

DEPARTAMENTO: Química Inorgánica, Analítica y Química Física

ASIGNATURA: Química Física IV - Espectroscopía Molecular

CARRERA: Doctorado en Química

ORIENTACION: Química Física

PLAN:

CARACTER: Optativo

DURACION DE LA MATERIA: Cuatrimestral

HORAS DE CLASE: A) Teóricas 4hs. b) Problemas 4hs.  
(semanales) c) Laboratorio 4hs. d) Totales: 12hs.

ASIGNATURAS CORRELATIVAS: Licenciatura en Ciencias Químicas

PROGRAMA

1.- Introducción: Métodos fisicoquímicos para determinar estructuras moleculares. Niveles de energía de átomos y moléculas (aspectos cuánticos). Curvas de energía potencial de una molécula diatómica. Espectroscopía Raman. Reglas de selección. Zona del espectro (unidades y nomenclatura). Leyes de absorción. Espectrógrafos. Ancho de banda de ranura, resolución. Aplicaciones.

2.- La energía de las moléculas: La aproximación de Born-Oppenheimer y la separación del movimiento de los electrones y de los nucleos. La energía cinética de la molécula aislada. Las condiciones de Eckart y la separación de la vibración y de la rotación. Forma de Hamiltoniano. Energía de una molécula en fase condensada.

3.- Espectros de rotación pura: El rotor rígido. Tipos de rotor. El tensor de inercia. Niveles de energía para distintos tipos de rotor. Distorsión centrífuga. Reglas de selección en IR y Raman. Influencia del spin nuclear. Ejemplos de espectros sencillos. Terminación de parámetros moleculares.

4.- Teoría de la simetría: La teoría de grupos. La simetría de las moléculas y los grupos puntuales. Teoría de las representaciones. Relación con la mecánica cuántica. Simetría de las funciones de onda y reglas de selección. Relación de la simetría con diversas propiedades moleculares.

5.- La vibración de las moléculas: La energía potencial y la aproximación armónica. Tratamiento clásico, los modos normales. Uso de coordenadas internas. Elementos del método Wilson. Nociones de las funciones potenciales y su determinación. Tratamiento cuántico. Reglas de selección. La anarmonicidad, los sobretones y la bandas de decombinación. La resonancia de Fermi.

6.- Teoría de grupos y vibraciones moleculares: La representación armónica y la simetría de los modos normales. Simetría de las funciones de onda. Reglas de selección por la simetría. Sobretones.

08/ RP

Aprobado por Resolución D.N. 743/84

bandas de combinación. Las coordenadas de simetría y el factor de la ecuación secular.

- 7.- Espectros de vibración rotación: Moleculas lineales. Reglas de selección. Bandas paralelas y perpendiculares. Determinación de momentos de inercia y distancias interatómicas. Rotores simétricos, tipos de bandas. La intersección vibracional rotación.
- 8.- La determinación de la simetría de las bandas de vibración: Los contornos de las bandas en fase gaseosa. Comparación de los espectros IR y Raman. La depolarización de las bandas del espectro Raman. El dicroísmo de los espectros del sólido.
- 9.- Ánálisis de los espectros IR: Las vibraciones características. Origen. Zonas del espectro IR. La influencia de las interacciones intermoleculares y los espectros en fases condensadas. Notiones sobre las intensidades de banda y los factores que la influencian. Ejemplos de aplicación de los conceptos vistos anteriormente al análisis de los espectros IR de vibración.
- 10.- Espectros electrónicos: Clasificación de los estados electrónicos. Reglas de selección. Principio de Franck-Condon. Formas de las bandas. Ejemplos sencillos. Moléculas diatómicas. Efectos diversos predissociación, etc. Sistemas aromáticos. Complejos.
- 11.- Instrumental de espectroscopía molecular: Componentes de un espectrógrafo. Fuentes, elementos dispersores. Prismas y redes: ventajas y desventajas. Colimadores. Lentes y espejos. Aplicación y registro. Ruido. Espectrógrafos de absorción de simple y doble haz. Parámetros físicos que influyen en su funcionamiento. Esquemas.
- 12.- Espectroscopía de resonancia magnética: Fundamentos. Poblaciones de spin. Niveles de energía. Espectros del átomo de hidrógeno y del helio. Resonancia nuclear en sólidos. Espectros de banda ancha. Acoplamiento dipolar. Estudio estructural por el método de los momentos. Resonancia nuclear en líquidos. Análisis de los espectros. Corrimientos químicos.
- 13.- Espectros de resonancia del spin electrónico en solución: Radicales libres. Separación hiperfinas. Densidad de spin e apareado. Radicales orgánicos atrapados en sólidos. Efectos de segundo orden en el espectro. Fundamentos de la instrumentación para resonancia magnética. Determinación de sensibilidad del espectrómetro. Determinación del número de spines no apareados. Determinación del factor espectroscópico  $g$ .
- 14.- Difracción de Rayos X: Red cristalina, planos, índices. Red recíproca. Diagramas de polvo. Determinación de estructuras. Fotografías de rotación, oscilación de Weissenberg. Determinación del grupo espacial.
- 15.- Cálculo de modos normales con aplicación de programas de computación para cálculos sencillos. Ejemplos.

#### BIBLIOGRAFIA

- 1.- "Molecular Vibrations" - R. Bright Wilson, Jr., J. C. Decius, P. C. Cross, Mac Graw-Hill Book Co. (1955).

08  
RP

• //

- 2.- "Spectroscopy and Molecular Structure"--G.King, H.Rinchart and Wiston (1964).
- 3.- "Vibrating Molecules"--P. Gans Chapman and Hall (1971).
- 4.- "Introduction to IR and Raman Spect"--N.Colthup, L.H.Daly, S. Wherley, Ac.Press (1964).
- 5.- "IR of Inorg. and Geord. Compounds"--K.Nakamoto, J. Wiley & Sons (1963).
- 6.- "Int. to Magnetic Resonance"--A.Carrington, A.D.Mc Lachlan, Harper & Row (1963).
- 7.- "Interpretation of NMR"--R.Bauman, John Wiley & Sons (1962).
- 8.- "Absorption of Organic Chemistry"--Vol.IX "Chemical Applications of Spectroscopy"--W.West Interse.Pub.Inc. (1956).
- 9.- "Physical Methods of Organic Chemistry"--Vol.I Part III, A.Weisberg, Ont.Pub.Inc. (1960).
- 10.- "The determination of Molecular Structure"--P.J.Wheatley, Oxford and Clarendon Press (1960).

Fecha: Noviembre 1983

Firma profesor:

D.HM

Aclaración firma: D.Bricoux de Mandikola

Firma director:

M.J. Jover

Aclaración firma: