

# *Pràctica 3*



**Espectres visible-ultraviolat (V-UV)  
de molècules diatòmiques  
i poliatòmiques**

# *Energia electrònica*



## ■ Hamiltonià electrònic

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee}$$

## ■ Equació d'Schrödinger

$$\hat{H}_e \Psi_e(R) = E_e \Psi_e(R)$$

# Mètode CLOA

## ■ Aproximació orbital

$$\Psi_e(\mathbf{R}) = \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \dots & \phi_n(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \dots & \phi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(n) & \phi_2(n) & \dots & \phi_n(n) \end{vmatrix}$$

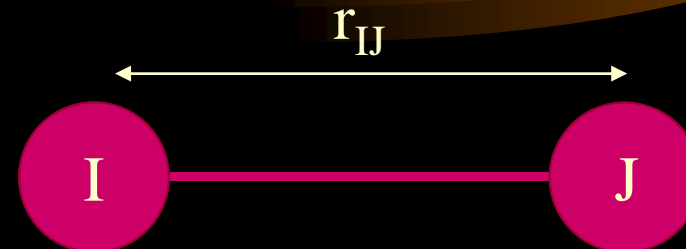
## ■ Combinació lineal d'orbitals atòmics

$$\phi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \chi_{\mu}$$

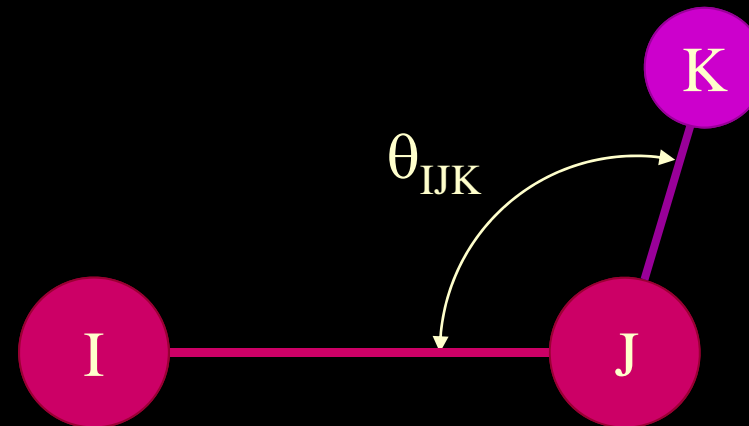
# *Coordenades internes*



■ Distància I-J

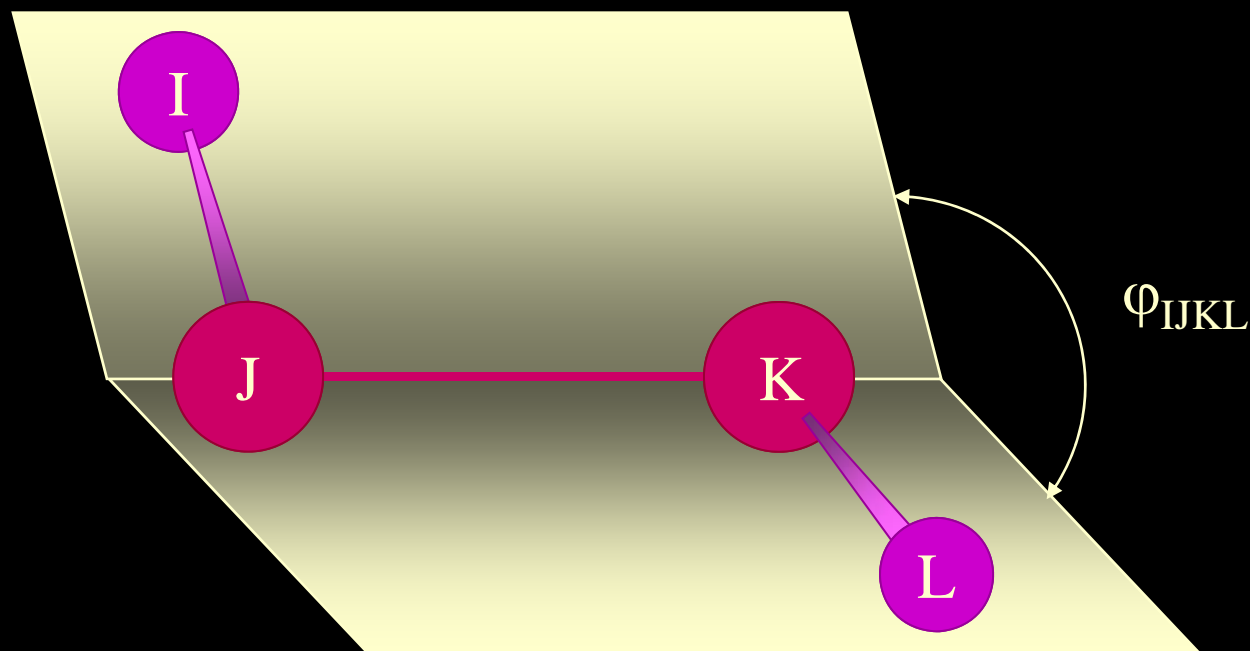


■ Angle I-J-K



# *Coordenades internes*

## ■ Angle diedre I-J-K-L



# *Programa CLOA*



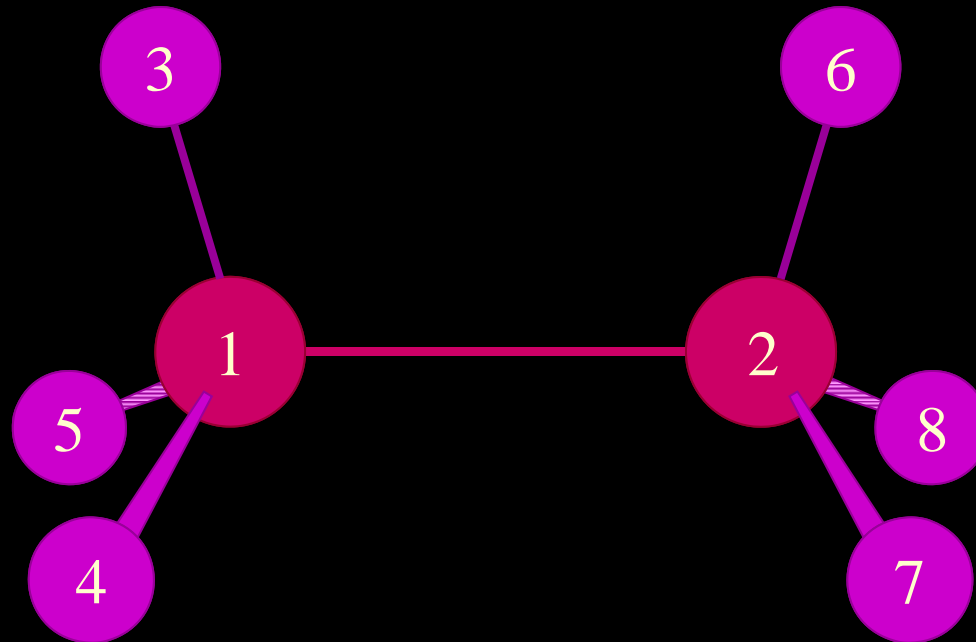
## ■ Introducció de dades

- ✓ Nom de la molècula
- ✓ Nombre d'àtoms
- ✓ Matriu Z (matriu de coordenades internes)

# *Exemple*



■ Età eclipsat



# Exemple

## ■ Seqüència de dades

Età

8

6

6

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

2

2

2

1,54

1,09

1,09

1,09

1,09

1,09

1,09

Nombre  
d'àtoms

2

2

2

1

1

1

109,5

109,5

109,5

109,5

109,5

109,5

3

3

3

3

3

120

240

0

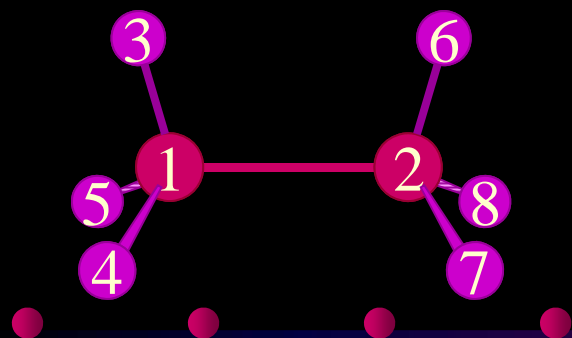
240

120

Nom de la  
molècula

Matriu Z





## *Exemple (Matriu Z)*

- Seqüència per a la descripció dels àtoms 1 i 2

Àtom 1    6

Nombre atòmic  
de l'àtom 1 (I)

Àtom 2    6

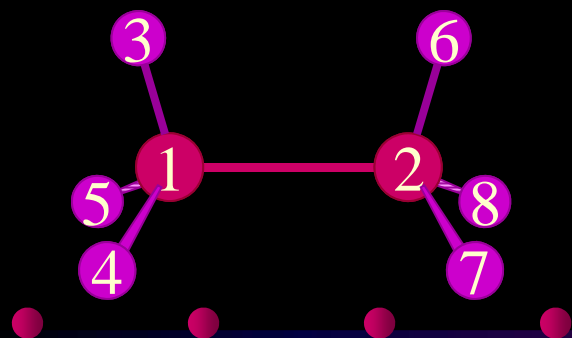
Nombre atòmic  
de l'àtom 2 (I)

1

Número de l'àtom  
a què s'uneix (J)

1,54

Distància 1-2  
 $r_{IJ}$



## Exemple

### ■ Seqüència per a la descripció de l'àtom 3

Distància 3-1

$r_{IJ}$

Angle 3-1-2

$\theta_{IJK}$

Àtom 3

1

1

1,09

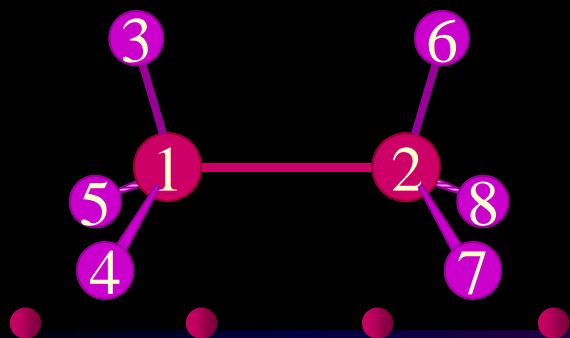
2

109,5

Nombre atòmic  
de l'àtom 3 (I)

Número de l'àtom  
a què s'uneix (J)

Número de l'àtom  
amb què forma  
angle (K)



## Exemple

- Seqüència per a la descripció de l'àtom 4 i següents

Distància 4-1

$r_{IJ}$

Angle 4-1-2

$\theta_{IJK}$

Diedre 4-1-2-3

$\varphi_{IJKL}$

Àtom 4

1

1

1,09

2

109,5

3

120

Nombre atòmic  
de l'àtom 4 (I)

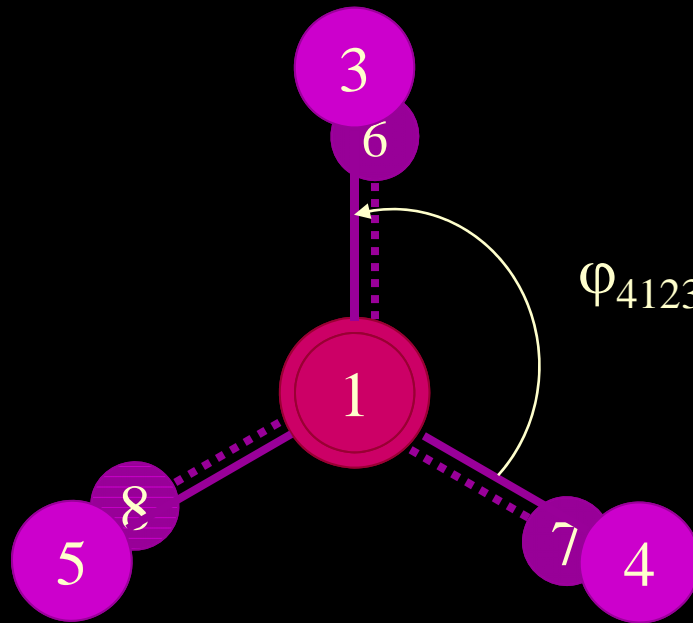
Número de l'àtom  
amb què forma  
angle (K)

Número de l'àtom  
a què s'uneix (J)

Número de l'àtom  
amb què forma  
angle diedre (L)

# Diedres

## ■ Diedre 4-1-2-3

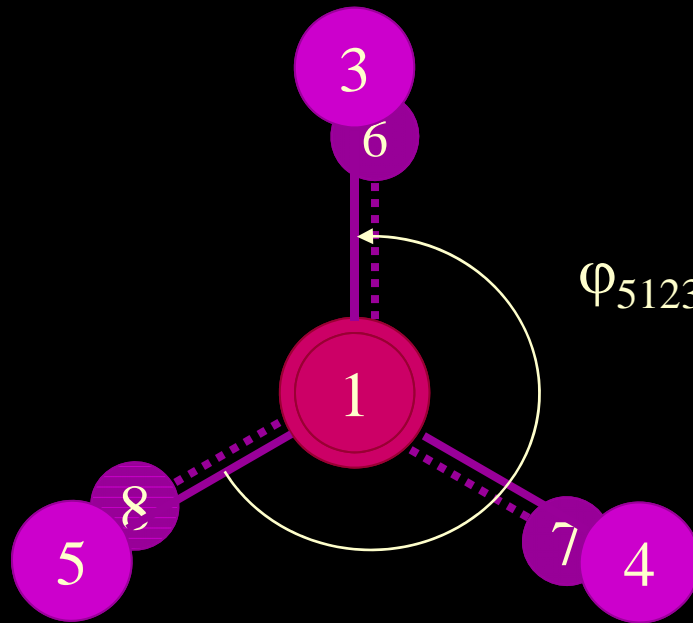


$\varphi_{4123}$

$$\varphi_{4123} = 120$$

# Diedres

## ■ Diedre 5-1-2-3

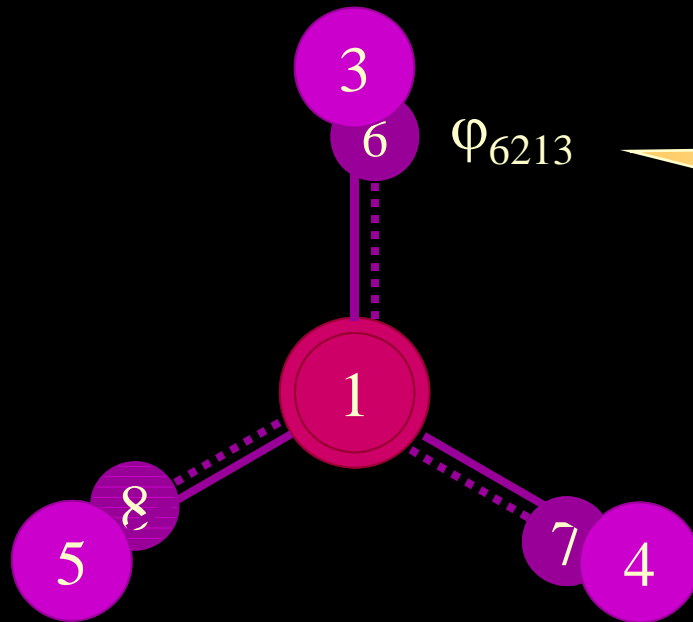


$$\varphi_{5123} = 240$$

$\varphi_{5123}$

# *Diedres*

## ■ Diedre 6-2-1-3

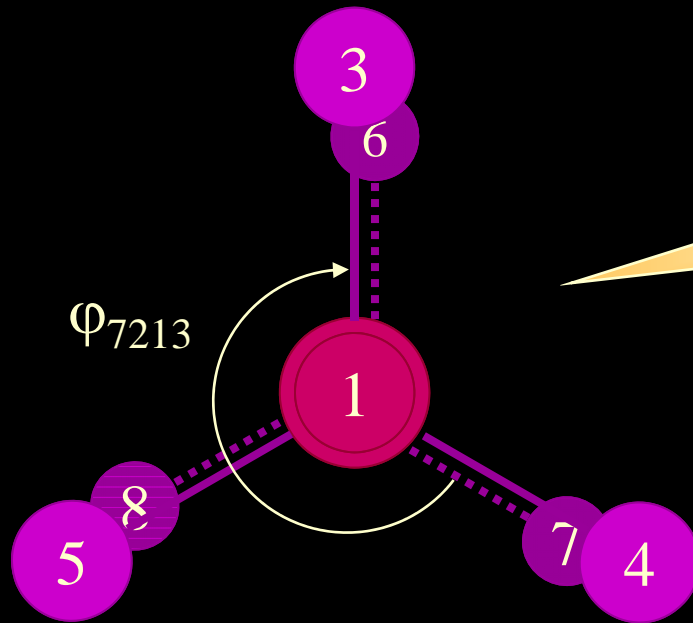


$\varphi_{6213}$

$$\varphi_{6213} = 0$$

# *Diedres*

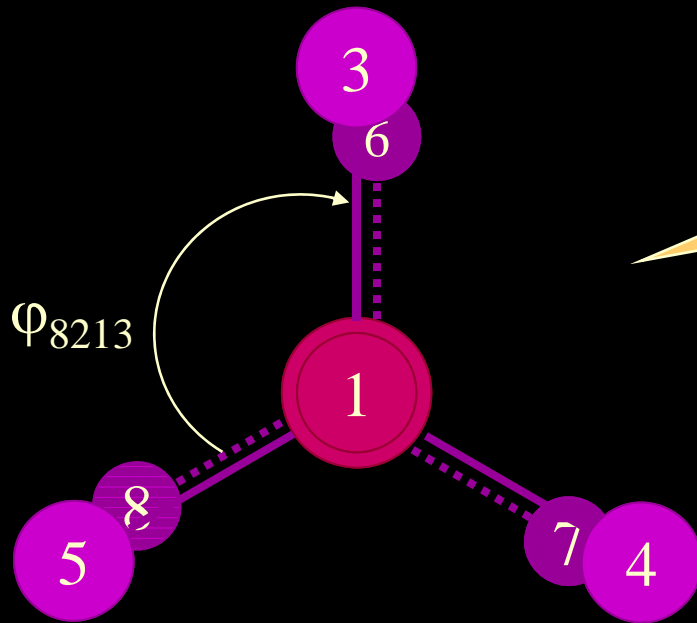
## ■ Diedre 7-2-1-3



$$\varphi_{7213} = 240$$

# Diedres

## ■ Diedre 8-2-1-3



$$\Phi_{8213} = 120$$



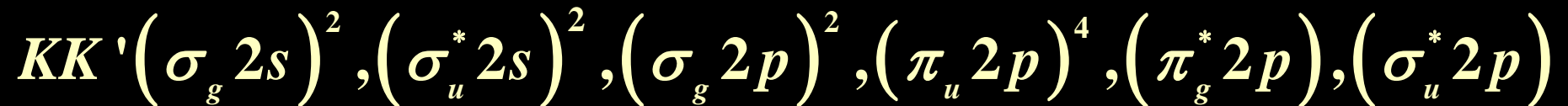
# *Molècules diatòmiques*

## ■ Orbitals moleculars

$$\phi_+ = N_+ (\chi_1 + \chi_2) \quad \phi_- = N_- (\chi_1 - \chi_2)$$

## ■ Configuracions electròniques

✓ **Exemple**



# *Molècules diatòmiques*

## *Notació dels estats electrònics*

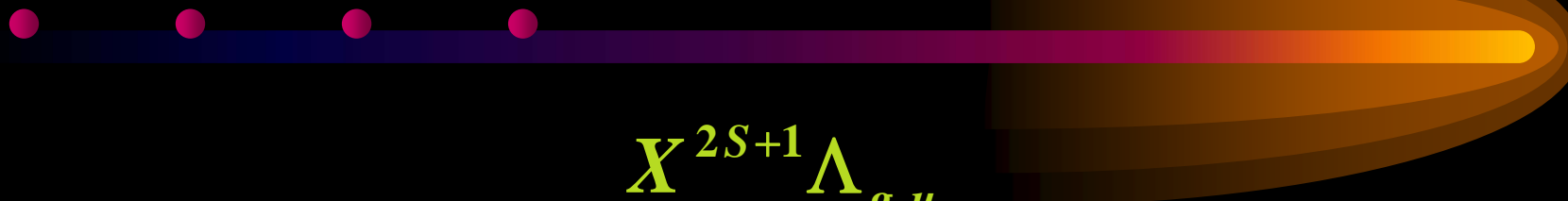
$$X^{2S+1}\Lambda_{g,u}$$

$$\Lambda = \left| \sum_i \lambda_i \right| \quad \lambda_i = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots (\sigma, \pi, \delta, \phi, \dots)$$

$\Lambda$	0	1	2	3	4
Símbol	$\Sigma$	$\Pi$	$\Delta$	$\Phi$	$\Gamma$

# *Molècules diatòmiques*

## *Notació dels estats electrònics*



$$X^{2S+1} \Lambda_{g,u}$$

$$S = \left| \sum_i s_i \right| \quad s_i = \pm \frac{1}{2}$$

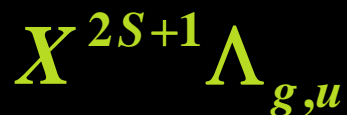
✓  $2S+1$   $\Rightarrow$  Multiplicitat

✓  $g, u$   $\Rightarrow$   $\left\{ \begin{array}{l} g \text{ Simetria respecte a } \hat{i} \\ u \text{ Antisimetria respecte a } \hat{i} \end{array} \right.$

Només s'usa en diatòmiques homonuclears

# Molècules diatòmiques

## Notació dels estats electrònics



✓  $X$  → Estat fonamental

✓  $A, a$  → 1<sup>er</sup> Estat excitat

$A$  Mateixa  $S$  que  $X$   
 $a$  Distinta  $S$  que  $X$

✓  $B, b$  → 2<sup>on</sup> Estat excitat

$B$  Mateixa  $S$  que  $X$   
 $b$  Distinta  $S$  que  $X$

# *Molècules diatòmiques*

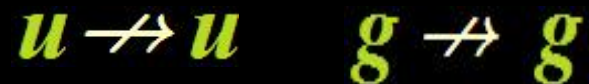
## *Espectre V-UV*



### ■ Regles de selecció

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

$$\Delta S = 0$$



### ■ Longitud d'ona de la transició

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E}$$

# *Molècules poliatòmiques*

## ■ Regles per a l'obtenció de $\Gamma_{OA}$

- ✓ *Cada O.A. que es mou cap a un altre àtom per efecte de R contribueix amb 0.*
- ✓ *Cada O.A. que es manté immòbil dóna una contribució de +1.*
- ✓ *Cada O.A. canvia de sentit sense canviar de nucli contribueix amb -1.*
- ✓ *Si un O.A. es transforma en una combinació lineal de O.A. situats sobre el mateix àtom contribueix amb un valor igual al del seu coeficient en la combinació lineal.*

# *Molècules poliatòmiques*

- Obtenció de  $\Gamma_{OA}$  com a suma directa

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_{\hat{R}} \chi(\hat{R}) \chi_i(\hat{R}) \longrightarrow \Gamma_{OA} = a_1 \Gamma_1 \oplus a_2 \Gamma_2 \oplus \mathbf{K} \oplus a_s \Gamma_s$$

- Obtenció de les funcions simetritzades

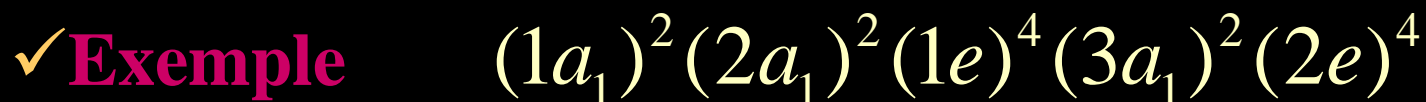
$$\phi_k = \sum_{\hat{R}} \chi_j(\hat{R}) \hat{R} \psi_i$$

# *Molècules poliatòmiques*

## ■ Designació dels orbitals moleculars



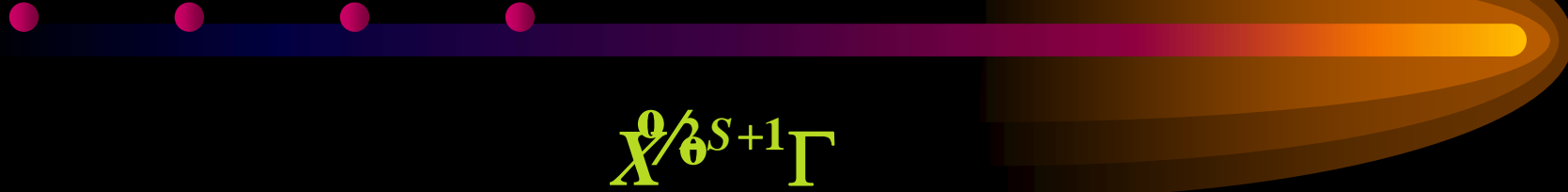
## ■ Configuracions electròniques





# *Molècules poliatòmiques*

## *Notació dels estats electrònics*



✓  $X^0$   $\Rightarrow$  Com en diatòmiques  
(afegint la titlla)

✓  $2S+1$   $\Rightarrow$  Multiplicitat

✓  $\Gamma$   $\Rightarrow$  Representació irreductible de l'estat  
(Producte directe de les representacions  
dels orbitals moleculars)

# *Molècules poliatòmiques*

## *Espectre V-UV*



### ■ Regles de selecció

$$\Delta S = 0$$

$$\Gamma_{e' \mu_a e''} = \Gamma_{e'} \otimes \Gamma_{\mu_a} \otimes \Gamma_{e''} \quad (a = x, y, z)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} = \Gamma_{TS} \\ \subset \Gamma_{TS} \end{array} \right.$$

### ■ Longitud d'ona de la transició

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E}$$