. Spektroskopiya, 32, 915-921 (1972).
- (39).- A. RUOFF, H. BURGER und S. BIEDERMANN.- Spectrochim. Acta, 27A, 1359-1376 (1971).
- (40).- H.D. RIX.- J. Chem. Phys., 21, 1077-1079 (1953).
- (42).- M. TINKHAM.- Group Theory and Quantum Mechanics. McGraw Hill, New York 1964.





Biblioteca Universitaria de Granada



01052470