

Química Física Avanzada II

Tema 8. Espectros electrónicos de moléculas diatómicas

■ Aproximación orbital

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

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

Aproximación orbital

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

Las funciones ϕ_i describen estados monoeléctricos, son producto de una función espacial por una función de espín y deben cumplir el principio de exclusión de Pauli

■ Método CLOA

Orbitales moleculares

$$\phi_i = \sum_j c_{ji} \chi_j$$

Orbitales atómicas

Para formar orbitales moleculares los orbitales atómicos deben tener:

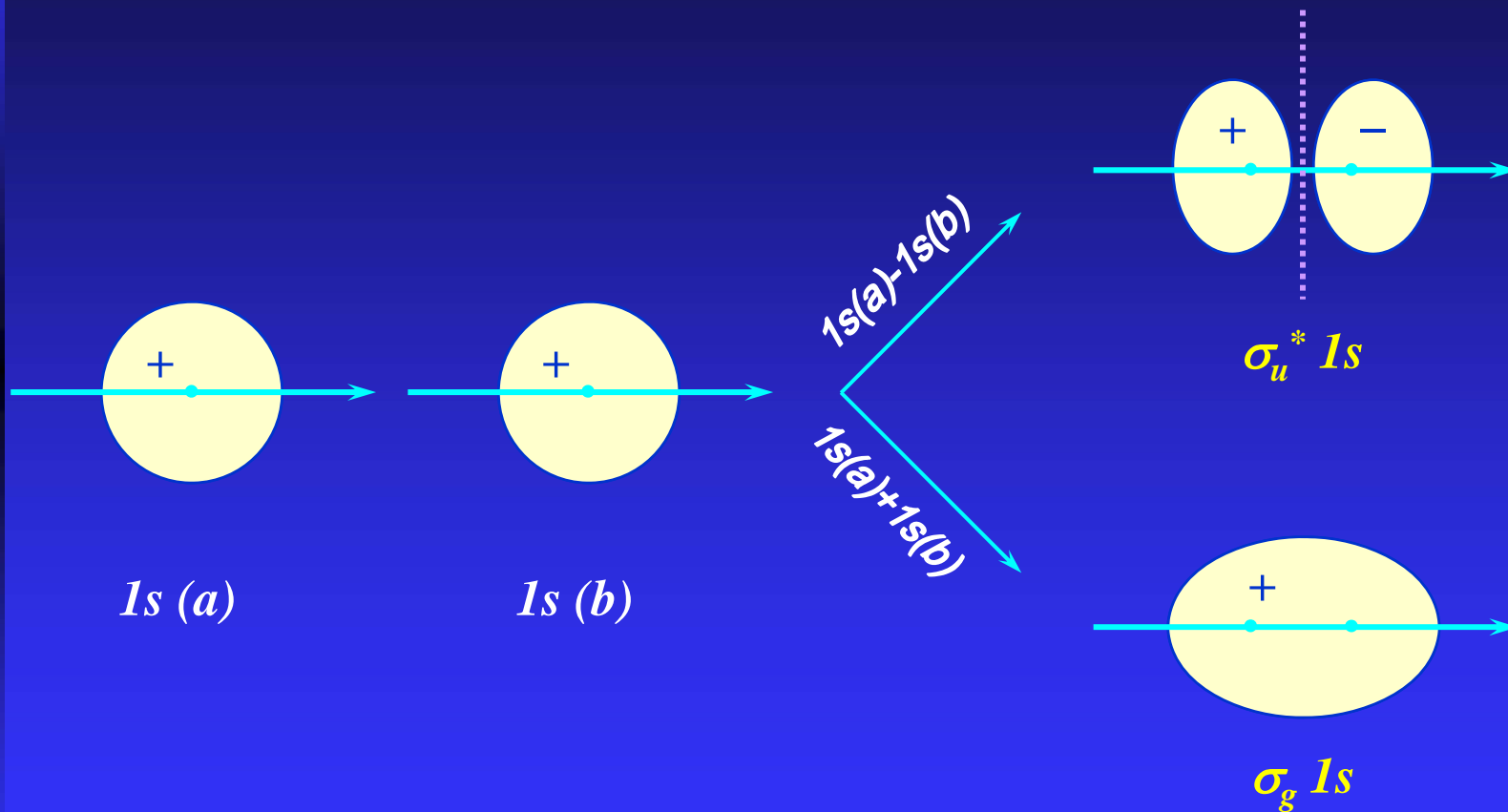
- ✓ *Energías comparables*
- ✓ *Máximo solape*
- ✓ *Mismo tipo de simetría*

$$\phi_+ = N_+ [\chi(a) + \chi(b)]$$

$$\phi_- = N_- [\chi(a) - \chi(b)]$$

8.1. Energía de los estados electrónicos

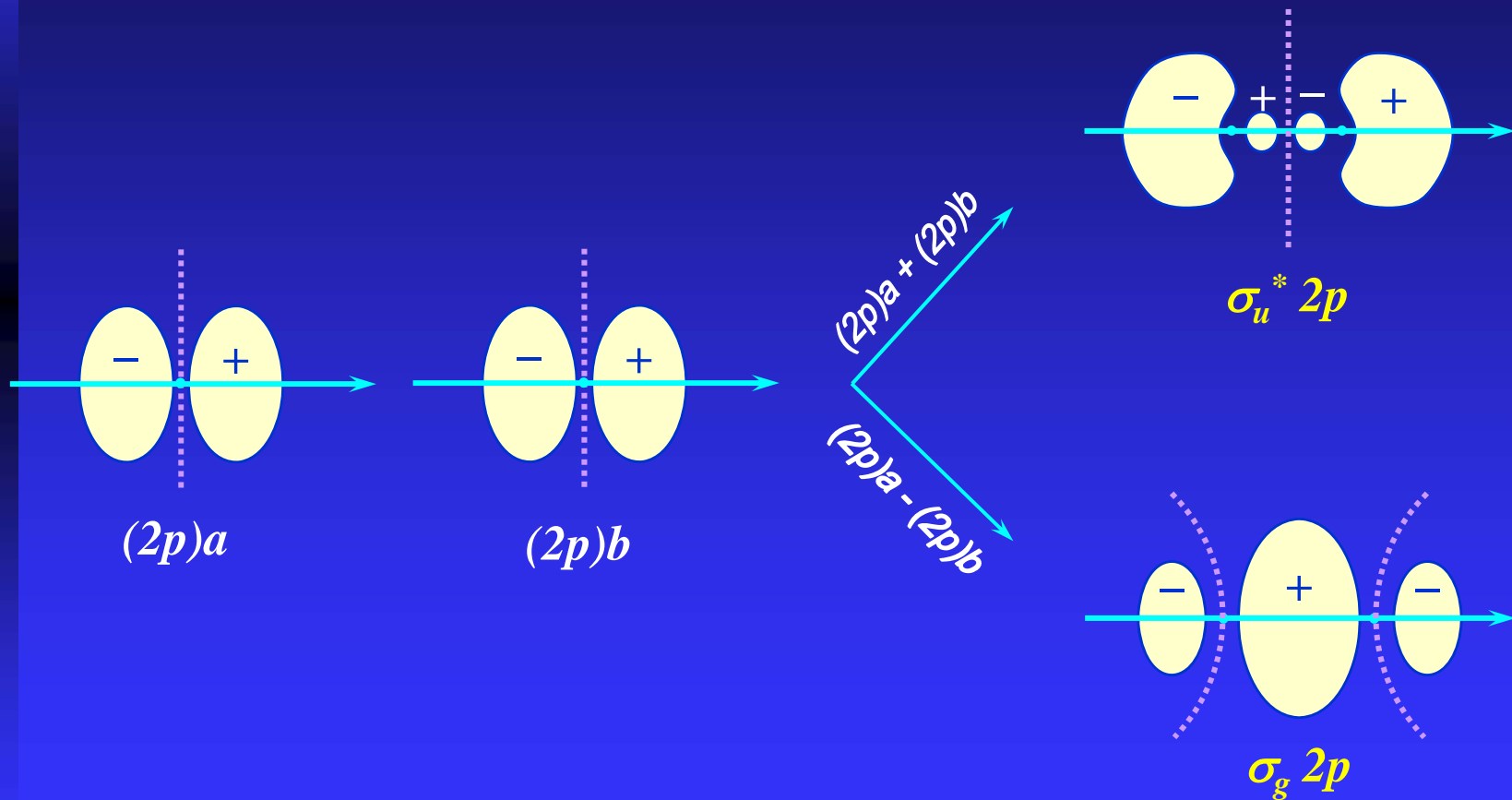
◆ *Combinación de dos orbitales $1s$ en una molécula diatómica homonuclear*



8.1. Energía de los estados electrónicos

◆ *Combinación de dos orbitales 2p en una molécula diatómica homonuclear*

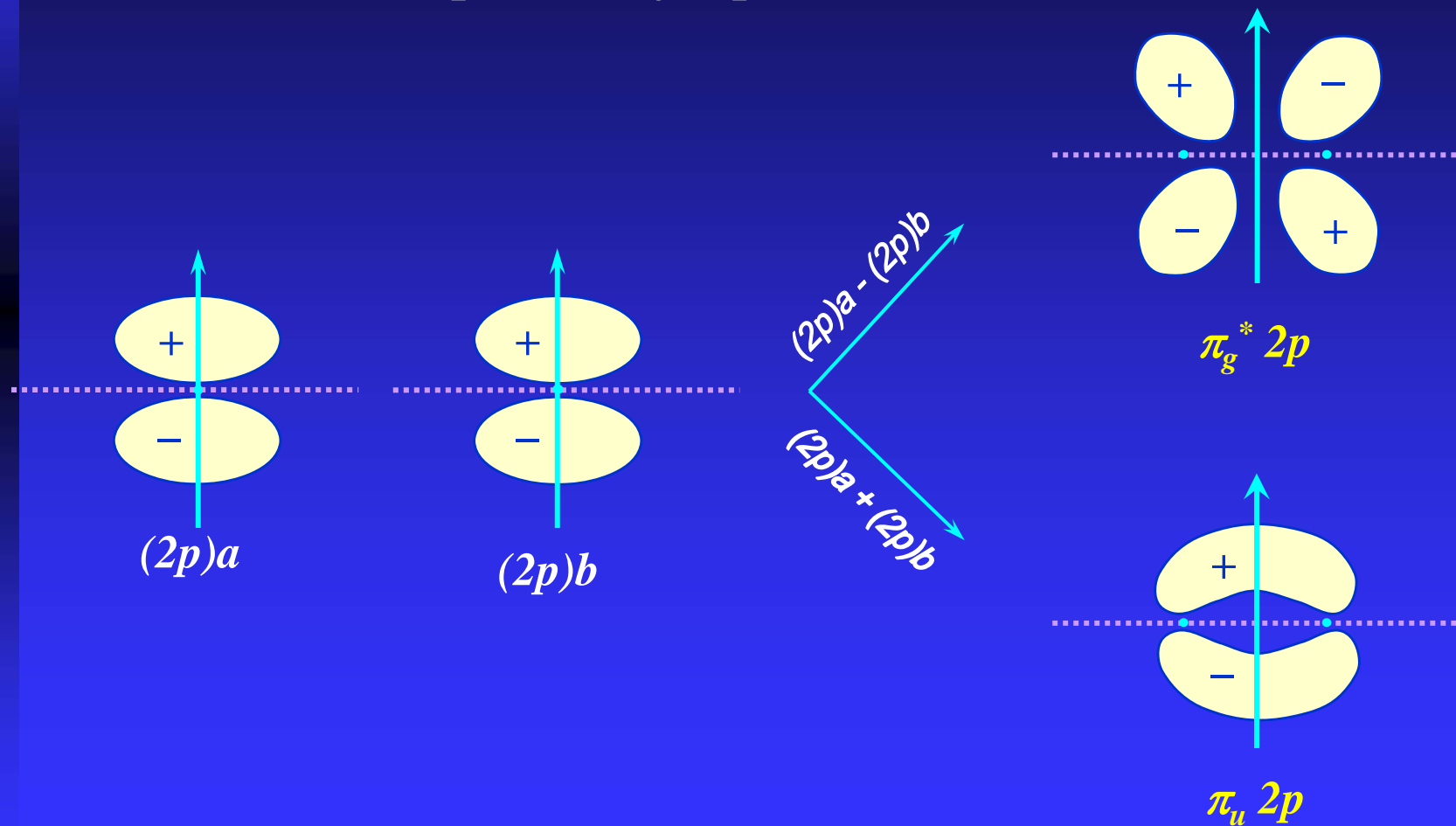
✓ *Orbitales 2p sobre un mismo eje*



8.1. Energía de los estados electrónicos

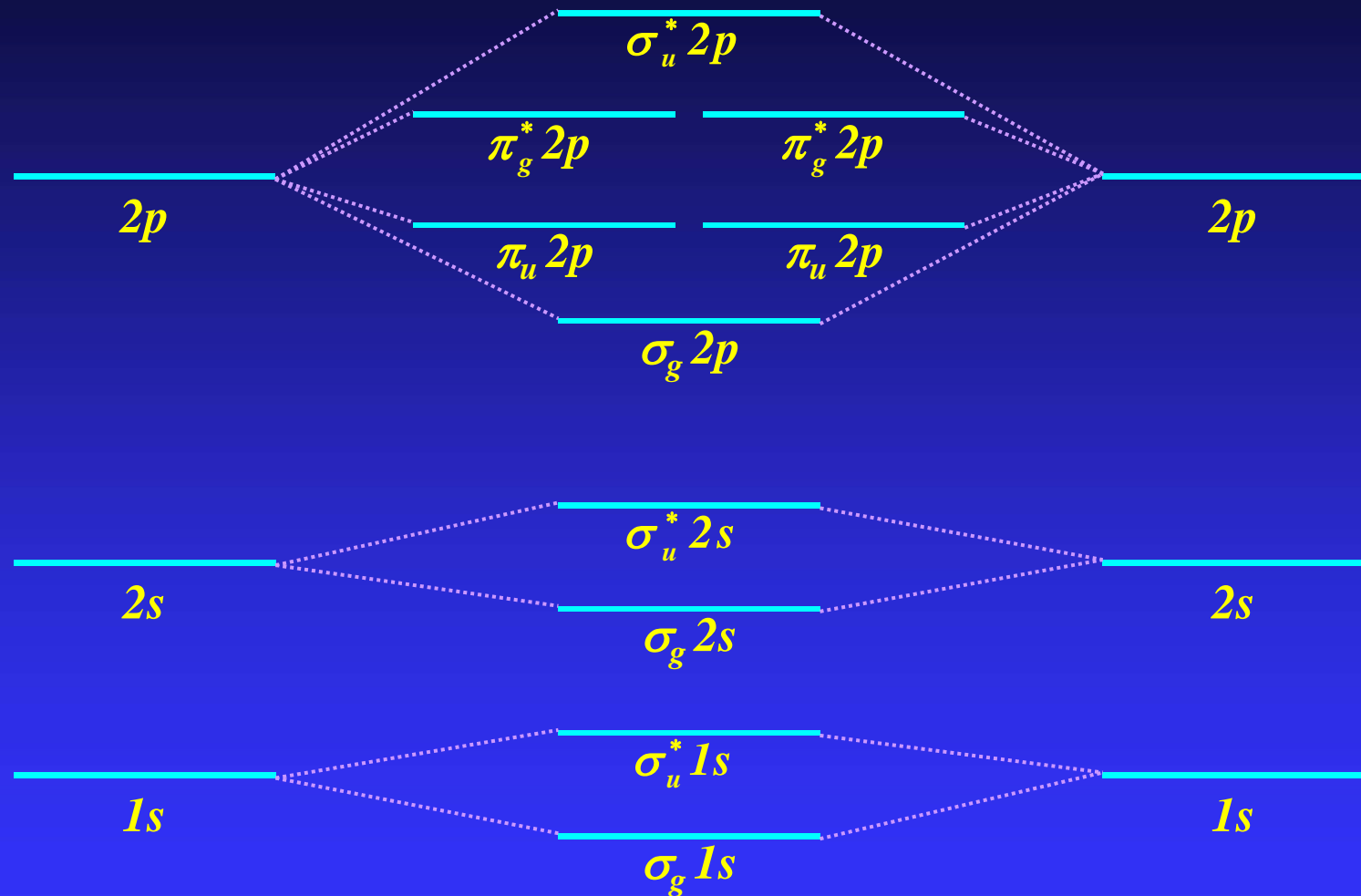
◆ *Combinación de dos orbitales 2p en una molécula diatómica homonuclear*

✓ *Orbitales 2p sobre ejes paralelos*



8.1. Energía de los estados electrónicos

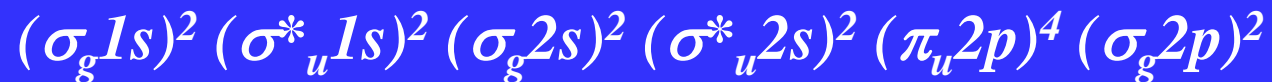
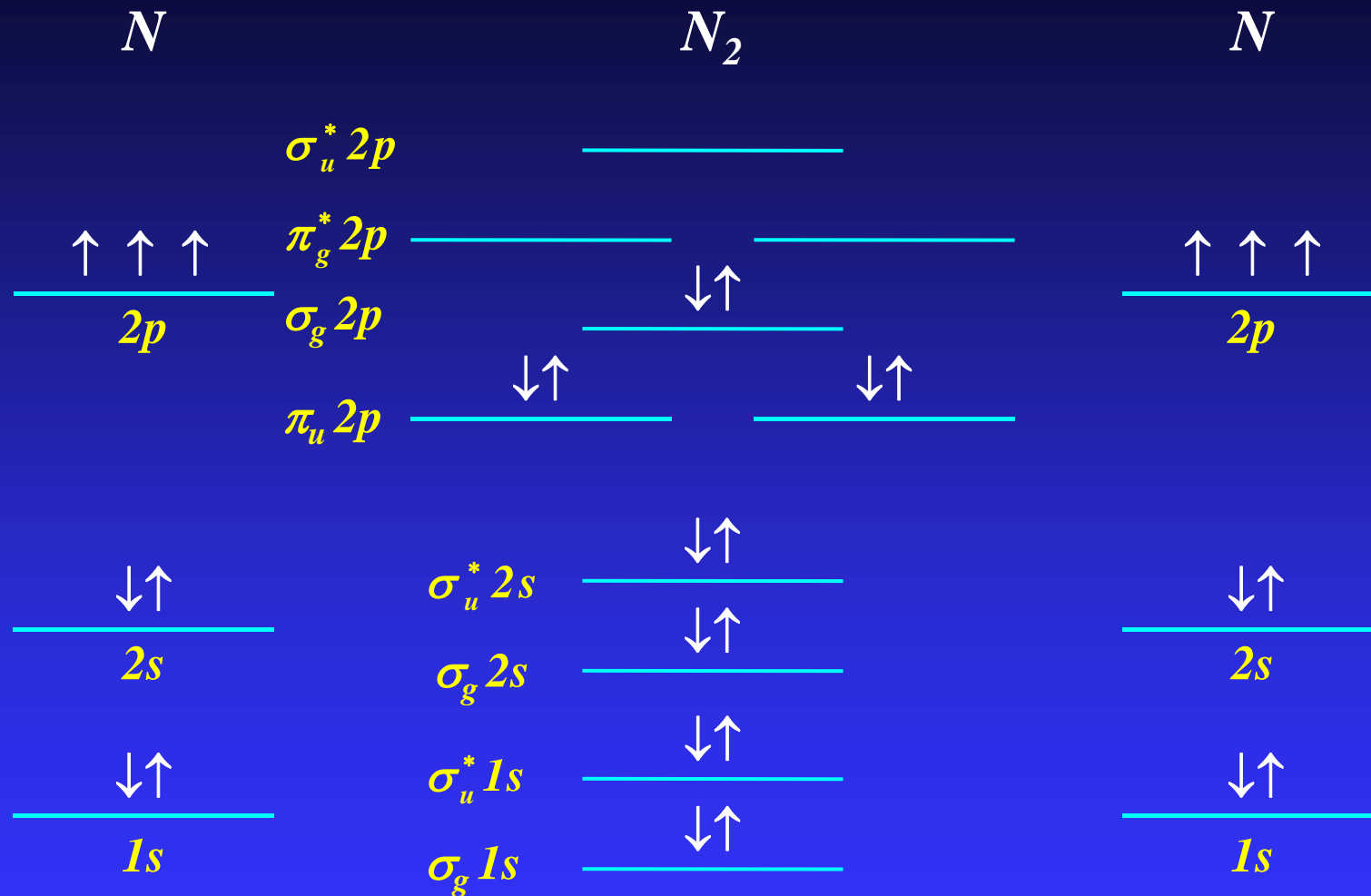
■ Diagrama de correlación



$$\sigma_g 1s < \sigma_u^* 1s < \sigma_g 2s < \sigma_u^* 2s < \sigma_g 2p < \pi_u 2p < \pi_g^* 2p < \sigma_u^* 2p$$

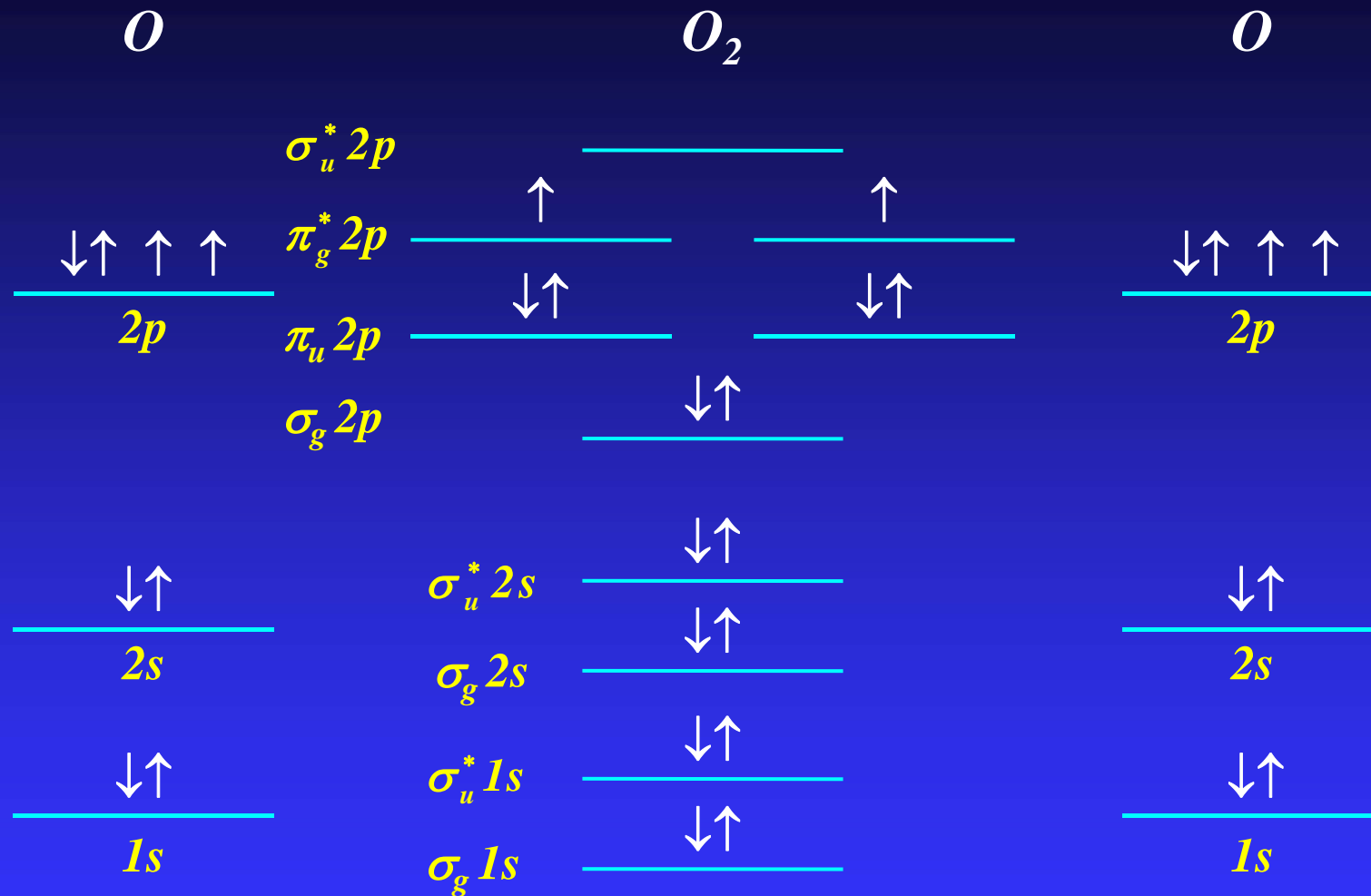
8.1. Energía de los estados electrónicos

◆ Configuración electrónica del N_2



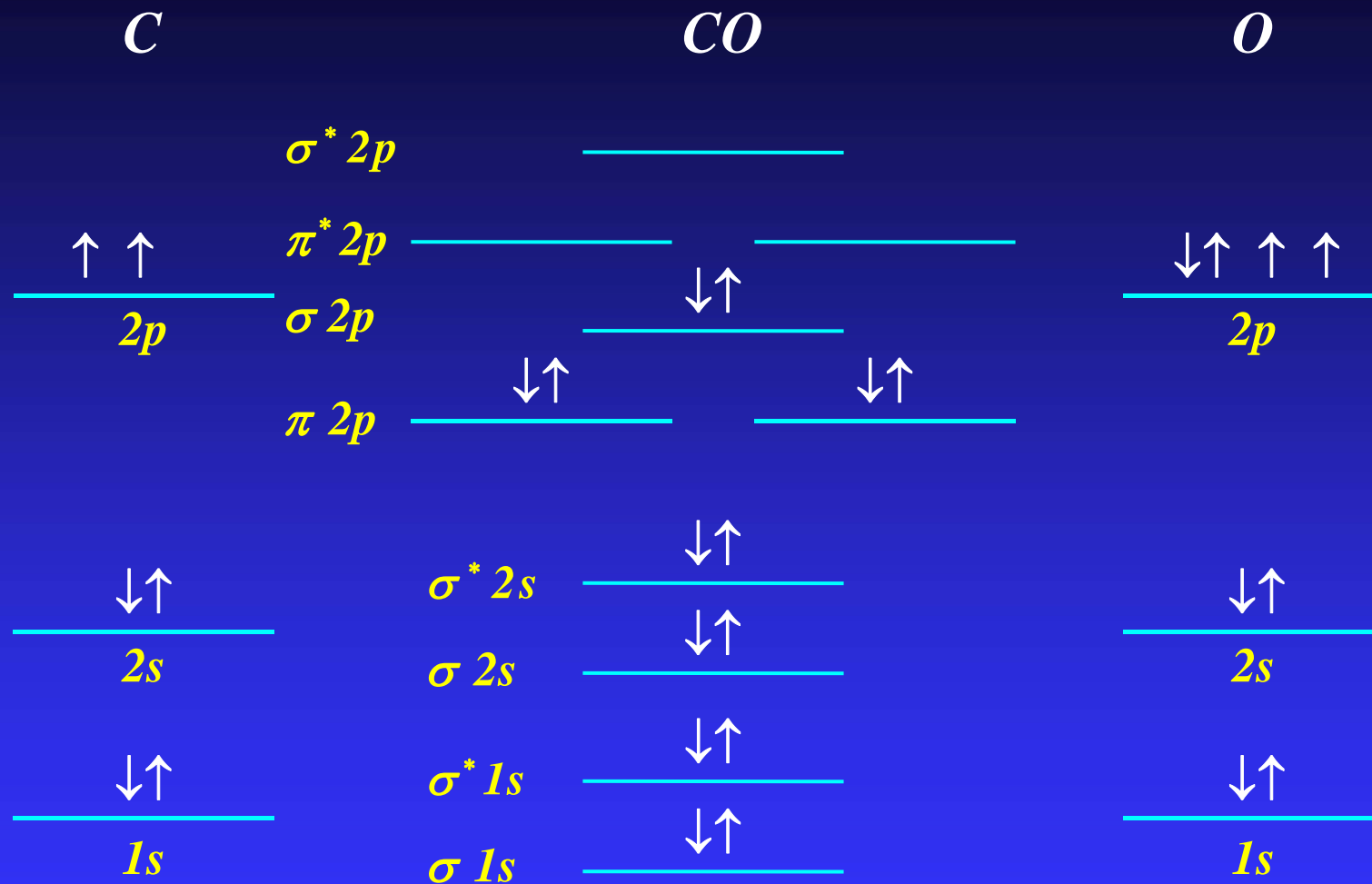
8.1. Energía de los estados electrónicos

◆ Configuración electrónica del O_2



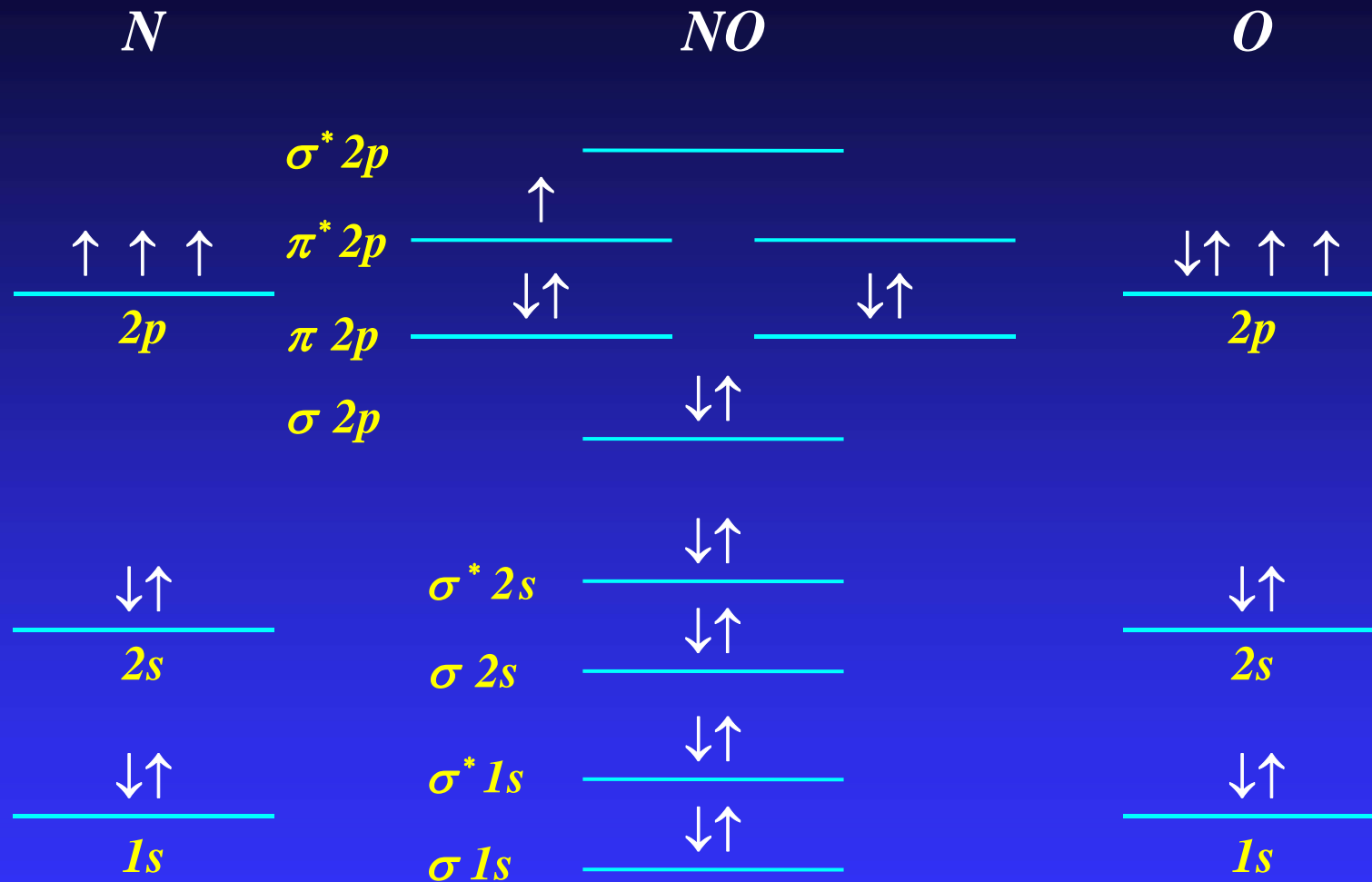
8.1. Energía de los estados electrónicos

◆ Configuración electrónica del CO



8.1. Energía de los estados electrónicos

◆ Configuración electrónica del NO



■ Notación de los estados electrónicos

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

✓ Λ *momento angular orbital total*

$$\Lambda = \left| \sum_i \lambda_i \right|$$

$$\lambda_i = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

($\sigma, \pi, \delta, \phi, \dots$)

Λ	0	1	2	3	4	...
Símbolo	Σ	Π	Δ	Φ	Γ	...

✓ S *momento angular de espín total*

$$S = \left| \sum_i s_i \right|$$

$$s_i = \pm \frac{1}{2}$$

$$2S+1$$

Multiplicidad

■ Notación de los estados electrónicos

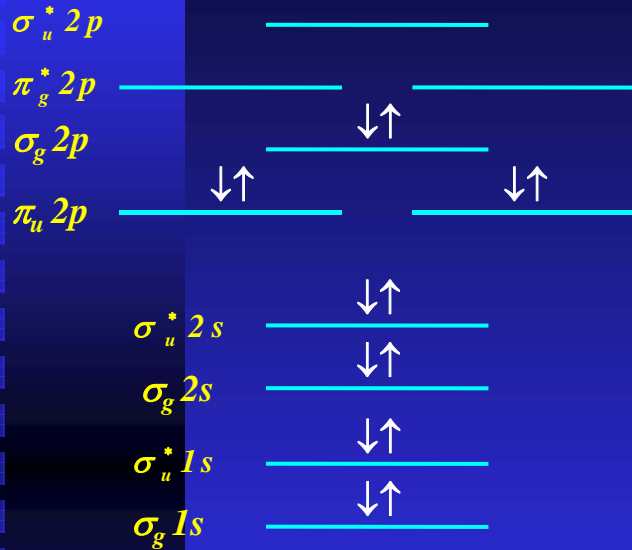
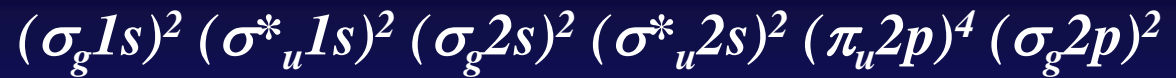
$$X^{2S+1}\Lambda_{g,u}$$

✓ X	⇒	<i>Estado fundamental</i>
✓ A, a	⇒	<i>1^{er} Estado exitado</i> <ul style="list-style-type: none"> A <i>Misma S que X</i> a <i>Distinta S que X</i>
✓ B, b	⇒	<i>2^o Estado exitado</i> <ul style="list-style-type: none"> B <i>Misma S que X</i> b <i>Distinta S que X</i>
✓ g, u	⇒	<ul style="list-style-type: none"> g <i>Simetría con respecto a i</i> u <i>Anti-simetría con respecto a i</i>

Sólo se usa en diatómicas homonucleares

8.2. Notación de los estados electrónicos

◆ Notación del estado fundamental del N_2



$$\Lambda = \left| \sum_i \lambda_i \right|$$

$$\Lambda = |10 \times 0 + 2 \times 1 + 2 \times (-1)| = 0 \quad \Sigma$$

$$S = \left| \sum_i s_i \right|$$

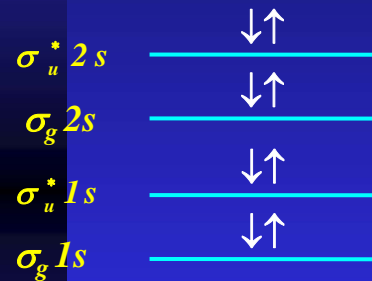
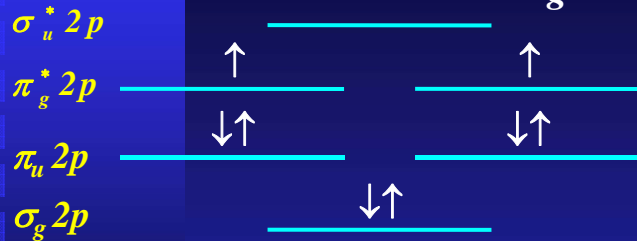
$$S = \left| 7 \times \frac{1}{2} + 7 \times \left(-\frac{1}{2}\right) \right| = 0 \quad 2S+1 = 1$$

Simetría:

$$\left\{ \begin{array}{l} 6 \text{ tipo } g \\ 8 \text{ tipo } u \end{array} \right\} \Rightarrow g$$

8.2. Notación de los estados electrónicos

◆ Notación del estado fundamental del O_2



$$\Lambda = | 10 \times 0 + 3 \times 1 + 3 \times (-1) | = 0 \quad \Sigma$$

$$S = \left| 9 \times \frac{1}{2} + 7 \times \left(-\frac{1}{2}\right) \right| = 1 \quad 2S+1 = 3$$



$$S = \left| 8 \times \frac{1}{2} + 8 \times \left(-\frac{1}{2}\right) \right| = 0 \quad 2S+1 = 1$$



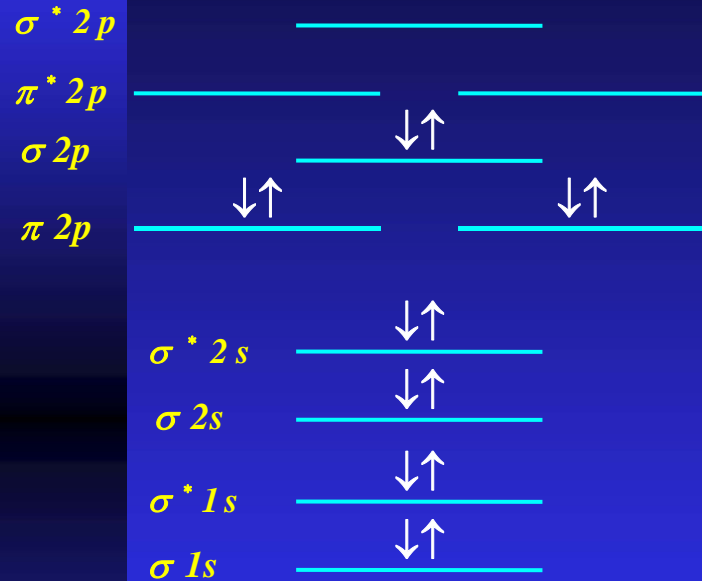
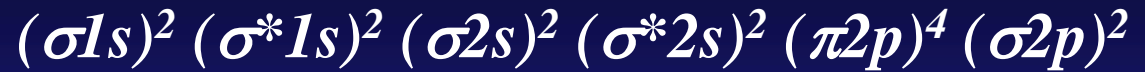
$$\Lambda = | 10 \times 0 + 2 \times 1 + 4 \times (-1) | = 2 \quad \Delta$$

Simetría:



8.2. Notación de los estados electrónicos

◆ Notación del estado fundamental del CO

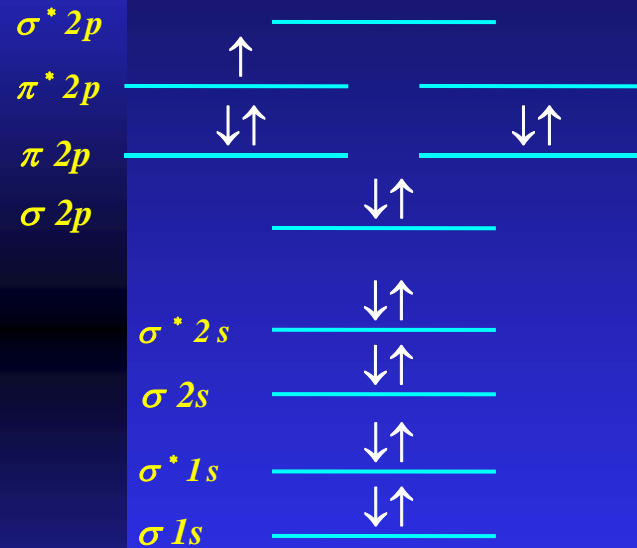


$$\Lambda = |10 \times 0 + 2 \times 1 + 2 \times (-1)| = 0 \quad \Sigma$$

$$S = \left| 7 \times \frac{1}{2} + 7 \times \left(-\frac{1}{2}\right) \right| = 0 \quad 2S+1 = 1$$

8.2. Notación de los estados electrónicos

◆ Notación del estado fundamental del NO



$$\Lambda = | 10 \times 0 + 2 \times 1 + 3 \times (-1) | = 1 \quad \Pi$$

$$S = \left| 8 \times \frac{1}{2} + 7 \times \left(-\frac{1}{2}\right) \right| = \frac{1}{2} \quad 2S+1 = 2$$

■ Reglas de selección

$$|\mu_{e''e'}| = \int \Psi_{e'}^* \mu_e \Psi_{e''} d\tau_e \neq 0$$

$$|\mu_{e''e'}| = \int \phi_{e'}^*(j) \mu(j) \phi_{e''}(j) d\tau_e(j) \neq 0$$

✓ *Regla de selección de simetría:*

$$\Gamma_{\phi_{e'}^*(j)\mu(j)\phi_{e''}(j)} = \Gamma_{\phi_{e'}^*(j)} \otimes \Gamma_{\mu(j)} \otimes \Gamma_{\phi_{e''}(j)} = \Gamma_{TS}$$

Γ_u (under $\Gamma_{\phi_{e'}^*(j)}$) Γ_g (under $\Gamma_{\phi_{e''}(j)}$)

(Dotted lines connect Γ_u to $\Gamma_{\mu(j)}$ and Γ_g to Γ_{TS})

$$\Gamma_{\phi_{e'}^*(j)} \otimes \Gamma_{\mu(j)} \otimes \Gamma_{\phi_{e''}(j)} = \Gamma_u \otimes \Gamma_u \otimes \Gamma_u \neq \Gamma_{TS} \quad \Rightarrow \quad u \not\rightarrow u$$

$$\Gamma_{\phi_{e'}^*(j)} \otimes \Gamma_{\mu(j)} \otimes \Gamma_{\phi_{e''}(j)} = \Gamma_g \otimes \Gamma_u \otimes \Gamma_g \neq \Gamma_{TS} \quad \Rightarrow \quad g \not\rightarrow g$$

■ Reglas de selección

✓ *Regla de selección de multiplicidad:*

$$|\mu_{e''e'}| = \int \phi_{e'}^*(j)_{\Lambda'} \phi_{e'}^*(j)_{S'} \mu(j) \phi_{e''}(j)_{\Lambda''} \phi_{e''}(j)_{S''} d\tau_e(j) \neq 0$$

$$|\mu_{e''e'}| = \int \phi_{e'}^*(j)_{S'} \phi_{e''}(j)_{S''} d\tau_e(j) \int \phi_{e'}^*(j)_{\Lambda'} \mu(j) \phi_{e''}(j)_{\Lambda''} d\tau_e(j)_{\Lambda}$$

0 a menos que $S' = S''$

$$\Delta S = 0$$

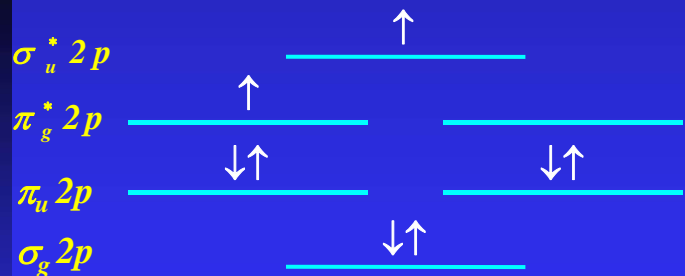
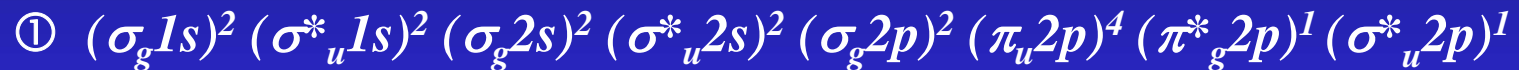
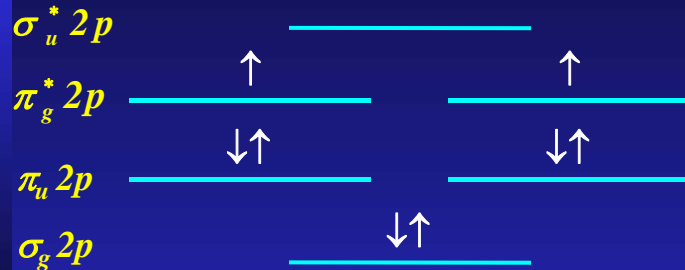
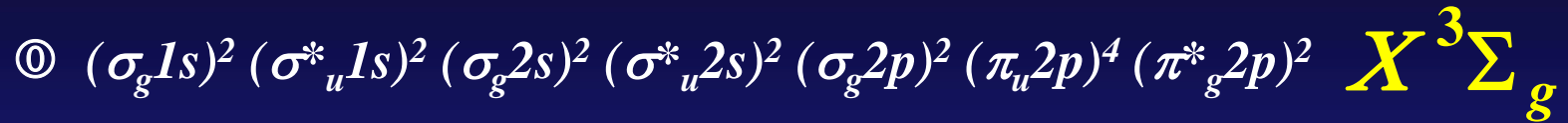
✓ *Regla de selección de momento angular orbital:*

$$|\mu_{e''e'}| = \int \phi_{e'}^*(j)_{\Lambda'} \mu(j) \phi_{e''}(j)_{\Lambda''} d\tau_e(j)_{\Lambda} \neq 0$$

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

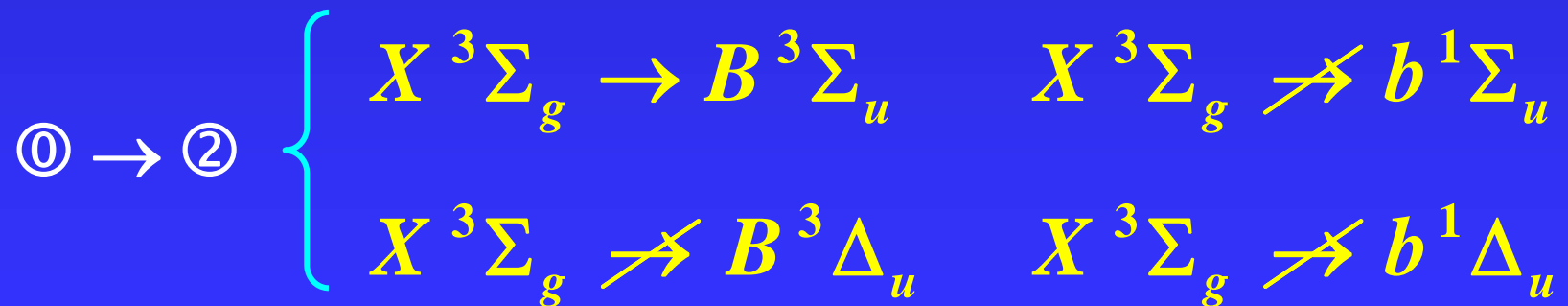
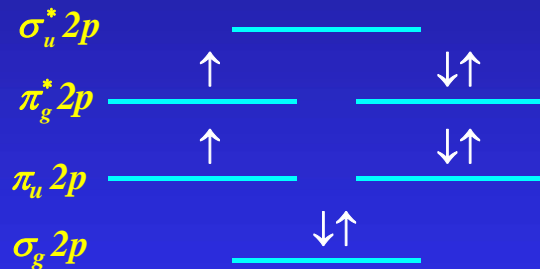
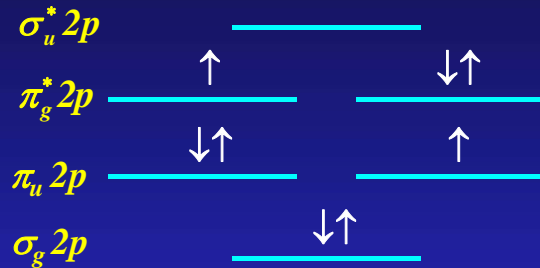
8.3. Transiciones electrónicas

◆ *Transiciones permitidas para el O₂*

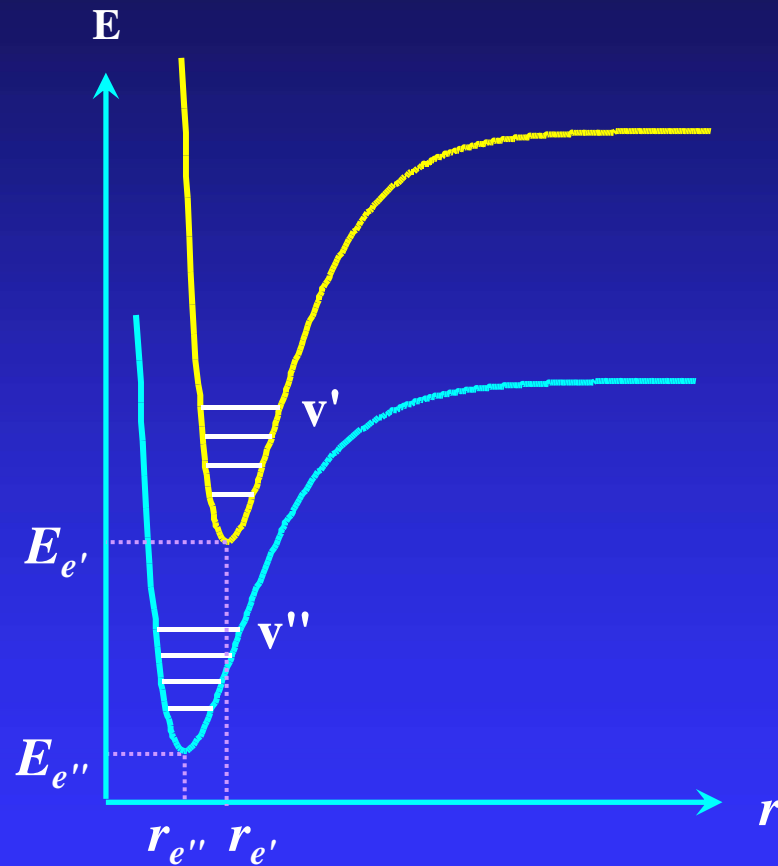


8.3. Transiciones electrónicas

◆ *Transiciones permitidas para el O_2*



■ Bandas electrónicas



$$v = E_{e'} - E_{e''}$$

$$v'_c = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k'}{\mu}}$$

$$v''_c = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k''}{\mu}}$$

■ Espectro electrónico-vibracional

$$E_{e,v} = E_e + h\nu_c \left(v + \frac{1}{2} \right) - h\nu_c x \left(v + \frac{1}{2} \right)^2$$

$$\Delta v = 0, 1, 2, \dots$$

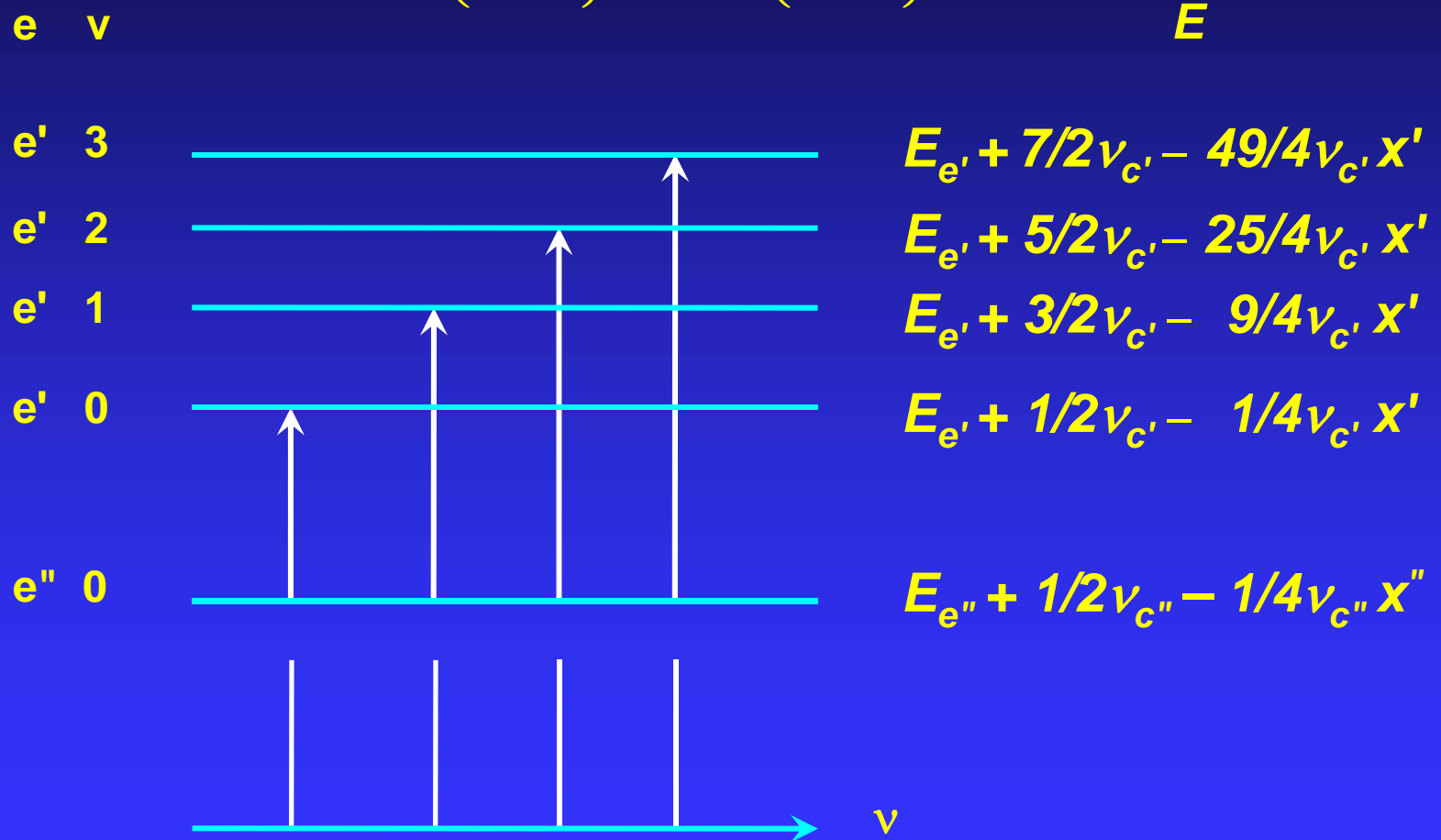
$$\nu_{v'} = E_{e',v'} - E_{e'',0} = E_{e'} - E_{e''} + \nu_c' \left(v' + \frac{1}{2} \right)$$

$$- \nu_c' x' \left(v' + \frac{1}{2} \right)^2 - \frac{1}{2} \nu_c'' + \frac{1}{4} \nu_c'' x''$$

$$\epsilon_{v'} = \nu_{v'+1} - \nu_{v'} = \nu_c' \left[1 - 2x'(v'+1) \right]$$

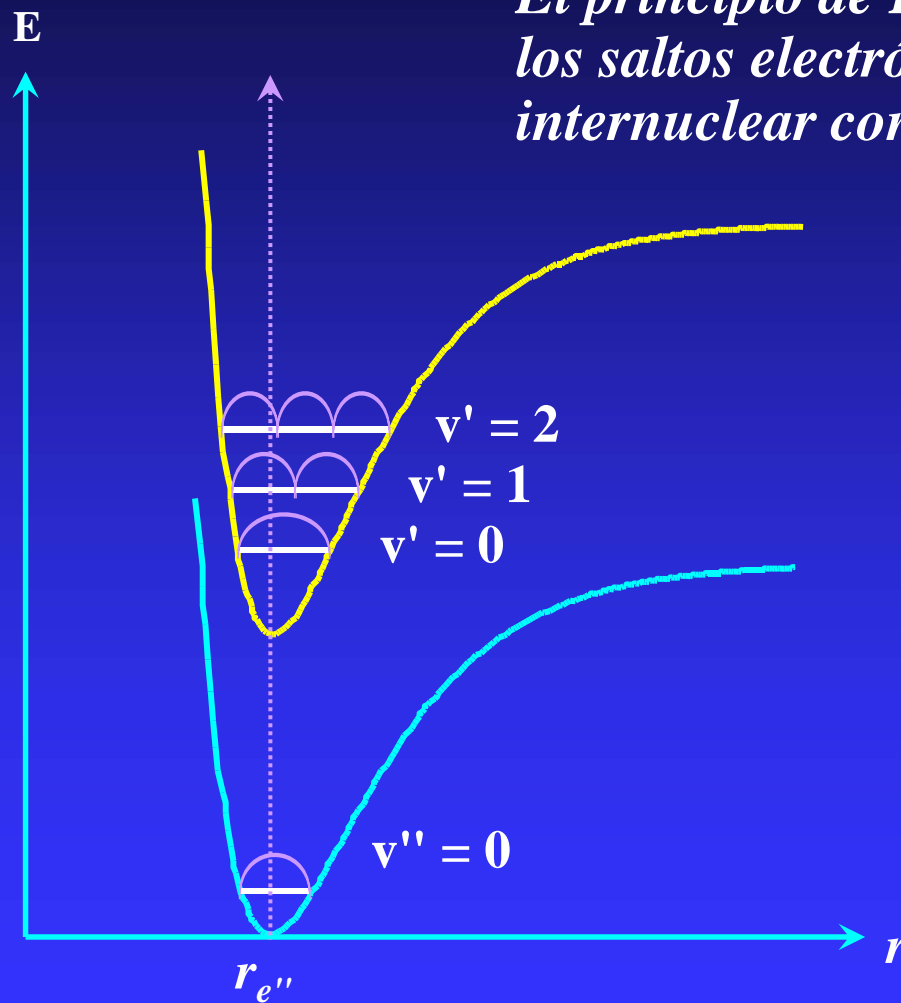
■ Transiciones y espectro

$$\Delta v = 0, 1, 2, \dots \quad E_{e,v} = E_e + h\nu_c \left(v + \frac{1}{2} \right) - h\nu_c x \left(v + \frac{1}{2} \right)^2$$



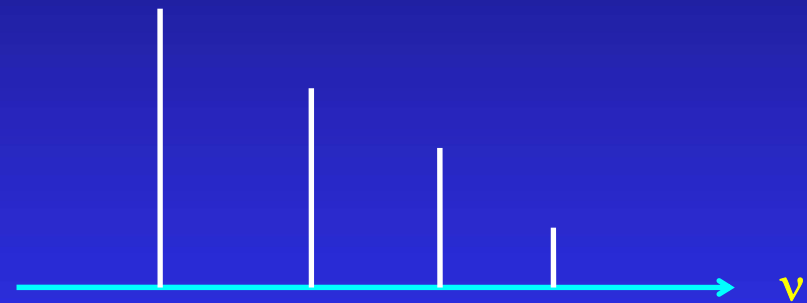
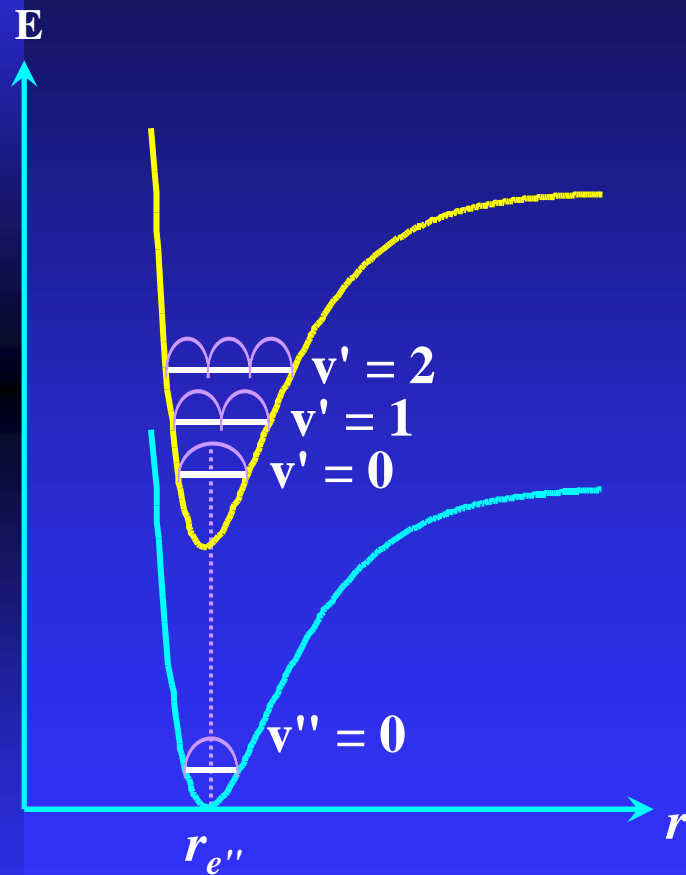
■ Principio de Frank-Condon

El principio de Frank-Condon establece que los saltos electrónicos tienen lugar a distancia internuclear constante



8.5. Estructura fina de vibración

◆ *Distribución de intensidades de las líneas vibracionales ($r_{e'} \cong r_{e''}$)*

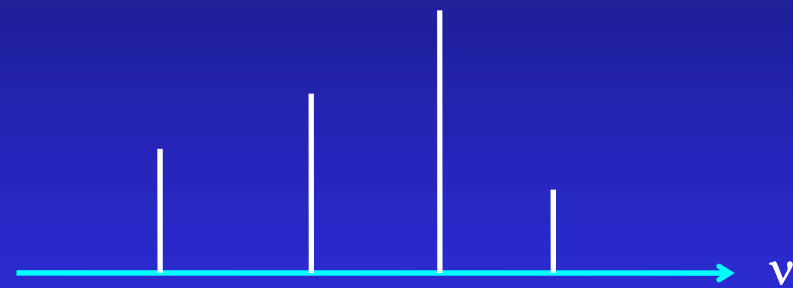
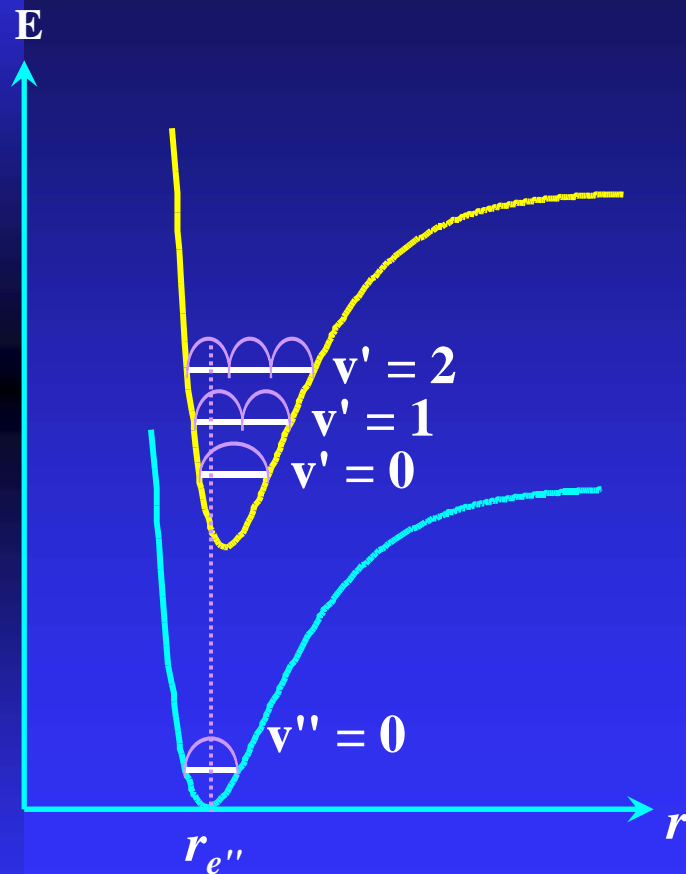


Ejemplo: CN

$$I_{max}: v'' = 0 \rightarrow v' = 0$$

8.5. Estructura fina de vibración

◆ *Distribución de intensidades de las líneas vibracionales ($r_{e'} > r_{e''}$)*

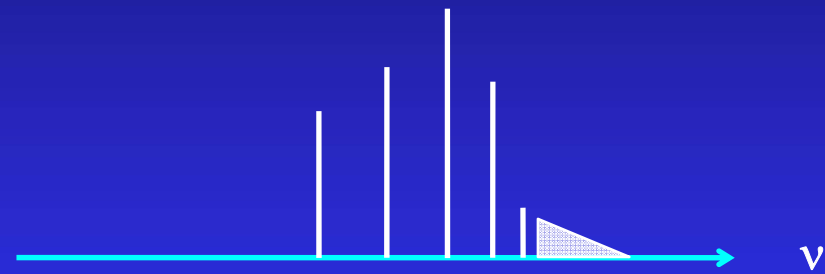
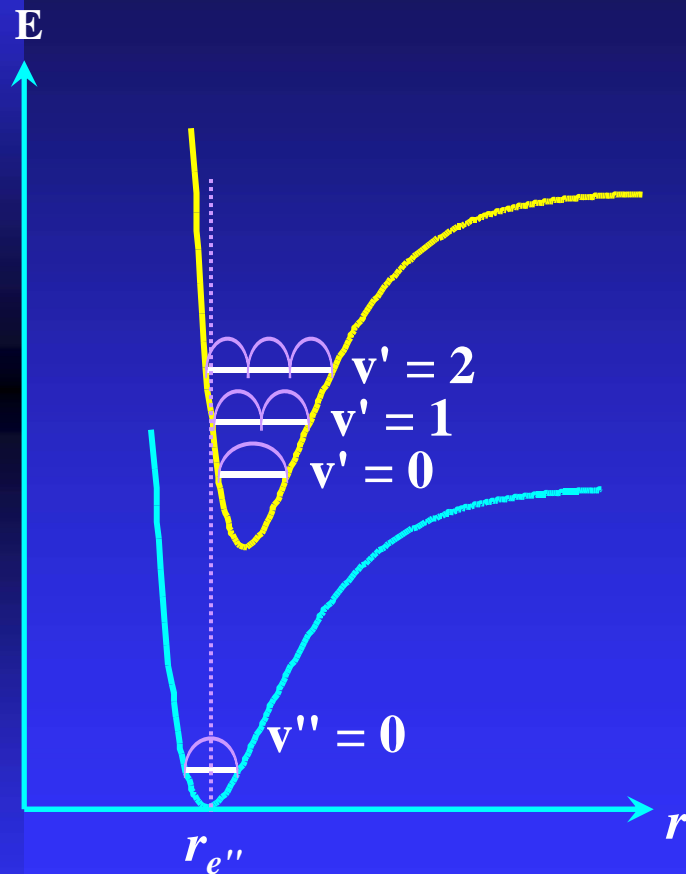


Ejemplo: CO

$$I_{max}: v'' = 0 \rightarrow v' = 3$$

8.5. Estructura fina de vibración

◆ *Distribución de intensidades de las líneas vibracionales ($r_{e'} \gg r_{e''}$)*



Ejemplo: I_2

$$I_{max}: v'' = 0 \rightarrow v' = 30$$

■ Integral de solape

$$|\mu_{e''v'' \rightarrow e'v'}| = \int \Psi_{e'}^* \Psi_{v'}^* \mu \Psi_{e''} \Psi_{v''} d\tau$$

$$|\mu_{e''v'' \rightarrow e'v'}| = \int \Psi_{e'}^* \Psi_{v'}^* \mu_e \Psi_{e''} \Psi_{v''} d\tau + \int \Psi_{e'}^* \Psi_{v'}^* \mu_n \Psi_{e''} \Psi_{v''} d\tau$$

$$|\mu_{e''v'' \rightarrow e'v'}| = \int \Psi_{e'}^* \mu_e \Psi_{e''} d\tau_e \int \Psi_{v'}^* \Psi_{v''} d\tau_n + \int \Psi_{e'}^* \Psi_{e''} d\tau_e \int \Psi_{v'}^* \mu_n \Psi_{v''} d\tau_n$$

0

$$|\mu_{e''v'' \rightarrow e'v'}| = \int \Psi_{e'}^* \mu_e \Psi_{e''} d\tau_e \int \Psi_{v'}^* \Psi_{v''} d\tau_n$$

$$|\mu_{e''v'' \rightarrow e'v'}| = |\mu_{e''e'}| \int \Psi_{v'}^* \Psi_{v''} d\tau_n$$

Factores de Frank-Condon

■ Intensidad de la banda electrónica

✓ *Intensidad de la subbanda vibracional i:*

$$I_i = |\mu_{e''e'}|^2 \left[\int \Psi_{v'(i)}^* \Psi_{v''} d\tau_n \right]^2$$



$$\Psi_{v''} = \sum_j c_j \Psi_{v'(j)}$$

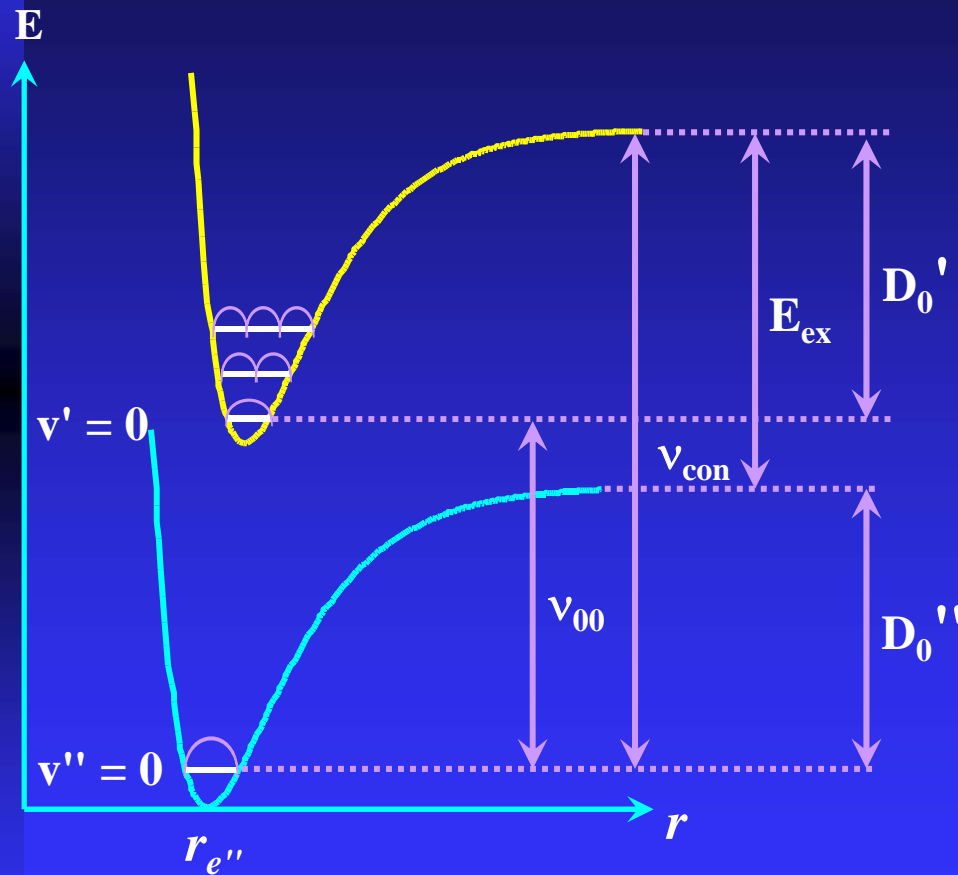
$$I_i = |\mu_{e''e'}|^2 \left[\int \Psi_{v'(i)}^* \sum_j c_j \Psi_{v'(j)} d\tau_n \right]^2 = |\mu_{e''e'}|^2 c_{v'(i)}^2$$

✓ *Intensidad de la banda electrónica:*

$$\sum_i I_i = |\mu_{e''e'}|^2 \sum_i c_{v'(i)}^2 = |\mu_{e''e'}|^2$$

Los factores de Frank-Condon no afectan a la intensidad absoluta de la banda electrónica, sino que influyen únicamente sobre la distribución de intensidades de las subbandas de vibración

■ Disociación



$$D_0' = v_{cont} - v_{00}$$

$$D_0'' = v_{cont} - E_{ex}$$

