

PRÁCTICO COMPUTACIONAL N° 8

Modelado Computacional de Espectros de Absorción: Infrarrojo (IR) y UV-Visible.

Tareas a llevarse a cabo:

Parte A: Modelado de Espectros infrarrojos

- Modelar el espectro vibracional (IR) de las especies estables y estados de transición caracterizados en la Práctica N° 7.
- Comparar las características del espectro de una especie estable frente a las del espectro de un estado de transición de isomerización con formación y ruptura de enlaces y de un estado de transición rotacional.
- Proceder al análisis detallado de los modos normales de vibración obtenidos para cada especie, determinando el carácter permitido o prohibido de las señales correspondientes a cada espectro.

Parte B: Modelado de estados electrónicos excitados y espectros UV-visible.

- Determinar las características geométricas de la molécula de etileno en el estado electrónico basal a nivel *ab initio* RHF.
- Visualizar los orbitales HOMO/LUMO del estado electrónico basal de la molécula y estimar en primera aproximación la energía de excitación vertical *singulete-singulete* a nivel HF y MP2.
- Determinar la forma del espectro electrónico del etileno obtenido sobre la geometría HF mediante un cálculo *single-point* con *Interacción de Configuraciones* (CI).
- Comparar los resultados obtenidos, analizando la importancia de incluir el efecto de correlación electrónica en el modelado de las excitaciones verticales.
- Predecir la estructura geométrica del primer estado electrónico excitado *triplete* de la molécula de etileno al nivel UHF y compararla con la correspondiente al estado basal.
- Calcular la energía de excitación adiabática UMP2 para la transición entre el estado fundamental *singulete* y el primer estado excitado *triplete*.
- Visualizar los orbitales moleculares del estado excitado *triplete* del etileno.

Un espectro molecular (registro de las señales espectroscópicas correspondientes a las transiciones que una molécula puede experimentar al interactuar con la radiación, expresado en términos de intensidad de señal vs. frecuencia ν o longitud de onda λ) puede ser modelado computacionalmente usando métodos clásicos o cuánticos, dependiendo del tipo de espectroscopía a modelar, actividad que será abordada en el desarrollo de esta práctica.

En las clases teóricas del curso se ha visto que es posible utilizar la interacción entre radiación y materia para -entre otras aplicaciones- identificar la naturaleza y determinar la estructura de moléculas y macromoléculas complejas. En la interacción radiación-materia hay por lo general un intercambio de energía entre fotones y moléculas, que ocasiona cambios de estado en estas últimas.

Hemos visto que la *Ley de Planck* ($\Delta E = h\nu = hc/\lambda$) vincula la cantidad de energía ΔE intercambiada por la molécula con la frecuencia o la longitud de onda de la radiación. Esto señala que la posición de la señal correspondiente a cada transición entre estados moleculares será determinada por el salto de energía correspondiente, una propiedad característica de cada molécula.

Por otra parte, el *tratamiento de Einstein* establece que para procesos estimulados por la radiación (absorción y emisión inducida por la luz, dejando aquí de lado la emisión espontánea) la intensidad de cada señal será directamente proporcional a la velocidad neta de pasaje de moléculas entre niveles W según la siguiente expresión:

$$W_{neta} = (N - N')B\rho$$

donde N y N' representan respectivamente las poblaciones de los estados basal y excitado, B el coeficiente de Einstein y ρ la densidad de energía de la radiación a la frecuencia de la transición.

B se relaciona directamente con el *momento dipolar de transición* μ_{fi} (propiedad molecular que mide el grado de reorganización de carga que acompaña a una transición entre dos estados moleculares) a través de la expresión mostrada a la derecha, siendo ϵ_0 y \hbar respectivamente la permeabilidad de la sustancia en el vacío y la constante de Planck normalizada.

$$B = \frac{|\mu_{fi}|^2}{6\epsilon_0\hbar^2}$$

$$\frac{N'}{N} = e^{-h\nu/k_B T}$$

Las poblaciones de los estados moleculares N y N' están por su parte vinculadas entre sí a través de la expresión mostrada a la izquierda, donde k_B representa la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta.

De aquí se desprende que si bien la cantidad de moléculas en el estado fundamental N es una cantidad arbitraria (independiente de la naturaleza de la molécula) la cantidad de moléculas en el estado excitado N' si depende en forma directa de la temperatura y en forma inversa (recordando que $\Delta E = h\nu$) de la separación energética entre los dos niveles moleculares involucrados en la transición.

En cuanto a la posibilidad de modelar los espectros, se trata de una tarea de complejidad diversa para la que la elección del método a emplear depende del tipo de espectroscopía a estudiar y de la exactitud deseada en la predicción. En el caso concreto de la *espectroscopía infrarroja (IR)*, la misma corresponde a *transiciones entre estados vibracionales de los núcleos atómicos* que componen la molécula. El cálculo puede ser entonces abordado en principio tanto con métodos clásicos como cuánticos. Por el contrario, en el caso de desear modelar un *espectro UV-vis*, dado que el mismo corresponde a *transiciones entre estados electrónicos de la molécula*, se requiere de un nivel de descripción más detallado que sólo puede obtenerse empleando métodos de tipo cuántico, que incluyan la energía de correlación electrónica estática y dinámica.

Parte A: Modelado y análisis de espectros vibracionales (IR).

Siendo por lo general muy pequeño el valor de N' en los estados vibracionales excitados a temperatura ambiente, trabajaremos en primer lugar con espectros de absorción. Cuando analizamos el espectro IR de una molécula de más de 2 átomos, esperamos que el mismo exhiba un máximo de $3N-6$ señales si la molécula es no lineal o $3N-5$ si la molécula es lineal, correspondiendo este número a la cantidad de *modos normales de vibración* de la molécula. Cada modo corresponde a una combinación particular de movimientos nucleares sincronizados (e independientes modo a modo) a una *frecuencia característica* y *única* que surge de comportarse como un oscilador armónico. Sin embargo no todas las señales correspondientes a transiciones vibracionales posibles se detectan efectivamente en un espectro IR real. Esto se debe a que algunos modos normales de vibración no conducen a una reorganización de carga en la molécula y por tanto el momento dipolar de transición μ_{fi} del modo normal considerado valdrá cero en esos casos, determinando que la transición se de, pero la señal asociada tenga intensidad nula.

▪ Modelado del espectro IR de moléculas estables.

1. Recupere la estructura del formaldehído previamente optimizada en la Práctica N° 7.
2. Seleccione en el menú Setup el nivel de cálculo HF/6-31G*.
3. Elija la opción Vibrations del menú Compute.

Nota: Este cálculo requiere la evaluación numérica de todas las derivadas segundas de la energía respecto a los desplazamientos cartesianos de los átomos, por lo que llevará algunos minutos para completarse.

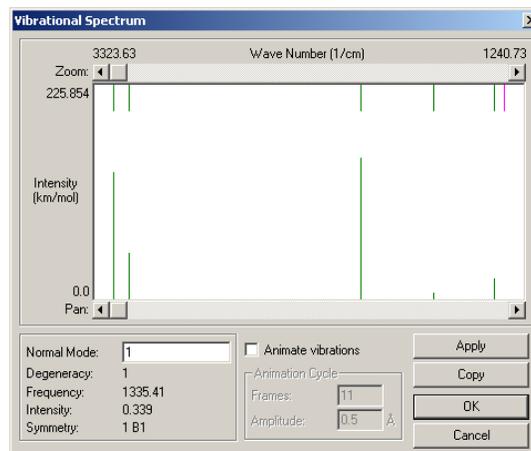
4. Al terminar el cálculo, vaya a la opción Vibrational Spectrum para visualizar el espectro IR.

Nota: Disminuya a un tercio de la pantalla el tamaño de la ventana principal del programa HyperChem y ubíquela en una esquina de la misma, de manera de lograr verla en simultáneo a la ventana que muestra el espectro vibracional.

Observe que la ventana Vibrational Spectrum muestra dos juegos de señales. Las superiores representan todas las transiciones vibracionales posibles que la molécula puede experimentar sin mirar su intensidad; las señales inferiores se asemejan más al registro típico de un espectro IR, incluyendo su intensidad a escala, por lo que no se ven las señales de *transiciones prohibidas*.

5. Seleccione las diferentes líneas del espectro haciendo L-click sobre cada una. Esto le permitirá apreciar el valor de su degeneración, frecuencia e intensidad en el cuadro inferior de la izquierda.

6. Visualice la animación de cada *modo normal de vibración* activando la opción Animated Vibrations y haciendo L-click sobre el botón Apply. Para detener la animación debe oprimir Cancel.



7. Registre en la **Tabla I** los datos generales del espectro y aquéllos correspondientes a los modos *normales de vibración* centrados en movimientos de estiramiento de los enlaces C=O y C-H del formaldehído, discutiendo con su instructor/a de curso su carácter permitido/prohibido y las razones por las que una señal pertenece a esta última categoría.

Tabla I. Características principales de los Espectros IR modelados y modos normales seleccionados.

	# transic. posibles	# v reales	# v imagin.	Características del Modo Normal			
					v modelada (cm ⁻¹)	v experim. (cm ⁻¹)	Intensidad
H ₂ CO				C=O		1725	
				C-H		2720-2820	
CO				C=O		2120-2170	
HCOH				C-H			
TS _{iso}				Coordenada de reacción			
TS _{malonal}							

TS_{iso} = Estado de transición para la reacción de isomerización del Formaldehído, implica **rotura y formación de enlaces**.

TS_{malonal} = Estado de transición para la **rotación** internadel grupo OH en el malonaldehído.

Información adicional:

Los aldehídos presentan líneas intensas de absorción en la región de 1725 cm⁻¹ debidas al *stretching* C=O y líneas de intensidad media en 2720 cm⁻¹ y 2820 cm⁻¹ debidas al *stretching* simétrico y asimétrico de enlaces C-H. Los resultados obtenidos permiten apreciar que las líneas más intensas del espectro corresponden a estos estiramientos y al comparar los resultados calculados con los experimentales se obtiene una idea de la exactitud del método. Las frecuencias *ab initio* HF-SCF (sin correlación electrónica) resultan ser sistemáticamente más altas que sus correspondientes experimentales. Varios grupos de investigadores han determinado una serie de factores de corrección llamados *coeficientes de escalado de frecuencias* (que dependen del nivel y conjunto de base empleados en el cálculo) que permiten corregir los datos HF-SCF y obtener espectros de buena calidad sin necesidad de recurrir a cálculos más sofisticados y costosos.

8. Repita los **pasos 1-6** modelando el espectro IR de las moléculas de CO e hidroxicarbeno (HCOH), caracterizadas como productos de reacción en la Práctica N°7. Registre en la **Tabla I** las características de cada espectro y compare el valor de las frecuencias para las vibraciones de los enlaces C=O y H-C en los distintos espectros, identificando la razón de los corrimientos observados en esas señales.

▪ **Modelado del espectro IR de estados de transición.**

9. Repita los **pasos 1-6** para modelar el espectro IR del estado de transición de la reacción de isomerización ya caracterizado en la Práctica N°7. Registre en la **Tabla I** las características del espectro, analizando en detalle las distintas señales presentes en él, identificando la presencia de una señal con frecuencia imaginaria (note que el programa *HyperChem* asigna a estas señales un valor negativo, pero lo correcto es hablar de valores imaginarios). Este modo normal se corresponde con la *coordenada de reacción* del proceso correspondiente, examine los movimientos nucleares en la animación correspondiente.
10. Repita los **pasos 1-6** para modelar el espectro IR del estado de transición rotacional del malonaldehído caracterizado en la Práctica N°7. Registre en la **Tabla I** las características del espectro, analizando como en el punto 9 el detalle de las distintas señales presentes, identificando la presencia de una señal con frecuencia imaginaria.
11. Compare los valores de las frecuencias imaginarias de estados de transición que involucran ruptura y formación de enlaces frente a los de isomerización rotacional. ¿Qué diferencia nota?

Parte B: Análisis de estados electrónicos (fundamental y excitados) de la molécula de etileno y predicción de su espectro UV-vis.

Hasta esta práctica se han estudiado especies químicas estables e inestables considerando únicamente su configuración electrónica en el estado fundamental. Ahora se estudiará dentro de distintas aproximaciones la energía y distribución electrónica de los dos primeros estados electrónicos excitados de la molécula de eteno (etileno) y se modelará el espectro UV-Visible.

En el estado electrónico fundamental de la molécula de etileno, el OM ocupado de más alta energía (**HOMO**) es un *orbital enlazante de simetría π* y el OM desocupado más bajo en energía (**LUMO**) es un *orbital antienlazante π^** . Los estados excitados de menor energía de la molécula se obtendrán por transferencia de un electrón del orbital π al π^* .

Dependiendo de que el electrón excitado mantenga o cambie su estado de spin ($m_s = \frac{1}{2}$ ó $-\frac{1}{2}$) la transición **HOMO-LUMO** $\pi \rightarrow \pi^*$ llevará a dos estados moleculares excitados de diferente multiplicidad de spin ($M = 2S+1$, siendo **S** el número cuántico de spin electrónico total de la molécula): *singlete o triplete*. En el primer caso el electrón excitado mantendrá su estado de spin antiparalelo respecto al electrón no excitado, de modo que **S = 0** y por tanto la multiplicidad **M = 1**. En el segundo caso, el electrón excitado cambia su estado de spin, quedando paralelo al no excitado, con un valor **S = 1** y por lo tanto con **M = 3**. Así se tienen dos transiciones diferentes posibles: $\pi \rightarrow \pi^*$ *singlete* y $\pi \rightarrow \pi^*$ *triplete*. Sin embargo esta última es una transición prohibida por simetría (como todas las transiciones *singlete-triplete*) de modo que la transición permitida de menor energía es la $\pi \rightarrow \pi^*$ *singlete*.

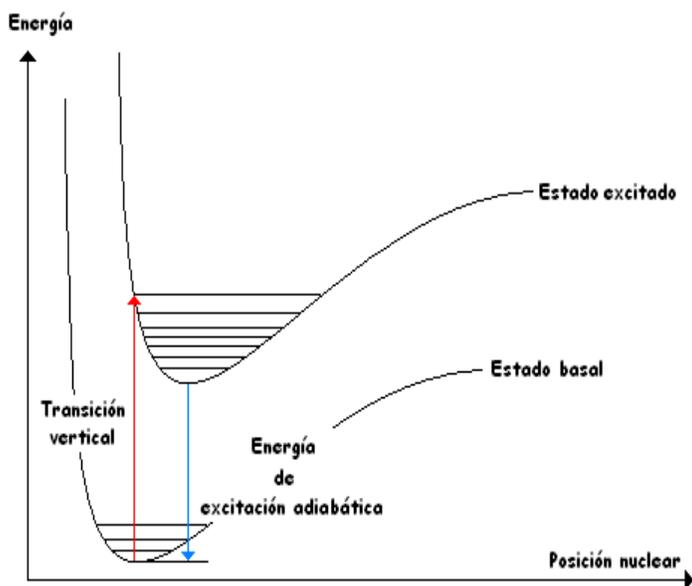
Aquí se estudiará en primer lugar los procesos de excitación vertical (*cambio de configuración electrónica a posición de los núcleos inalterada*) $\pi \rightarrow \pi^*$ *singlete* del etileno. Luego se procederá a modelar y analizar el espectro UV-Visible de la molécula, para lo cual es necesario recurrir al empleo de un método que mejore la calidad de las funciones de onda y las energías de los distintos estados electrónicos, recuperando la *correlación electrónica estática y dinámica*.

Es conveniente recordar aquí que los cálculos HF-SCF se basan en un modelo físico donde cada electrón se mueve en el campo electrostático promedio creado por los núcleos y los demás electrones de la molécula ubicados en sus posiciones más probables. En el sistema real los electrones no están fijos, sino que interactúan instantáneamente tendiendo a repelerse y desviar su movimiento al acercarse. Esta correlación instantánea de sus movimientos resulta en una repulsión inter-electrónica bastante menor que la promedio calculada a nivel HF-SCF y por tanto en un estado de menor energía

total que el obtenido con dicho método. La diferencia entre la energía electrónica límite HF-SCF y la energía exacta no relativista de una molécula es lo que se denomina energía de correlación electrónica. Modelar espectros UV-Vis requiere incluir la energía de correlación electrónica dinámica y estática en el cálculo, problema que se resolverá aquí empleando el método de Interacción de Configuraciones (CI).

El método de *Interacción de Configuraciones (CI)* pertenece a la familia de *métodos Post-HF variacionales*. Dado que *HyperChem* no incluye la posibilidad de optimizar geometrías al nivel CI, se partirá de una geometría previamente optimizada con otro método con correlación (MP2) sobre la que se realizará un cálculo *single-point* con el método CI.

El método CI construye una función de onda polielectrónica exacta para la molécula generando nuevas configuraciones a partir del *determinante de Slater* de la configuración HF-SCF de referencia por excitación de electrones desde los OM ocupados a los OM virtuales. Si la excitación es mono-electrónica, el cálculo CI se denomina CIS (único tipo implementado en *HyperChem*) y puede controlarse su naturaleza según dos criterios diferentes: **a) criterio de orbitales**, se especifica el rango de orbitales desde y hacia donde se excitan los electrones para generar el conjunto de configuraciones que interactúan entre sí; es decir que se explicita un rango de orbitales ocupados a partir del HOMO desde donde promover electrones y un rango de orbitales virtuales a partir del LUMO hacia donde excitarlos; **b) criterio de máxima energía de excitación**, determina el espacio activo para el cálculo CI en términos de energía, especificando un valor de energía máxima de excitación que establece la mayor diferencia de energía orbital posible entre los OMs virtual y ocupado. Cuanto mayor sea la energía máxima de excitación, mayor será el número de configuraciones excitadas incluidas en el cálculo CIS. A partir del cálculo CIS obtenemos entonces la diferencia energética entre el estado fundamental y el excitado de la molécula para una transición dada a configuración nuclear congelada en la correspondiente al mínimo del estado basal (la *excitación vertical*, en rojo en la figura).



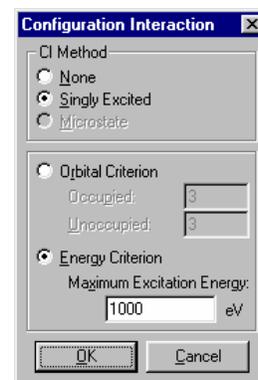
Si por el contrario se determina la diferencia energética entre los mínimos de las SEP de ambos estados electrónicos (fundamental y excitado) ésta se llama *energía de excitación adiabática* y tendrá un valor menor que la *excitación vertical*. Si optimizáramos la geometría de los estados excitados *singlete/triplete* de la molécula de etileno, podríamos calcular la energía de excitación adiabática para cada caso. Como *HyperChem* no tiene implementada la optimización de geometría de estados excitados con igual simetría de spin a la del estado fundamental de la molécula, para la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ *singlete* sólo dispondremos en este práctico de la

información brindada por un cálculo *single-point* CI, mientras que será posible calcular la energía de excitación adiabática para la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ *triplete*.

- **Determinación de la geometría de la molécula de etileno en el estado electrónico fundamental (singlete).**
 1. Proceda a construir la estructura de la molécula de etileno empleando las herramientas de diseño disponibles en el programa *HyperChem*.
 2. Localice la estructura de la forma estable de esta molécula al nivel de cálculo *ab initio* RHF usando el conjunto de base Minimal (corresponde a la base gaussiana STO-3G) seleccione las opciones correspondientes en el menú *Setup*, empleando un límite de convergencia para el proceso SCF de 1.10^{-4} . Lleve a cabo la optimización de geometría usando el algoritmo de Polak-Ribiere y una condición de convergencia de RMS gradient = 0.01.
 3. Una vez obtenida la estructura, archive el resultado y proceda a medir los siguientes datos geométricos de la molécula optimizada: distancias de enlace C=C y C-H, los ángulos de enlace C-C-H y el ángulo de torsión H-C=C-H. Registre la información obtenida en la **Tabla II**. Registre el valor de la energía HF-SCF en la **Tabla III**.
 4. Lleve a cabo un cálculo *single-point* sobre esta estructura para incluir la energía de correlación dinámica empleando el método MP2 que ya usara por primera vez en la Práctica N°7. Registre el valor de la energía total MP2 y de la energía de correlación obtenida en la **Tabla III**.
- **Visualización de los orbitales moleculares de frontera del estado fundamental del etileno.**
 5. Elija la opción *Orbitals* del menú *Compute* para ver el diagrama de orbitales moleculares de la molécula. Visualice HOMO y LUMO de la molécula, verificando que se trata de los orbitales de naturaleza π y π^* respectivamente.



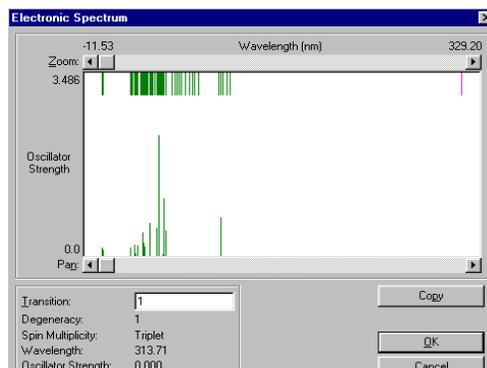
6. Determine el valor de la diferencia de energía HOMO-LUMO. Note que este valor proporciona una primera estimación (muy aproximada) de la *energía de excitación vertical singlete-singlete* [factor de conversión 1 eV = 23.06kcal/mol].
- **Mejoramiento de la función de onda y la energía mediante un cálculo de Interacción de Configuraciones mono-excitado.**
 1. Seleccione *Options* en el menú de cálculos *ab initio* y haga L-click en el botón *CI*. Como resultado de esta operación se abrirá un cuadro de diálogo como el mostrado a la derecha, que le permite determinar las opciones del cálculo *CI*.
 2. Seleccione la opción *Singly Excited* y el criterio *Energy Criterion*, especificando un valor de *Maximun Excitation Energy* de 1000 eV. Con este valor de energía de excitación máxima todas las excitaciones monoeléctricas quedan incluidas en el cálculo *CI*.
 3. Una vez determinadas las condiciones escoger la opción *Single Point* del menú *Compute*. Esto inicia el cálculo *CI* al mismo tiempo que desarrolla un cálculo *single-point* al nivel *MP2*.



▪ **Modelado CI y visualización del espectro UV-vis de la molécula de etileno (transiciones verticales).**

4. Seleccione la opción Electronic Spectrum en el menú Compute. Como resultado se desplegará una caja en la que aparece el espectro de la molécula.

Nuevamente las líneas superiores en la figura del espectro representan las transiciones posibles entre los distintos estados electrónicos (*singlete* y *triplete*); las líneas inferiores representan el subconjunto de transiciones permitidas según las reglas de selección (*singlete-singlete* o *triplete-triplete*) con sus respectivas intensidades a escala. Cada línea del espectro UV-Vis aquí modelado corresponde a la **transición vertical** de un electrón, sin incluir detalles sobre la estructura fina vibracional asociada a cada transición electrónica.

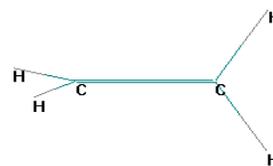


La transición de menor energía (mayor longitud de onda) ocurre a $\lambda = 313.7$ nm y resulta ser prohibida (corresponde a un salto $\pi \rightarrow \pi^*$ *triplete*). La primera transición permitida aparece recién a $\lambda = 106.4$ nm, aumentando significativamente la cantidad de energía requerida para el salto electrónico $\pi \rightarrow \pi^*$ *singlete*. La transición permitida de mayor intensidad del espectro del etileno aparece a $\lambda = 52.74$ nm correspondiendo a una transición $\pi \rightarrow \pi^*$ *singlete* hacia un estado excitado de mayor energía. Las diferencias energéticas en kcal/mol correspondientes a estas transiciones pueden determinarse rápidamente a partir de la expresión:

$$\Delta E(\text{kcal/mol}) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{28591,58987}{\lambda(\text{nm})}$$

▪ **Optimización de la geometría a nivel UHF del estado excitado triplete del etileno.**

1. Dibuje la estructura de la molécula plana de etileno y modifíquela para apartarla de la planaridad, seleccionando un ángulo de torsión H-C-C-H y cambiando su valor de 180° (ó 0° según cuál diedro haya elegido como referencia) a 30° usando la opción Set Bond Torsion del menú Edit.
2. Localice la estructura del mínimo en el estado triplete excitado de esta molécula al nivel de cálculo *ab initio* UHF usando nuevamente el conjunto de base Minimal (base STO-3G, de la familia GTO). Tenga especialmente en cuenta que para multiplicidad de spin 3, el sistema es de capa abierta y la construcción del *determinante de Slater* deberá hacerse en la modalidad *unrestricted UHF*. Seleccione las opciones correspondientes en el menú Setup, empleando un *límite de convergencia* para el proceso SCF de 1.10^{-4} . Lleve a cabo la optimización de geometría usando el algoritmo de Polak-Ribiere y una condición de convergencia de RMS gradient = 0.01.
3. Registre el valor de los parámetros estructurales en la **Tabla II** y compárelos con los correspondientes a la misma molécula en el estado electrónico fundamental. Discuta con su instructor/a de práctico las causas que explican las variaciones observadas en la geometría.
4. Proceda a realizar un cálculo *single-point* a nivel UMP2/STO-3G para obtener función de onda y energía corregida con correlación dinámica a nivel UMP2. Registre los valores correspondientes en la **Tabla III**.



La estructura optimizada resultante debería tener un grupo CH_2 girado 90° respecto a la posición en la estructura plana del eteno en el estado electrónico fundamental.

Tabla II. Comparación de la geometría de la molécula de eteno en el estado electrónico basal (singulete) y en el primer estado excitado (triplete).

	Distancias (Å) y ángulos de enlace y diedros (°) al nivel HF/STO-3G						
	C ₁ -C ₂	C ₁ -H	C ₂ -H	HC ₁ C ₂	HC ₁ H	HC ₂ H	H-C-C-H
Estado basal (singulete)							
Estado excitado triplete							

▪ **Cálculo de la energía de excitación adiabática y comparación con valores de excitación vertical.**

- Calcule la longitud de onda correspondiente a la *transición adiabática* $\pi \rightarrow \pi^*$ triplete con y sin energía de correlación dinámica a partir de los datos de energía obtenidos para las estructuras optimizadas a nivel (U)HF/STO-3G y los sucesivos cálculos *single-point* (U)MP2. Registre su valor en la **Tabla III**.
- Compare su magnitud con la correspondiente a la *transición vertical* entre los mismos estados electrónicos predicha a partir del cálculo CI. ¿Qué puede concluir de esta comparación?

Tabla III. Energética del estado fundamental y primeros estados excitados de la molécula de etileno. Transiciones verticales y adiabáticas $\pi_S \rightarrow \pi^*$

	Energía (kcal/mol)					
	Total según nivel de cálculo			Transiciones verticales		
	E _{HF}	E _{SP MP2}	Energía de correlación dinámica MP2	$\pi_S \rightarrow \pi^*_S$	$\pi_S \rightarrow \pi^*_T$	
			Gap HOMO-LUMO	Señal CI 106.4nm	Señal CI 313.7nm	
Estado fundamental Singulete						
Estado excitado triplete						
Transición adiabática $\pi_S \rightarrow \pi^*_T$						

▪ **Visualización de los orbitales moleculares UHF del estado excitado triplete del etileno.**

Si se visualizan los OM del estado *triplete* excitado, podrá observar los electrones discriminados según su orientación del momento de spin electrónico (electrones α y electrones β) dentro de la función de onda no restringida UHF utilizada.

Examinando cuidadosamente el diagrama de energía orbital puede verse que los orbitales ocupados π y π^* se presentan degenerados y que su apariencia ha cambiado respecto a los mismos orbitales en el estado fundamental *singulete*. Discuta los cambios observados con su instructor/a del curso.

⇒ Cuestionario para discutir al final de la clase.

1. En el espectro vibracional de las moléculas estables con 3 o más átomos: ¿a qué se debe que haya líneas espectrales con intensidad nula?

2. El modelo del espectro IR de un estado de transición presenta una frecuencia imaginaria. Siguiendo el modo normal asociado a la misma ¿Qué espera se de: un aumento o un descenso de la energía potencial? ¿Por qué?

3. La frecuencia imaginaria asociada a un estado de transición (TS) rotacional tiene valor menor que la correspondiente al TS de una reacción con ruptura/formación de enlaces. ¿Qué elementos estructurales permiten explicar la diferencia?

4. Sea la línea espectral ubicada en $\lambda=106.4$ nm. ¿Qué tipo de orbitales participan en dicha transición? Si pudiera observar la estructura fina vibracional asociada a la transición electrónica: ¿a qué cambio de estado vibracional correspondería la línea mas intensa de esa familia? (sugerencia: conecte con el principio de Franck-Condon).

5. Cuando visualiza los OM del estado excitado triplete de la molécula de etileno los orbitales π y π^* ocupados por electrones α y β no tienen apariencia similar a la observada sus correspondientes en el estado fundamental. ¿Cuáles son las causas de dichos cambios?

6. Si compara la transición vertical y la transición adiabática para un mismo par de estados electrónicos inicial y final ¿para cuál de ellos espera que λ sea mayor?
