



## ESTRUCTURA DE LA MATERIA

---

# **SIMULACIÓN Y ANÁLISIS DE ESPECTROS UV - Vis**

---

**David de Miguel Armisén  
Juan Manuel Ruiz Muñoz**  
10 de diciembre de 2023

## 1. Objetivos

El objetivo de esta práctica es fortalecer la comprensión de la configuración electrónica molecular, abordando temas como los orbitales moleculares y su obtención mediante el método CLOA, así como la notación de estados, se sugiere realizar actividades específicas. Esto implica profundizar en el entendimiento de cómo los orbitales atómicos se combinan para formar orbitales moleculares, mediante la revisión de ejemplos prácticos y la realización de ejercicios con el método CLOA. Además, es esencial familiarizarse con la notación de estados electrónicos. Para consolidar estos conceptos, se usarán herramientas de simulación molecular que permitan la visualización interactiva de orbitales y estados electrónicos. Este enfoque teórico y práctico contribuirá a desarrollar la capacidad de predecir cualitativamente las frecuencias de transición en la región UV-Vis para moléculas simples.

## 2. Introducción

Introduzcamos algunos conceptos teóricos sobre la teoría del orbital molecular, moléculas diatómicas y poliatómicas. Así, el lector podrá entender con algo más de facilidad los resultados presentados para algunos de los casos estudiados en la práctica.

### 2.1. Teoría del orbital molecular, TOM

La formación de enlaces químicos entre átomos a través de la combinación de sus orbitales atómicos puede ser explicada con la teoría de orbitales moleculares. Ésta nos dice que los electrones de cada uno de los átomos, que forman la molécula, se distribuirán en regiones específicas de la misma. A estas regiones se les llamará orbitales moleculares.

Tipo de orbital		
Enlazante	Antienlazante	No enlazante

Cuadro 1: Tipo de orbitales. Por lo general, para un mismo nivel de orbital molecular, los enlazantes son menos energéticos que los antienlazantes.

Tenemos diferentes tipos de enlaces, que se generarán con las diferentes posibilidades de unión entre los orbitales atómicos, es decir, la unión de dos

orbitales de tipo  $s$  nos puede generar orbitales moleculares del tipo  $\sigma$ , por ejemplo. Los orbitales sigma pueden ser a su vez enlazantes o antienlazantes, siendo el primero de ellos menos energético que el segundo, por tanto, en general serán llenados antes los enlazantes.

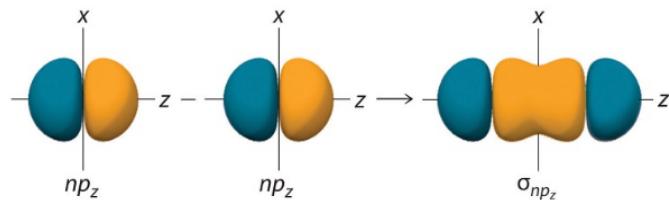


Figura 1: Se muestran la resta de dos orbitales del tipo  $p_z$ , dando lugar a un enlace sigma de tipo enlazante.

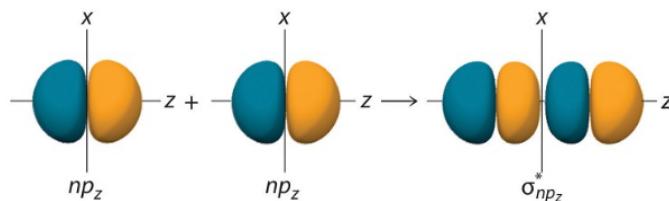


Figura 2: Se muestran la suma de dos orbitales del tipo  $p_z$ , dando lugar a un enlace sigma de tipo antienlazante.

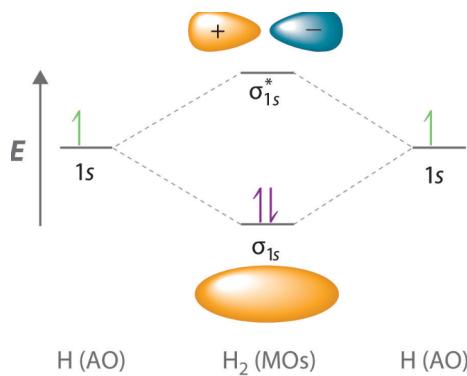


Figura 3: Se muestran los orbitales atómicos de cada hidrógeno y cómo cada uno de ellos contribuye al llenado de los orbitales moleculares del  $H_2$ , molécula que forman.

En la figura 3 podemos observar, con el ejemplo del  $H_2$ , cómo se llenan los orbitales moleculares formados por la unión de los orbitales atómicos tipo  $s$  de cada hidrógeno. Primero se llena el orbital molecular tipo sigma enlazante puesto que este presenta un estado energético menos al sigma antienlazante. Como se muestra en las primeras figuras, los orbitales atómicos se unen formando orbitales moleculares, en los cuales se distribuirán los electrones, según ciertas restricciones. Algunas de ellas son:

- Principio de Aufbau
- Regla de Hund
- Principio de exclusión de Pauli

La unión de estos orbitales atómicos puede ser de diferentes formas, es por ello que no siempre se forman los mismos tipos de orbitales moleculares. La formación de orbitales de tipo sigma viene dada por el solape axial, en la misma dirección del eje internuclear. Por otro lado, los orbitales moleculares de tipo pi,  $\pi$ , que también pueden ser del tipo enlazante o antienlazante, se forman dado un solape lateral, es decir, en alguna de las direcciones perpendiculares al eje internuclear.

Los orbitales de tipo sigma serán más estables y fuertes que los pi puesto que el solape entre estos primeros es mayor.

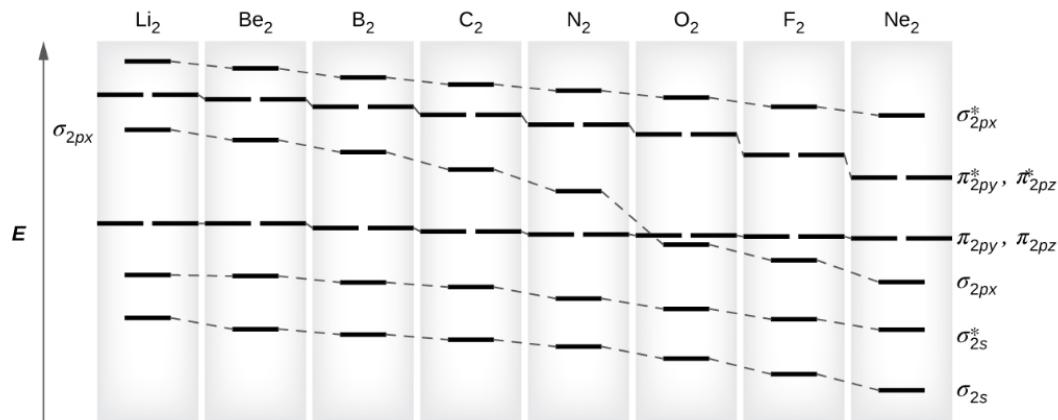


Figura 4: Llenado de los niveles moleculares, orbitales moleculares, para algunas moléculas diatómicas. Para el  $O_2$ ,  $Ne_2$ ,  $F_2$  tenemos que los orbitales moleculares, formados por el solape de orbitales  $p$ , se invierten.

Para cuantificar la estabilidad y fuerza de un enlace entre átomos, se define el orden de enlace, el cual se define como la diferencia entre electrones que se encuentran en orbitales enlazantes y antienlazantes, dividido entre dos.

$$O.E = \frac{n^{\circ} \text{ electrones enlazante} - n^{\circ} \text{ electrones antienlazantes}}{2}.$$

## 2.2. Moléculas diatómicas

Las moléculas diatómicas están compuestas, como indica su nombre, exclusivamente por la unión de dos átomos. Estos dos átomos pueden ser iguales (molécula homonuclear), o bien, pueden ser diferentes (heteronucleares).

En este tipo de moléculas encontramos tres orbitales de tipo  $p$ ,  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ . Los de tipo  $p_x$  tienen un solape axial, como el que hemos comentado antes, mientras que los orbitales  $p_y$  y  $p_z$  solapan de forma lateral. Esto último nos genera orbitales moleculares del tipo  $\sigma_{p_x}$ , en el primer caso, y  $\pi_{p_y}$  y  $\pi_{p_z}$  en el segundo. Además de sus respectivos orbitales moleculares antienlazantes \*.

### 2.2.1. Moléculas diatómicas homonucleares

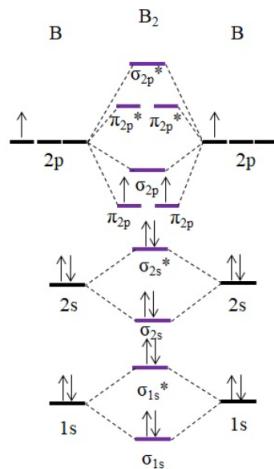


Figura 5: Diagrama molecular para la molécula diatómica homonuclear  $B_2$ .

Siguiendo las restricciones comentadas anteriormente, Pauli, Aufbau y Hund, vamos 'colocando' los electrones de cada uno de los orbitales atómicos, de cada uno de los átomos, en los orbitales moleculares en orden de menor a mayor energía.

### 2.2.2. Moléculas diatómicas heteronucleares

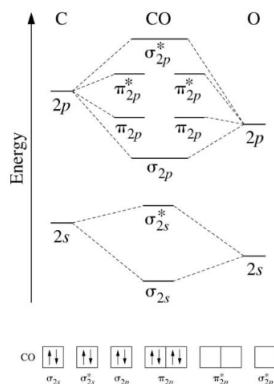


Figura 6: Diagrama de orbitales moleculares para una molécula diatómica heteronuclear,  $CO$ .

La estructura de orbitales se realiza de igual forma que antes. Notar una diferencia con las homonucleares, y es que en este caso las moléculas no tienen porqué tener la misma electronegatividad y por ende los orbitales atómicos de cada uno de los átomos, que se enlacen entre sí, no tienen porque estar en la misma superficie isoenergética. En el caso mostrado en la figura 6, para la molécula de monóxido de carbono vemos que los orbitales atómicos asociados al oxígeno se encuentran a niveles energéticos menores que los correspondientes al carbono para el enlace del orbital molecular. Esto último se debe a la diferencia de electronegatividad entre los átomos enlazantes. Estos nos induce a una ruptura de la simetría respecto al centro del enlace entre los orbitales atómicos.

### 2.3. Moléculas poliatómicas

En este caso, se conoce como molécula poliatómica a aquella que presenta más de dos átomos enlazados, como puede ser el caso del agua,  $H_2O$ , que estudiaremos en el último apartado de este informe.

Hacer notar, que al disponer, este tipo de moléculas, de más de un enlace vamos a encontramos con la posibilidad de que alguno de ellos formen ángulos, es decir, no siempre tendremos moléculas lineales. En el caso de moléculas diatómicas no hay opción a encontrar moléculas no lineales, pues estás son unión de dos átomos.

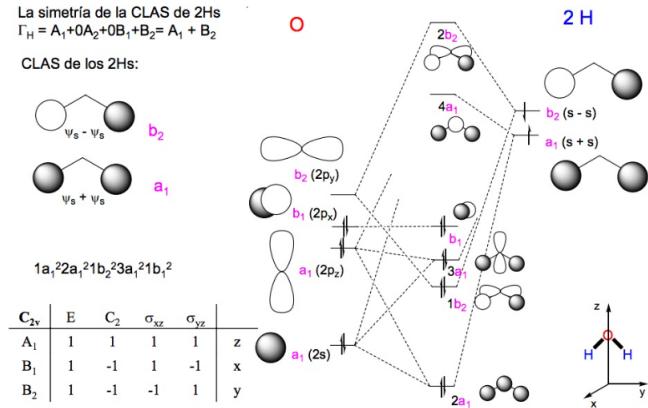


Figura 7: Diagrama de orbitales moleculares para una molécula poliatómica como el agua,  $H_2O$ .

En estos casos, la definición de orbitales moleculares que conocemos para moléculas diatómicas debe de ser modificada pues ahora tendremos la interacción de más de dos átomos. Más adelante, cuando hallemos la configuración electrónica del agua, mostrada en la figura 7 también, veremos como cambia la forma de llamar a los orbitales moleculares.

### 3. Reglas de selección para las transiciones a estudiar

Para el estudio que se realizará a continuación debemos de tener en cuenta que no todas las transiciones serán válidas, es por ello, que debemos considerar lo siguiente:

- $\Delta\Lambda \in \{0, -1, 1\}$
- $\Delta S = 0$
- Solo se permiten las transiciones de positivo a positivo o, negativo a negativo. Nunca se dará  $+ \rightarrow + \vee - \rightarrow -$ , en cuanto a la función de onda se refiere.

En cuanto al número cuántico  $\Lambda$  del sistema,  $\Lambda = |\sum_k m_l|$ . Y definiremos el término espectroscópico como

$$^{2S+1}\Lambda_k^j, \quad k \in \{gerade(g), ungerade(u)\} \wedge j \in \{+, -\}. \quad (1)$$

## 4. Moléculas diatómicas homonucleares. $N_2$

En la siguiente tabla vendrá expresada la energía de cada orbital molecular junto los orbitales atómicos que aportan a cada enlace.

O. M.	$2\sigma_g$	$2\sigma_u^*$	$1\pi_u$	$1\pi_u$	$3\sigma_g$	$1\pi_g^*$	$1\pi_g^*$	$3\sigma_u^*$
<b>Energía (H)</b>	-1,59	-0,92	-0,75	-0,75	-0,67	0,21	0,21	0,52
O. A.	$S_1$	0,64	0,59	0	0	0,29	0	0,40
	$P_{x1}$	0	0	0,04	0,71	0	0,70	0,08
	$P_{y1}$	0	0	0,70	-0,04	0	-0,08	0,70
	$P_{z1}$	0,29	-0,40	0	0	-0,64	0	0,59
	$S_2$	0,64	-0,59	0	0	0,29	0	-0,40
	$P_{x2}$	0	0	0,04	0,71	0	-0,70	-0,08
	$P_{y2}$	0	0	0,70	-0,04	0	0,08	-0,70
	$P_{z2}$	-0,29	-0,40	0	0	0,64	0	0,59

Cuadro 2: Datos dados por el programa

También podemos definir la configuración electrónica de cada estado excitado del  $N_2$ :

Estados	Configuración electrónica	Notación
<b>Fundamental</b>	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u^*)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u^*)^2(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^2$	$1\Sigma_g^+$
<b>1er excitado</b>	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u^*)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u^*)^2(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^1(1\pi_g^*)^1$	$1\Pi_g, 3\Pi_g$
<b>2o excitado</b>	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u^*)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u^*)^2(1\pi_u)^3(3\sigma_g)^2(1\pi_g^*)^1$	$3\Sigma_g^+ 3\Sigma_g^- 1\Sigma_u^+ 1\Sigma_u^-$
<b>3o excitado</b>	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u^*)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u^*)^2(1\pi_u)^4(3\sigma_u^*)^2$	$1\Pi_u, 3\Pi_u$

Cuadro 3: Configuración electrónica de los estados  $N_2$

Junto con las siguientes transiciones:

Transición	Notación	Energía ( $E_h$ )	Longitud de Onda ( $\lambda$ , nm)
$3\sigma_g \rightarrow 3\sigma_u^*$	$1\Sigma_g \rightarrow 1\Sigma_u$	1.1972	38.10
$1\pi_u \rightarrow 1\pi_g^*$	$1\Sigma_g \rightarrow 1\Pi_u$	0.9625	47.38

Cuadro 4: Transiciones del  $N_2$

#### 4.1. Discusión de resultados

En el análisis detallado de las tablas previas y al enfocarnos en el examen de las transiciones, emergen aspectos notables:

La transición desde el primer estado excitado hacia el estado fundamental se encuentra vedada. Al inspeccionar la tabla anterior, se constata que este primer estado excitado exhibe capas semillenas ( $\sigma$  y  $\pi$ ), con  $\Lambda = 1$ . No obstante, la paridad  $g \rightarrow g$  en este estado transgrede las reglas de selección, impidiendo así la realización de dicha transición.

Contrastando con esta restricción, se revela que la transición desde el segundo estado excitado hacia el estado fundamental es permitida. Al dirigir la atención hacia la tabla de transiciones, se aprecia que el segundo estado presenta dos capas semillenas ( $\pi$ ), resultando en  $\Lambda = 0, 2$ . La aplicación de las reglas de selección revela que solo se cumplen para  $\Lambda = 0$ .

Asimismo, se confirma la permisibilidad de la transición desde el tercer estado excitado hacia el estado fundamental. El tercer estado presenta una capa semillena ( $\pi$ ), dando origen a  $\Lambda = 1$ . En contraste con el primer estado, este estado satisface la paridad, posibilitando así la realización de las transiciones.

### 5. Moléculas diatómicas heteronucleares. CO

Se han recogido los mismos datos que para el caso de la molécula homonuclear:

O. M.	$3\sigma$	$4\sigma$	$1\pi$	$1\pi$	$5\sigma$	$2\pi$	$2\pi$	$6\sigma$
<b>Energía (H)</b>	-1,67	-0,91	-0,78	-0,78	-0,63	0,20	0,20	0,50
O. A.	$S_C$	0,43	0,55	0	0	-0,60	0	0
	$P_{xc}$	0	0	-0,47	0,27	0	0,73	0,41
	$P_{yc}$	0	0	0,27	0,47	0	-0,41	0,73
	$P_{zc}$	0,34	-0,04	0	0	0,65	0	0,68
	$S_O$	0,82	-0,42	0	0	-0,05	0	0
	$P_{xo}$	0	0	-0,73	0,41	0	-0,47	-0,27
	$P_{yo}$	0	0	0,41	0,73	0	0,27	-0,47
	$P_{zo}$	-0,17	-0,73	0	0	-0,46	0	0,49

Cuadro 5: Datos dados por el programa

Estado	Configuración Electrónica
Fundamental	$1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4 5\sigma^2$
1º excitado	$1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4 5\sigma^1 2\pi^1$
2º excitado	$1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^3 5\sigma^2 2\pi^1$
3º excitado	$1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4 5\sigma^1 6\sigma^1$

Cuadro 6: Configuración electrónica de los estados CO

Transición	Energía (Eh)	Longitud de onda ( $\lambda$ ) (nm)
$5\sigma \rightarrow 2\pi$	0.8309	54.80
$1\pi \rightarrow 2\pi$	0.9721	46.70
$5\sigma \rightarrow 6\sigma$	1.1366	40.00

Cuadro 7: Transiciones del CO

### 5.1. Discusión de los resultados

Al explorar las tablas anteriores y sumergirse en el análisis de transiciones, surgen observaciones significativas:

En el contexto de los fundamentos teóricos, es crucial destacar la ausencia de una propiedad simétrica que permita la inversión en relación con el centro del enlace en este tipo de moléculas. En consecuencia, la distinción entre estados gerade y ungerade carece de relevancia.

Surge la interesante constatación de que la transición desde el primer estado excitado al estado fundamental es factible. Al examinar la tabla anterior, se revela que el primer estado excitado presenta capas semillenas ( $\sigma$  y  $\pi$ ), dando lugar a  $\Lambda = 1$ . Intrigantemente, en este caso, la violación de la paridad no afecta la posibilidad de la transición.

De manera similar, la transición desde el segundo estado excitado al estado fundamental también está permitida. Al observar la tabla anterior, el segundo estado presenta dos capas semillenas ( $\pi$ ), estableciendo  $\Lambda = 0, 2$ . La aplicación de las reglas de selección demuestra que solo se cumplen para  $\Lambda = 0$ .

Finalmente, se destaca la viabilidad de la transición desde el tercer estado excitado al estado fundamental. El tercer estado exhibe dos capas semillenas ( $\sigma$ ), resultando en  $\Lambda = 0$ . En consonancia con las reglas de selección, se confirma que las transiciones están permitidas.

## 6. Moléculas Poliatómicas, AGUA. $H_2O$

### 6.1. Estructura y simetría

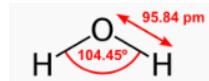


Figura 8: Estructura molecular, simetría y coordenadas internas de la molécula de agua.

Se muestra la estructura de la molécula de agua, la cual pertenece al **grupo puntual de simetría  $C_{2V}$** . Esto se puede ver con facilidad estudiando los elementos de simetría de la molécula  $Id$ ,  $C_2$ ,  $\sigma_v(xz)$ ,  $\sigma_v(yz)$ .

Átomo	Símbolo	X	Y	Z
1	$O$	0,00	0,00	0,00
2	$H$	0,00	0,00	0,96
3	$H$	0,93	0,00	-0,24

Cuadro 8: Matriz de coordenadas cartesianas.

Para la matriz de coordenadas internas podemos ayudarnos de la figura 1, donde observamos que la distancia entre oxígenos e hidrógenos es de unos  $95,84 \text{ pm}$  y el ángulo formado por la molécula angular  $104,45^\circ$ .

Átomo	Símbolo	$r(\text{ängstrom})$	$\angle(,)$
1	$O$	—	—
2	$H$	$d(1, 2) = 0,958$	—
3	$H$	$d(1, 3) = 0,958$	$\angle(2, 3) = 104, 45^\circ$

Cuadro 9: Matriz Z de coordenadas internas para la molécula de agua.

## 6.2. Orbitales moleculares y configuración electrónica.

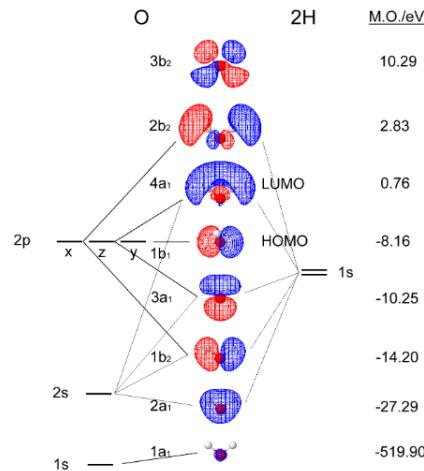


Figura 9: Diagrama de orbitales moleculares de la molécula de agua.

Veamos los resultados que obtenemos del programa en la siguiente tabla:

Átomo O (1)				Átomo H (2)	Átomo H (3)	-	
<i>s</i>	<i>p<sub>x</sub></i>	<i>p<sub>y</sub></i>	<i>p<sub>z</sub></i>	<i>s</i>	<i>s</i>	OM	E(Hartree)
-0,8623	-0,0546	0,0000	-0,0423	-0,3547	-0,3547	2 <i>a</i> <sub>1</sub>	-1,4865
0,0000	-0,4648	0,0000	0,5997	0,4606	-0,4606	1 <i>b</i> <sub>2</sub>	-0,7867
-0,3159	0,6700	0,0000	0,5192	0,3014	0,3014	3 <i>a</i> <sub>1</sub>	-0,7129
0,0000	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1 <i>b</i> <sub>1</sub>	-0,6553
0,3958	0,4158	0,0000	0,3222	-0,5323	-0,5323	4 <i>a</i> <sub>1</sub>	0,3348
0,0000	0,3990	0,0000	-0,5149	0,5365	-0,5365	2 <i>b</i> <sub>2</sub>	0,3496

Cuadro 10: Términos y configuración electrónica del agua.

	Configuración electrónica
Estado fundamental	$1a_1^2 2a_1^2 1b_2^2 3a_1^2 1b_1^2$
Primer excitado	$1a_1^2 2a_1^2 1b_2^2 3a_1^2 1b_1^1 4a_1^1$
Segundo excitado	$1a_1^2 2a_1^2 1b_2^2 3a_1^2 1b_1^1 2b_2^1$
Tercer excitado	$1a_1^2 2a_1^2 1b_2^2 3a_1^1 1b_1^2 4a_1^1$

Cuadro 11: Configuración electrónica de la molécula de agua para el estado fundamental y los tres primeros excitados.

### 6.3. Comentarios sobre los resultados anteriores.

Hemos podido comprobar que para moléculas poliatómicas, como en este caso el agua, para describir su geometría nos es necesario definir más de un parámetro geométrico. En este caso, dos distancias, para cada hidrógeno, y un ángulo.

En cuanto a la parte de orbitales moleculares (OM) vemos la gran diferencia con las moléculas diatómicas, donde solo tenemos dos átomos. Aquí la definición de los orbitales  $\sigma$  y  $\pi$ , vista en clase, es diferente.

## 7. Referencias

- Requena, Alberto.(2020) *Espectroscopía*.García Maroto Editores.
- Apuntes de la asignatura *ESTRUCTURA DE LA MATERIA* del cuarto curso en el grado en física. Curso 2023-2024.