

ESPECTROSCOPIA MOLECULAR

Año - 1972

PROFESORA: Dra. Olga Brioux de Mandirola

CAPITULO I: Introducción histórica. Métodos fisicoquímicos para determinar estructuras moleculares. Niveles de energía de átomos y moléculas (aspecto cuántico), curvas de energía potencial. Interacción materia-radiación. Métodos espectroscópicos: espectroscopia de rotación pura y de vibración, absorción en el infrarrojo y difusión Raman. Vibración - rotación. Espectroscopia electrónica. Métodos de difracción: Difracción de rayos X y de neutrones. Métodos magnéticos: Espectroscopia de resonancia magnética nuclear y de resonancia paramagnética electrónica. Otros métodos: Momento dipolar. Efecto Mössbauer. Fluorescencia y fosforescencia. Métodos teóricos, cálculos cuánticos.

CAPITULO II: Algebra matricial. Tipos de matrices, propiedades. Transformaciones lineales y de similitud. Operaciones elementales de matrices. Ortogonalidad. Espacio euclidiano y espacio hermitiano. Norma.

CAPITULO III: Teoría de grupos. Simetría de las moléculas. Grupos puntuales. Subgrupos. Grupo factor. Coconjunto. Representaciones. Clases. Simetría de coordenadas normales. Tabla de caracteres. Determinación de las especies de simetría. Caracteres de las rotaciones propias e impropias. Regeneración.

CAPITULO IV: Absorción y emisión de radiación. Repaso de electricidad y magnetismo. Electromagnetismo. Ecuaciones de Maxwell. Ecuaciones de onda para un sistema de partículas cargadas bajo la influencia de un campo electromagnético externo. Perturbación en el tiempo. Emisión espontánea, emisión inducida y absorción de la radiación. Probabilidades de transición de Einstein.

CAPITULO V: Principio de Born-Oppenheimer. Rotor. Tipos de rotores. Niveles de energía del rotor. Series espectrales. Reglas de selección. Intensidad de líneas. Molécula diatómica. Moléculas lineales poliatómicas. Vibración molecular. Armonicidad. Anarmonicidad. Reglas de selección. Moléculas poliatómicas. Condiciones de Eckart. Ecuación de Newton. Ecuación secular. Autovalores, autovectores. Normalización. Modos normales de vibración. Coordenadas normales. Otras coordenadas: cartesianas, ponderadas, internas, generalizadas.

CAPITULO VI: Coordenadas internas en términos de vectores unitarios. Tratamiento matemático de Wilson. Matriz G. Principio del análisis de las coordenadas normales.

CAPITULO VII: Funciones potenciales. Aproximación cuadrática. Campo de fuerzas centrales. Aproximación de campo de fuerzas de valencia. Campo de fuerzas generalizado. Efectos de resonancia. Resonancia de Fermi. Efectos del seguimiento de los orbitales durante las vibraciones. Cambios de hibridización. Repulsión entre átomos no ligados. Campo de Urey Bradley. Corrimiento isotópico. Regla del producto. Otras relaciones de las frecuencias

///.....

...///

en función de las constantes físicas. Fuerza de Coriolis. Método de ajuste del cálculo de F. Anarmonicidad de V. Reglas de Denninson. Constantes de fuerza en función de parámetros físicos. Tratamiento matricial de la ecuación secular.

CAPITULO VIII: Vibración-rotación: separación de los términos de energía. Tipos de rotadores. Contornos de bandas. Tensores. Transformación de los tensores. Tipos de tensores Invariancias. Momento de inercia. Momento angular. Tensor de inercia (componentes). Diagonalización, significado físico. Ejes principales de inercia. Reglas de selección, criterios. Rotor lineal. Bandas paralelas y perpendiculares. Estructuras de bandas.

CAPITULO IX: Coordenadas de simetría internas: Caso degenerado. Teorema de correlación. Tablas de correlación. Utilización de las propiedades de simetría. Factores de la ecuación secular. Redundancia. Reglas de selección por simetría. Caracteres para rotaciones propias e impropias. Regla de la mutua exclusión. Simetría de bandas de combinación.

CAPITULO X: Efecto Raman: Historia. Difusión Rayleigh y Raman. Interpretación clásica. Tensor de polarisabilidad. Carácter del tensor de polarisabilidad. Reglas de selección. Factor de depolarización. Intensidad de la luz difundida.

CAPITULO XI: Espectroscopia electrónica: información que se obtiene mediante la misma. Niveles electrónicos. Estados electrónicos, fundamentales y excitados. Tipos de transiciones y contornos de bandas. Principio de Franck-Condon. Espectros electrónicos. Estados electrónicos atómicos. Momento angular orbital. Spin. Números cuánticos. Términos de energía. Simbología. Acoplamiento LS y JJ. Esquemas de niveles de energía para un electrón de valencia. Caso de varios electrones. Principio de exclusión de Pauli. Configuraciones electrónicas. Regla de Hund. Paridad. Orbitales moleculares. Multiplicidad. Reglas de selección para moléculas.

CAPITULO XII: Instrumental de Espectroscopia molecular: componentes de un espectrógrafo de absorción en el infrarrojo, visible y ultravioleta. Fuentes. Elementos dispersores. Prismas y redes, ventajas y desventajas. Colimadores. Lentes y espejos. Amplificación y registro. Ruido. Espectrógrafos de absorción: simple y doble haz. Parámetros físicos que influyen en su funcionamiento. Esquemas. Espectrografos de Difusión Raman, clásicos y de laser.

CAPITULO XIII: Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear: Corrimiento químico. Desdoblamiento Spin-Spin. Espectroscopia de Resonancia Magnética electrónica: Constantes de acoplamiento y estructura electrónica molecular.

CAPITULO XIV: Otros metodos: Momentos dipolares: Momentos dipolares y simetría. Polarización. Determinación de momentos dipolares por variación de temperatura, por refractividad. Otras técnicas. Aplicaciones.

////.....

....///

CAPITULO XV: (A cargo de la Dra. Celia Puglisi de Baumgartner) Difracción de rayos X. Red cristalina. Planos índices. Red recíproca, Ley de Bragg en el espacio recíproco. Diagramas de polvo. Determinación de estructuras. Fotografías de rotación, oscilación de Weissebreg. Interpretación de los datos de intensidades. Factores de estructura y síntesis de Fourier.

CAPITULO XVI: (A cargo de la Dra. Celia Puglisi de Baumgartner). Espectroscopia Mössbauer: Campo cristalino. Orbitales "d" en un campo de simetría cúbica. Efecto Mössbauer. Descripción y técnicas experimentales. Corrimiento isomero y desdoblamiento cuadrupolar. Estructura hiperfina.