Tema 12.- Espectroscopía Electrónica Molecular

12.1. Símbolo de los Términos Moleculares.

12.2. Transiciones entre estados electrónicos de moléculas biatómicas.
Estructura fina vibracional.*

12.3. Absorción de radiación UV-visible en moléculas poliatómicas.

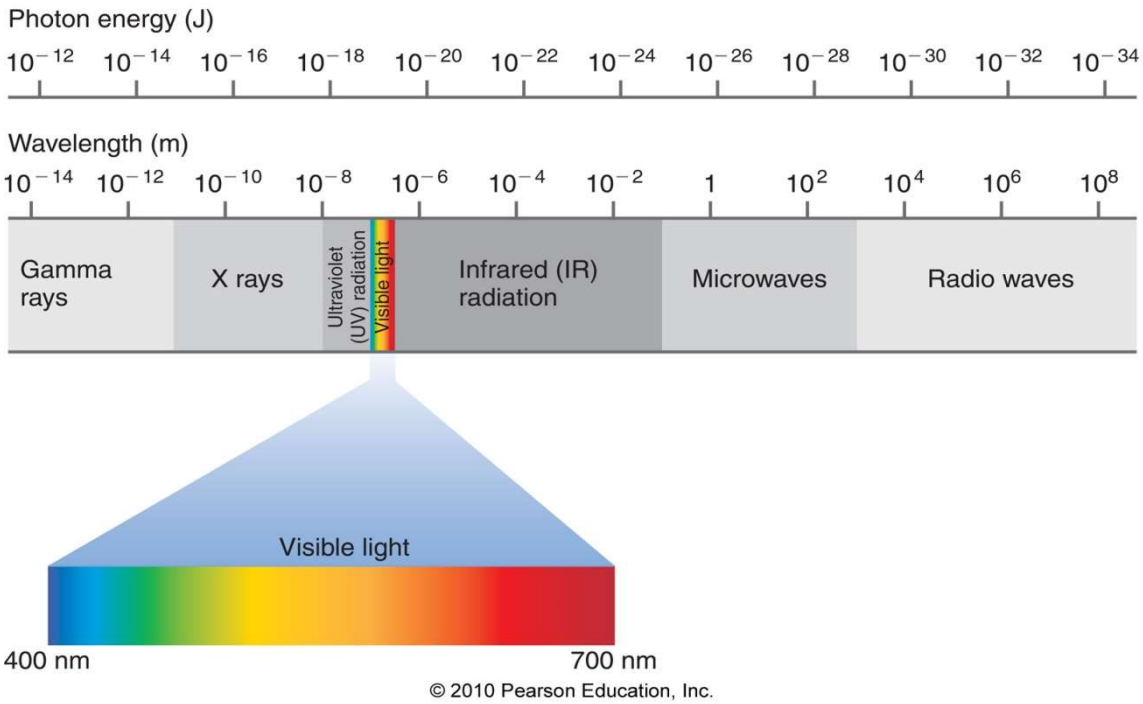
12.4.Transiciones entre el estado fundamental y estados excitados.

12.5 Transiciones singulete-singulete: absorción y fluorescencia.

12.6 Cruzamiento entre sistemas y fosforescencia.

$$\Delta E_{elec} > \Delta E_{vibrational} > \Delta E_{rotational}$$

El espectro electromagnético



Términos Moleculares Electrónicos

$$M_L = \sum_{i=1}^{n} m_{li} \quad \text{and} \quad M_S = \sum_{i=1}^{n} m_{si}$$

Copyright © 2010 Pearson Education, Inc.

$\Lambda = |M_L|$

Λ	0	1	2	3
Symbol	Σ	Π	Δ	Φ

Copyright © 2010 Pearson Education, Inc.

$^{2S+1}\Lambda$

TABLE 25.1 TERMS FOR GROUND-STATE SECOND ROW DIATOMICS

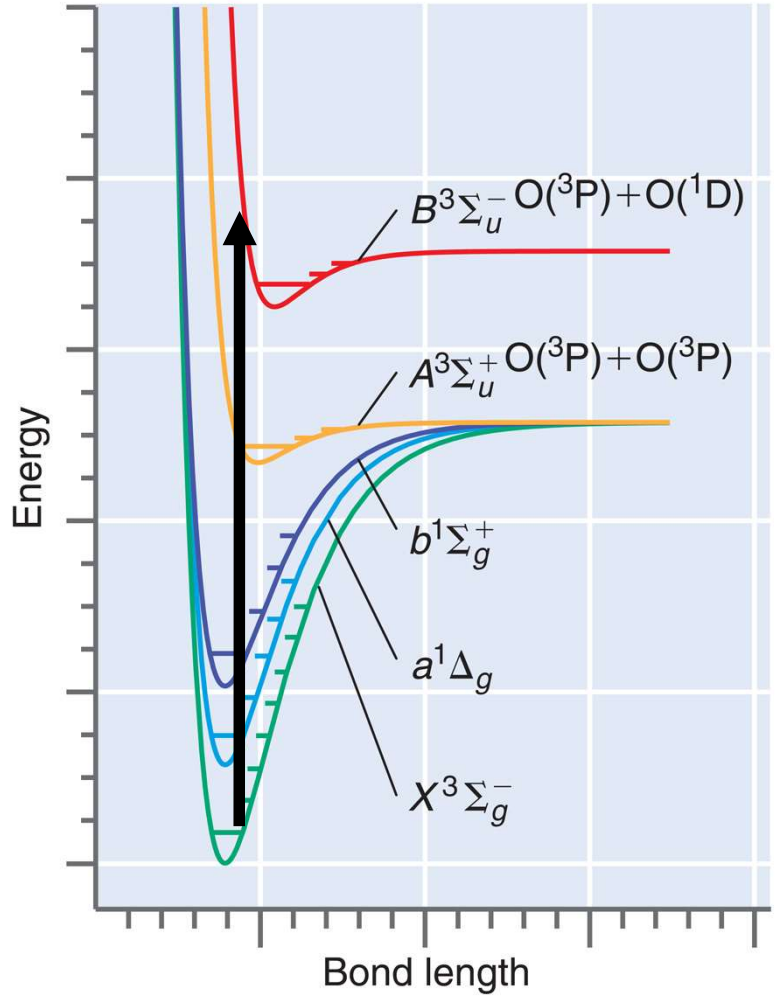
Molecule	Electron Configuration	Ground-State Term
H_2^+	$(1\sigma_g)^1$	$^2\Sigma_g^+$
H_2	$(1\sigma_g)^2$	$^1\Sigma_g^+$
He_2^+	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u^*)^1$	$^2\Sigma_u^+$
Li_2	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u^*)^2(2\sigma_g)^2$	$^1\Sigma_g^+$
B_2	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u^*)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u^*)^2(1\pi_u)^1(1\pi_u)^1$	$^3\Sigma_g^-$
C_2	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u^*)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u^*)^2(1\pi_u)^2(1\pi_u)^2$	$^1\Sigma_g^+$
N_2^+	$(1\sigma_g)^2\ (1\sigma_u^*)^2\ (2\sigma_g)^2\ (2\sigma_u^*)^2\ (1\pi_u)^2\ (1\pi_u)^2\ (3\sigma_g)^1$	$^2\Sigma_g^+$
N_2	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u^*)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u^*)^2(1\pi_u)^2(1\pi_u)^2(3\sigma_g)^2$	$^1\Sigma_g^+$
O_2^+	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u^*)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u^*)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^2(1\pi_u)^2(1\pi_g^*)^1$	$^2\Pi_g$
O_2	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u^*)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u^*)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^2(1\pi_u)^2(1\pi_g^*)^1(1\pi_g^*)^1$	$^3\Sigma_g^-$
F_2	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u^*)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u^*)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^2(1\pi_u)^2(1\pi_g^*)^2(1\pi_g^*)^2$	$^1\Sigma_g^+$

© 2010 Pearson Education, Inc.

Transiciones entre estados electrónicos

Reglas de Selección: $$\Delta\Lambda = 0, \pm 1, \text{ and } \Delta S = 0$$

Copyright © 2010 Pearson Education, Inc.



Biatómicas homonucleares:

u ↔ g

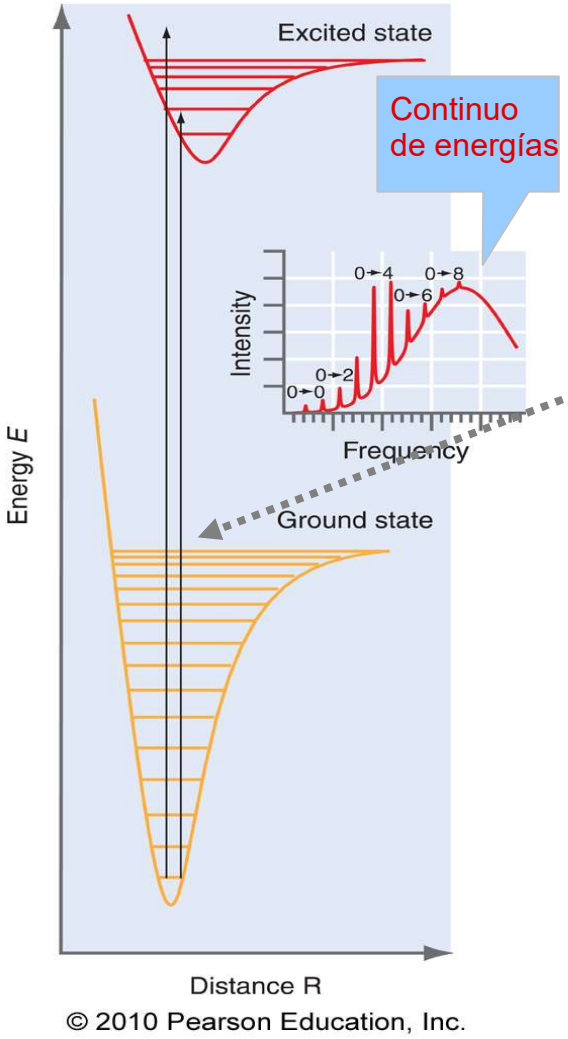
+ ↔ + **-** ↔ **-**

Primer tránsito permitido:

$X^3\Sigma_g^- \rightarrow B^3\Sigma_u^-$

Estado fundamental y 4 estados excitados más bajos de O_2

Estructura Fina Vibracional de Transiciones Electrónicas

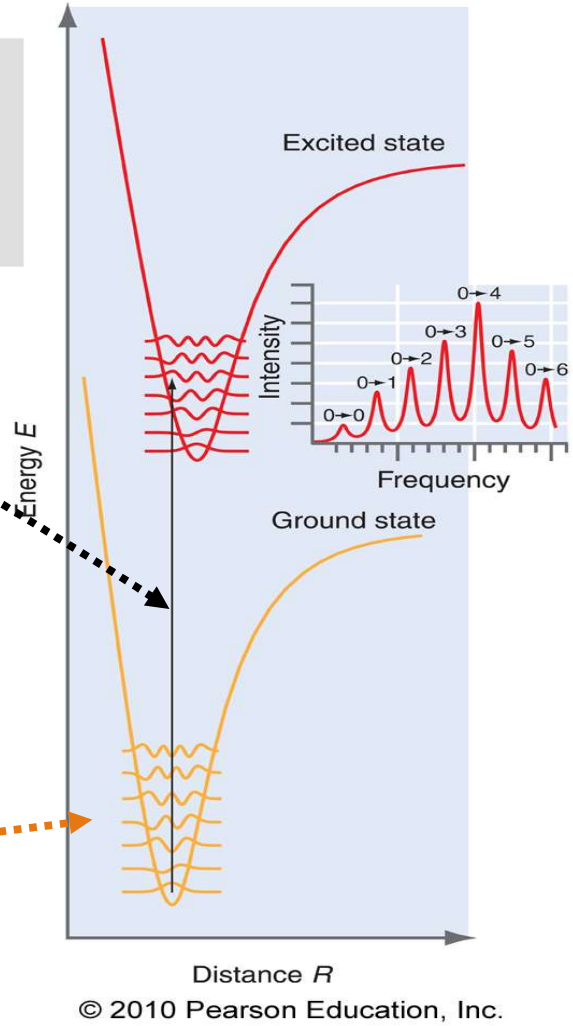


Principio de Franck-Condon:
Los tránsitos entre estados electrónicos son verticales.
(no hay cambio en la geometría nuclear)

$$S^2 = \left| \int \left(\phi_f^{vibrational}\right)^* \phi_i^{vibrational} \, d\tau \right|^2$$

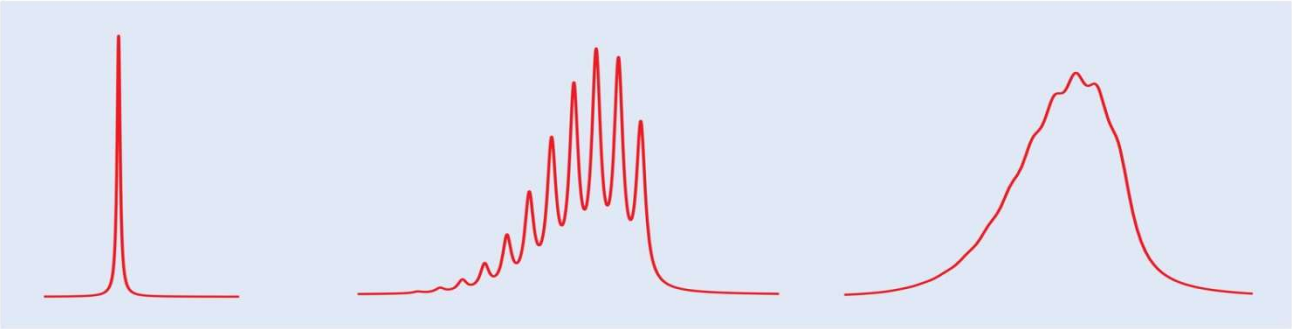
Copyright © 2010 Pearson Education, Inc.

El tránsito más favorable se da entre los niveles vibracionales que presenten un mayor solapamiento

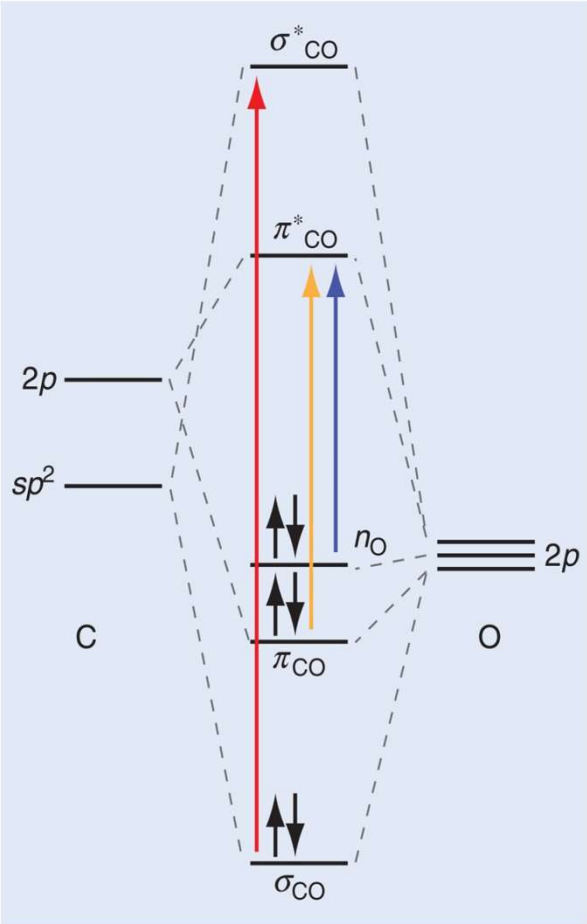


Absorción de luz UV-Vis en moléculas poliatómicas

Intensidad de absorción en el UV-Vis



Átomo Molécula Biatómica Molécula Poliatómica



© 2010 Pearson Education, Inc.

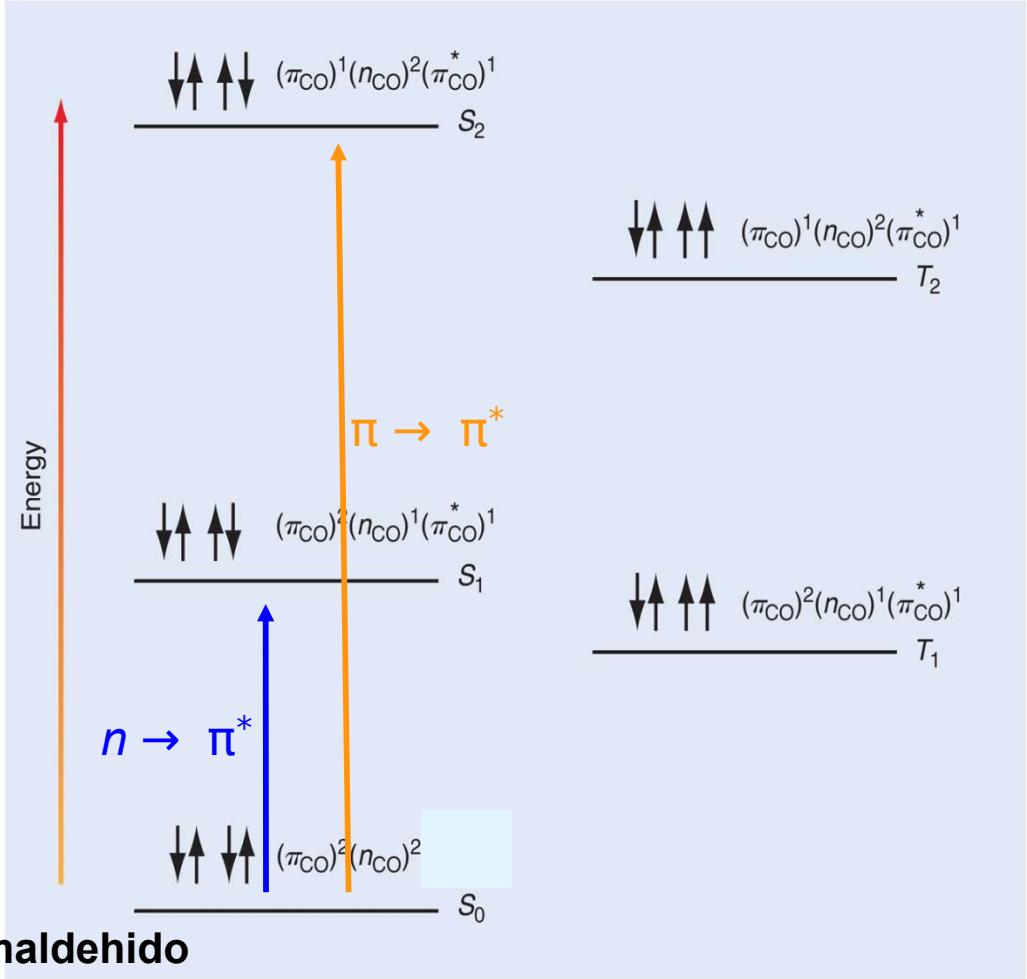


Diagrama simplificado enlace C-O en formaldehido

Transiciones entre el Estado Fundamental y Estados Excitados

Cromóforo es una motivo químico incluido en una molécula que absorbe radiación a casi la misma longitud de onda en diferentes moléculas.

Ley de Lambert-Beer

$$log\left(\frac{I_t}{I_0}\right) = -\varepsilon l c$$

Copyright © 2010 Pearson Education, Inc.

Coeficiente de absorción integral

$$A = \int \varepsilon(\nu)\, d\nu$$

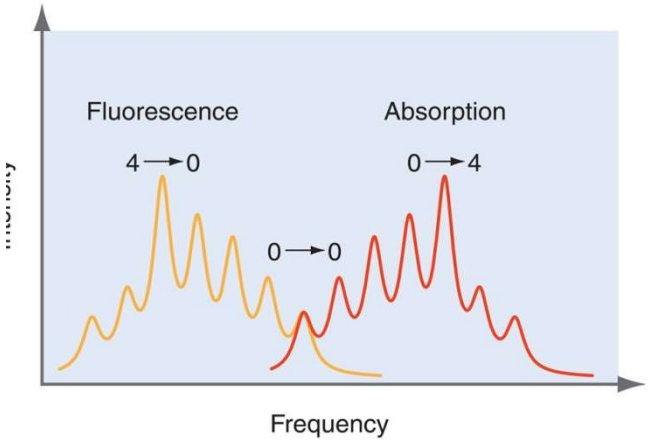
Medida de la probabilidad que un fotón incidente sea absorbido para un tránsito electrónico dado.

TABLE 25.2 CHARACTERISTIC PARAMETERS FOR COMMON CHROMOPHORES

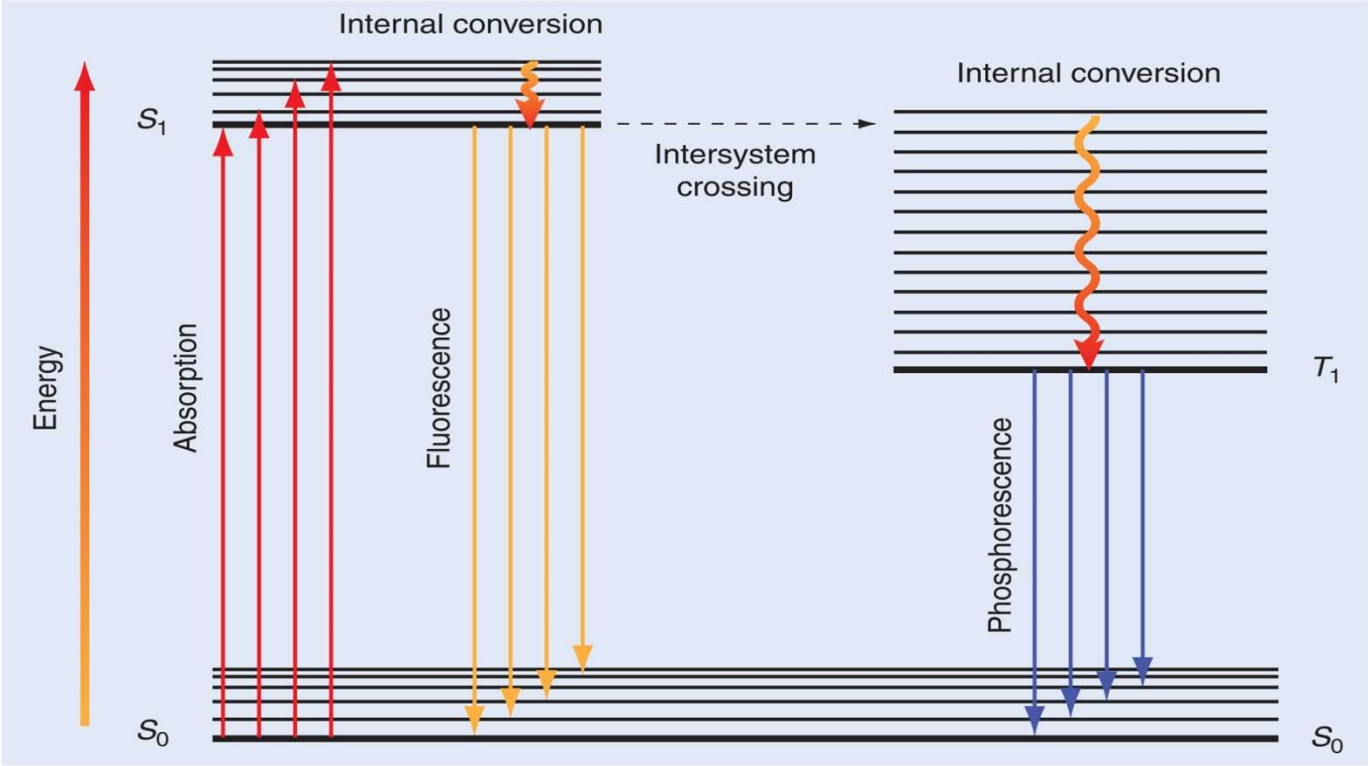
Chromophore	Transition	λ_{max} (nm)	ε_{max} ($dm^3\ mol^{-1}\ cm^{-1}$)
N=O	$n \rightarrow \pi^*$	660	200
N=N	$n \rightarrow \pi^*$	350	100
C=O	$n \rightarrow \pi^*$	280	20
NO_2	$n \rightarrow \pi^*$	270	20
C_6H_6 (benzene)	$\pi \rightarrow \pi^*$	260	200
C=N	$n \rightarrow \pi^*$	240	150
C=C—C=O	$\pi \rightarrow \pi^*$	220	2×10^5
C=C—C=C	$\pi \rightarrow \pi^*$	220	2×10^5
S=O	$n \rightarrow \pi^*$	210	1.5×10^3
C=C	$\pi \rightarrow \pi^*$	180	1×10^3
C—C	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	<170	1×10^3
C—H	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	<170	1×10^3

© 2010 Pearson Education, Inc.

Procesos de Absorción y Desexcitación Electrónica Radiativos y No Radiativos

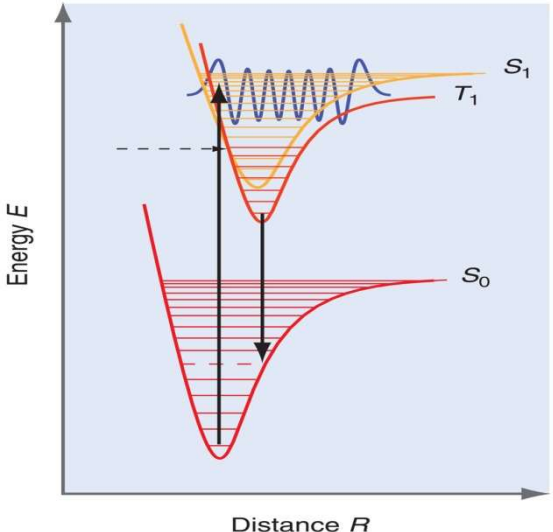


010 Pearson Education, Inc.



© 2010 Pearson Education, Inc.

Cruzamiento entre Sistemas:

Singulete-Triplete

FOSFORESCENCIA