

DEPARTAMENTO: Química Inorgánica, Analítica y Química Física

ASIGNATURA: **Química Física IV** (Espectroscopía Molecular)

CARRERA: Doctorado en Química

Orientación: Química Física

CARACTER: Optativo

DURACION DE LA MATERIA: Cuatrimestral

HORAS DE CLASE: a) Teóricas 2 hs. b) Problemas 2 hs.  
c) Laboratorio 2 hs. d) Totales: 6 hs.

ASIGNATURAS CORRELATIVAS: Licenciatura en Ciencias Químicas

### PROGRAMA

- 1.- Introducción: Métodos físicoquímicos para determinar estructuras moleculares. Niveles de energía de átomos y moléculas (aspecto cuántico). Curvas de energía potencial de una molécula diatómica. Espectroscopía de absorción. Espectroscopía Raman. Reglas de selección. Zonas 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 núcleos. La energía cinética de la molécula aislada. Las condiciones de Eckart y la separación de la vibración y de la rotación. Forma del 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 de IR y Raman. Influencia del spin nuclear. Ejemplos de espectros sencillos. Determinación 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 las coordenadas internas. Elementos del método de Wilson. Nociones sobre las funciones potenciales y su determinación. Tratamiento cuántico. Reglas de selección. La anarmonicidad, los sobretonos y las bandas de combinación. La resonancia de Fermi.
- 6.- Teoría de grupos y vibraciones moleculares: La representación vibracional y la simetría de los modos normales. Simetría de las funciones de onda. Reglas de selección por la simetría. Sobretonos y bandas de combinación. Las coordenadas de simetría y el factor de la ecuación secular.
- 7.- Espectros de vibración rotación: Moléculas lineales. Reglas de selección. Bandas paralelas y perpendiculares. Determinación de momentos de inercia y distancias interatómicas. Rotores simétricos, tipos de bandas. La interacción vibración 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 dichroismo de los espectros del sólido.
- 9.- Análisis de los espectros IR: Las vibraciones características, origen. Zonas del espectro IR. La influencia de las interacciones intermoleculares y los espectros en fases condensadas. Nociones sobre las intensidades de banda y los factores que las influyen. 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 Frank-Condon. Formas de las bandas. Ejemplos sencillos. Moléculas diatómicas. Efectos diversos: predissociación, etc. Sistemas aromáticos. Complejos.
- 11.- Instrumental de espectroscopia molecular: Componentes de un espectrógrafo. Fuentes. Elementos dispersores. Prismas y redes: ventajas y desventajas. Colimadores. Lentes y espejos. Ampliación y registro. Ruido. Espectrógrafos de absorción desimble y doble haz. Parámetros físicos que influyen en su funcionamiento. Esquemas.
- 12.- Espectroscopia 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. Corrimiento químico.
- 13.- Espectros de resonancia del spin electrónico en solución: Radicales libres. Separaciones hiperfinas. Densidad de spin no 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 factor espectroscópico g. Determinación de spines no apareados.
- 14.- Difracción de rayos X: Red. cristalina, planos, índices. Red recíproca. Diagrama de polvo. Determinación de estructuras. Fotografías de rotación, oscilación de Weissberg. Determinación del grupo espacial.

#### BIBLIOGRAFIA

- "Molecular Vibrations. The Theory of IR and Raman Vibrational Spectra", E. Bright Wilson, Jr., J.C. Decius, Paul C. Cross; Mc Graw-Hill Book Co. Inc. (1955).
- "Spectroscopy and Molecular Structure", Gerald W. King; Holt Rinehart and Winston, Inc. (1964).
- "Vibrating Molecules", P. Gens; Chapman and Hall (1971).
- "IR of Inorganic and Coordination Compounds", Kazuo Nakamoto, John Wiley & Sons (1963).
- "Introduction to IR and Raman Spectroscopy", N. Colthup, Lawrence H. Daly, Stephen E. Wiberley; Academic Press (1964).
- "An Introduction to the Theory of Molecular Structure", Jean Joseph Charette; Reinhold Pub. Co. (1966).



.//.



- "Techniques of Organic Chemistry", Vol. IX, Chemical Applications of Spectroscopy", W. West; Interscience Pub. Inc. (1956). Vol. I, Part III: "Physical Methods of Organic Chemistry", A. Weissberger (1960).
- "Absorption Spectroscopy", Robert P. Bauman; John Wiley & Sons (1962).
- "The Determinations of Molecular Structure", P.J. Wheatley; Oxford at the Clarendon Press (1960).
- "Introduction to Magnetic Resonance", A. Carrington, A.D. McLachlan; Harper & Row (1968).
- "Interpretation of NMR Spectra", R.H. Bible; Plenum Press (1965).
- "High Resolution NMR, Theory and Chemical Applications", E.D. Becker; Academic Press (1969).
- "Electron Spin Resonance in Chemistry", P.B. Ayscough; Methuen (1968).
- "Electron Paramagnetic Resonance: Techniques and Applications", R.S. Alger; John Wiley & Sons (1969).
- "Raman Spectroscopy", Theorie and Practice, H.A. Szymanski, Plenum Press, N.Y. (1970).

Fecha: JULIO DE 1985.-

Firma Profesor:

aclaración firma: Dra. Olga Brioux  
de Mandirola

Firma Director:

Dr. ROBERTO J. FERNANDEZ PRINI  
aclaración firma: Director Interino  
Dto. Qc'a. Inorg. Anal. y Qc'a. Fís.