

# **ESTRUCTURA DE LA**

# **MATERIA**



**ÍNDICE**

<b>TEMA 1: ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE ÁTOMOS POLIELECTRÓNICOS.....</b>	<b>4</b>
1.1.- EL ÁTOMO DE HELIO. ESTADO FUNDAMENTAL Y ESTADOS EXCITADOS .....	4
<i>APROXIMACIÓN 0</i> .....	4
<i>APROXIMACIÓN 1: PRINCIPIO VARIACIONAL</i> .....	5
<i>ESTADOS EXCITADOS DE He</i> .....	6
1.2.- MOMENTO ANGULAR EN ÁTOMOS POLIELECTRÓNICOS.....	7
1.3.- TÉRMINOS ESPECTRALES .....	8
<i>ÁTOMOS CON 2 ELECTRONES</i> .....	8
<i>FORMULACIÓN ALTERNATIVA DEL PRINCIPIO DE EXCLUSIÓN DE PAULI</i> .....	9
<i>ÁTOMOS CON MÁS DE 2 ELECTRONES</i> .....	9
1.4.- INTERACCIÓN SPIN-ÓRBITA .....	10
<i>EFFECTO DE LA INTERACCIÓN S-O SOBRE LA ENERGÍA</i> .....	11
1.5.- EFECTO ZEEMAN .....	12
1.6.- MÉTODO DEL CAMPO AUTOCONSISTENTE (HARTREE-FOCK) .....	12
<i>MÉTODO DE PRIMEROS PRINCIPIOS (AB INITIO)</i> .....	12
<i>PROCEDIMIENTO SCF (HARTREE-FOCK)</i> .....	13
1.7.- TABLA PERIÓDICA Y PROPIEDADES PERIÓDICAS .....	13
1.8.- ESPECTROS ATÓMICOS .....	14
<i>REGLAS DE SELECCIÓN</i> .....	14
<i>COMO DISTINGUIR SI EXISTE ACOPLAMIENTO L-S</i> .....	15
<i>ESTRUCTURA HIPERFINA</i> .....	15
<b>TEMA 2: ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE MOLÉCULAS DIATÓMICAS .....</b>	<b>17</b>
2.1.- APROXIMACIÓN DE BORN-OPPENHEIMER .....	17
<i>CASO: MOLÉCULA DE HIDRÓGENO H<sub>2</sub></i> .....	17
2.2.- RESOLUCIÓN EXACTA PARA EL ION-MOLÉCULA DE HIDRÓGENO H <sub>2</sub> + .....	18
<i>SIMETRÍA</i> .....	18
<i>APROXIMACIÓN OM-CLOA PARA EL ION MOLÉCULA DE HIDRÓGENO</i> .....	19
2.3.- MOLÉCULA DE H <sub>2</sub> .....	20
<i>MÉTODO DE ENLACE DE VALENCIA</i> .....	20
2.4.- CONFIGURACIONES ELECTRÓNICAS DE MOLÉCULAS DIATÓMICAS HOMONUCLEARES .....	21
<i>DIAGRAMAS DE ENERGÍA</i> .....	21
2.5.- CONFIGURACIONES ELECTRÓNICAS DE MOLÉCULAS DIATÓMICAS HETERONUCLEARES .....	23
<i>TÉRMINOS ELECTRÓNICOS</i> .....	23
<i>MÉTODO PARA OBTENER LOS TÉRMINOS ESPECTROSCÓPICOS</i> .....	23
2.6.- HIBRIDACIÓN DE ORBITALES ATÓMICOS .....	24
2.7.- SIMETRÍA MOLECULAR .....	25
<i>ELEMENTOS Y OPERACIONES DE SIMETRÍA</i> .....	25
<i>GRUPOS PUNTUALES DE SIMETRÍA</i> .....	26
<i>CONSTRUCCIÓN DE ORBITALES HÍBRIDOS USANDO TEORÍA DE GRUPOS</i> .....	29
<i>APROXIMACIÓN OM PARA MOLÉCULAS MX<sub>n</sub></i> .....	30
2.8.- MOLÉCULAS POLIATÓMICAS .....	30
<i>TÉRMINOS MOLECULARES EN MOLÉCULAS POLIATÓMICAS</i> .....	30
<i>MÉTODO DE HUCKEL</i> .....	31
<b>TEMA 3: VIBRACIÓN Y ROTACIÓN DE MOLÉCULAS DIATÓMICAS .....</b>	<b>33</b>
3.1.- MOVIMIENTO NUCLEAR EN MOLÉCULAS DIATÓMICAS.....	33
<i>CONSIDERACIONES</i> .....	33
3.2.- CORRECCIONES DE ANARMONICIDAD Y DISTORSIÓN CENTRÍFUGA .....	35
3.3.- REGLAS DE SELECCIÓN .....	37
<i>ESPECTROS DE ROTACIÓN PURA</i> .....	38
3.4.- ESPECTROS DE VIBRACIÓN-ROTACIÓN .....	38
<i>MODELO DE OSCILADOR ARMÓNICO Y ROTOR RÍGIDO</i> .....	38
<i>EFFECTOS DE ANARMONICIDAD, DISTORSIÓN CENTRÍFUGA E INTERACCIÓN VIB-ROT</i> .....	39
<i>ESTRUCTURA ROTACIONAL DE LAS BANDAS DE VIBRACIÓN-ROTACIÓN</i> .....	40

<b>TEMA 4: ROTACIÓN Y VIBRACIÓN DE MOLÉCULAS POLIATÓMICAS .....</b>	<b>41</b>
4.1.- ROTACIÓN DE MOLÉCULAS POLIATÓMICAS .....	41
TROMPO ESFÉRICO .....	42
SIMETRÍA.....	42
AUTOFUNCIONES.....	44
DISTORSIÓN CENTRÍFUGA.....	44
TROMPO ASIMÉTRICO .....	45
REGLAS DE SELECCIÓN .....	46
4.2.- VIBRACIÓN DE MOLÉCULAS POLIATÓMICAS .....	46
MODOS NORMALES .....	46
NOTACIÓN MATRICIAL .....	48
TRATAMIENTO MECANOCUÁNTICO .....	48
ESTADO VIBRACIONAL .....	49
REGLAS DE SELECCIÓN .....	49
IDENTIFICACIÓN DE COMPUESTOS .....	50
4.3.- INTERACCIÓN VIBRACIÓN-ROTACIÓN .....	50
MOLÉCULAS LINEALES.....	50
MOLÉCULAS TROMPO-SIMÉTRICAS .....	51
MOLÉCULAS TROMPO-ESFÉRICAS.....	52
MOLÉCULAS TROMPO-ASIMÉTRICAS.....	52
MOLÉCULAS POLIATÓMICAS LINEALES CON CENTRO DE INVERSIÓN.....	52
4.4.- COORDENADAS INTERNAS.....	52
SIMETRÍA DE COORDENADAS NORMALES .....	53
<b>TEMA 5: EFECTO STARK Y ESPECTROSCOPIA RAMAN.....</b>	<b>54</b>
5.1.- EL EFECTO STARK .....	54
5.2.- ESTADÍSTICA NUCLEAR Y ESTADOS ROTACIONALES .....	55
5.3.- EL EFECTO RAMAN Y SU ESPECTROSCOPIA .....	55
ROTACIÓN-VIBRACIÓN.....	56
<b>TEMA 6: ESPECTROSCOPIA ELECTRÓNICA .....</b>	<b>58</b>
6.1.- INTRODUCCIÓN .....	58
6.2.- REGLAS DE SELECCIÓN .....	58
REGLAS DE SELECCIÓN DE ESPÍN.....	58
REGLAS DE SELECCIÓN DE MOMENTO ANGULAR.....	58
REGLAS DE SELECCIÓN SIMETRÍA.....	58
6.3.- CUANTIFICACIÓN DE LA ABSORCIÓN .....	59
6.4.- PRINCIPIO DE FRANK-CONDON.....	59
6.5.- CLASIFICACIÓN DE LAS TRANSICIONES .....	60
<b>TEMA 7: FÍSICA NUCLEAR Y FÍSICA DE ALTAS ENERGÍAS</b>	

# ESTRUCTURA DE LA MATERIA

## TEMA 1: ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE ÁTOMOS POLIELECTRÓNICOS

### 1.1.- EL ÁTOMO DE HELIO. ESTADO FUNDAMENTAL Y ESTADOS EXCITADOS

El **HAMILTONIANO DEL SISTEMA DEL HELIO** se puede expresar como:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}$$

Donde vemos que, al aplicar la E.S. independiente del tiempo, vemos que se nos hace bastante difícil resolverla, más que nada por el término  $r_{12}$ . No tiene solución analítica exacta, por lo que necesitamos métodos aproximados.

#### APROXIMACIÓN 0

Una de las aproximaciones → despreciar el término de repulsión. Por lo que:

$$\hat{H} \cong -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2$$

Entonces ya se puede resolver la E.S. independiente del tiempo, puesto que tengo dos hamiltonianos separados (uno para cada electrón). Las soluciones espaciales de cada electrón son:

$$\begin{cases} 1s(1) = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{Zr_1}{a_0}\right) \\ 1s(2) = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{Zr_2}{a_0}\right) \end{cases}$$

Obviamente, función de onda espacial total será:

$$\psi = 1s(1) \cdot 1s(2)$$

A esta solución hay que ponerle la parte de spin. De tal forma que la función de onda total (spin + espacial) debe ser **ANTISIMÉTRICA** (principio de exclusión de Pauli). La parte espacial es simétrica, por lo que la parte de spin debe ser antisimétrica. Podemos utilizar:

$$\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

De tal forma que, la función de onda general será:

$$\psi_G = 1s(1)1s(2) \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

En cuanto a la energía del sistema:

$$E = E(1) + E(2) = 2E_{1s} = -2 \frac{z^2 e^2}{2a_0} = -108.8 \text{ eV}$$

Que, la energía medida experimentalmente es:

$$E_{\text{exp}} = -79.0 \text{ eV}$$

Son muy diferentes respecto al valor experimental.

#### APROXIMACIÓN 1: PRINCIPIO VARIACIONAL

Se busca una función de prueba para calcular:

$$W = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}$$

Si utilizamos la función obtenida antes, utilizando como  $H$  el hamiltoniano completo, tenemos que:

$$W = \int \psi^* \hat{H} \psi d\tau = \int \psi^* \hat{H}_1 \psi d\tau + \int \psi^* \hat{H}_2 \psi d\tau + \int \psi^* \frac{e^2}{r_{12}} \psi d\tau$$

De tal forma que, calculando y sustituyendo valores, obtenemos que:

$$W = -74.8 \text{ eV}$$

Dando un valor más cercano al experimental. De acuerdo con el principio variacional, es mayor que el valor real.

Podemos introducir **PARÁMETROS** a la función de prueba y minimizar la energía respecto a dichos parámetros para así obtener un resultado más cercano.

Un parámetro físico sería la **CARGA NUCLEAR EFECTIVA**, ya que se produce un apantallamiento de la carga nuclear. De tal forma que, sustituyendo  $z$  por  $\zeta$ , obtenemos que:

$$W(\zeta) = \left( \zeta^2 - 2\zeta z + \frac{5}{8}\zeta \right) \frac{e^2}{a_0} \geq W_{\text{exacta}}$$

Derivando respecto a  $\zeta$  e igualando a cero ( $z = 2$ ), obtenemos que  $\zeta = 1.6875$ , de tal forma que:

$$W = -77.5 \text{ eV}$$

ESTADOS EXCITADOS DE He

Ahora tenemos 2 electrones en diferentes orbitales hidrogenoides, por lo que podemos aplicar la aproximación de partículas independientes.

Veamos el primer estado excitado. Tenemos 1 electrón en 1s. El 2º electrón está en la segunda capa (2s, 2p). Para el hidrógeno, tenemos 4 orbitales (2s, 2px, 2py, 2pz), es decir, están degenerados. El problema está en que cada orbital tiene una carga nuclear efectiva distinta. El apantallamiento aumenta con el tamaño de los orbitales, siendo:

$$1s < 2s < 2p < \dots$$

Entonces, para simplificar, decimos que no hay apantallamiento. Entonces, para el 1er estado excitado, la parte espacial sería:

$$\begin{cases} \psi_I \cong 1s(1)2s(2) \\ \psi_{II} \cong 2s(1)1s(2) \end{cases}$$

Como tienen que ser la Función de Onda total antisimétrica, junto con la parte de spin, obtenemos al final 4 posibles funciones:

$$\begin{cases} \psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)2s(2) + 2s(1)1s(2)] \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \\ \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)] \cdot \alpha(1)\alpha(2) \\ \psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)] \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \\ \psi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)] \cdot \beta(1)\beta(2) \end{cases}$$

No obstante, no una buena aproximación. Para ello, utilizaremos el método variacional lineal con función de prueba una combinación lineal de dos de las funciones anteriores. Por ejemplo:

$$\psi = C_1\psi_G + C_2\psi_{T_0}$$

Donde:

$$\begin{aligned} \psi_G &= 1s(1)2s(2) \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \\ \psi_{T_0} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)] \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \end{aligned}$$

Entonces, sustituyendo en la ecuación variacional:

$$\sum_{j=1}^n (H_{ij} - S_{ij}W)C_j = 0$$

Con  $i = 1, 2, \dots, n$ .

Donde:

$$H_{ij} = \int \psi_i^* H \psi_j d\tau$$

$$S_{ij} = \int \psi_i^* \psi_j d\tau$$

De tal forma que, imponiendo la condición de  $W$  mínimo, llegamos a:

$$\begin{vmatrix} H_{GG} - S_{GG}W & H_{GT_0} - S_{GT_0}W \\ H_{T_0G} - S_{T_0G}W & H_{T_0T_0} - S_{T_0T_0}W \end{vmatrix} = 0$$

Se comprueba que por ortogonalidad de las funciones,  $H_{T_0G} = H_{GT_0} = S_{T_0G} = S_{GT_0} = 0$ , por lo que:

$$\begin{vmatrix} H_{GG} - S_{GG}W & 0 \\ 0 & H_{T_0T_0} - S_{T_0T_0}W \end{vmatrix} = 0$$

Para el estado fundamental:

$$W_{GG} = H_{GG}$$

Donde para evaluar  $W_{T_0T_0}$ , se sustituye  $T_0$  en la integral variacional. Finalmente:

$$W_{T_0} = E_{1s} + E_{2s} + J_{1s,2s} - K_{1s,2s}$$

Donde tenemos los términos de **ENERGÍAS ORBITALES HIDROGENOIDES**:

$$E_{1s} = -\frac{z^2 e^2}{2a_0}, \quad E_{2s} = -\frac{z^2 e^2}{8a_0}$$

Un término de la **INTEGRAL DE COULOMB**:

$$J_{1s,2s} = \int [1s(1)]^2 [2s(2)]^2 \frac{e^2}{r_{12}} d\tau$$

Y un término de **INTEGRAL DE INTERCAMBIO** (consecuencia el principio de exclusión de Pauli):

$$K_{1s,2s} = \int 1s(1)2s(2) \frac{e^2}{r_{12}} 2s(1)1s(2) d\tau$$

## **1.2.- MOMENTO ANGULAR EN ÁTOMOS POLIELECTRÓNICOS**

Para un hamiltoniano con  $n$  electrones, la E.S. no es separable. No obstante, podemos ver mediante los operadores sus funciones propias y ver si dos o más operadores conmutan entre sí, ya que compartirían la misma función propia. Los operadores más comunes para átomos polielectrónicos, tenemos:

$$\hat{H}, \hat{L}, \hat{L}_z, \hat{S}^2, \hat{S}_z$$



De tal forma que, podemos definir el momento angular/spin total como suma de los momentos angulares/spin de cada electrón:

$$\begin{aligned}\widehat{L}_x &= \sum_{i=1}^n \widehat{L}_{x,i}; \widehat{L}_y = \sum_{i=1}^n \widehat{L}_{y,i}; \widehat{L}_z = \sum_{i=1}^n \widehat{L}_{z,i} \\ \widehat{S}_x &= \sum_{i=1}^n \widehat{S}_{x,i}; \widehat{S}_y = \sum_{i=1}^n \widehat{S}_{y,i}; \widehat{S}_z = \sum_{i=1}^n \widehat{S}_{z,i}\end{aligned}$$

Entonces, si expresamos  $\widehat{H} = \widehat{H}^{(1)} + \widehat{H}^{(2)}$ , donde  $\widehat{H}^{(2)}$  es el término de repulsión electrónica, tenemos que:

- $\widehat{L}_{z,i}$  conmuta con  $\widehat{H}^{(1)}$  pero no con  $\widehat{H}^{(2)}$ . Igual para  $\widehat{L}_{x,i}$  y  $\widehat{L}_{y,i}$ .
- $\widehat{L}_z$  si conmuta con  $\widehat{H}$ .
- $[\widehat{L}_x^2, \widehat{H}] = [\widehat{L}_y^2, \widehat{H}] = [\widehat{L}_z^2, \widehat{H}] = 0$ ;  $[\widehat{L}^2, \widehat{H}] = 0$

Además:

$$\begin{cases} [\widehat{L}_x, \widehat{L}_y] = i\hbar \widehat{L}_z \\ [\widehat{L}_y, \widehat{L}_z] = i\hbar \widehat{L}_x \\ [\widehat{L}_z, \widehat{L}_x] = i\hbar \widehat{L}_y \end{cases}$$

Similarmenete pasa con el momento angular de spin. Por tanto, elegimos los operadores  $\widehat{L}^2, \widehat{L}_z, \widehat{S}^2, \widehat{S}_z$ . Entonces, los valores propios de cada operador:

$$\begin{cases} \widehat{L}^2: l(l+1)\hbar^2 \text{ con } l = 0, 1, 2, \dots \\ \widehat{L}_z: m_l \hbar \text{ con } m_l = -l, \dots, 0, \dots, l \\ \widehat{S}^2: s(s+1)\hbar^2 \text{ con } s = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots \\ \widehat{S}_z: m_s \hbar \text{ con } m_s = -s, \dots, s \end{cases}$$

### 1.3.- TÉRMINOS ESPECTRALES

Entonces, teniendo en cuenta estos operadores mas  $\widehat{H}$ , podemos obtener todas las propiedades del sistema. Normalmente obtendremos soluciones aproximadas, pero junto con los otros operadores, podemos obtener la solución exacta.

### ÁTOMOS CON 2 ELECTRONES

Los momentos angulares individuales no son constantes del movimiento, el momento angular total sí. Por tanto:

$$\widehat{L}_z = \widehat{L}_{z1} + \widehat{L}_{z2}$$

Donde:  $m_l \hbar = m_{l1} \hbar + m_{l2} \hbar$ . Sabemos que:

- Para  $l_{1(2)}$  tendremos  $(2l_{1(2)} + 1)$  valores de  $m_{1(2)l}$ .
- Tendremos  $(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)$  valores de  $m_l$ .

Cabe destacar que la función de onda del sistema no es función propia de  $\hat{L}^2$ . Entonces, podemos ver que:

- Los valores de  $L$  son:  $l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2|$ .
- Los valores de  $S$  son:  $s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, \dots, |s_1 - s_2|$ .

Donde  $m_s = m_{s1} + m_{s2}$ .

El estado del sistema viene caracterizado por el conjunto de **NÚMEROS CUÁNTICOS**, de tal forma que a cada **CONFIGURACIÓN ELECTRÓNICA** le pueden corresponder varios estados del sistema. El nº de estados posibles son:

$$N = (2l_1 + 1)(2l_2 + 1)(2s_1 + 1)(2s_2 + 1)$$

En ausencia de campos externos, la energía no depende de  $m_l$  y  $m_s$  y si depende de  $L$  y  $S$ . A cada  $(L, S)$  se le llama **TÉRMINO ESPECTRAL**. Engloba a todos los estados degenerados en energía que se diferencian en sus valores de  $m_l$  y  $m_s$ . La degeneración será:

$$(2L + 1)(2S + 1)$$

Entonces, la notación que se lleva es que a cada valor de  $l$  se le corresponde una letra, donde:

$$l = 0 (S), l = 1 (P), l = 2 (D), l = 3 (F), l = 4 (G), \dots$$

De los posibles  $N$  estados, algunos pueden no estar permitidos por el principio de exclusión de Pauli, en caso de que su función de onda no sea antisimétrica.

#### FORMULACIÓN ALTERNATIVA DEL PRINCIPIO DE EXCLUSIÓN DE PAULI

*No puede haber en un átomo dos electrones cuyos conjuntos de números cuánticos  $(n, L, m_l, S, m_s)$  sean iguales.*

Como consecuencia, cada orbital atómico sólo puede contener un máximo de dos electrones, uno con spin  $\alpha$  y otro con espin  $\beta$ . Ningún spin-orbital puede contener más de un electrón.

Si los electrones  $p$  están en la misma capa, son **EQUIVALENTES**. Algunos estados no serán aceptables por PE Pauli. También debe evitarse la repetición de estados por intercambio de electrones.

#### ÁTOMOS CON MÁS DE 2 ELECTRONES

Tomamos como función de onda la del modelo de electrones independientes. Se ha de especificar en qué tipo de orbital  $(n, l)$  se encuentra cada electrón (**CONFIGURACIÓN ELECTRÓNICA**). Asignamos los electrones respetando el PE Pauli. En general no obtendremos funciones de onda totales antisimétricas  $\rightarrow$  combinación de funciones de onda similares.

Existe un procedimiento general para configuraciones con más de 2 electrones:

1. Deducir los valores de  $l$  y  $s$ , que resultan de las reglas descritas para 2 electrones.
2. Los valores de estos momentos angulares se acoplan a los del tercer electrón.
3. Repite.

Pero, con la configuración electrónica podemos obtener varios términos espectrales posibles, donde cada uno corresponden a estados con diferentes energía. Entonces, se puede conocer el estado con menor energía, utilizando las **REGLAS DE HUND**.

- Primera regla: el estado con menor energía será el que tenga el spin total  $S$  mayor.
- Segunda regla: para un dado spin  $S$ , el estado de menor energía será aquél con mayor  $L$  consistente con la antisimetrización total.
- Tercera regla: para el estado de menor energía:
  - Si una subcapa está semillena o menor  $\rightarrow J = |L - S|$ .
  - Si una subcapa está más que semillena  $\rightarrow J = L + S$ .

De tal forma que se expresaría como:

$$^{2S+1}L_J$$

#### 1.4.- INTERACCIÓN SPIN-ÓRBITA

Es un efecto relativista, donde se necesita la ecuación de Dirac para hacer un tratamiento riguroso. Tenemos dos tipos de momento angular electrónico (spin y orbital).

Clásicamente, el momento angular orbital está asociado al movimiento electrónico alrededor del núcleo. Según la TR, un electrón con velocidad:

$$\vec{v} = \frac{\vec{p}}{m}$$

En un campo eléctrico, genera un campo magnético, tal que, en el sistema de referencia del electrón:

$$\vec{B} = -\frac{\vec{v} \times \vec{E}}{c} = -eZ \frac{\vec{v} \times \vec{r}}{cr^3} = \frac{eZ}{mcr^3} \vec{l}$$

Donde  $\vec{l} = -m\vec{v} \times \vec{r}$ . Por tanto, podemos decir que el momento angular de spin es un momento intrínseco, por lo que da lugar al momento magnético de spin, tal que:

$$\vec{\mu}_s = g_e \frac{q\vec{S}}{2m} = \gamma \vec{S}$$

Donde  $g_e = 2.0023$  para el electrón. Entonces la interacción clásica partícula-campo:

$$V_{so} = -\vec{B} \cdot \vec{\mu}_s = g_e \frac{Ze^2}{2m^2c^2r^3} \vec{l} \cdot \vec{s}$$

Este efecto es más importante para elementos pesados y capas internas, conforme nos vamos alejando del núcleo, es despreciable. Para un sistema de  $n$  electrones:

$$V_{so} = g_e \frac{Ze^2}{2m^2c^2} \sum_i \frac{1}{r_i^3} \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i = \sum_i \xi_i(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i$$

En forma de operador será:

$$\hat{V}_{so} = \sum_i \xi_i(r_i) \hat{l}_i \cdot \hat{s}_i$$

Con átomos ligeros, aproximamos a:

$$V_{SO} = A(r_1, \dots, r_n) L \cdot S$$

Entonces, lo añadimos como una perturbación al hamiltoniano, de tal forma que:

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{V}_{SO}$$

Al introducir dicha perturbación, ya no conmutan con el hamiltoniano, solo cuando:

$$[\hat{L}_z + \hat{S}_z, \hat{L} \cdot \hat{S}] = 0$$

Ya que las componentes del momento angular orbital conmutan con las componentes de spin.

Definimos ahora el momento angular total:

$$\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$$

Tal que  $\hat{J}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2$ . Se puede demostrar<sup>1</sup> que  $[\hat{J}_z, \hat{H}] = 0$  y  $[\hat{J}^2, \hat{H}] = 0$ . De tal forma que el CCOC<sup>2</sup> ahora es  $\hat{H}, \hat{J}_z$  y  $\hat{J}^2$ . De tal forma que:

$$\hat{J}_z \psi = \hbar m_j \psi$$

$$\hat{J}^2 \psi = J(J+1) \hbar^2 \psi$$

Donde  $m_j = -J, \dots, J$  y  $J = L + S, \dots, |L - S|$ .

### EFFECTO DE LA INTERACCIÓN S-O SOBRE LA ENERGÍA

Aplicando teoría de perturbaciones, la energía total será la energía del hamiltoniano sin perturbar más un término que:

$$E_{SO} = \int \psi^* \hat{V}_{SO} \psi d\tau = \int \psi^* A \hat{L} \cdot \hat{S} \psi d\tau$$

Podemos expresarla como:

$$E_{SO} = \int \psi^* \frac{A}{2} (\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2) \psi d\tau = \frac{1}{2} \langle A \rangle \hbar^2 [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]$$

Donde:

- Depende de  $J, L, S$
- El acoplamiento L-S o **RUSSELL-SAUNDERS** es válido para átomos ligeros. En átomos pesados se debe utilizar el acoplamiento J-J.

<sup>1</sup> Se deja como ejercicio para el lector.

<sup>2</sup> Conjunto Completo de Operadores que Conmutan (CCOC).

**1.5.- EFECTO ZEEMAN**

Si tenemos una partícula cargada en movimiento, tendremos una corriente y, por ende, un campo magnético. Cuyo momento magnético podemos escribirlo como:

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_S + \vec{\mu}_L = -\frac{e}{2m}(\vec{L} + 2\vec{S}) = -\frac{e}{2m}(\vec{J} + \vec{S})$$

Si tenemos un campo magnético externo, tendremos un potencial:

$$V_B = -\hat{B} \cdot \hat{\mu}$$

En la dirección z:

$$V_B = -B\mu = \frac{e}{2m}(J_z + S_z)B$$

Por tanto, el operador mecano-cuántico asociado será:

$$\hat{V}_B = \frac{e}{2m}(\hat{J}_z + \hat{S}_z)B$$

Entonces, la energía, utilizando teoría de perturbaciones, obtenemos que:

$$E_B = \int \psi^* \hat{V}_B \psi d\tau = \int \psi^* \frac{e}{2m}(\hat{J}_z + \hat{S}_z)B \psi d\tau = \frac{e}{2m}Bg\hbar M_J$$

Donde:

$$g = \frac{1 + [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]}{2J(J+1)}$$

El campo desdobra cada nivel en  $2J + 1$  estados, cada uno con valor distinto de  $M_J$ .

**1.6.- MÉTODO DEL CAMPO AUTOCONSISTENTE (HARTREE-FOCK)****MÉTODO DE PRIMEROS PRINCIPIOS (AB INITIO)**

Es aplicable a átomos y otros sistemas. Es considerado el primer método general de resolución de la ES, incluyendo la contribución de repulsión electrónica. Esta interacción se trata promediadamente, es decir, no tiene en cuenta la correlación electrónica.

Utiliza la aproximación de orbitales independientes, junto al PE de Pauli. Las funciones de onda son determinantes de Slater. Proporciona un procedimiento para encontrar el determinando de Slater que da la mínima energía para el estado fundamental del átomo.

Convierte el problema de resolver la ES para  $n$  electrones en un sistema de  $n$  ecuaciones monoeléctricas, de tal forma que:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_i^{eff}(\vec{r}_i) \right) \phi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}_i)$$

El **POTENCIAL EFECTIVO** tiene en cuenta todas las interacciones del electrón  $i$ -ésimo con el núcleo, y con el resto de los electrones del sistema.

Al no considerar la correlación electrónica,  $V_{eff}$  tiene simetría esférica.

La parte angular es idéntica a las soluciones para el  $H \rightarrow$  se mantiene la nomenclatura para los orbitales monoeléctricos en todos los átomos.

En cuanto a la parte radial, se usa un procedimiento variacional, donde usaremos una combinación lineal de funciones adecuadas.

Los tipos de funciones:

- Tipo seno/coseno  $\rightarrow$  series de Fourier, ondas planas.
- Tipo Slater  $\rightarrow f_i(r) = N_i \exp\left(-\frac{\zeta_i r}{a_0}\right)$  (físicamente mejores).
- Tipo gaussianas  $\rightarrow f_i(r) = N_i \exp\left(-\zeta_i \left(\frac{r}{a_0}\right)^2\right)$  (más eficientes).
- Otras  $\rightarrow f_i(r) = N_i r \exp\left(-\frac{\zeta_i r}{a_0}\right)$

Donde tendremos los parámetros  $\zeta_i$  y  $N_i$  para optimizar la función y obtener un valor más aproximado al valor real de la energía.

El problema: necesitamos la forma que tiene el potencial y para ello necesitamos conocer la verdadera distribución electrónica (soluciones exactas). No es posible la resolución directa, por lo que utilizamos métodos iterativos.

#### PROCEDIMIENTO SCF (HARTREE-FOCK)

El procedimiento es el siguiente:

1. A partir de una función de prueba (guess) para todos los electrones  $\rightarrow$  estimación inicial del potencial efectivo.
2. Potencial efectivo  $\rightarrow$  resuelve la E.S.  $\rightarrow$  energía y orbitales.
3. Con los orbitales  $\rightarrow$  nuevo potencial.
4. Con este nuevo potencial, se repite el paso 2.

Así, hasta que converja. La calidad de resultados depende de los parámetros iniciales, etc. No muy bueno ya que no tiene en cuenta la correlación electrónica. Se utilizan otros métodos.

#### 1.7.- TABLA PERIÓDICA Y PROPIEDADES PERIÓDICAS

- **ORDEN DE LLENADO DE ORBITALES**  $\rightarrow$  principio de Aufbau  $\rightarrow$  configuración electrónica. hay excepciones (elementos de transición). La verdadera configuración electrónica a la mínima energía del sistema. La energía de los orbitales se modifica al aumentar  $Z$  y con el llenado de los orbitales.
- **APANTALLAMIENTO**  $\rightarrow$  el efecto aumenta al ir hacia la derecha en el sistema periódico.
- **TAMAÑO ATÓMICO** (radio)  $\rightarrow$  distinguir de radios iónico, covalente, van der Waals. Aumenta al bajar en la tabla periódica y disminuye al avanzar a la derecha en el periodo.
- **ELECTRONEGATIVIDAD**  $\rightarrow$  es una medida de la tendencia a atraer electrones. Es máxima cuando la capa está casi llena (F, O, Cl).

- **ELECTROAFINIDAD** → energía necesaria para formar el correspondiente anión captando electrones.
- **POTENCIAL DE IONIZACIÓN** → energía necesaria para retirar un electrón produciendo el catión correspondiente. Es máximo para los gases nobles. Es mínimo para metales alcalinos.
- **TEOREMA KOOPMANS** → el potencial de ionización es aproximadamente (no estrictamente) igual a la energía del HOMO<sup>3</sup>.

## 1.8.- ESPECTROS ATÓMICOS

### REGLAS DE SELECCIÓN

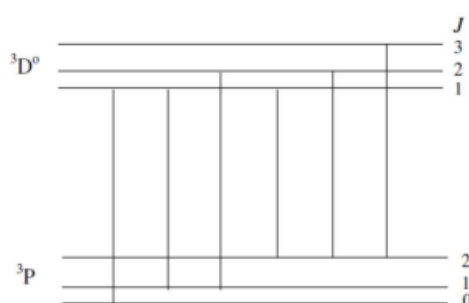
El **MULTILETE** es la totalidad de las transiciones entre dos términos espectroscópicos. Si tiene el superíndice <sup>0</sup> en un término → **PARIDAD IMPAR**.

La **PARIDAD** viene dada por el valor de la suma escalar de los valores de  $l$  de la configuración de la que surge el término. Si es nº par (impar), el término tiene paridad par (impar).

Cambio de estado → cambio de momento dipolar → emisión/absorción de energía. La cantidad de energía irradiada es proporcional al momento dipolar de transición.

### PARA TRANSICIONES DE DIPOLO ELÉCTRICO

- Entre términos de diferentes configuraciones → para 1 electrón →  $\Delta l = \pm 1$ .
- Transiciones permitidas entre términos de distinta paridad.
- Para las líneas del multiplete →  $\Delta J = 0, \pm 1$  (de 0 a 0 prohibido).
- Para componentes Zeeman de una línea →  $\Delta M_l = 0, \pm 1$ .
- Si se da acoplamiento  $L - S$ , se da la restricción adicional  $\Delta S = 0$ , de modo que:  $\Delta L = 0, \pm 1$  (0 a 0 prohibido).



<sup>3</sup> Highest Occupied Molecular Orbital.

PARA TRANSICIONES DE DIPOLO MAGNÉTICO

- Entre términos de una misma conf. Elec.
- Permitidas entre términos de la misma paridad.
- Para las líneas del multiplete  $\rightarrow \Delta J = 0, \pm 1$  (0 a 0 prohibido).
- Para las componentes Zeeman de una línea  $\rightarrow \Delta M = 0, \pm 1$ .
- $\Delta M$  y  $\Delta J$  no pueden ser nulas simultáneamente.

PARA TRANSICIONES DE CUADRUPOLO ELÉCTRICO

- Permitidas entre términos de la misma paridad  $\Delta l = \pm 2$  para 1 electrón.
- Líneas multiplete  $\rightarrow \Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$  (0 a 0,  $\frac{1}{2}$  a  $\frac{1}{2}$ , 0 a 1, 1 a 0; prohibidas).
- Componentes Zeeman de una línea  $\rightarrow \Delta M = 0, \pm 1, \pm 2$ .
- Restricciones adicionales (L-S)  $\rightarrow \Delta S = 0; \Delta L = 0, \pm 1, \pm 2$  (0 a 0, 0 a 1, 1, a 0; prohibidas).

COMO DISTINGUIR SI EXISTE ACOPLAMIENTO L-S

Átomos ligeros  $\rightarrow$  buena aproximación el acoplamiento L-S.

Generalmente, las líneas del multiplete se agrupan en una región pequeña del espectro.

Átomos pesados  $\rightarrow$  líneas mucho más separadas.

Acoplamiento L-S  $\rightarrow \Delta S = 0$ . Observación de transiciones entre términos de distinta multiplicidad de spin  $\rightarrow$  no se cumple acoplamiento L-S.

Esta condición es necesaria pero no suficiente. Las energías de los niveles  $LSJ$  serán:

$$E_{LSJ} = \frac{1}{2} \alpha [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]$$

REGLA DEL INTERVALO DE LANDÉ

La separación entre niveles adyacentes de un término es proporcional al mayor de los valores de  $J$  implicados.

ESTRUCTURA HIPERFINA

Detectable a alta resolución, donde para nucleones ( $S = \frac{1}{2}$ ) con momento angular:

$$\frac{\sqrt{3}}{2} \hbar$$

En una dirección  $\rightarrow \pm \frac{1}{2} \hbar$

Spin nuclear total  $\rightarrow I$ , con operador  $\hat{I}^2: I(I+1)\hbar^2$ , con  $I = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$

- Nº par de nucleones  $\rightarrow$  Spin nuclear entero.
- Nº impar de nucleones  $\rightarrow$  Spin nuclear semientero.

Distintos isótopos  $\rightarrow$  distinto  $I \rightarrow$  cambia la estructura hiperfina.

Acoplamiento electrón-núcleo  $\ll$  acoplamiento electrón-electrón.



Entonces:

$$\vec{F} = \vec{J} + \vec{I}$$

$$\widehat{F^2}: F(F + 1)\hbar^2$$

Con  $F = J + I, \dots, |J - I|$ .

Donde:

- $J + I$  entero  $\rightarrow F$  enteros.
- $J + I$  semientero  $\rightarrow F$  semienteros.

Las energías serán:

$$E_{IJ} = \frac{1}{2}b[F(F + 1) - J(J + 1) - I(I + 1)]$$

Con las reglas de selección:

- $\Delta F = 0, \pm 1$  (0 a 0, prohibido).
- $\Delta J = 0, \pm 1$  (0 a 0, prohibido).
- $\Delta I = 0$ .

## TEMA 2: ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE MOLÉCULAS DIATÓMICAS

### 2.1.- APROXIMACIÓN DE BORN-OPPENHEIMER

Como la masa del núcleo es mucho mayor que la de los electrones, podemos decir que los movimientos están desacoplados. Desde el sistema de los  $e^- \rightarrow$  núcleos casi fijos.

- Coordenadas nucleares como parámetros.
- Función de onda y energía  $\rightarrow$  dependen paramétricamente de las coordenadas nucleares.
- Conjunto de coordenadas nucleares  $\rightarrow \Psi(\tau_s, \tau_n)$  y una  $E_e$

En cambio, los núcleos perciben a los electrones de forma colectiva (energía electrostática).

#### CASO: MOLÉCULA DE HIDRÓGENO $H_2$

1. Fijar las posiciones de los dos núcleos ( $H_a$  y  $H_b$ )  $\rightarrow \tau_a$  y  $\tau_b$ . Para describir su geometría molecular  $\rightarrow$  distancia de separación nuclear  $R$ .
2. Resolver la ecuación de onda electrónica  $\rightarrow$  obtenemos  $E_e$  y  $\Psi_e$ .
3. Obtenida  $E_e(R) \rightarrow$  se resuelve la ecuación de onda nuclear  $\rightarrow E; \Psi_n$ .

Se repiten los pasos para diferentes valores de  $R$ .

Tenemos la función  $U(R) = V_{nn}(R) + E_e(R)$ , denominada **CURVA DE ENERGÍA POTENCIAL**. El mínimo de esta curva  $\rightarrow$  **DISTANCIA DE EQUILIBRIO** ( $R_e$ ).

**ENERGÍA DE DISOCIACIÓN ELECTRÓNICA:** valor absoluto de la energía en el mínimo.

Para resolver la ecuación del movimiento nuclear:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_a} \nabla_a^2 - \frac{\hbar^2}{2m_b} \nabla_b^2 + U(R) \right] \Psi_n = E \Psi_n$$

Hacemos un cambio de coordenadas a un sistema de Centro de Masas (CM). Donde la solución a las coordenadas del movimiento interno serán parecidas al del átomo de hidrógeno:

$$\Psi_{n,int} = P(R) Y_f^M(\theta_n, \varphi_n)$$

Para la parte radial se debe resolver:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left( \frac{d^2 \Psi}{dR^2} + \frac{2}{R} \frac{d\Psi}{dR} \right) + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2} \Psi + U(R) \Psi = E_{int} \Psi$$

Con:

$$\mu = \frac{m_a m_b}{m_a + m_b}$$

Donde obtendríamos una energía vibracional residual no nula para el estado vibracional fundamental.

## 2.2.- RESOLUCIÓN EXACTA PARA EL ION-MOLÉCULA DE HIDRÓGENO $H_2^+$

Se producen a causa de rayos cósmicos en nubes moleculares o por descargas de plasma.

El hamiltoniano de este sistema será:

$$\hat{H}_e = \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{ze^2}{r_a} - \frac{ze^2}{r_b}$$

Es separable en tres ecuaciones, usando como coordenadas:

$$\xi = \frac{r_a + r_b}{R}; \eta = \frac{r_a - r_b}{R}; 0 < \phi < 2\pi$$

De tal forma que:

$$\Psi_e(\xi, \eta, \phi) = M(\xi)N(\eta)T_\lambda(\phi)$$

Para moléculas  $\rightarrow [\hat{H}_e, \hat{L}^2] \neq 0$ .

Excepción moléculas diatómicas  $\rightarrow [\hat{H}_e, \hat{L}_z] = 0$

### SIMETRÍA

Operadores asociados a simetrías  $\rightarrow$  conmutan con el hamiltoniano  $[\hat{H}_e, \hat{O}_n] = 0$

En este ión, tenemos dos operadores de simetrías:

- **OPERADOR INVERSIÓN** a través del centro de masas o **CENTRO DE INVERSIÓN**:

$$\hat{O}_i \Psi_e(x, y, z) = \Psi_e(-x, -y, -z)$$

De tal forma que:

- $\hat{O}_i \Psi_e = \Psi_e \rightarrow$  función par (*gerade*)
- $\hat{O}_i \Psi_e = -\Psi_e \rightarrow$  función impar (*ungerade*)
- **OPERADOR REFLEXIÓN** a través de un plano perpendicular al enlace H-H, que contiene al CM.

$$\hat{O}_R \Psi_e(x, y, z) = \Psi_e(x, y, -z)$$

De tal forma que:

- $\hat{O}_R \Psi_e = \Psi_e \rightarrow$  Orbital enlazante (con plano de simetría).
- $\hat{O}_R \Psi_e = -\Psi_e \rightarrow$  Orbital antienlazante (con plano nodal).

Entonces, las autofunciones obtenidas son simultaneas con los CCOC forma por  $\hat{H}_e, \hat{L}_z, \hat{O}_R, \hat{O}_i$ .

Se denomina **CAPA MOLECULAR** al conjunto de orbitales con la misma energía.

Autovalores de hamiltoniano  $\rightarrow$  dependen de  $|\lambda_n|$ , con  $\lambda_n$  el autovalor de  $\hat{L}_z$  ( $E_{e,n}(|\lambda_n|)$ ).

Entonces, tenemos dos tipos:

- Para  $\lambda = 0 \rightarrow$  **CAPAS  $\sigma$**   $\rightarrow$  constituidas por un orbital.
- Para  $\lambda \neq 0 \rightarrow$  **CAPAS  $\pi, \delta, \dots$**   $\rightarrow$  constituidas por dos orbitales.

La notación que se va emplear para las capas moleculares serán la siguiente:

- El valor de  $|\lambda|$  como una letra griega  $\rightarrow \sigma \equiv 0, \pi \equiv 1, \delta \equiv 2, \phi \equiv 3, \gamma \equiv 4, \dots$
- Se añade el subíndice:
  - $g \rightarrow$  *gerade*.
  - $u \rightarrow$  *ungerade*.
- Se añade el superíndice un asterisco \* sólo para los orbitales antienlazantes.
- Se antepone un número para diferenciar las capas que tienen el mismo  $|\lambda|$  y la misma simetría.

### APROXIMACIÓN OM-CLOA PARA EL ION MOLÉCULA DE HIDRÓGENO

Partimos de que la función de onda molecular es:

$$\Psi = \sum_k c_k \phi_k$$

Con  $\phi_k$  los **ORBITALES ATÓMICOS** centrados en los núcleos. Entonces, para el  $H_2^+$ , aproximamos los OM  $1\sigma$  usando orbitales atómicos con  $m_l \equiv \lambda = 0$ . Entonces:

$$\Psi = c_a \phi_{1s,a} + c_b \phi_{1s,b}$$

De tal forma que, las soluciones serán:

$$E_1 = \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1 + S_{ab}} \rightarrow \Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{ab}}} (\phi_{1s,a} + \phi_{1s,b}) \approx 1\sigma_g$$

$$E_2 = \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1 - S_{ab}} \rightarrow \Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S_{ab}}} (\phi_{1s,a} - \phi_{1s,b}) \approx 1\sigma_u^*$$

Donde:

$$H_{aa} = \langle \phi_{1s,a} | \hat{H} | \phi_{1s,b} \rangle, \quad S_{ab} = \langle \phi_{1s,a} | \phi_{1s,b} \rangle$$

Podrían mejorarse introduciendo funciones de prueba con funciones tipo  $2p_z$  ( $m_l = 0$ ). Esto se conoce como **ORBITALES HÍBRIDOS**.

Otra mejora sería considerar los coeficientes de las exponenciales de las funciones  $\phi$  como parámetros variacionales.

Para los orbitales  $\pi$  ( $|\lambda| = 1$ ) del  $H_2^+$ , usando orbitales atómicos con  $|m_l| = 1$ , por tanto:

$$\pi_u = 2p_{y,a} + 2p_{y,b}; \pi_g^* = 2p_{y,a} - 2p_{y,b}$$

Donde:

- El orbital  $\pi_u$  enlazante se anula en el centro del enlace (ungerade).
- Distinto de cero a ambos lado del enlace.
- Análogo usando  $2p_x$  en lugar de  $2p_y$  (difieren en la orientación) → orientados hacia afuera del papel.

### 2.3.- MOLÉCULA DE $H_2$

Utilizamos el método de Orbitales Moleculares (OM) → aproximación OM-CLOA + Hartree-Fock.

Electrones → descritos por CLOA<sup>4</sup> distribuidos por toda la molécula.

Orbitales ocupados → determinante de Slater. Los orbitales moleculares se obtienen mediante el principio variacional, consiguiendo la mínima energía y optimizando los coeficientes CLOA. Entonces utilizamos como función de onda:

$$\Psi(1,2) = \frac{\sigma_g(1)\sigma_g(2)}{\sqrt{2}} \cdot (\alpha(1)\beta(2) - \beta(2)\alpha(1))$$

$$1\sigma_g = \frac{\phi_{1s,a} + \phi_{1s,b}}{\sqrt{2 + 2S_{ab}}}$$

De tal forma que, obtenemos como energía:

$$E_e(R) = 2E_{e,H_2^+}(R) + \langle \sigma_g(1)\sigma_g(2) | \frac{e^2}{r_{12}} | \sigma_g(1)\sigma_g(2) \rangle$$

No obstante, el método RHF describe mal la disociación de la molécula de hidrógeno en átomos.

Expansión de la función de onda en OA → 50% disociarse homolíticamente (en átomos) y 50% heterolíticamente (anión + protón).

### MÉTODO DE ENLACE DE VALENCIA

Interpretación cuántica del enlace covalente → compartición de electrones entre átomos. De tal forma que, la función de onda será:

$$\phi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [c_1 1s_a(1)1s_b(2) + c_2 1s_b(1)1s_a(2)] \left( (\alpha(1)\beta(2) - \beta(2)\alpha(1)) \right)$$

Decimos que:

$$f_1 = 1s_a(1)1s_b(2); f_2 = 1s_b(1)1s_a(2)$$

Donde el hamiltoniano  $\hat{H}_e$  lo descomponemos en 2 hamiltonianos hidrogenoides más un término de corrección.

---

<sup>4</sup> Combinación Lineal de Orbitales Atómicos

Al final, obtenemos como solución:

$$E_1 = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S_{12}} = \frac{(2E_H + J) + (2E_H S_{ab}^2 + K)}{1 + S_{ab}^2} = 2E_H + \frac{J + K}{1 + S_{ab}^2}$$

$$\phi_1(1,2) = \frac{[1s_a(1)1s_b(2) + 1s_b(1)1s_a(2)]}{\sqrt{2 + 2S_{12}}}$$

Y para el 2º átomo:

$$E_2 = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 - S_{12}} = \frac{(2E_H + J) - (2E_H S_{ab}^2 + K)}{1 - S_{ab}^2} = 2E_H + \frac{J - K}{1 - S_{ab}^2}$$

$$\phi_2(1,2) = \frac{[1s_a(1)1s_b(2) - 1s_b(1)1s_a(2)]}{\sqrt{2 - 2S_{12}}}$$

De tal forma que, en el límite se obtiene la energía correcta:

$$\lim_{R \rightarrow \infty} E_1 = \lim_{R \rightarrow \infty} E_2 = 2E_H$$

Conforme vamos introduciendo más parámetros, vamos mejorando los resultados.

## 2.4.- CONFIGURACIONES ELECTRÓNICAS DE MOLÉCULAS DIATÓMICAS HOMONUCLEARES

La configuración del estado fundamental se obtienen llenando los orbitales con los  $N$  electrones de la molécula, siguiendo su ordenación energética, y respetando el principio de exclusión de Pauli.

### DIAGRAMAS DE ENERGÍA

- Líneas de puntos  $\rightarrow$  OA que contribuyen a cada OM
- Más favorable a tener electrones en OM enlazantes que en los OA  $\rightarrow$  aumenta estabilidad.
- Es desfavorable tener electrones OM antienlazantes  $\rightarrow$  disminuyen estabilidad.
- OM tipo  $\pi$  doblemente degenerados.
- Para  $O_2, F_2$ ; la energía del  $1\pi_u$  es mayor que la del  $3\sigma_g$ .
- Básicamente: orbital  $s \rightarrow$  solo hay  $\sigma$ , abajo enlazante y gerade, arriba antienlazante y ungerade. Orbital  $p \rightarrow$  orbitales  $\sigma$  y  $\pi$ . Primero  $\pi$  y luego  $\sigma$ , a no ser que seas  $O_2$  o  $F_2$ . Para sigma, igual que antes (primero enlazante y g, arriba antien. Y u), para  $\pi$ , abajo enlazante y ungerade y arriba antienlazante y gerade.
- Tenemos que, el orden energético es:

Símbolo	OM-CLOA (más peso)
$1\sigma_g$	$1s_a + 1s_b$
$1\sigma_u^*$	$1s_a - 1s_b$
$2\sigma_g$	$2s_a + 2s_b$
$2\sigma_u^*$	$2s_a - 2s_b$
$3\sigma_g$	$2p_{x,a} + 2p_{x,b}$
$3\sigma_u^*$	$2p_{x,a} - 2p_{x,b}$
$1\pi_{ux}$	$2p_{y,a} + 2p_{y,b}$
$1\pi_{uy}$	$2p_{x,a} + 2p_{x,b}$
$1\pi_{gx}^*$	$2p_{y,a} - 2p_{y,b}$
$1\pi_{gy}^*$	$2p_{x,a} - 2p_{x,b}$

**Table 11.1** Ground States of Homonuclear Diatomic Molecules and Ions

Molecule	Number of Electrons	Configuration	Term Symbol	Bond Order	$R_e/\text{pm}$	$D_e$	
						eV	$\text{kJ mol}^{-1}$
$\text{H}_2^+$	1	$(1\sigma_g)$	$2\Sigma_g^+$	$\frac{1}{2}$	106.0	2.793	269.483
$\text{H}_2$	2	$(1\sigma_g)^2$	$1\Sigma_g^+$	1	74.12	4.7483	458.135
$\text{He}_2^+$	3	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)$	$2\Sigma_u^+$	$\frac{1}{2}$	108.0	2.5	238
$\text{He}_2$	4	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2$		0	—	—	—
$\text{Li}_2$	6	$[\text{He}_2](2\sigma_g)^2$	$1\Sigma_g^+$	1	267.3	1.14	110.0
$\text{Be}_2$	8	$[\text{He}_2](2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2$		0	—	—	—
$\text{B}_2$	10	$[\text{Be}_2](1\pi_u)^2$	$3\Sigma_g^-$	1	158.9	~3.0	~290
$\text{C}_2$	12	$[\text{Be}_2](1\pi_u)^4$	$1\Sigma_g^+$	2	124.2	6.36	613.8
$\text{N}_2^+$	13	$[\text{Be}_2](1\pi_u)^4(3\sigma_g)$	$2\Sigma_g^+$	$2\frac{1}{2}$	111.6	8.86	854.8
$\text{N}_2$	14	$[\text{Be}_2](1\pi_u)^4(3\sigma_g)^2$	$1\Sigma_g^+$	3	109.4	9.902	955.42
$\text{O}_2^+$	15	$[\text{N}_2](1\pi_g)$	$2\Pi_g$	$2\frac{1}{2}$	112.27	6.77	653.1
$\text{O}_2$	16	$[\text{N}_2](1\pi_g)^2$	$3\Sigma_g^-$	2	120.74	5.213	502.9
$\text{F}_2$	18	$[\text{N}_2](1\pi_g)^4$	$1\Sigma_g^+$	1	143.5	1.34	118.8
$\text{Ne}_2$	20	$[\text{N}_2](1\pi_g)^4(3\sigma_u)^2$		0	—	—	—

Definimos el **ORDEN DE ENLACE** como:

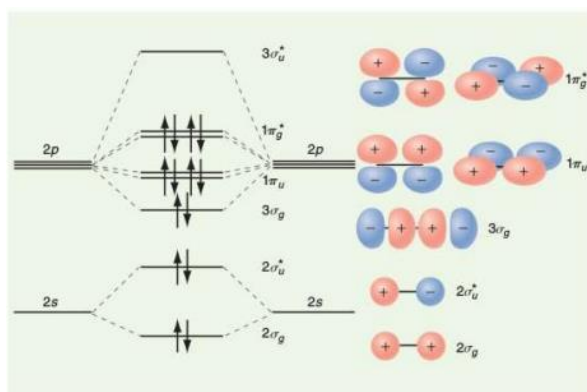
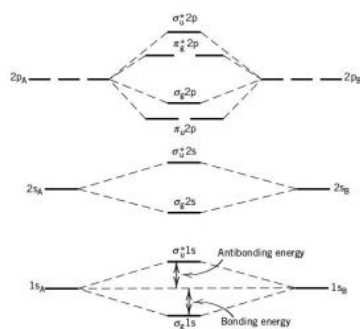
$$OE = \frac{n - n^*}{2}$$

Donde da una medida cualitativa de la fortaleza del enlace. Donde:

- $n \rightarrow n^\circ$  de electrones en OM enlazantes.
- $n^* \rightarrow n^\circ$  de electrones en OM antienlazantes.

Consideraciones:

- Mayor OE  $\rightarrow$  menor  $R_e$  y mayor  $D_e$ .
- OE = 0  $\rightarrow$  no se da enlace covalente.
- Cationes  $\rightarrow$  estabilidad relativa depende de si se retira el  $e^-$  de OM enlazante o del OM antienlazante.



## 2.5.- CONFIGURACIONES ELECTRÓNICAS DE MOLÉCULAS DIATÓMICAS HETERONUCLEARES

Carecen de elementos de simetría. De tal forma que se clasifican dependiendo de su valor de  $|\lambda|$  y de su energía.

No se pueden dar reglas generales para la ordenación energética  $\rightarrow$  cálculos tipo Hartree-Fock. Consideraciones:

- Átomo más electronegativo  $\rightarrow$  OA más estable.
- OM antienlazante  $\rightarrow$  mayor energía que el OA del átomo menos electronegativo.
- OM enlazante  $\rightarrow$  menor energía que el OA del átomo más electronegativo.
- OM enlazante  $\rightarrow$  coeficiente del átomo más electronegativo  $\rightarrow$  mayor.
- Describir la polarización de la nube electrónica (dif en E.N.)  $\rightarrow$  usar orbitales Híbridos.
- Caso particular electronegatividad similar  $\rightarrow$  correspondencia con la molécula diatómica homonuclear que sea isoelectrónica.

### TÉRMINOS ELECTRÓNICOS

Método de HF  $\rightarrow$  aproximación de la función de onda exacta.

Función de onda exacta  $\rightarrow$  autofunción de  $\widehat{H}_e, \widehat{S}^2, \widehat{L}_z, \widehat{S}_z$ .

Definimos el **TÉRMINO DE UNA MOLÉCULA DIATÓMICA** como el conjunto de estados procedente de una misma configuración electrónica que poseen los mismos valores de  $|\Lambda|$  y  $S$  (estados degenerados).

Notación:

- La degeneración se anota como:
  - $\Lambda = 0 \rightarrow g = 2S + 1$
  - $\Lambda \neq 0 \rightarrow g = 2(2S + 1)$
- Para cada valor de  $|\Lambda|$  tendremos una letra griega:
  - $(|\Lambda| = 0 \rightarrow \Sigma; |\Lambda| = 1 \rightarrow \Pi; |\Lambda| = 2 \rightarrow \Delta; |\Lambda| = 3 \rightarrow \Phi; |\Lambda| = 4 \rightarrow \Gamma; \dots)$

El término de menor energía  $\rightarrow$  aplicar reglas de Hund:

1. Término de máxima multiplicidad  $\rightarrow$  menor energía.
2. Si tenemos varios términos con máxima multiplicidad  $\rightarrow$  menor energía el que tenga mayor  $|\Lambda|$ .

### MÉTODO PARA OBTENER LOS TÉRMINOS ESPECTROSCÓPICOS

Para el caso de electrones no equivalentes:

1. Generar todos los valores posibles de  $\Lambda$  a partir de los  $\lambda_i$ .
2. Generar todos los valores posibles de  $M_S$  a partir de los  $m_{s,i}$ .
3. Combinar pares de valores  $\rightarrow (\Lambda, M_S)$ .

Como son electrones no equivalentes  $\rightarrow$  no hay casos excluidos por PE Pauli.

Para el caso de electrones equivalentes  $\rightarrow$  obtener  $\Lambda$  y  $S$  compatibles con PE Pauli.

Notación adicional, relacionada con la simetría:



- Diatómicas homonucleares: paridad:  $g$  ó  $u$  → suíndice tras la letra asociada a  $|\Lambda|$ .
  - Si número impar de electrones en OM ungerade → ungerade.
  - Resto → gerade.
- Diatómicas en general: reflexión por el plano XZ. Se indica con superíndice tras la letra asociada a  $|\Lambda|$ :
  - $+$  → indica que la función de onda no cambia como consecuencia de la reflexión.
  - $-$  → indica que si cambia la función de onda por reflexión.
  - Para términos  $\Pi$  y superiores las dos variantes están degeneradas sólo se aplican para términos  $\Sigma$ .

Como en el caso de átomos polielectrónicos, si se añade la interacción spin-orbita al hamiltoniano del sistema, se produce el desdoblamiento de los términos en niveles de diferente energía.

Configuración	Términos
$\sigma^1$	$^2\Sigma^+$
$\sigma^1\sigma^1$	$^1\Sigma^+, ^3\Sigma^+$
$\sigma^1\pi^1$	$^1\Pi, ^3\Pi$
$\pi^1\pi^1$	$^1\Sigma^+, ^3\Sigma^+, ^1\Sigma^-, ^3\Sigma^-, ^1\Delta, ^3\Delta$
$\pi^1\delta^1$	$^1\Pi, ^3\Pi, ^1\Phi, ^3\Phi$
$\sigma^2, \pi^4, \delta^4$	$^1\Sigma^+$
$\pi^1, \pi^3$	$^2\Pi$
$\pi^2$	$^1\Sigma^+, ^3\Sigma^-, ^1\Delta$
$\delta^1, \delta^3$	$^2\Delta$
$\delta^2$	$^1\Sigma^+, ^3\Sigma^-, ^1\Gamma$

## 2.6.- HIBRIDACIÓN DE ORBITALES ATÓMICOS

Obtención de OM por combinación de OA → no explica las geometrías experimentales. Entonces introducimos la **HIBRIDACIÓN** para explicar la geometría molecular usando OM localizados, además de explicar la polarización de enlaces cuando la EN de los átomos de una molécula diatómica son muy diferentes

Mediante CLOA se obtienen nuevos OA, llamados **HÍBRIDOS**, para el mismo átomo, que permiten explicar de forma simple la distorsión de la nube electrónica que se produce al formarse moléculas.

La hibridación → coste energético → compensado por la distancia (más alejada) entre la carga del centro atómico → mayor solape en el OM y mejor enlace químico.

Tipos:

- Hibridación  $sp$  → Ej: átomos con triples enlaces. (geometrías lineal)
- Hibridación  $sp^2$  → Ej: átomos con dobles enlaces. (geometrías planas)
- Hibridación  $sp^3$  → Ej: átomos con enlaces simples, geometría tetraédrica.
- Hibridación  $sp^3d$  → Ej: moléculas con estructura de bipirámide trigonal.
- Hibridación  $sp^3d^2$  → E: moléculas con estructura octaédrica.

Condiciones a imponer a los orbitales híbridos → normalización, ortogonalidad y equivalencia química.

## **2.7.- SIMETRÍA MOLECULAR**

Nos permiten conocer sin necesidad de cálculo, cuándo se anulan las integrales:

$$\langle \Psi_A | \Psi_B \rangle, \quad \langle \Psi_A | \hat{H} | \Psi_B \rangle$$

Análisis de la simetría → **OPERACIÓN DE SIMETRÍA** → transformación de las coordenadas de un objeto que lo deajo en una situación indistinguible de la inicial.

- Toda molécula posee un conjunto de operaciones de simetría. Operación de simetría → operador asociado.
- $\Psi$  autofunción de  $\hat{H}$ , lo es para los operadores de simetría ( $[\hat{H}, \hat{O}_n] = 0$ ).
- Conjunto de autovalores de  $\hat{O}_n$   $\{o_n\}$ , determina la simetría de  $\Psi$  (pertenece a una determina **ESPECIE DE SIMETRÍA**).
- Dos funciones  $\Psi_A$  y  $\Psi_B$  pertenecen a especies de simetría distintas, entonces se cumple que:

$$\langle \Psi_A | \Psi_B \rangle = 0, \quad \langle \Psi_A | \hat{H} | \Psi_B \rangle = 0$$

- El nº y tipo de especies de simetría de una molécula sólo depende de que Operador de simetría posea.

### **ELEMENTOS Y OPERACIONES DE SIMETRÍA**

**ELEMENTO DE SIMETRÍA** → todo elemento geométrico (punto, recta o plano) que se utiliza para definir la operación de simetría. Existen 4 tipos:

- Eje de rotación →  $C_n$ .
- Plano de reflexión →  $\sigma$ .
- Centro de inversión →  $i$ .
- Eje de rotación impropia (o rotación-reflexión) →  $S_n$ .

Cada elemento de simetría → una o varias **OPERACIONES DE SIMETRÍA** ( $\hat{C}_n, \hat{S}_n, \hat{\sigma}, \hat{i}$ ), es decir, son operadores.

**EJE DE SIMETRÍA O DE ROTACIÓN  $C_n$**  es una recta imaginaria que atraviesa la molécula

La operación con su operador →  $\hat{C}_n$  rota un ángulo de  $\frac{360}{n}$ , alrededor de dicho eje, deja inalterada la molécula.

Valor de  $n$  → orden de eje:  $C_2$  → eje binario ( $180^\circ$ );  $C_3$  → eje ternario ( $120^\circ$ ). Giro en el sentido de las agujas del reloj.

Una molécula → varios ejes de simetría. Se define **EJE PRINCIPAL** el eje que tenga mayor orden.

Un eje  $C_n$ , puede realizar  $n - 1$  veces la misma operación (la que hace  $n$  sería la operación identidad).

**PLANO DE REFLEXIÓN  $\sigma$**  es una plano imaginario que divide la molécula en dos mitades.

La operación con su operador sería la reflexión especular respecto a dicho plano, que deja inalterada a la molécula. Solo tiene una operación de simetría.

- Plano de simetría  $\perp$  al eje principal de rotación  $\rightarrow \sigma_h$ .
- Plano de simetría que contiene al eje principal de rotación  $\rightarrow \sigma_v$

**CENTRO DE INVERSIÓN  $i$**  es un punto del espacio.

La operación asociada es la inversión a través de dicho punto, que deja inalterada a la molécula, de existir, el centro de inversión es único y coincide con el centro de masas de la molécula. Solo se puede aplicar una vez.

**EJE DE ROTACIÓN IMPROPIA O DE ROTACIÓN-REFLEXIÓN  $S_n$ .**

Su operación asociada  $\hat{S}_n$  será una rotación de  $\frac{360}{n}$  alrededor del eje seguida de una reflexión respecto a un plano perpendicular al eje, que deja inalterada a la molécula.

Si tiene  $S_n$ , no implica que la molécula tenga  $C_n$  y un plano  $\sigma_h$ .

- $S_1 \equiv \sigma$ .
- $S_2 \equiv i$ .

Aplicación reiterada de  $\hat{S}_n \rightarrow$  genera otras operaciones de simetría., dependiendo de cuantas veces se aplica y si  $n$  es par o impar.

### GRUPOS PUNTUALES DE SIMETRÍA

El **GRUPO PUNTUAL DE SIMETRÍA** es un conjunto de operaciones de simetría que forman un **GRUPO**.

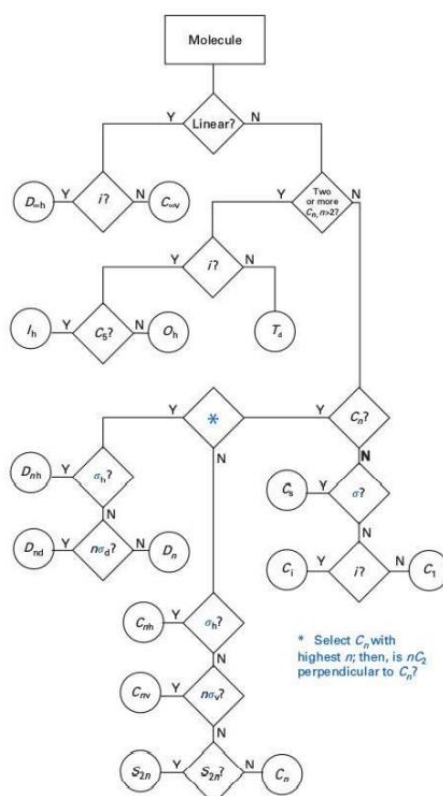
- Aplicación sucesiva de dos operaciones = otra de las operaciones del grupo.
- Aplicación sucesiva de operaciones es asociativa  $\rightarrow O_i(O_j O_k) = (O_i O_j) O_k$ .
- Cada aplicación tiene su inversa  $\rightarrow O_n O_n^{-1} = O_n^{-1} O_n = E$ .
- El grupo contiene al elemento identidad  $E$ .

Número de operaciones  $\rightarrow$  **ORDEN DEL GRUPO**. Nº de grupos puntuales de simetría es limitado.

Toda molécula pertenece a uno de dichos grupos  $\rightarrow$  permite la clasificación de la molécula en base a su simetría.

Grupo	$C_n$	$\sigma$	$i$	$S_n$
$C_1$ $C_s$ $C_i$		1 1	$\checkmark$	
$C_n$ $C_{nh}$ $C_{nv}$ $S_n$	1 ( $n \geq 2$ ) 1 ( $n \geq 2$ ) 1 ( $n \geq 2$ )	1 $\sigma_h$ $n \sigma_v$	$\checkmark$ ( $n$ par)	$\checkmark$  1 ( $n = 4, 6, \dots$ )
$D_n$ $D_{nh}$ $D_{nd}$	1 ( $n > 2$ ) + $n C_2 \perp$ 1 ( $n > 2$ ) + $n C_2 \perp$ 1 ( $n > 2$ ) + $n C_2 \perp$	1 $\sigma_h$ + $n \sigma_v \perp$ $n \sigma_d$	$\checkmark$ ( $n$ par) $\checkmark$ ( $n$ impar)	$\checkmark$ $\checkmark$
$T_d$ $O_h$ $I_h$	$> 1$ $> 1 \nexists C_5$ $> 1 \exists C_5$	$\checkmark$ $\checkmark$ $\checkmark$	$\checkmark$ $\checkmark$ $\checkmark$	$\checkmark$ $\checkmark$ $\checkmark$
$C_{\infty v}$ $D_{\infty h}$	( $n \infty$ : eje diatómica heteron.) ( $n \infty$ : eje diatómica homon.)	$\checkmark$ $\checkmark$	$\checkmark$	$\checkmark$

Podemos saber si una molécula pertenece a cierto grupo de simetría mediante:



Y tenemos las **TABLAS DE MULTIPLICACIÓN**, las cuales son la causa de formar una operación a partir de aplicar 2 operaciones de un mismo grupo sucesivamente.

**Table 5.2** The  $C_{3v}$  group multiplication table

First:	$E$	$C_3^+$	$C_3^-$	$\sigma_v$	$\sigma_v'$	$\sigma_v''$
Second:						
$E$	$E$	$C_3^+$	$C_3^-$	$\sigma_v$	$\sigma_v'$	$\sigma_v''$
$C_3^+$	$C_3^+$	$C_3^-$	$E$	$\sigma_v'$	$\sigma_v''$	$\sigma_v$
$C_3^-$	$C_3^-$	$E$	$C_3^+$	$\sigma_v''$	$\sigma_v$	$\sigma_v'$
$\sigma_v$	$\sigma_v$	$\sigma_v''$	$\sigma_v'$	$E$	$C_3^-$	$C_3^+$
$\sigma_v'$	$\sigma_v'$	$\sigma_v$	$\sigma_v''$	$C_3^+$	$E$	$C_3^-$
$\sigma_v''$	$\sigma_v''$	$\sigma_v'$	$\sigma_v$	$C_3^-$	$C_3^+$	$E$

Tenemos también la **REPRESENTACIÓN MATRICIAL**, la cual consiste en una **MATRIZ REPRESENTATIVA** de una operación de simetría, la cual reproduce el efecto de una operación de simetría.

La representación matricial → conjunto de matrices representativas, una por cada elemento del grupo, que se multiplican entre sí según la tabla de multiplicación del grupo.

Por tanto, es necesario definir una **BASE**, que es un conjunto de funciones sobre las cuales tiene lugar la operación. N° de miembros de la base → **DIMENSIÓN DE LA BASE**.

**Table 5.3** The matrix representation of  $C_{3v}$  in the basis  $\{s_N, s_A, s_B, s_C\}$ 

$D(E)$	$D(C_3^+)$	$D(C_3^-)$
$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$
$\chi(E) = 4$	$\chi(C_3^+) = 1$	$\chi(C_3^-) = 1$
$D(\sigma_v)$	$D(\sigma_v')$	$D(\sigma_v'')$
$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$
$\chi(\sigma_v) = 2$	$\chi(\sigma_v') = 2$	$\chi(\sigma_v'') = 2$

Entonces, podemos cambiar de base, pudiendo así representar las operaciones en bases distintas. Esto se conoce como **TRANSFORMACIÓN DE SIMILITUD**.

Aunque una operación tenga dos representaciones diferentes de diferentes bases, la traza de cada matriz debe ser igual.

El valor de la traza de las matrices representativas  $\rightarrow$  **CARÁCTER DE LA OPERACIÓN**. Es un invariante bajo una operación de similitud de las representaciones entre dos bases.

Además, se dice que dos operaciones **PERTENECEN A LA MISMA CLASE**, si existe una operación  $S$  del mismo grupo que cumple:  $R' = S^{-1}RS$ .

Operaciones de simetría que pertenecen a la misma clase  $\rightarrow$  mismo carácter en una representación.

Matrices representativas  $\rightarrow$  diagonal por bloques  $\rightarrow$  conjunto de matrices de menor dimensión (se utiliza la suma directa de matrices). Se denomina **REDUCCIÓN** de la representación.

**GRUPO IRREDUCTIBLE**  $\rightarrow$  se identifica con una etiqueta llamada **ESPECIE DE SIMETRÍA**.

**TABLA DE CARACTERES**  $\rightarrow$  lista completa de los caracteres de todas las representaciones irreducibles posibles de un grupo.

$D_{3h}$	E	$2C_3$	$3C_2$	$\sigma_h$	$2S_3$	$3\sigma_v$		
$A_1'$	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
$A_2'$	1	1	-1	1	1	-1	$R_z$	
$E'$	2	-1	0	2	-1	0	$(x, y)$	$(x^2 - y^2, xy)$
$A_1''$	1	1	1	-1	-1	-1		
$A_2''$	1	1	-1	-1	-1	1	$z$	
$E''$	2	-1	0	-2	1	0	$(R_x, R_y)$	$(yz, zx)$

- Fila superior  $\rightarrow$  operaciones de simetrías agrupadas en clases.
- Primera columna  $\rightarrow$  especies de simetría (tantas como clases de simetría):
  - $A_1$ : especie totalmente simétrica. Presente en todos los grupos.
  - Orbitales o estados no degenerados  $\rightarrow$  pertenecen a especies  $A$  o  $B$ . Orbitales  $s \rightarrow$  representación irreducible totalmente simétrica.
  - Orbitales o estados doblemente (triplemente) degenerados  $\rightarrow$  pertenecen a especies  $E$  ( $T$ ).

- Subíndices (1,2,3,...) y apóstrofes (','',...) se usan para distinguir especies.
- Últimas columnas:
  - Simetría de las funciones  $x, y, z$  en el origen de coordenadas  $\rightarrow$  simetría de orbitales  $p$  en el átomo central; simetría de traslaciones en cada eje cartesiano desde el origen.
  - Simetría de rotaciones  $R_x, R_y, R_z$  alrededor de los ejes  $x, y, z$ .
  - Simetría de dobles productos de coordenadas ( $x^2, xy, \dots$ )  $\rightarrow$  simetría de orbitales  $d$  del átomo central.

La utilidad  $\rightarrow$  indican cómo se comporta una función que pertenece a una determinada especie de simetría al aplicarle cada una de las operaciones de simetría del grupo.

Uso:

- Determinar a qué especie de simetría pertenecen las funciones de una base.
- Construir funciones de base adaptadas a la simetría, a partir de bases sin simetría definida.
- Establecer a qué especie de simetría pertenece un determinante de Slater.

### CONSTRUCCIÓN DE ORBITALES HÍBRIDOS USANDO TEORÍA DE GRUPOS

Usando teoría de grupos  $\rightarrow$  identificar los OA y cómo deben combinarse, además de la construcción de un conjunto de orbitales híbridos con la geometría adecuada a cada molécula.

- Base  $\rightarrow$  conjunto de vectores que parten del átomo central con orientación a los enlaces químicos.
- Conjunto de vectores  $\rightarrow$  cada operación del grupo  $\rightarrow$  representación reducible  $\Gamma_{hibrid}$  a partir de los efectos de las operaciones sobre los vectores.
- Se descompone  $\Gamma_{hibrid}$  en sus componentes irreducibles.
- Los OAs  $\rightarrow$  transforman con las mismas especies de simetría que las componentes irreducibles de  $\Gamma_{hibrid}$  tienen la simetría apropiada para construir los orbitales híbridos como CLOA.
- Funciones de onda como CL positivas y negativas de los OAs adecuados.
- Se normalizan y el nº de funciones de onda híbridos que resultan es el mismo que el de OAs que se utilizaron para su generación.

Propiedades:

- .propiedades de transformación de los OA estándar de cada grupo puntual  $\rightarrow$  tabla de caracteres del grupo.
- Orbitales  $s$   $\rightarrow$  se transforman según la representación totalmente simétrica en cualquier tipo.
- Orbitales  $p$   $\rightarrow$  se transforman según  $x, y, z$ .
- Orbitales  $d$   $\rightarrow$  se transforman según  $xy, xz, yz, x^2 - y^2, \frac{z^2}{2z^2 - x^2 - y^2}$ .

### APROXIMACIÓN OM PARA MOLÉCULAS MX<sub>n</sub>

Para construir OM deslocalizados, se usan una CLOA que combina OA del átomo central con combinaciones de OA (llamadas SALC = Symmetry Adapted Linear Combinations) de los átomos exteriores.

$$\Psi_{MO} = a\Psi(\text{Metal AO}) \pm b\Psi(\text{SALC } nX)$$

Donde los SALCs se construyen usando teoría de grupos. Aquellos SALCs que pertenecen a una especie particular del grupo de simetría se combinan con OA del átomo central que tienen que pertenecer a esa misma simetría, para formar OM enlazantes y antienlazantes.

### **2.8.- MOLÉCULAS POLIATÓMICAS**

Método Hartree-fock para moléculas poliatómicas → configuración de estado fundamental.

Notación → los OM se indican combinando:

- La especie de simetría a la que pertenece.
- Un número indicativo del orden energético.

Para el  $H_2O$ , tenemos que:

- no existen OM degenerados (sin especies E, T).
- Son internos  $1a_1$  (a partir de  $1s$  del O).
- Enlazantes ( $\epsilon_{OM} < \epsilon_{OA}$ ):  $2a_1$  y  $1b_2$ .
- Antienlazantes ( $\epsilon_{OM} < \epsilon_{OA}$ ):  $4a_1$  y  $2b_2$ .
- NO enlazantes ( $\epsilon_{OM} = \epsilon_{OA}$ ):  $1b_1 = 2p_{x,O}$

### TÉRMINOS MOLECULARES EN MOLÉCULAS POLIATÓMICAS

Los estados de una molécula deben pertenecer a una de las especies de simetría del grupo puntual al que pertenece dicha molécula.

**TÉRMINO MOLECULAR** → conjunto de estados degenerados que pertenecen a la misma especie de simetría.

#### **SÍMBOLO DEL TÉRMINO:**

- Superíndice a la izquierda con la multiplicidad de spin ( $2S + 1$ ).
- Símbolo de la especie de simetría.

Los términos para estados fundamentales de la mayoría de moléculas:

- Pertenecen a la especie totalmente simétrica.
- Suele ser singlete en moléculas con  $n^\circ$  par de electrones, pues suele estar apareados.

En base a su comportamiento respecto a una reflexión respecto al plano molecular (plano de simetría) podemos distinguir dos grupos de OA:

- Aquellos que no cambian de signo: son los orbitales  $\sigma \rightarrow \{1s, 2s, 2p_x, 2p_y\}$ .
- Aquellos que sí cambian de signo: son los orbitales  $\pi \rightarrow \{2p_z\}$ .

Donde la definición de  $\sigma$  y  $\pi$  no coincide con la usada para moléculas diatómicas. Por pertenecer a especies de simetría distintas (**SEPARACIÓN**):

$$\langle orb. tipo \sigma | \hat{H} | orb. tipo \pi \rangle = \langle orb. tipo \pi | \hat{H} | orb. tipo \sigma \rangle = 0$$

$$\langle orb. tipo \sigma | orb. tipo \pi \rangle = \langle orb. tipo \pi | orb. tipo \sigma \rangle = 0$$

No implica que los conjuntos  $s$  y  $p$  sean completamente independientes. Así, el método Hartree-Fock el operador de Fock lo es de ambos conjuntos de orbitales.

### MÉTODO DE HUCKEL

#### DESCRIPCIÓN DE ENLACES TIPO $\pi$

Es un método aproximado, semiempírico, que se basa en los siguientes supuestos:

- Utiliza la separación . Desprecia la dependencia entre orbitales  $\sigma$  y  $\pi$ .
- Solo estudia los  $N_p$  electrones  $p$  mediante un hamiltoniano aproximado efectivo.
- Utiliza la aproximación OM-CLOA, considerando un orbital  $p_z$  por cada átomo distinto de hidrógeno.
- Aplica el método variacional lineal, aproximando las integrales correspondientes por los siguientes términos, para el caso de hidrocarburos planos. Los orbitales  $p_z$  sólo provienen de átomos de  $C$ .
- En caso de existir heteroátomos ( $X = N, O, \dots$ ) que aportan orbitales  $p_z$ .
- Los valores de los parámetros  $\alpha, \beta, h_x, h_{X-Y}$ , se obtienen por ajuste a datos experimentales.



SISTEMAS  $\pi$ -ELECTRÓNICOS PLANOS

La **ENERGÍA  $\pi$ -ELECTRÓNICA** se calcula como suma de las autoenergías de los orbitales ocupados.

$$E_{\pi} = \sum_i n_i \varepsilon_i; \quad n_i = \begin{cases} 2: \text{orbital doblemente ocupado} \\ 1: \text{orbital simplemente ocupado} \\ 0: \text{orbital vacío} \end{cases}$$

La **DENSIDAD DE CARGA  $\pi$ -ELECTRÓNICA**, sobre un átomo  $r$  se puede estimar como:

$$q_r = \sum_i n_i c_{ir}^2$$

Donde  $c_{ir}$  es el coeficiente del orbital  $p_z$  del átomo  $r$  en el OM ocupado  $i$ -ésimo. La carga sobre un átomo no es un observable mecanocuántico.

Además, tenemos el **ORDEN DE ENLACE  $\pi$  ENTRE DOS ÁTOMOS VECINOS**  $r$  y  $s$ , tal que:

$$p_{rs} = \sum_i n_i c_{ir} c_{is}$$

## TEMA 3: VIBRACIÓN Y ROTACIÓN DE MOLÉCULAS DIATÓMICAS

### 3.1.- MOVIMIENTO NUCLEAR EN MOLÉCULAS DIATÓMICAS

Para el estudio de los movimientos de rotación y vibración → resolver E.S. internuclear  
 ≡ a la E.S. de una partícula libre con masa  $\mu$  (masa reducida). De tal forma que:

Coordenada Radial → **MOVIMIENTO VIBRACIONAL**

Coordenadas Angulares → **MOVIMIENTO ROTACIONAL**

Donde la E.S. internuclear:

$$\hat{H}_{int}\psi_{int}(r, \theta, \phi) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] \psi_{int}(r, \theta, \phi) = E_{int}\psi_{int}$$

Entonces, sabiendo que  $\hat{L}^2\psi = \hbar^2 J(J+1)\psi$ , por tanto, si tenemos en cuenta que:

$$\psi = R(r)Y_J^M(\theta, \phi)$$

Con  $Y_J^M$  los armónicos esféricos. Entonces:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left( \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right) + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] R(r) = E_{int}R(r)$$

Entonces el objetivo es obtener  $R(r)$ , que también depende de  $J$ . Si escribimos:

$$R(r) = \frac{S(r)}{r}$$

Y escribiendo un potencial efectivo como:

$$V_{ef}(r) = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r)$$

Llegamos a que:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left( \frac{d^2}{dr^2} \right) + V_{ef}(r) \right] S(r) = E_{int}S(r)$$

### CONSIDERACIONES

- Si  $J = 0$ , no existe rotación, por lo que  $V_{ef} = V(r)$ .
  - Un nivel de vibracional dado → molécula vibra entorno a un punto de equilibrio.
  - Clásicamente, las distancias internucleares máxima y mínima vienen dadas por sus puntos de corte con la curva de energía potencial → **PUNTOS DE RETORNO**.
- $J \neq 0$  → vibración y rotación simultáneas.
  - Nivel vibracional se desplaza a energías altas por la contribución rotacional.
  - Amplitud del movimiento clásico aumenta (alejamiento centrífugo).
  - Término rotacional de la ecuación → **TÉRMINO DE DISTORSIÓN CENTRÍFUGA**.

Entonces, para resolver la ec. Radial, suponemos que  $V(r)$  lo sabemos y se puede desarrollar en serie de Taylor en un punto  $r_e$ , truncando a segundo orden.

Entonces nos da que:

$$V(r) \cong V(r_e) + \frac{1}{2} \left( \frac{d^2 V(r)}{dr^2} \right)_{r_e} (r - r_e)^2$$

Donde:

$$k_e = \left( \frac{d^2 V(r)}{dr^2} \right)_{r_e}$$

Que equivale a una ecuación clásica de un oscilador armónico con constante de fuerza  $k_e$ .

Si consideramos la energía nula para el punto de equilibrio y desarrollando en serie de Taylor el término de distorsión centrífuga, quedándonos con el 1er término, llegamos a la Ec. Radial del oscilador armónico, o conocida como **ROTOR RÍGIDO**:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left( \frac{d^2}{dr^2} \right) + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu r_e^2} + \frac{k_e}{2} (r - r_e)^2 \right] S(r) = E_{int} S(r)$$

Haciendo los cambios de variables a  $q = r - r_e$  y  $E' = E - \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu r_e^2}$ , tenemos:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left( \frac{d^2}{dq^2} \right) + \frac{k_e}{2} q^2 \right] S(q) = E' S(q)$$

Que sería la Ec del oscilador armónico unidimensional, con niveles de energía:

$$E' = \left( v + \frac{1}{2} \right) h\nu_e$$

Con frecuencia vibracional armónica:

$$\nu_e = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{k_e}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Entonces se obtiene que:

$$E_{v,J} = \left( v + \frac{1}{2} \right) h\nu_e + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu r_e^2}$$

Introduciendo la **CONSTANTE ROTACIONAL**  $B_e$ :

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 \mu r_e^2}$$

La **ENERGÍA DE ROTACIÓN Y VIBRACIÓN** de la molécula será:

$$E_{v,J} = \left( v + \frac{1}{2} \right) h\nu_e + J(J+1)hB_e$$

Finalmente, la función de onda será:

$$\psi_{int}(r, \theta, \phi) = \frac{S_v(r)}{r} Y_J^M(\theta, \phi)$$

Con:

$$S_v(q) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} \frac{1}{(2^v v!)^{\frac{1}{2}}} H_v\left(\alpha^{\frac{1}{2}} q\right) \exp\left[-\frac{\alpha q^2}{2}\right]$$

Donde:

$$H_n(z) = (-1)^n e^{z^2} \frac{d^n}{dz^n} (e^{-z^2}) \rightarrow \text{polinomios de Hermite}$$

$$\alpha = \frac{4\pi^2 \nu_e \mu}{h} \rightarrow \text{constante característica del oscilador}$$

### **3.2.- CORRECCIONES DE ANARMONICIDAD Y DISTORSIÓN CENTRÍFUGA**

La aproximación del rotor rígido es válido para estados poco excitados, cercanos al fundamental.

Para describir estados más excitados debemos incluir más términos al desarrollo en serie de Taylor del potencial.

Al aumentar de grado en el desarrollo, podemos hacer uso de la teoría de perturbaciones, así tendremos el hamiltoniano de la perturbación como:

$$\hat{H}^{(1)} = k_1 q + k_2 q^2 + k_3 q^3 + k_4 q^4$$

Entonces, tendremos que, la corrección de la energía con la perturbación será:

$$E_{v,J}^{(1)} = \langle v | \hat{H}^{(1)} | v \rangle$$

Las potencias impares de  $q$  se anulan, quedando solo los términos de  $q^2$  y  $q^4$ . Así:

$$E_{v,J}^{(1)} = k_2 \left( \frac{v + \frac{1}{2}}{\alpha} \right) + k_4 \frac{3(2v^2 + 2v + 1)}{4\alpha^2}$$

Donde:

$$k_2 = \frac{3J(J+1)hB_e}{r_e^2}; \quad k_4 = \frac{1}{4!} \left( \frac{d^4 V(r)}{dr^4} \right)_{r_e}$$

Para calcularse los términos lineales y cúbicos, se debe calcular la perturbación a segundo orden, de tal forma que, se debe aplicar:

$$E_{v,J}^{(2)} = \sum_{v' \neq v} \frac{|k_1 \langle v' | q | v \rangle + k_3 \langle v' | q^3 | v \rangle|^2}{E_v^0 - E_{v'}^0}$$

Por tanto, la corrección a segundo orden será:

$$E_{v,J}^{(2)} = -\frac{k_3(30v^2 + 30v + 11)}{8\alpha^2 h v_e} - \frac{2hB_e^2[J(J+1)]^2}{\alpha r_e^2 v_e} + \frac{6B_e k_3 \left(v + \frac{1}{2}\right) J(J+1)}{\alpha^2 r_e v_e}$$

Entonces, la energía total, con las correcciones, será:

$$E_{v,J} = \left(v + \frac{1}{2}\right) h v_e + J(J+1) h B_e + \frac{3hB_e J(J+1) \left(v + \frac{1}{2}\right)}{\alpha r_e^2} + \frac{3k_4(2v^2 + 2v + 1)}{\alpha^2 r_e v_e} \\ - \frac{k_3(30v^2 + 30v + 11)}{8\alpha^2 h v_e} - \frac{2hB_e^2[J(J+1)]^2}{\alpha r_e^2 v_e} + \frac{6B_e k_3 \left(v + \frac{1}{2}\right) J(J+1)}{\alpha^2 r_e v_e}$$

Haciendo arreglos, llegamos a obtener las posiciones de las **LÍNEAS ESPECTRALES** en nº de ondas, tal que:

$$\frac{E_{v,J}}{hc} = \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) + B_e J(J+1) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2}\right) J(J+1) - D_e [J(J+1)]^2$$

Donde tendremos las **CONSTANTES ESPECTROSCÓPICAS**:

$$\omega_e = \frac{v_e}{c} = \frac{1}{2\pi c} \left(\frac{k_e}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad B_e = \frac{h}{8\pi^2 \mu r_e^2 c}$$

Donde se destaca la **CONSTANTE DE DISTORSIÓN CENTRÍFUGA**:

$$D_e = \frac{4B_e^3}{\omega_e^2}$$

Y:

$$\omega_e x_e = \frac{6B_e^2 r_e^4}{\omega_e^2 hc} \left[ \frac{5B_e k_3 r_e^2}{\omega_e^2 hc} - k_4 \right], \quad \alpha_e = -\frac{6B_e^2}{\omega_e} \left[ 1 + \frac{4k_3 B_e r_e^3}{\omega_e^2 hc} \right]$$

Analicemos que contribuye cada término:

$$\omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2$$

Solo afecta a niveles de vibración. Es denominado **TÉRMINO DE ANARMONICIDAD**.

$$\alpha_e \left(v + \frac{1}{2}\right) J(J+1)$$

Afecta a los niveles vibracionales y rotacionales. Es denominado **INTERACCIÓN VIBRACIÓN-ROTACIÓN**.

Al aumentar la energía vibracional, aumenta la distancia internuclear y aparece un momento de inercia. Por tanto tendremos menor energía rotacional. Por tanto se introduce una constante rotacional efectiva dependiente del estado vibracional:

$$B_v = B_e - \alpha_e \left( v + \frac{1}{2} \right) \\ D_e [J(J+1)]^2$$

Solo afecta a los niveles rotacionales. Es denominado **DISTORSIÓN CENTRÍFUGA POR ROTOR NO RÍGIDO**.

Para representar la energía potencial en todo el rango de separaciones nucleares, damos funciones potencial empíricas con parámetros ajustables. Así, introducimos el **POTENCIAL DE MORSE**:

$$V_M(r) = D_e [1 - \exp(-a(r - r_e)^2)]$$

Con  $D_e$  la **ENERGÍA DE DISOCIACIÓN** y  $a$  un parámetro ajustable. Se puede resolver la E.S. mediante este potencial analíticamente, obteniendo:

$$E_{v,J} = 4D_e \left[ \frac{v + \frac{1}{2}}{S} - \frac{\left( v + \frac{1}{2} \right)^2}{S^2} \right]$$

Para  $J = 0$ .  $S$  es un parámetro adimensional:

$$S = \frac{(8\mu D_e)^{\frac{1}{2}}}{a\hbar}$$

Para el potencial de Morse, tenemos que:

$$\omega_e = \frac{a}{\pi c} \left( \frac{D_e}{2\mu} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad \omega_e x_e = \frac{hc}{4D_e} \omega_e^2$$

### 3.3.- REGLAS DE SELECCIÓN

Reglas de selección más fuertes → las de dipolo eléctrico → calcular el momento dipolar de transición eléctrico. Con la aproximación de Born-Oppenheimer:

$$\psi = \psi_{el} \psi_{nuc}$$

Para transiciones sin cambio de estado, tenemos que:

$$\langle \psi | \hat{\mu} | \psi' \rangle = \iint \psi_{el}^* \psi_{nuc}^* \hat{\mu} \psi_{el} \psi'_{nuc} d\tau_{el} d\tau_{nuc}$$

Donde  $\hat{\mu} = -\sum_i e r_i + Z_a e r_a + Z_b e r_b$  el operador momento dipolar. Si definimos como el **MOMENTO DIPOLAR ELÉCTRICO PERMANENTE** como:

$$\mu_e = \int \psi_{el}^* \hat{\mu} \psi_{el} d\tau_{el}$$

Tenemos:

$$\langle \psi | \hat{\mu} | \psi' \rangle = \int \mu_e \psi_{nuc}^* \psi'_{nuc} d\tau_{nuc}$$

Por simetría → el **VECTOR MOMENTO DIPOLAR PERMANENTE ALINEADO CON EJE INTERNUCLEAR** será:

$$\vec{\mu}_e = \mu_e(r) [\sin \theta \cos \phi \hat{i} + \sin \theta \sin \phi \hat{j} + \cos \theta \hat{k}]$$

Que depende de la separación internuclear  $r$ . Aplicando esto y las funciones de onda obtenidas antes para el rotor rígido ( $S(r)$  no depende de  $J$ ):

$$\psi_{int} = \frac{S_v(r)}{r} Y_J^M(\theta, \phi)$$

Esto resulta en que seguirán las mismas reglas de selección para los números cuánticos rotacionales:

$$\Delta J = \pm 1, \Delta M = 0, \pm 1$$

### ESPECTROS DE ROTACIÓN PURA

Corresponden a  $\Delta v = 0$ , donde la regla de selección será  $\Delta J = \pm 1$ . Los  $n^\circ$  de ondas de las líneas espectrales:

$$\tilde{\nu}(J \rightarrow J+1) = 2(J+1) \left[ B_e - \alpha_e \left( v + \frac{1}{2} \right) \right] - 4D_e(J+1)^3$$

- Si  $\alpha_e$  y  $D_e$  son despreciables frente a  $B_e \equiv$  aprox. Rotor rígido → equiespaciadas.
- $B_e$  es del orden de varias decenas de  $\text{cm}^{-1}$  → región de microondas hasta infrarrojo lejano.
- Modelo rotor no rígido → constante de acoplamiento vibración-rotación  $B_e$  hace que los  $n^\circ$  de onda rotacionales dependan del  $n^\circ$  cuántico vibracional, haciendo necesario el uso de la const. Rot. Efectiva:

$$\tilde{\nu}(J \rightarrow J+1) = 2(J+1)B_v - 4D_e(J+1)^3$$

Si  $D_e$  es despreciable → líneas equiespaciadas con separación  $2B_v$ .

- $T$  ambiente → poblado significativamente nivel vibracional fundamental ( $v = 0$ ). Si aumentamos  $T$  → se poblan los primeros niveles vibracionales excitados → darán lugar a sus propios espectros de rotación pura con valores de  $B_v$  ligeramente diferentes de  $B_0$ .
- Medida precisa de las diferencias en  $n^\circ$  de ondas entre líneas rotacionales → la separación entre líneas disminuyen al aumentar  $J$  → permite determinar los valores de las constantes espectroscópicas rotacionales ( $n^\circ$  suficiente de líneas espectrales).

### 3.4.- ESPECTROS DE VIBRACIÓN-ROTACIÓN

#### MODELO DE OSCILADOR ARMÓNICO Y ROTOR RÍGIDO

Reglas de selección →  $\Delta J = \pm 1; \Delta v = \pm 1$

Niveles de energía ( $\text{cm}^{-1}$ ):

$$\frac{E_{v,J}}{hc} = \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) + B_e J(J+1)$$

En un espectro de absorción:

- Nº cuántico vibracional  $\Delta v = +1$
- Nº cuántico rotacional puede aumentar o disminuir  $\Delta J = \pm 1$

Entonces, tendremos que, los nº de ondas correspondientes son:

- $\tilde{\nu}_R[v \rightarrow v+1, J \rightarrow J+1] = \omega_e + 2(J+1)B_e, J = 0, 1, 2, \dots$
- $\tilde{\nu}_P[v \rightarrow v+1, J \rightarrow J-1] = \omega_e - 2JB_e, J = 1, 2, 3, \dots$

Entonces:

- El espectro de vibración-rotación está compuesto de dos ramas, la rama  $R(\Delta J = +1)$  y la rama  $P(\Delta J = -1)$ .
- Las líneas de cada rama se denotan como  $R$  o  $P$ .
- El espacio entre líneas son de  $2B_e$ .
- La distancia entre las primeras líneas de cada rama es  $4B_e$ .
- En el centro entre ambas está el valor  $\omega_e$  (debería aparecer la línea espectral de vibración pura, si está permitida)  $\rightarrow$  esta posición se denomina **CENTRO u ORIGEN DE BANDA**.
- Constante espectroscópica armónica  $\in [100, 4000] \text{ cm}^{-1}$ .
- Espectros vib-rot  $\rightarrow$  aparecen en el IR (10, 13000)  $\text{ cm}^{-1}$ .

#### EFFECTOS DE ANARMONICIDAD, DISTORSIÓN CENTRÍFUGA E INTERACCIÓN VIB-ROT

Ahora, las transiciones vibracionales permitidas corresponden a  $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$

Posición del origen de banda:

$$\tilde{\nu}_0(v \rightarrow v') = \omega_e(v' - v) - \omega_e x_e[v'(v' + 1) - v(v + 1)]$$

- $T$  ambiente  $\rightarrow$  población de niveles excitados despreciable.
- Transiciones más intensas, del fundamental a los excitados:
  - Transición  $0 \rightarrow 1$ : da lugar a la denominada **BANDA FUNDAMENTAL**.
  - Transición  $0 \rightarrow 2$ : da lugar a la **BANDA DE PRIMER SOBRETONO**.
  - Y así sucesivamente...
- Origen de bandas para estas transiciones:

$$\tilde{\nu}_0(v \rightarrow v') = \omega_e v' - \omega_e x_e v'(v' + 1)$$

- Constante anarmonicidad  $\ll$  constante armónica (su efecto se acentúa cuando subimos  $v'$ ).
- Intensidad de las bandas sobretono disminuyen al aumentar  $v'$  (disminuyen progresivamente los valores de los momentos dipolares de transición).
- $T$  aumenta lo suficiente (o frec. vibración baja)  $\rightarrow$  se observan bandas que parten de niveles vibracionales excitados  $\rightarrow$  se denominan **BANDAS CALIENTES**.



ESTRUCTURA ROTACIONAL DE LAS BANDAS DE VIBRACIÓN-ROTACIÓN

Bandas de vibración-rotación → ramas  $R$  y  $P$ .

Nº de onda de las líneas de la rama  $R$  ( $J = 0, 1, 2, \dots$ ):

$$\begin{aligned} & \tilde{\nu}_R(\nu \rightarrow \nu', J \rightarrow J+1) \\ &= \tilde{\nu}_0(\nu \rightarrow \nu') + [2B_e - \alpha_e(\nu' + \nu + 1)](J+1) - \alpha_e(\nu' - \nu)(J+1)^2 \\ &+ 4D_e(J+1)^3 \end{aligned}$$

- Términos negativos predominan para  $J$  grandes.
- Se puede dar inversión de las líneas para un  $J$  dado.

Nº de onda de las líneas de la rama  $P$  ( $J = 1, 2, 3, \dots$ ):

$$\begin{aligned} & \tilde{\nu}_R(\nu \rightarrow \nu', J \rightarrow J-1) \\ &= \tilde{\nu}_0(\nu \rightarrow \nu') - [2B_e - \alpha_e(\nu' + \nu + 1)](J+1) - \alpha_e(\nu' - \nu)(J+1)^2 \\ &+ 4D_e(J+1)^3 \end{aligned}$$

Variación de las intensidades de las bandas:

- Intensidades de las líneas de absorción  $\propto$  población del nivel de origen de la transición.
- Varían proporcionalmente al cuadrado del momento dipolar de transición.
- Para transiciones de vib-rot de una banda, varía relativamente poco con  $J$ .

Dependen de las poblaciones relativas de los estados rotacionales, por lo que:

$$\frac{N_{v,J}}{N_{v,0}} = (2J+1) \exp \left[ -\frac{B_e J(J+1)}{k_B T} \right]$$

Valor de  $J$  correspondiente al valor máximo de intensidad, sabiendo la constante espectroscópica rotacional, permite estimar la temperatura de la muestra, por lo que:

$$J_{max} = \left( \frac{k_B T}{2B_e h} \right)^{\frac{1}{2}} - \frac{1}{2}$$

## TEMA 4: ROTACIÓN Y VIBRACIÓN DE MOLÉCULAS POLIATÓMICAS

### 4.1.- ROTACIÓN DE MOLÉCULAS POLIATÓMICAS

Clásicamente, para describir de la rotación de un cuerpo rígido  $\rightarrow$  vector velocidad angular  $\vec{\omega}$ . Entonces la velocidad de cada partícula:

$$\vec{v}_i = \vec{\omega} \times \vec{R}_i$$

Y el momento angular del cuerpo rígido:

$$\vec{L} = \sum_i \vec{R}_i \times (m_i \vec{v}_i) = \sum_i m_i \vec{R}_i \times (\vec{\omega} \times \vec{R}_i) = I \vec{\omega}$$

Donde  $I$  es el tensor de inercia.

$$I = \begin{pmatrix} \sum_i m_i (Y_i^2 + Z_i^2) & -\sum_i m_i X_i Y_i & -\sum_i m_i X_i Z_i \\ -\sum_i m_i X_i Y_i & \sum_i m_i (X_i^2 + Z_i^2) & -\sum_i m_i Z_i Y_i \\ -\sum_i m_i X_i Z_i & -\sum_i m_i Z_i Y_i & \sum_i m_i (X_i^2 + Y_i^2) \end{pmatrix}$$

Con:

- Elementos de las diagonales  $\rightarrow$  **MOMENTOS DE INERCIA**.
- Elementos no diagonales  $\rightarrow$  **PRODUCTOS DE INERCIA**.

Es simétrico, por lo que puede ser diagonalizado. De tal forma que tendremos una base de vectores  $\vec{A}, \vec{B}, \vec{C}$  (ejes de rotación) los cuales hacen que:

$$I = \begin{pmatrix} I_A & 0 & 0 \\ 0 & I_B & 0 \\ 0 & 0 & I_C \end{pmatrix}$$

Donde tendremos los **MOMENTOS PRINCIPALES DE INERCIA**. De tal forma que:

$$\begin{cases} I_A = \sum_i m_i (B_i^2 + C_i^2) \\ I_B = \sum_i m_i (A_i^2 + C_i^2) \\ I_C = \sum_i m_i (A_i^2 + B_i^2) \end{cases}$$

Los momentos angulares serán:

$$L_i = I_i \omega_i$$

Con  $i = A, B, C$ . La energía de rotación viene dada por:

$$E_{rot} = \frac{1}{2} \vec{\omega} \cdot \vec{L}$$

Donde, en el sistema de ejes principales:

$$\vec{\omega} \cdot \vec{L} = \omega_A L_A + \omega_B L_B + \omega_C L_C$$

Y la energía ahora será:

$$E_{rot} = \frac{1}{2}I_A\omega_A^2 + \frac{1}{2}I_B\omega_B^2 + \frac{1}{2}I_C\omega_C^2 = \frac{1}{2}\left(\frac{L_A^2}{I_A} + \frac{L_B^2}{I_B} + \frac{L_C^2}{I_C}\right)$$

Y el hamiltoniano:

$$\hat{H}_{rot} = \frac{1}{2}\left(\frac{\hat{L}_A^2}{I_A} + \frac{\hat{L}_B^2}{I_B} + \frac{\hat{L}_C^2}{I_C}\right)$$

### TROMPO ESFÉRICO

Dependiendo del valor de  $I_A, I_B, I_C$ ; que, por convenio se cumple que:

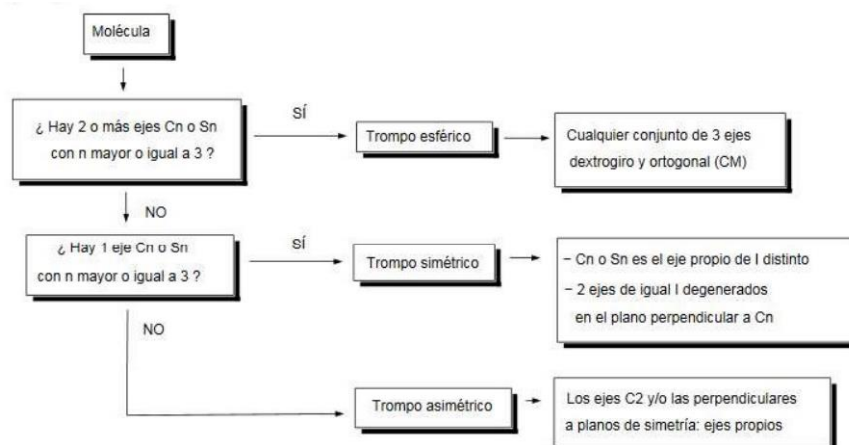
$$I_A \leq I_B \leq I_C$$

Entonces:

- $I_A = 0; I_B = I_C \rightarrow$  **ROTOR LINEAL** (moléculas lineales  $CO_2, HCN, \dots$ ).
- $I_A = I_B = I_C \rightarrow$  **TROMPO ESFÉRICO** ( $CH_4, UF_6$ ).
- $I_A < I_B = I_C \rightarrow$  **TROMPO SIMÉTRICO ALARGADO (PROLATE)** ( $NH_3, CH_3Cl$ )
- $I_A = I_B < I_C \rightarrow$  **TROMPO SIMÉTRICO ACHATADO (OBLATE)** (Benceno,  $SO_3, CHCl_3$ ).
- $I_A \neq I_B \neq I_C \rightarrow$  **TROMPO ASIMÉTRICO** (agua, etileno, naftaleno).

### SIMETRÍA

Gracias a los grupos de simetría, permiten la clasificación de las moléculas y la localización de los ejes principales de inercia:



- Lineales  $\rightarrow$  eje internuclear ( $C_{\infty V}, D_{\infty h}$ )
- Trompo-simétricas  $\rightarrow$  eje de simetría  $C_n$  o  $S_n$ , con  $n \geq 3$ . ( $C_n$  coincide con eje principal  $\neq$  a los otros dos).
- Trompo-esféricas  $\rightarrow$  2 o más ejes  $C_n$  ( $n > 2$ ) no coincidentes ( $T_d, O_h, I_h$ ).
- Trompo-asimétricas  $\rightarrow$  presencia de ejes  $C_2$ .

Si aplicamos la ecuación de Schrödinger rotacional, obtendremos resultados parecido como que los autovalores de:

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

$$\hat{L}_z \rightarrow M\hbar, \quad M = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

#### CASO: TROMPO ESFÉRICO

En este caso  $I_A = I_B = I_C = I$ . Entonces:

$$\hat{H}_{rot} = \frac{\hat{L}^2}{2I}$$

Y la energía:

$$E_J = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I}$$

Con  $J = 0, 1, 2, \dots$

#### CASO: TROMPO SIMÉTRICO ACHATADO

Tenemos que  $I_A = I_B < I_C$ , por tanto  $C$  es el eje de simetría. El hamiltoniano se puede escribir como:

$$\hat{H}_{rot} = \frac{\hat{L}^2 - \hat{L}_C^2}{2I_B} + \frac{1}{2I_C}\hat{L}_C^2$$

Dicho hamiltoniano conmuta con  $\hat{L}_C$ . Definimos:

$$\hat{L}_C\psi = K\hbar\psi$$

Con  $K = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J$ . Si aplicamos el hamiltoniano antes descrito y definimos las **CONSTANTES ROTACIONALES MOLECULARES**:

$$A = \frac{h}{8\pi^2 I_A}; \quad B = \frac{h}{8\pi^2 I_B}; \quad C = \frac{h}{8\pi^2 I_C}$$

Entonces, la energía:

$$E_{JK} = hBJ(J+1) + h(C-B)K^2$$

Donde para este caso  $(B-C) < 0 \rightarrow$  la energía rotacional para un  $J$  dado disminuye con el valor absoluto de  $K$ .

#### CASO: TROMPO SIMÉTRICO ALARGADO

Ahora tenemos que  $I_A < I_B = I_C$ . Siguiendo el mismo procedimiento, llegamos a que la energía es:

$$E_{JK} = hBJ(J+1) + h(A-B)K^2$$

Donde  $(A-B) > 0 \rightarrow$  la energía rotacional para un  $J$  dado aumento con el valor absoluto de  $K$ .

AUTOFUNCIONES

Las autofunciones son a la vez autofunciones de  $\hat{L}_z$  y  $\hat{L}_C$ . Tal que:

$$|\psi_{JKM}\rangle = G_{JKM}(\theta)T_M(\phi)R_K(\chi)$$

Donde:

$$T_M(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{iM\phi}; \quad R_K(\chi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{iK\chi}$$

Funciones propias de los operadores antes dichos. Las funciones  $G_{JKM}(\theta)$  se obtienen resolviendo la ec. diferencial de la ec. de Schrödinger para el trompo simétrico.

Consideraciones:

- Funciones de onda dependientes de los n<sup>º</sup> cuánticos rotacionales ( $J, K, M$ ).
- Niveles energéticos  $\rightarrow$  dependientes de  $J$  y  $K^2$ .
- Niveles energéticos degenerados por  $M \rightarrow (2J + 1)$ .
- Para  $K \neq 0$ , degeneración adicional de grado 2  $\rightarrow (4J + 2)$ .

Para las funciones de onda del trompo esférico:

- Las mismas que para el trompo simétrico, pero con mayor degeneración (solo dependen del número  $J$ ).
- $K$  y  $M$  pueden tomar  $(2J + 1)$  valores para cada  $J$ .
- Degeneración total  $\rightarrow (2J + 1)^2$ .

DISTORSIÓN CENTRÍFUGA

La distorsión centrífuga viene dada por efectos de fuerzas centrífugas, de tal forma que afecta a los niveles energéticos de tal forma que:

$$E_{JK} = BJ(J + 1) + (C - B)K^2 - D_J J^2(J + 1)^2 - D_{JK} J(J + 1)K^2 - D_K K^4$$

Para el caso del trompo simétrico achatado.

$$E_{JK} = BJ(J + 1) + (A - B)K^2 - D_J J^2(J + 1)^2 - D_{JK} J(J + 1)K^2 - D_K K^4$$

Para el caso del trompo simétrico alargado. Donde tendremos que:

- $D_J \rightarrow$  asociada a variación del momento angular total.
- $D_K \rightarrow$  asociada a la variación de la componente respecto al eje principal de simetría.
- $D_{JK} \rightarrow$  debida a la interacción entre ambos tipos de movimiento.

En cualquier caso, las transiciones rotacionales ( $\Delta J = 0, \pm 1$ ) tienen como valores de frecuencia:

$$\nu_{J,K \rightarrow J+1,K} = E_{J+1,K} - E_{JK} = 2B(J + 1) - 4D_J(J + 1)^3 - 2D_{JK}(J + 1)K^2$$

Los dos primeros términos = moléculas lineales. El tercer término desdobra cada línea asociada a la transición  $J \rightarrow J + 1$  en los  $J + 1$  valores que pueda tomar  $K^2$ , para cada valor de  $J$ . Aparecen desdoblados en espectros de alta resolución.

TROMPO ASIMÉTRICO

Para las funciones de onda, se construye haciendo combinación lineal de funciones de prueba

$$|\varphi_{JKM}^{(i)}\rangle = \sum_{J'} \sum_{K'} \sum_{M'} C_{J'K'M'}^{(i)} |\psi_{J'K'M'}\rangle$$

Al conmutar el hamiltoniano con  $\hat{L}^2$  y  $\hat{L}_z$ , solo tendremos funciones de onda con el mismo  $J$  y  $M$ , dejando solo un sumatorio. Aplicando la condición de mínimo para la integral variacional, se deberá resolver el determinante asociado:

$$|H_{KK'} - E\delta_{KK'}| = 0$$

Con  $H_{KK'} = \langle \psi_{JKM} | \hat{H} | \psi_{JK'M} \rangle$ .

La tabla de energías dependiendo de  $J$  y  $K$  será la siguiente:

$J_K$	$E(J_K)/h$
$0_0$	0
$1_1$	$A + B$
$1_0$	$A + C$
$1_{-1}$	$B + C$
$2_2$	$2A + 2B + 2C + 2\sqrt{(B - C)^2 + (A - C)(A - B)}$
$2_1$	$4A + B + C$
$2_0$	$A + 4B + C$
$2_{-1}$	$A + B + 4C$
$2_{-2}$	$2A + 2B + 2C - 2\sqrt{(B - C)^2 + (A - C)(A - B)}$
$3_3$	$5A + 5B + 2C + 2\sqrt{4(A - B)^2 + (A - C)(B - C)}$
$3_2$	$5A + 2B + 5C + 2\sqrt{4(A - C)^2 + (A - B)(B - C)}$
$3_1$	$2A + 5B + 5C + 2\sqrt{4(B - C)^2 + (A - B)(A - C)}$
$3_0$	$4A + 4B + 4C$
$3_{-1}$	$5A + 5B + 2C - 2\sqrt{4(A - B)^2 + (A - C)(B - C)}$
$3_{-2}$	$5A + 2B + 5C - 2\sqrt{4(A - C)^2 + (A - B)(B - C)}$
$3_{-3}$	$2A + 5B + 5C - 2\sqrt{4(B - C)^2 + (A - B)(A - C)}$

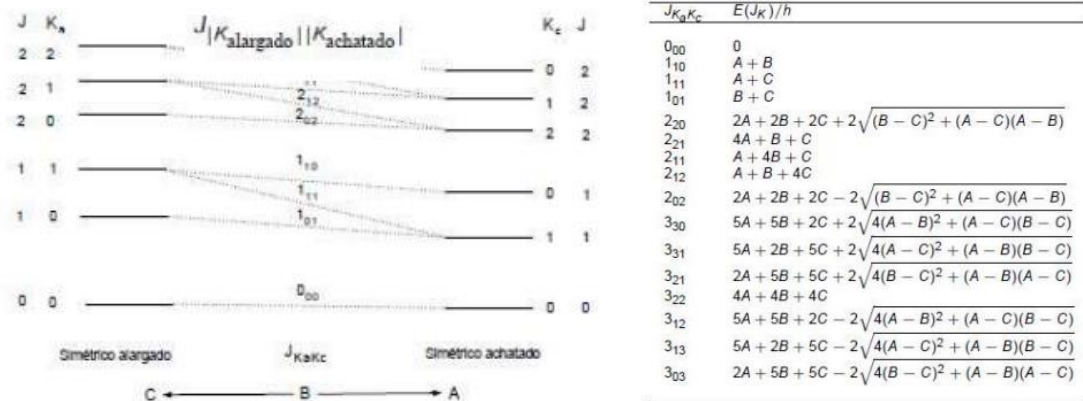
Podemos además considerar que un trompo asimétrico es una combinación entre un trompo simétrico achatado y un trompo simétrico alargado. Entonces se puede construir un diagrama para sus niveles de energía:

- Usar los valores de  $A$  y  $C \rightarrow$  niveles de energía de trompo simétrico alargado y achatado.
- Se interpola los niveles de los trompos simétricos, conservando el valor de  $J$ .

Los niveles se designan según el valor de  $J$  y los valores de  $|K|$ . Se define entonces el **PARÁMETRO DE SIMETRÍA** como:

$$\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C}$$

Que puede tomar valores  $-1 < \kappa < 1$ . En las imágenes vemos los niveles de energía y su valor.



### REGLAS DE SELECCIÓN

Es necesario que la molécula tenga momento dipolar permanente distinto de cero:

- **Trompo esférico:** momento dipolar nulo → prohibidas transiciones rotacionales.
- Ocurre similarmente como trompos simétricos planos (benceno) y moléculas lineales simétricas (CO<sub>2</sub>).
- **Trompos simétricos** (alargado y achatado): las reglas de selección son las siguientes:

$$\Delta J = 0, \pm 1; \Delta K = 0; \Delta M = 0, \pm 1$$

- **Trompos asimétricos:** las reglas de selección:

$$\Delta J = 0, \pm 1; \Delta M = 0, \pm 1$$

Para este tipo de trompos no es bueno el nº cuántico  $K$ , pero si es útil para los niveles rotacionales ( $K_a, K_c$ ). Puede tener tres tipos de transiciones rotacionales:

- **Tipo a:**  $\Delta K_a = 0, (\pm 2, \pm 4, \dots)$ ;  $\Delta K_c = \pm 1, (\pm 3, \pm 5, \dots)$ .
- **Tipo b:**  $\Delta K_a = \pm 1, (\pm 3, \pm 5, \dots)$ ;  $\Delta K_c = \pm 1, (\pm 3, \pm 5, \dots)$ .
- **Tipo c:**  $\Delta K_a = \pm 1, (\pm 3, \pm 5, \dots)$ ;  $\Delta K_c = 0, (\pm 2, \pm 4, \dots)$ .

Las transiciones entre paréntesis son más débiles.

- **Moléculas lineales:** reglas de selección:

$$\Delta J = \pm 1; \Delta M = 0, \pm 1$$

### 4.2.- VIBRACIÓN DE MOLÉCULAS POLIATÓMICAS

Para las moléculas poliatómicas existen  $3N - 6$  grados de libertad ( $3N - 5$  para el caso lineal).  $3N$  asociado al movimiento nuclear, 3 coordenadas para localizar el CM y 3 (2) para determinar su orientación. Para cada g.l. vibracional le corresponde un modo vibracional.

#### MODOS NORMALES

Representar los modos de vibración → usar **COORDENADAS NORMALES DE VIBRACIÓN** tal que el potencial molecular sea suma de potenciales armónicos:

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} k_i Q_i^2$$

Un **MODO NORMALES** es el desplazamiento colectivo, independiente y síncrono de un grupo de átomos que puede ser excitados vibracionalmente sin provocar la excitación de otros modos normales.

En un modo normal, todos los átomos vibran alrededor de sus posiciones de equilibrio a la misma frecuencia y fase. Las amplitudes si pueden ser diferentes.

Introducimos las coordenadas cartesianas ponderadas:

$$q_x = \sqrt{m}(x - x_e); \quad q_y = \sqrt{m}(y - y_e); \quad q_z = \sqrt{m}(z - z_e)$$

La energía cinética y potencial:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{dq_i}{dt} \right)^2$$

$$V \approx \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} f_{ij} q_i q_j$$

Con  $V_e = 0$ . Las ecuaciones de movimiento:

$$\frac{d^2 q_i}{dt^2} + \sum_j f_{ij} q_j = 0$$

Para  $k = 1, \dots, 3N$ . Si hacemos un cambio de variables a otras  $Q_i$  tal que  $q_i$  sean combinación lineal de estas nuevas, tenemos que las energías cinéticas y potencial serán:

$$\left\{ \begin{array}{l} T = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N} \left( \frac{dQ_k}{dt} \right)^2 \\ V = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N} \lambda_k Q_k^2; \quad \lambda_k = \left( \frac{\partial^2 V}{\partial Q_k^2} \right) \end{array} \right.$$

Entonces las ecuaciones de movimiento:

$$\frac{d^2 Q_i}{dt^2} + \lambda_i Q_i^2 = 0 \Rightarrow Q_i(t) = B_i \sin(\sqrt{\lambda_i} t + \epsilon_i)$$

Con  $i = 1, \dots, 3N$ . Entonces:

$$q_k(t) = \sum_{i=1}^{3N} L_{ki} B_i \sin(\sqrt{\lambda_i} t + \epsilon_i) = \sum_{i=1}^{3N} A_{ki} \sin(\sqrt{\lambda_i} t + \epsilon_i)$$

Con  $k = 1, \dots, 3N$ .  $Q_i$  se denominan **COORDENADAS NORMALES DE VIBRACIÓN**.



NOTACIÓN MATRICIAL

Si usamos esta notación matricial, más compacta, es mucho más visual, de tal forma que:

- Coordenadas de desplazamiento ponderadas  $\rightarrow q$  (*vector columna*).
- Coordenadas normales  $\rightarrow Q$  (*vector columna*).
- Matriz de coeficientes  $\rightarrow L$ .

$$q = LQ \Leftrightarrow Q = L^t q$$

- Potencial  $\rightarrow V = \frac{1}{2} q^t F q$ ; con  $F$  matriz cuadrada de constantes de fuerza  $f_{ij}$ . Con las nuevas coordenadas  $\rightarrow V = \frac{1}{2} Q^t L^t F L Q$ .
- La matriz tiene que cumplir que:  $FL = L\Lambda$ ; con  $\Lambda$  la matriz diagonal que contine los valores propios  $\lambda_k$ .

Siendo  $L^{-1} = L^t$ , entonces:

$$V = \frac{1}{2} Q^t \Lambda Q$$

El potencial pasa a ser una suma simple sobre los modos normales.

TRATAMIENTO MECANOCUÁNTICO

El hamiltoniano será:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \frac{\partial^2}{\partial Q_k^2} + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \lambda_k Q_k^2 = \sum_{k=1}^{3N-6} \hat{h}_k$$

Donde cada  $\hat{h}_k$  dependerá de una única coordenada normal  $Q_k$ . Hemos utilizado que:

$$\frac{d\hat{Q}_k}{dt} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial Q_k}$$

Entonces cada modo normal le corresponderá una función de onda y autovalor. La solución son osciladores armónicos de masa reducida unidad y constante de fuerza  $\lambda_k$ :

$$|\psi_{v_k}(Q_k)\rangle = N_{v_k} H_{v_k}(\sqrt{\alpha_k} Q_k) e^{-\frac{\alpha_k Q_k^2}{2}}$$

Con:

$$\alpha_k = \frac{2\pi v_k}{\hbar} = \frac{\sqrt{\lambda_k}}{\hbar}; \quad N_{v_k} = \left(\frac{\alpha_k}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} \frac{1}{\sqrt{2^{v_k} v_k!}}; \quad \epsilon_{v_k} = h v_k \left(v_k + \frac{1}{2}\right); \quad v_k = 0, 1, 2, \dots$$

Las frecuencias vibracionales:

$$v_k = \frac{\sqrt{\lambda_k}}{2\pi}$$

ESTADO VIBRACIONAL

Denotaremos el estado vibracional como  $|v_1, v_2, \dots, v_{3N-6}\rangle$  y la energía total será la suma de las energías de cada nivel vibracional<sup>5</sup>:

$$E = \sum_{k=1}^{3N-6} h\nu_k \left( v_k + \frac{1}{2} \right)$$

El estado fundamental  $\rightarrow |0, 0, \dots, 0\rangle$ , con energía:

$$E_0 = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} h\nu_k; \quad G_0 = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \bar{\nu}_k \text{ (en cm}^{-1}\text{)}$$

Puede darse transiciones:

- Estado caracterizado por la vibración fundamental del modo k-ésimo (**BANDAS FUNDAMENTALES**). Son intensas  $\rightarrow |0, 0, \dots, 1, \dots, 0\rangle$ .
- Estado caracterizado por la vibración excitada del modo k-ésimo (**SOBRETONOS**)  $\rightarrow |0, 0, \dots, K, \dots, 0\rangle$ .
- Estados caracterizados por la combinación de 2 o más vibraciones (**BANDAS DE COMBINACIÓN**)  $\rightarrow |0, \dots, 1, \dots, 1, \dots, 0\rangle$

REGLAS DE SELECCIÓN

Tenemos el **CRITERIO GENERAL**: para poder observar un modo de vibración experimentalmente, el modo vibracional debe ser activo, esto es, debe producirse variación del momento dipolar permanente respecto a la coordenada normal de vibración correspondiente.

La vibración de **TENSIÓN SIMÉTRICA** no será activa en IR, pero **LAS FLEXIONES DEGENERADAS** y la **TENSIÓN ASIMÉTRICAS** sí serán observables.

Tenemos el **CRITERIO ESPECÍFICO**: si hacemos una expansión en serie de Taylor del momento dipolar y lo aproximamos a solo orden lineal, obtenemos que:

$$\Delta v_k = \pm 1; \quad \Delta v_l = 0 \quad (l \neq k)$$

Entonces, las transiciones vibracionales permitidas son aquellas las cuales uno de los números cuánticos vibracionales cambie  $\pm 1$  y los demás permanezcan constantes:

- Existen al menos tantas bandas como modos normales activos haya.
- Es condición necesaria que la variación del momento dipolar respecto a la coordenada normal responsable de la transición sea no nula.

Efecto de la anarmonicidad.

- Da lugar a las variaciones  $\Delta v_k = \pm 2, \pm 4, \dots$  están permitidas, explicando la aparición de los sobretonos, que son siempre de menor intensidad que las bandas fundamentales.
- También explica las bandas de combinación  $\Delta v_k = \pm 1; \Delta v_l = \pm 1$  (débiles).

---

<sup>5</sup> Tenemos el  $\nu$  que indica frecuencia y  $v$  (*uve*) que indica nº cuántico. No son lo mismo (asco de notación).

## IDENTIFICACIÓN DE COMPUESTOS

En algunos modos normales, la contribución principal al movimiento se debe a un pequeño grupo de átomos unidos entre sí. Se conoce como **VIBRACIONES DE GRUPO**.

La frecuencia de dichas vibraciones de grupo aparecen en rangos característicos del espectro. La observación de señales experimentales en dichos rangos → existencia de dichos grupos funcionales en la molécula.

Grupo	$\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	Grupo	$\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )
-O-H	3600	-C=O	1700
-N-H	3350	-P=O	1295
-S-H	2570	-S=O	1310
≡C-H	3300	-CH <sub>2</sub>	1450
=C-H	3020	-CH <sub>3</sub>	1380 – 1460
-C-H	2900	-NO <sub>2</sub>	650
-C≡N	2100	-NH <sub>2</sub>	1600
-C≡C-	2050	-C-F	1100
-C=C-	1650	-C-Cl	650
-C-C-	900	-C-Br	560

Para dos átomos unidos  $A - B$  en una molécula den lugar a una señal característica, se debe cumplir que:

- Exista una gran diferencia de masa entre  $A$  y  $B$ .
- La constante de fuerza del enlace sea muy diferente de la señal del resto de enlaces.

Las frecuencias dependen también del entorno químico y del estado de agregación en el que se encuentre. Disminuye la frecuencia según *gas* → *líquido* → *sólido*.

### 4.3.- INTERACCIÓN VIBRACIÓN-ROTACIÓN

#### MOLÉCULAS LINEALES

Se puede distinguir dos tipos de vibración, con diferentes reglas de selección:

- **VIBRACIONES PARALELAS:** el momento dipolar varía en la dirección del eje molecular:  $\Delta J = \pm 1$  (banda ||).
- **VIBRACIONES PERPENDICULARES:** el momento dipolar varía en la dirección perpendicular al eje:  $\Delta J = 0, \pm 1$  (banda ⊥).

Los niveles de energía:

$$S(v_k, J) = \sum_{k=1}^{3N-5} \left( v_k + \frac{1}{2} \right) \bar{\nu}_k + BJ(J+1)$$

Para el nivel rotacional, existen tres situaciones o **RAMAS**:

- **RAMA R:**  $J \rightarrow J + 1$ :

$$\bar{\nu}_R(0 \rightarrow 1, J \rightarrow J + 1) = \bar{\nu}_0 + (B_{v_k=1} + B_{v_k=0})(J + 1) + (B_{v_k=1} + B_{v_k=0})(J + 1)^2$$

Con  $J = 0, 1, 2, \dots (\parallel, \perp)$ .

- **RAMA Q:**  $J \rightarrow J$ :

$$\bar{\nu}_Q(0 \rightarrow 1, J \rightarrow J) = \bar{\nu}_0$$

Con  $J = 0 (\perp)$ .

- **RAMA P:**  $J \rightarrow J - 1$ :

$$\bar{\nu}_P(0 \rightarrow 1, J \rightarrow J - 1) = \bar{\nu}_0 - (B_{v_k=1} + B_{v_k=0})J + (B_{v_k=1} + B_{v_k=0})J^2$$

Con  $J = 0, 1, 2, \dots (\parallel, \perp)$ .

Si se desprecia la interacción vibración-rotación,  $B$  no depende de  $v_k$ , resultado en:

$$\bar{\nu}_R = \bar{\nu}_0 + 2B(J + 1)$$

$$\bar{\nu}_P = \bar{\nu}_0 - 2BJ$$

### MOLÉCULAS TROMPO-SIMÉTRICAS

Se pueden distinguir dos bandas ( $\parallel$  y  $\perp$ ). Las reglas de selección rotacionales:

- **Rama  $\parallel$ :**  $\Delta J = 0, \pm 1; \Delta K = 0$ .
- **Rama  $\perp$ :**  $\Delta J = 0, \pm 1; \Delta K = \pm 1$ .

Los niveles energéticos:

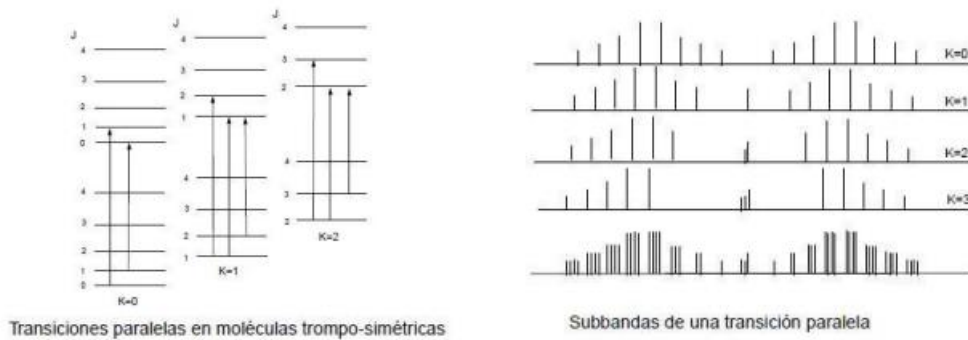
$$S(v_k, J) = \sum_{k=1}^{3N-5} \left( v_k + \frac{1}{2} \right) \bar{\nu}_k + BJ(J + 1) + (C - B)K^2$$

Posición líneas espectrales:

$$\begin{aligned} & \bar{\nu}(0 \rightarrow 1, J \rightarrow J', K \rightarrow K') \\ &= \bar{\nu}_0 + B'J'(J' + 1) + (C' - B')K'^2 - [BJ(J + 1) - (C - B)K^2] \end{aligned}$$

Definimos la **BANDA VIBRACIONAL** como la superposición de las sub-bandas asociadas a las diferentes parejas de valores de  $K$  y  $K'$ .

- **BANDAS PARALELAS:**  $K' = K \rightarrow \bar{\nu}(\parallel) = \bar{\nu}_0 + (C' - C - B' - B)K^2$  y  $\Delta J = 0, \pm 1$ , correspondientes a las bandas  $P, Q, R$ .
- **BANDAS PERPENDICULARES:**  $K' = K + 1 \rightarrow \bar{\nu}(\perp) = \bar{\nu}_0 + (C' - C - B' - B)K^2 \pm 2(C' - B')K + C' - B'$ . También presentan ramas  $P, Q, R$ ; pero la suma de todas las ramas no aparenta simetría (término lineal con  $K$  apreciable).



### MOLÉCULAS TROMPO-ESFÉRICAS

- No tiene espectro de rotación pura.
- Modos vibracionales no simétricos  $\rightarrow$  variaciones en el momento dipolar  $\rightarrow$  bandas vibracionales con estructura rotacional.
- Niveles de energía:  $E(J) = BJ(J + 1)$ .
- $\Delta J = 0, \pm 1 \rightarrow$  estructura de bandas  $PQR$ .

### MOLÉCULAS TROMPO-ASIMÉTRICAS

- $\uparrow\uparrow$  complejidad molecular  $\rightarrow \downarrow\downarrow$  simetría  $\rightarrow \uparrow\uparrow$  complejidad espectro.
- Muchas moléculas asimétricas son cuasi-simétricas (alargados + achatados). Los espectros se parecen a las bandas  $\parallel$  y  $\perp$  de los trompos simétricos.

### MOLÉCULAS POLIATÓMICAS LINEALES CON CENTRO DE INVERSIÓN

- Cuando los átomos que se intercambian en una operación de inversión tienen espín nuclear no nulo  $\rightarrow$  se refleja en una alternancia de las intensidades de líneas consecutivas.
- Cuando los átomos tienen espín nuclear nulo  $\rightarrow$  sólo están poblados los niveles rotacionales con  $J$  par  $\rightarrow$  separación entre líneas espectrales consecutivas de  $4B$  y la separación de la primera línea de las ramas  $R$  y  $P$  es  $6B$ .
- Moléculas poliatómicas  $\rightarrow$  momento de inercia grande  $\rightarrow$  const. rotacionales valores pequeños  $\rightarrow$  componentes rotacionales de las bandas de vibración es demasiado pequeña para verlas con condiciones normales.
- Fase gaseosa se puede distinguir el contorno de rotación  $\rightarrow$  se obtiene información sobre el tipo de molécula.

### 4.4.- COORDENADAS INTERNAS

Se usan para describir de forma más natural la dinámica vibracional. Se definen en términos de distancias y ángulos de enlace. De forma general:

$$V = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j f_{ij} X_i X_j$$

Donde  $X_i = R_i - R_{i,e}$ . En forma matricial:

$$V = \frac{1}{2} X^t F X$$

$X \equiv$  vector columna con coordenadas internas de desplazamiento.

$F \equiv$  matriz cuadrada de cte de fuerza.

Las coordenadas internas se pueden expresar como combinación lineal de las coord.. cartesianas ponderadas. Haciendo esto y definiendo como:

$$G = DD^t$$

Con  $D$  la matriz de transformación entre las dos coordenadas, podemos expresar la energía cinética como:

$$T = \frac{1}{2} X^t G^{-1} X$$

La matriz  $G$  se denomina **MATRIZ DE ENERGÍA CINÉTICA**. El hamiltoniano:

$$H = \frac{1}{2} [X^t G^{-1} X + X^t F X]$$

Interés coordenadas internas  $\rightarrow$  niveles energía relacionadas con los valores de las constantes de fuerza  $f_{ij}$ .

Si relacionamos las coordenadas internas con las normales:

$$X = \mathcal{L}Q$$

Con  $\mathcal{L} = DL$ ; siendo  $L$  el cambio entre coord.. normales y cart. ponderadas. Si comparamos cuando hacemos el cambio de internas a normales con las ec. anteriores de las normales, obtenemos las siguientes relaciones:

$$G = \mathcal{L}\mathcal{L}^t; \mathcal{L}^t F \mathcal{L} = \Lambda$$

De tal forma que, si multiplicamos esta última por  $\mathcal{L}$ :

$$G F \mathcal{L} = \mathcal{L} \Lambda$$

Cuyos valores propios son las constantes de fuerza  $\lambda_i$ . Este método se denomina **MÉTODO DE LA MATRIZ GF** o de **WILSON**.

### SIMETRÍA DE COORDENADAS NORMALES

Aplicando propiedades de simetría molecular  $\rightarrow$  predecir y/o interpretar los espectros IR. Utilizando la tabla de caracteres  $\rightarrow$  conocer las transiciones vibracionales permitidas.

## TEMA 5: EFECTO STARK Y ESPECTROSCOPÍA RAMAN

### 5.1.- EL EFECTO STARK

Es el desdoblamiento y/o desplazamiento de las líneas espectrales por efecto de un campo eléctrico intenso (análogo efecto Zeeman). El desplazamiento viene dado por:

$$\delta E_{J,M} = \frac{\mu_0^2 E_0^2}{2hcB} \frac{J(J+1) - 3M^2}{J(J+1)(2J+1)(2J+3)}$$

Con  $\mu_0$  momento dipolar permanente y  $E_0$  intensidad del campo.

Ruptura de la degeneración  $2J + 1$  de los niveles rotacionales, apareciendo un desdoblamiento acorde a los valores de  $M$ , tal que  $M \in [-J, J]$ . La regla de selección:

$$\Delta M = 0, \pm 1$$

Cobra sentido.

Aplicaciones → medir el valor de  $\mu_0$  a partir del desdoblamiento medido

Definimos la **POLARIZABILIDAD** como la magnitud tensorial que representa la capacidad de una molécula de distorsionar su densidad electrónica en presencia de un campo eléctrico aplicado.

$$\alpha = \frac{\partial \mu}{\partial E}$$

Si altera el momento dipolar intrínseco, entonces:

$$\mu_T = \mu_0 + \alpha E$$

Los materiales se pueden clasificar en:

- **ISOTRÓPICAMENTE POLARIZABLES:** si se induce la misma distorsión para cualquier dirección del campo eléctrico aplicado.
- **ANISOTRÓPICAMENTE POLARIZABLES:** si la distorsión depende de la dirección de aplicación.

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{XX} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{YY} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{ZZ} \end{pmatrix}$$

Interés → moléculas apolares pero con polarizabilidades anisotrópicas, inaccesible para MW pero si para otras técnicas con uso de las variaciones de  $\alpha$  (alternativa estudio espectroscópicos).

## 5.2.- ESTADÍSTICA NUCLEAR Y ESTADOS ROTACIONALES

Ocupación selectiva de los estados rotacionales  $\rightarrow$  tener en cuenta el espín nuclear en el peso estadístico global. Se debe tener en cuenta cuando en una rotación se intercambian núcleos equivalentes.

El espín nuclear total  $I$  toma valores de  $(I_1 + I_2)$  a  $(I_1 - I_2)$  en pasos de 1. Entonces las poblaciones de moléculas para los diferentes estados varían según el efecto de la interacción de la energía de rotación con los espines nucleares.

Las relaciones para los pesos estadísticos de los niveles de rotación por interacción con el espín nuclear, válidas salvo para  $O_2$  y  $Cl_2$ , son:

$$I = \text{entero: } \frac{J_{\text{par}}}{J_{\text{impar}}} = \frac{I + 1}{I}$$

$$I = \text{semientero: } \frac{J_{\text{par}}}{J_{\text{impar}}} = \frac{I}{I + 1}$$

Se reflejan en la intensidades de las líneas del espectro rotacional.

## 5.3.- EL EFECTO RAMAN Y SU ESPECTROSCOPÍA

Cuando se ilumina una sustancia con radiación monocromática de  $\nu_0$ , una pequeña parte es dispersada inelásticamente que se mide principalmente radiación  $\nu_{\text{disp}} = \nu_0$  (dispersión de Rayleigh) y una pequeña parte se distribuye discretamente en frecuencias mayores y menores que  $\nu_0$ , tal que:

$$\nu_{\text{disp}} = \nu_0 \pm \nu'$$

Esto se conoce como **DISPERSIÓN RAMAN**. Se distinguen tres zonas:

- **Efecto Raman Stokes**:  $\nu_{\text{disp}} = \nu_0 - \nu'$
- **Efecto Rayleigh**:  $\nu_{\text{disp}} = \nu_0$
- **Efecto Raman anti-Stokes**:  $\nu_{\text{disp}} = \nu_0 + \nu'$

El origen físico es que, al ser choque inelástico, se debe tener que la energía de la molécula gana o pierde energía, emitiendo luz más o menos energética. Analizando las frecuencias podemos saber las diferencias entre energías.

Las reglas de selección:  $\Delta J = 0, \pm 2$ :

- $\Delta J = +2 \rightarrow$  **líneas Stokes**.
- $\Delta J = 0 \rightarrow$  **dispersión Rayleigh**.
- $\Delta J = -2 \rightarrow$  **líneas anti-Stokes**.

Tenemos que, para el rotor rígido:

$$|\Delta \nu| = F(J + 2) - F(J) = 4B \left( J + \frac{3}{2} \right)$$

Entonces, el espaciado de las líneas será de  $\epsilon = 4B$ . Entonces el espectro consiste en una línea central más intensa y después líneas a los lados equiespaciadas. La separación entre la línea central y las primeras Stokes será de  $6B$ .

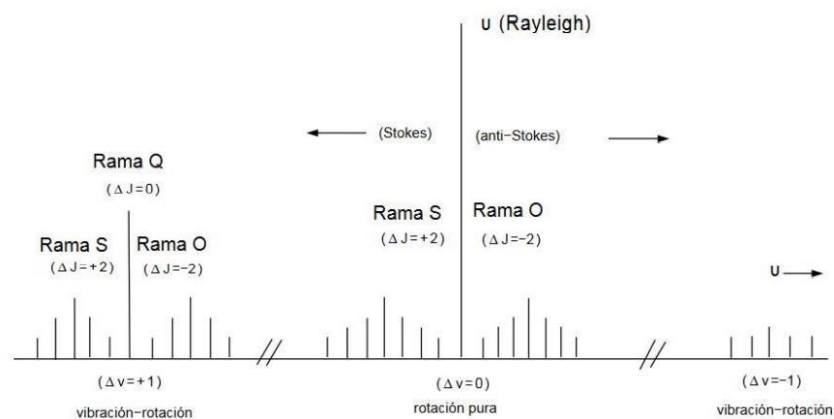


La intensidad de las líneas espectrales  $\rightarrow$  población térmica de los estados + efecto adicional en función del espín nuclear.

Cualquier molécula diatómica se expande y contrae durante la vibración  $\rightarrow$  distribución de carga cambia  $\rightarrow$  vibracionalmente activas en espectroscopía Raman. Si hacemos una expansión en serie de Taylor de  $\alpha$ , obtenemos que la polarizabilidad varía al variar  $q$  durante la vibración.

**El criterio específico de la regla de selección  $\rightarrow \Delta v = \pm 1$ .**

Pueden aparecer sobretonos y en cada línea espectral de vibración hay una estructura de rotación.



### ROTACIÓN-VIBRACIÓN

Aplicando el modelo de oscilador armónico y de rotor rígido, obtenemos que las líneas espectrales cumplen:

$$|\Delta \bar{\nu}| = \bar{\nu}_0 + B_1 J'(J' + 1) - B_0 J(J + 1)$$

Que, para cada rama:

- **Rama O:**  $\Delta \bar{\nu}_O = \bar{\nu}_0 + B_1(J - 2)(J - 1) - B_0 J(J + 1); (\Delta J = -2)$
- **Rama Q:**  $\Delta \bar{\nu}_Q = \bar{\nu}_0 + B_1 J(J + 1) - B_0 J(J + 1); (\Delta J = 0)$
- **Rama P:**  $\Delta \bar{\nu}_P = \bar{\nu}_0 + B_1(J + 2)(J + 3) - B_0 J(J + 1); (\Delta J = +2)$

Donde  $\bar{\nu}_0$  corresponde a la vibración pura.

Si hacemos uso del **MÉTODO  $B_0 - B_1$** , podremos obtener información estructural:

$$\begin{cases} \bar{\nu}_S(J) - \bar{\nu}_O(J) = 8B_1 \left( J + \frac{1}{2} \right) \\ \bar{\nu}_S(J - 2) - \bar{\nu}_O(J - 2) = 8B_0 \left( J + \frac{1}{2} \right) \end{cases}$$

Para que el modo normal sea activo en Raman bastará con que la pendiente de una de las  $\alpha_{ij}$  componentes con respecto a dicha coordenada normal para la geometría de equilibrio no se anule:

$$\left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_e \neq 0$$

Entonces, para aquellas moléculas con centro de simetría existe una regla que simplifica la determinación de la actividad de un modo normal, se denomina **REGLA DE EXCLUSIÓN MÚTUA**. Dice que:

*En las moléculas con centro de simetría, las vibraciones activas en IR son inactivas en Raman, y viceversa. Es decir, una vibración no puede ser activa en IR y Raman simultáneamente.*

Para **moléculas poliatómicas lineales**, las reglas de selección que rigen los tránsitos entre niveles rotacionales con  $v = 0$  y  $v' = 1$  son:

- Vibraciones  $\parallel$ :  $\Delta J = 0, \pm 2$ ; con ramas  $O, Q$  y  $S$ .
- Vibraciones  $\perp$ :  $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$ ; con ramas  $O, P, Q, R$  y  $S$ .

Para **moléculas no lineales**, el espectro es complejo  $\rightarrow$  se observa el contorno de rotación y no la estructura fina.

## TEMA 6: ESPECTROSCOPIA ELECTRÓNICA

### 6.1.- INTRODUCCIÓN

- Fue la primera forma de espectroscopía (UV-Vis o rayos X). Consiste en la excitación de los estados de los electrones mediante radiación electromagnética.
  - Principales transiciones → de HOMO a LUMO; o entre estados cercanos.
  - Frecuentemente transiciones de electrones de valencia del grupo cromóforo, con electrones no enlazantes, o electrones  $\pi$  de insaturaciones (enlaces dobles y triples).
  - Uso:
    - determinación estructural.
    - Detección grupos cromóforos (dienos, compuestos aromáticos, polienos, ...)
  - Luz polarizada circularmente → diferencias de respuestas con luz levógira o dextrógira → obtener información sobre la presencia de centros quirales en las moléculas.
  - Tipos:
    - **Espectroscopía UV-Vis** → absorbancia vs  $\lambda$ .
    - **Espectroscopía CD** (*circular dichroism*) → diferencia en absorción molar  $\Delta\epsilon$  vs  $\lambda$ .
    - **Espectroscopía ORD** (*optical rotatory dispersion*) → rotación óptica vs  $\lambda$ .
- Estas dos últimas se deben a la presencia de centros quirales en la molécula. Permite cuantificar la relación de concentración entre los **ISÓMEROS ÓPTICOS** (enantiómeros), es decir, cuando sus estructuras son imágenes especulares no superponibles.

### 6.2.- REGLAS DE SELECCIÓN

#### REGLAS DE SELECCIÓN DE ESPÍN

No pueden producirse cambios de orientación de espín durante la transición, por tanto:

$$\Delta S = 0$$

- Permitidas:  $S \rightarrow S, T \rightarrow T$ .
- Prohibidas:  $S \rightarrow T, T \rightarrow S$ .

#### REGLAS DE SELECCIÓN DE MOMENTO ANGULAR

Solo están permitidas transiciones con:

$$\Delta L = 0, \pm 1$$

#### REGLAS DE SELECCIÓN SIMETRÍA

Están permitidas las transiciones:

- $g \rightarrow u; u \rightarrow g, + \rightarrow +; - \rightarrow -$

Están prohibidas:

- $g \rightarrow g; u \rightarrow u, + \rightarrow -; - \rightarrow +$

### 6.3.- CUANTIFICACIÓN DE LA ABSORCIÓN

Cantidad de luz absorbida → **LEY DE LAMBERT-BEER**:

$$I = I_0 e^{-kl}$$

$$I = I_0 10^{-\epsilon cl}$$

Donde tenemos que:

- $I$  → intensidad de la luz transmitida.
- $I_0$  → intensidad de luz incidente.
- $l$  → recorrido hecho por el haz (en  $cm$ ).
- $c$  → concentración de la especie ( $l$ ).
- $\epsilon$  → coeficiente de extinción molar o absorptividad molar (o  $cm^{-1}$ ).
- $k$  → coeficiente de absorción:  $k \approx 2.303\epsilon c$

Definimos entonces la **ABSORBANCIA** como:

$$A = \log \frac{I_0}{I}$$

Donde:

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon cl$$

Podemos definir la **TRANSMITANCIA** como:

$$T = \frac{I}{I_0} \cdot 100$$

Con una única sustancia:

$$A = \epsilon cl$$

En presencia de una mezcla de sustancias:

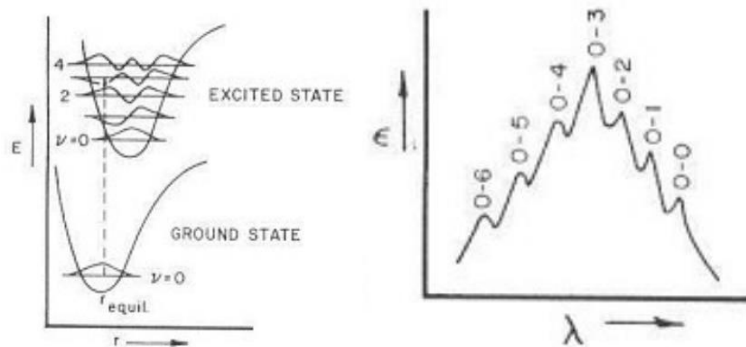
$$A = l \sum_i \epsilon_i c_i$$

### 6.4.- PRINCIPIO DE FRANK-CONDON

- Las bandas UV-Vis son más anchas que los espectros de vibración-rotación → distribución ancha de energías.
- Diagrama de energía potencial → distancia de equilibrio para est. exc. > est. fund. (consecuencia de la disminución del orden de enlace por el electrón yendo a un nivel electrónico menos estable).
- Forma e intensidad de una banda UV → estado vibracional fund. hacia varios niveles vibracionales en el est. exc. → depende del espaciado entre niveles vibracionales y de la contribución de cada subbanda vibracional a la intensidad total.

El **PRINCIPIO DE FRANK-CONDON** dice que, debido a que los movimientos nucleares son mucho más lentos que el movimiento electrónico en la transición, se puede considerar que el cambio producido en las posiciones nucleares durante el tiempo requerido para la transición electrónica es despreciable.

Consecuencia → componente más probable será una transición electrónica *vertical*. Se debe a que para la misma distancia de separación se tiene el máximo solape entre las dos funciones de onda vibracionales. Se puede producir otras transiciones (probabilidad menor).



### 6.5.- CLASIFICACIÓN DE LAS TRANSICIONES

La longitud de onda de una transición electrónica depende de la diferencia de energía entre el EF y el EE de destino. En primera aproximación → la intensidad vendrá dada por la diferencias de energías entre EF y el EE. Entonces podemos decir que:

- **Cromóforos**: grupos funcionales que dan lugar a transiciones electrónicas (UV-Vis).
- **Auxocromos**: sustituyentes con pares electrónicos no compartidos, que cuando están enlazados a un cromóforo suelen desplazar el máximo de absorción a mayores valores de  $\lambda$ .
- **Desplazamiento bathocrómico**: hacia mayores valores de  $\lambda$  (*red shift*).
- **Desplazamiento hipsocrómico**: hacia menores valores de  $\lambda$  (*blue shift*).
- **Hipercromismo**: aumento del valor de  $\epsilon$  para una banda.
- **Hipocromismo**: disminución del valor de  $\epsilon$  para una banda.

