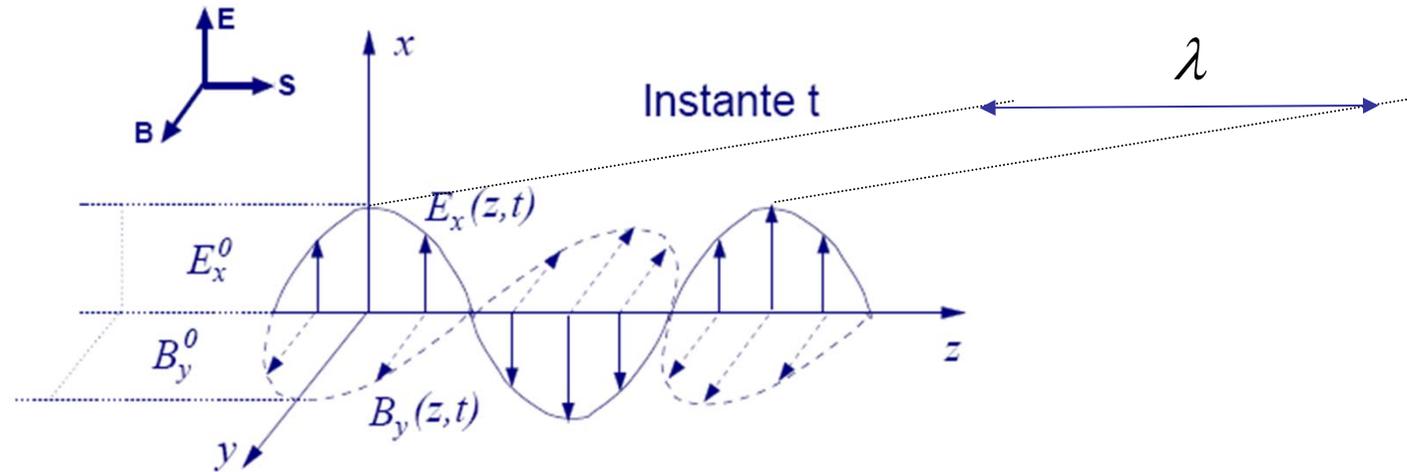


## Tema 7. Espectroscopia para el estudio de la materia

- 1. Introducción. Naturaleza dual de la radiación y la materia**
- 2. Interacción Radiación-materia. Ley de Lambert-Beer**
- 3. Espectroscopía InfraRojos**
- 4. Espectroscopía UltraVioleta-Visible**
- 5. Resonancia Magnética Nuclear**

# 1. Introducción

**Radiación electromagnética (descripción clásica) 1860: James C. Maxwell**



longitud de onda:  $\lambda = m$       frecuencia :  $\nu = s^{-1} = Hz \text{ (hertz)}$

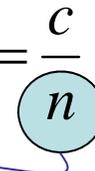
número de onda:  $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = m^{-1}$

velocidad de las radiaciones electromagnéticas:  $c = m \cdot s^{-1}$  ➔  $\lambda \nu = c$

velocidad de las radiaciones electromagnéticas en el vacío:  $= 3 \cdot 10^8 m \cdot s^{-1}$

velocidad de las radiaciones electromagnéticas en cualquier medio:  $= \frac{c}{n}$

Índice de refracción



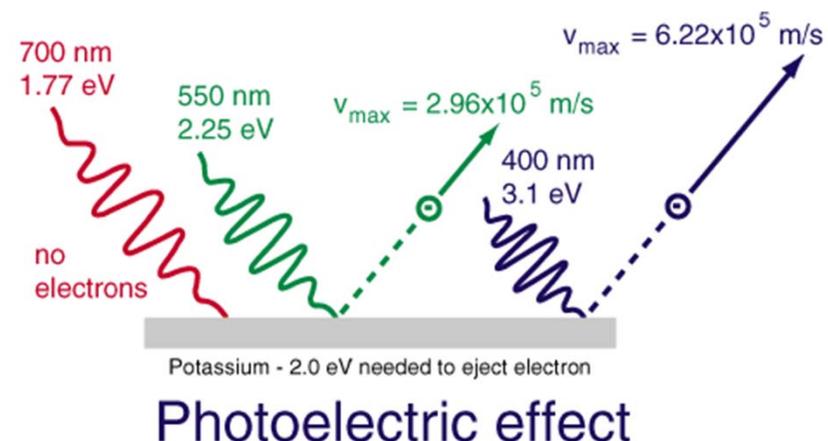
# 1. Introducción

## Radiación electromagnética (descripción cuántica)

**1905: Albert Einstein** explica el efecto fotoeléctrico

Las superficies de los metales emiten electrones cuando se someten a una radiación que supera una determinada frecuencia umbral ( $\nu_0$ , característica del metal).

- Para frecuencias  $\nu < \nu_0$  no se observa ninguna emisión de electrones, independientemente de la intensidad de la radiación
- Para frecuencias  $\nu \geq \nu_0$  se observa emisión de electrones. El número de electrones emitidos por unidad de tiempo aumenta con la intensidad
- Para frecuencias  $\nu \geq \nu_0$  la velocidad de los electrones emitidos aumenta con la frecuencia de la radiación



# 1. Introducción

## Radiación electromagnética (descripción cuántica)

### 1905: Albert Einstein

Einstein propone que la luz está compuesta por corpúsculos o **fotones** (cuya masa en reposo es nula) con energía

$$E = h \cdot \nu \quad (h \text{ es la cte de Planck} = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s})$$

Los fotones chocan individualmente con los electrones. Si su energía supera al trabajo necesario para arrancar al electrón ( $\phi$ ), entonces se observa emisión

$$h \cdot \nu \geq \phi \quad \longrightarrow \quad \text{Frecuencia umbral } \nu_0 = \phi/h$$

La energía excedente del fotón se convierte en energía cinética del electrón:

$$h\nu = \phi + \frac{1}{2}mv^2$$

Al aumentar la intensidad aumentamos el número de fotones por segundo que inciden sobre el metal y por tanto el número de electrones arrancados

# 1. Introducción

## Radiación electromagnética (descripción cuántica)

1905: Albert Einstein

La propuesta de Einstein introduce dos ideas nuevas para explicar el efecto fotoeléctrico:

- ➔ La **dualidad onda-corpúsculo**: la luz está formada por corpúsculos (fotones) que tienen asociada una onda
- ➔ La cuantización de la energía: la energía de una radiación de frecuencia  $\nu$  es un múltiplo de  $h \cdot \nu$ .

$$E_{\text{total}} = n_{\text{fotones}} \cdot E_{\text{foton}} = n \cdot h\nu$$

La unidad más pequeña de la energía o '**cuanto**' es  $h \cdot \nu$

# 1. Introducción

## 1923: Louis de Broglie

Extiende la noción de dualidad onda-corpúsculo a la materia. La **materia** debe tener también naturaleza **dual**

Para un fotón se puede escribir la energía de dos formas:

$$E = mc^2 = h\nu \quad \longrightarrow \quad mc^2 = h \frac{c}{\lambda} \quad \longrightarrow \quad \lambda = \frac{h}{mc} \quad \xrightarrow{\text{generalizando}} \quad \lambda = \frac{h}{mv}$$

Una partícula de masa **m** y velocidad **v** tiene asociada una onda cuya longitud de onda es  **$h/m \cdot v$**

Para un electrón:

$$\lambda_e = \left( \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}}{(9.1 \times 10^{-31} \text{ Kg})(1.0 \times 10^6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1})} \right) \approx 7 \times 10^{-10} \text{ m} \quad \longrightarrow \quad \text{del orden de magnitud de las } \mathbf{dimensiones\ moleculares}$$

$$\text{Para una partícula de 1 g moviéndose a 1,0 cm/s} \quad \longrightarrow \quad \lambda = 7 \times 10^{-27} \text{ cm} \\ \text{despreciable}$$

Los **efectos cuánticos** se manifiestan exclusivamente en la materia a nivel **microscópico** (masas pequeñas)

# 1. Introducción

A nivel microscópico la materia presenta propiedades diferentes a las macroscópicas. Principalmente:

- todo lo que podemos conocer de nuestro sistema es la función de onda, que nos informa de la probabilidad de encontrar al sistema en distintas posiciones en diferentes instantes
- no todos los valores de la energía son posibles, sino sólo aquellos que se obtienen como solución de la **ecuación de Schrödinger** (descripción cuántica)

$$\hat{H}\Psi(r,t) = E\Psi(r,t)$$

~~$$m \cdot \frac{d^2 r}{dt^2} = -\nabla E$$~~

$\hat{H}$  Es el operador Hamiltoniano, suma de las energía potenciales y cinéticas

$\Psi$  Es la función de onda del sistema, está relacionada con la probabilidad de encontrar al sistema en una determinada posición

$E$  Cada uno de los posible valores de la energía

# 1. Introducción

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Esta ecuación puede plantearse y resolverse para cada uno de los tipos de energía que puede contener una molécula

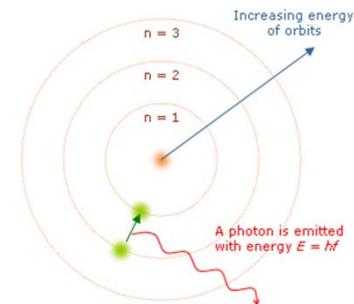
Energía rotacional



Energía vibracional



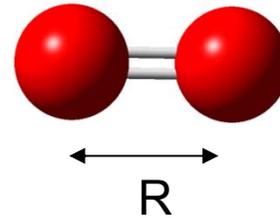
Energía electrónica



...y otras

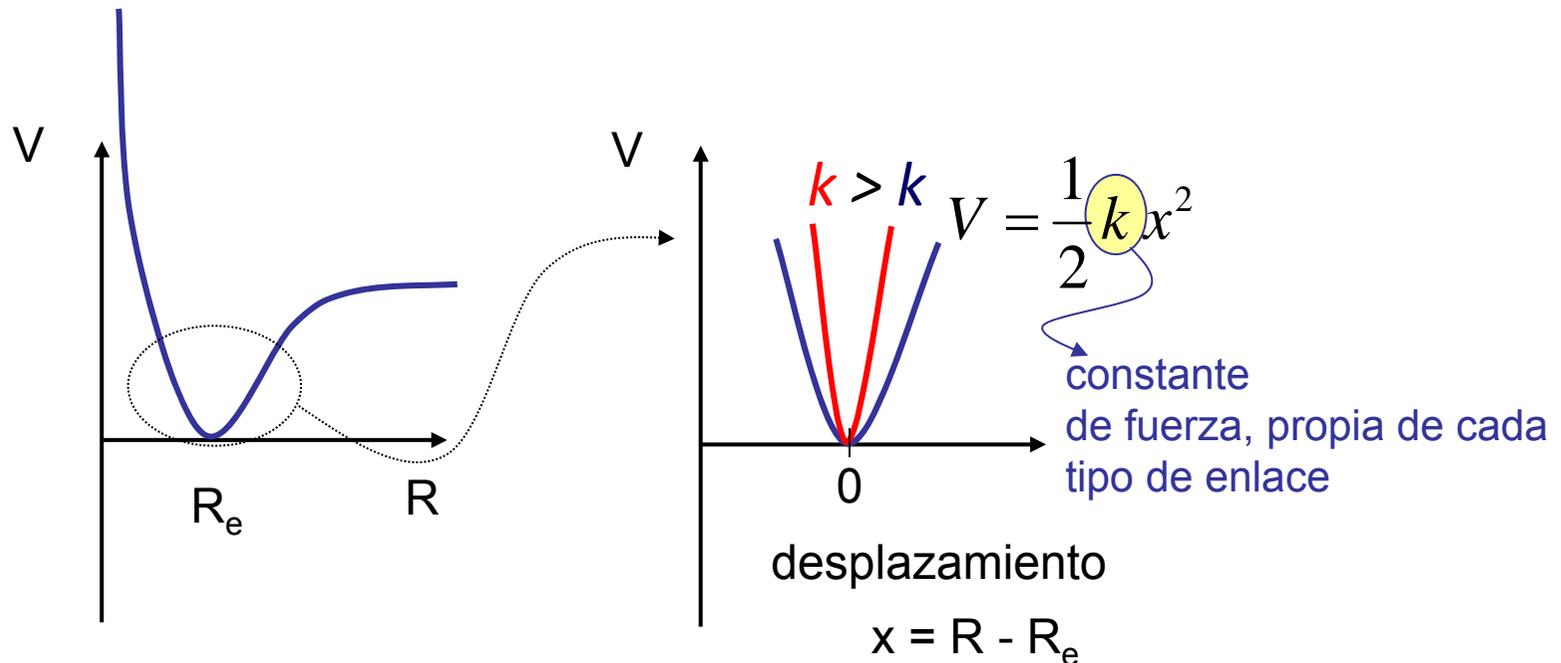
# 1. Introducción

Vibraciones moleculares  
Supongamos una molécula diatómica



Si la amplitud de la oscilación no es demasiado grande la vibración puede describirse como un movimiento armónico

Energía Potencial del enlace



# 1. Introducción

## Ecuación de Schrödinger para una vibración armónica

$$\left( -\frac{\hbar^2}{4\pi\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \right) \psi = E \psi$$

$\mu$  es la masa reducida (ej:  $\frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$ )

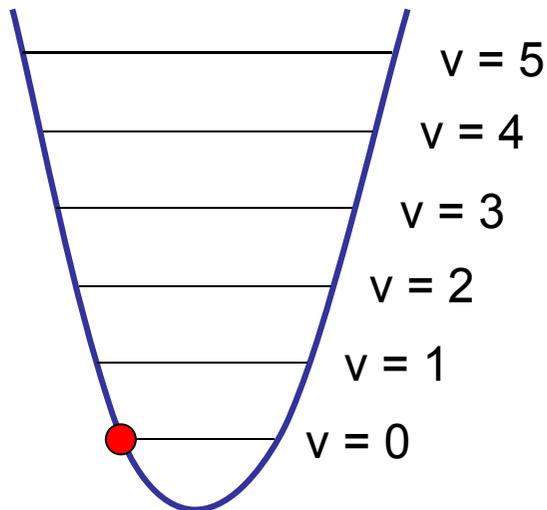
$$E_v = \left( v + \frac{1}{2} \right) h \nu_e$$

$$\nu_e = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{k}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$v = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$$

↓  
Frecuencia de vibración

↓  
número cuántico



- El oscilador cuántico sólo puede tomar determinados valores de la energía, a diferencia del clásico donde todos los valores de la energía son aceptables

- La radiación provoca transiciones desde un estado ( $v$ ) a otro ( $v'$ ). Las reglas de selección nos dicen que transiciones están permitidas

## 2. Interacción radiación-materia

### espectroscopia

Estudio de la interacción de la radiación electromagnética (luz) con la materia

Engloba tres tipos de procesos:

- absorción de radiación: la materia absorbe radiación pasando de un estado bajo de energía (**estado fundamental**) a un estado más alto (**estado excitado**)
- emisión de luz: la materia regresa del estado excitado al estado fundamental emitiendo un fotón
- Dispersión: la radiación cambia de dirección tras colisionar con la materia. La dispersión puede ser elástica (sin cambio en la energía del fotón, es decir sin cambio de su frecuencia) o inelástica (la frecuencia del fotón cambia)

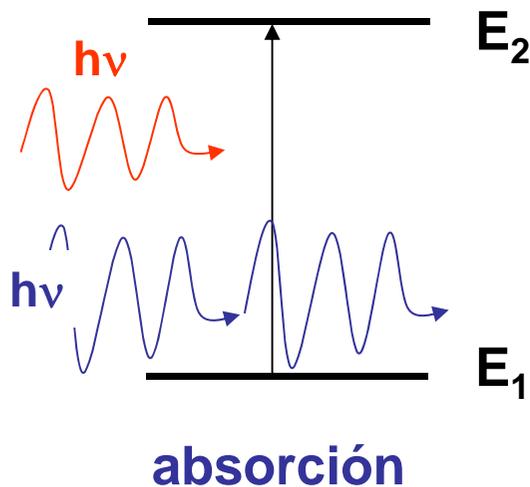
## 2. Interacción radiación-materia

En los fenómenos de absorción/emisión la energía del fotón debe ser exactamente igual a la diferencia de energía entre el estado de partida y el de llegada. Para una transición permitida desde un estado 1 a un estado 2 se deberá cumplir:

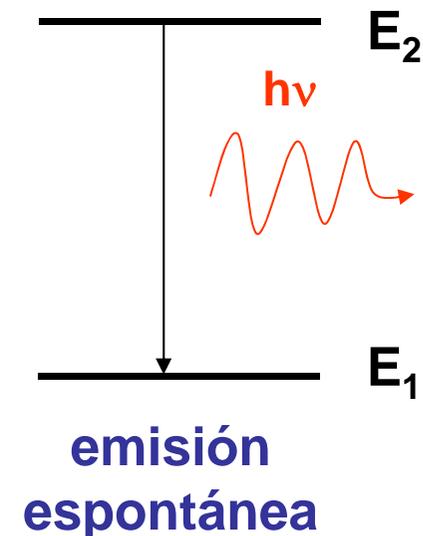
$$E_2 - E_1 = h\nu$$

Condición de Resonancia

### Espectroscopia de absorción



### Espectroscopia de emisión

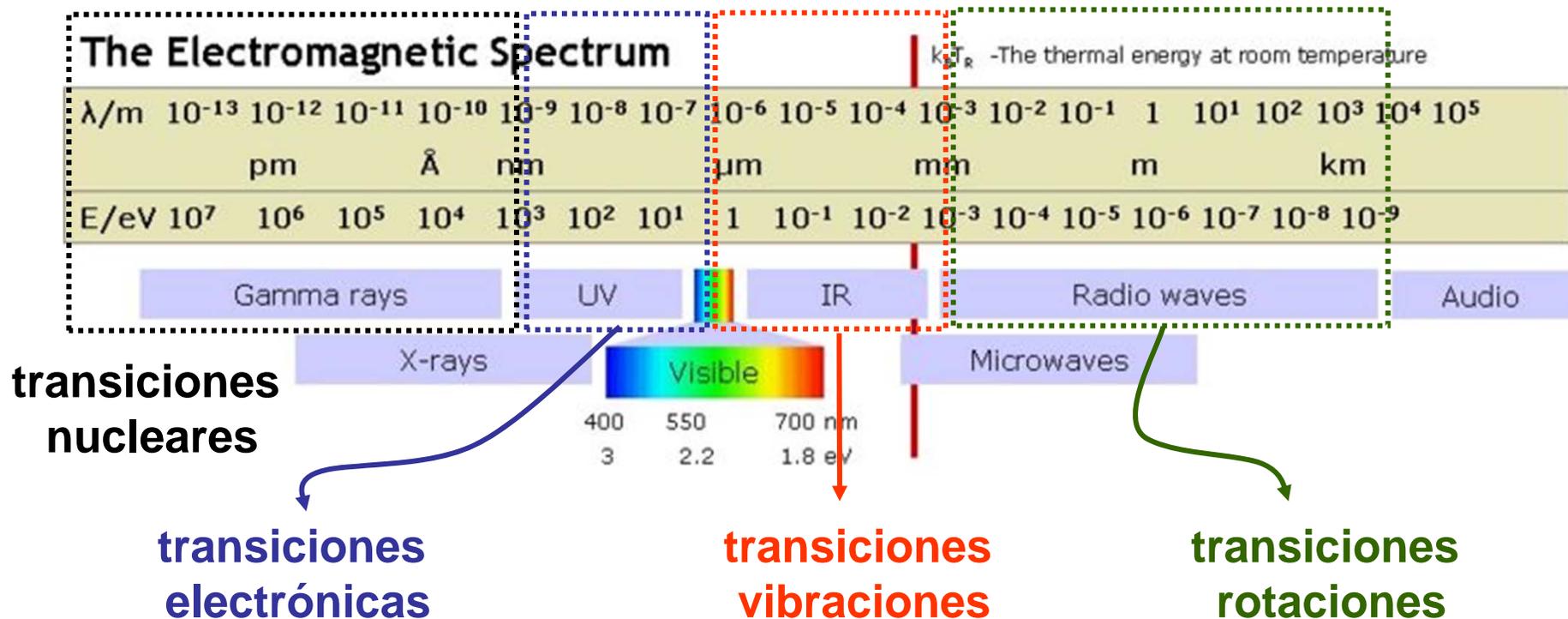


## 2. Interacción radiación-materia

¿entre qué tipo de niveles energéticos pueden observarse transiciones?

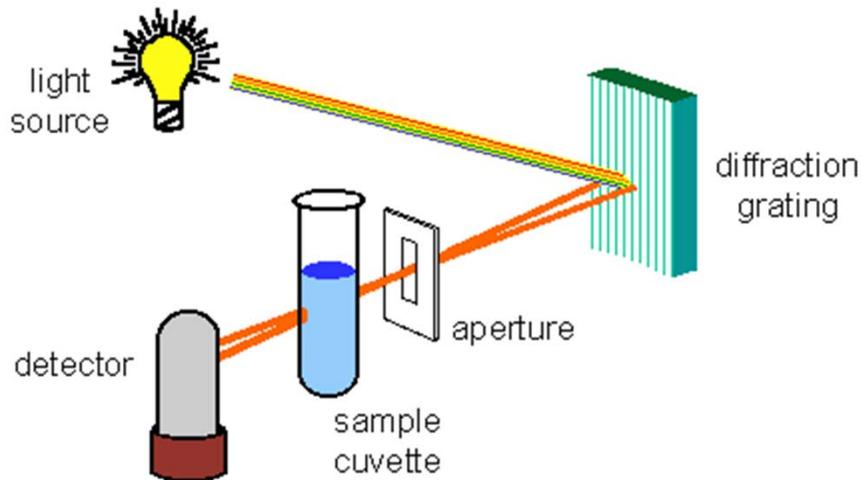
**átomos:** transiciones entre niveles energéticos electrónicos

**moléculas:** cambios entre estados electrónicos, estados rotacionales o vibracionales



## 2. Interacción radiación-materia

La cantidad de luz absorbida por una muestra puede medirse a partir de la relación entre la intensidad incidente ( $I_0$ ) y la transmitida ( $I$ ).



$$\frac{I(\nu)}{I_0(\nu)} = T(\nu)$$

**transmitancia**

**Intensidad** = energía por unidad de tiempo que incide en la unidad de área perpendicular al haz

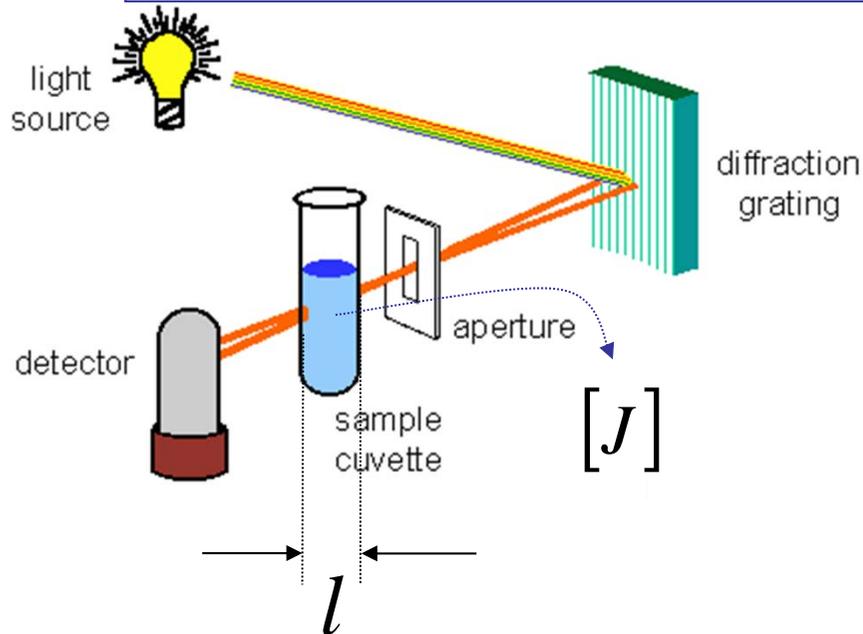
La transmitancia depende de la frecuencia de la radiación. A determinadas frecuencias la muestra absorbe y a otras no. La absorción también puede expresarse como:

$$A = -\log T$$

**absorbancia**

A menor transmitancia mayor absorbancia

## 2. Interacción radiación-materia



$$\frac{I(\nu)}{I_0(\nu)} = T(\nu) \quad \text{transmitancia}$$

La fracción de fotones absorbidos ( $dN_\lambda$ ) será proporcional al número de moléculas capaces de absorber que se encuentran al atravesar la muestra. Este número será proporcional a la concentración de especie activa  $[J]$  y la longitud recorrida ( $dx$ ):

$$\frac{dN_\lambda}{N_\lambda} \propto [J]dx$$

Así, la disminución en la intensidad de la radiación se podrá escribir:

$$\frac{dI}{I} = -\alpha[J]dx$$

## 2. Interacción radiación-materia

Esta expresión puede integrarse entre el principio ( $x=0$ ) y el final de la muestra ( $x=l$ )

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = \int_0^l -\alpha[J] dx \quad \Rightarrow \quad \ln \frac{I}{I_0} = -\alpha[J]l$$

Cambiando a logaritmos decimales

$$\log \frac{I}{I_0} = -\frac{\alpha}{2,303} [J]l \quad \Rightarrow \quad \log \frac{I}{I_0} = -\epsilon_\lambda [J]l \quad \Rightarrow \quad \boxed{A = \epsilon_\lambda [J]l}$$

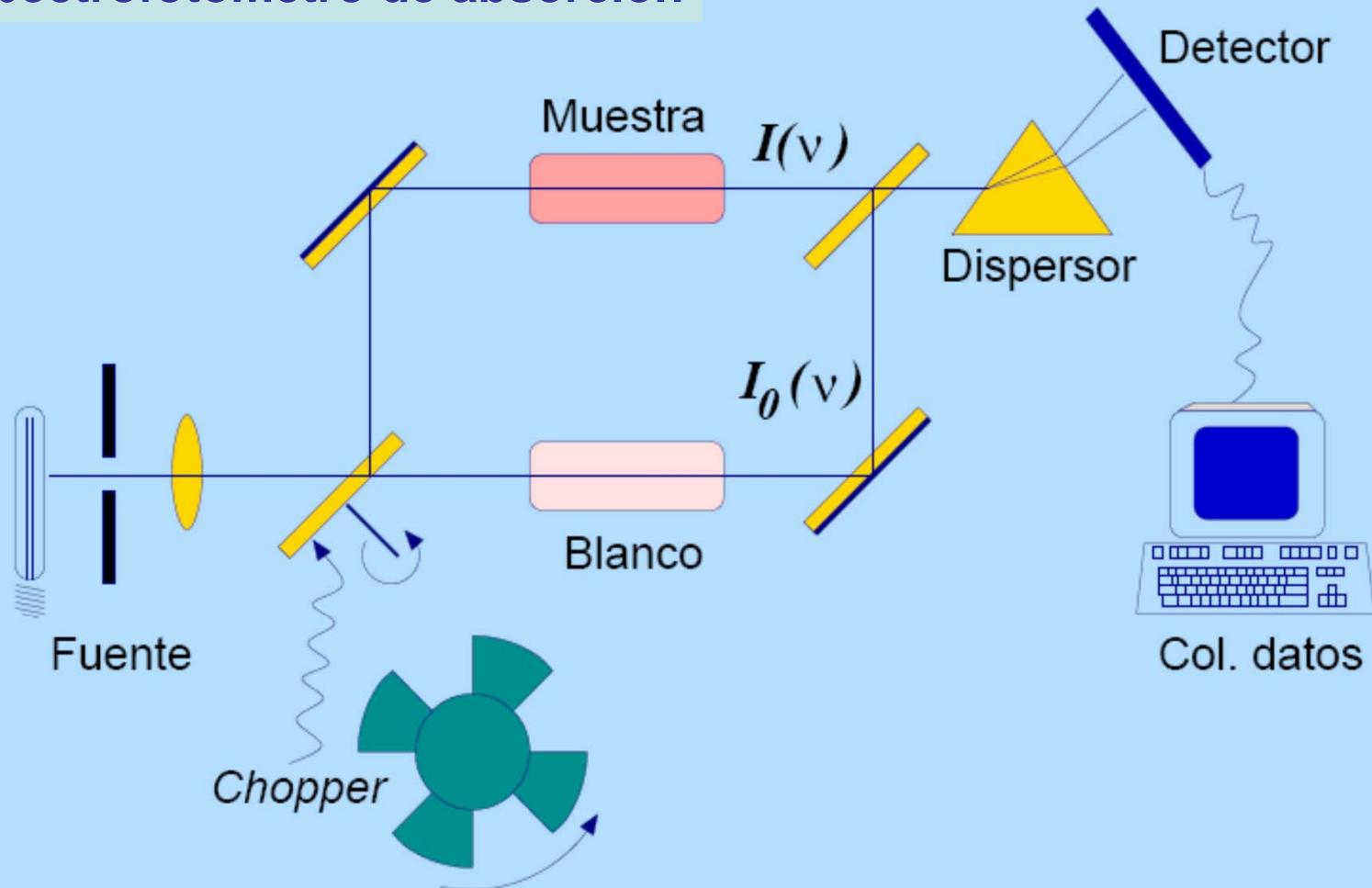
**Ley de Lambert-Beer**

La absorbancia es proporcional a la concentración de la especie absorbente y a la longitud de la muestra atravesada por la radiación. La absorbancia puede usarse para determinar la concentración de una especie.

$\epsilon_\lambda$  se denomina **coeficiente de absorción o de extinción molar** y para cada especie química, depende de la frecuencia de la radiación

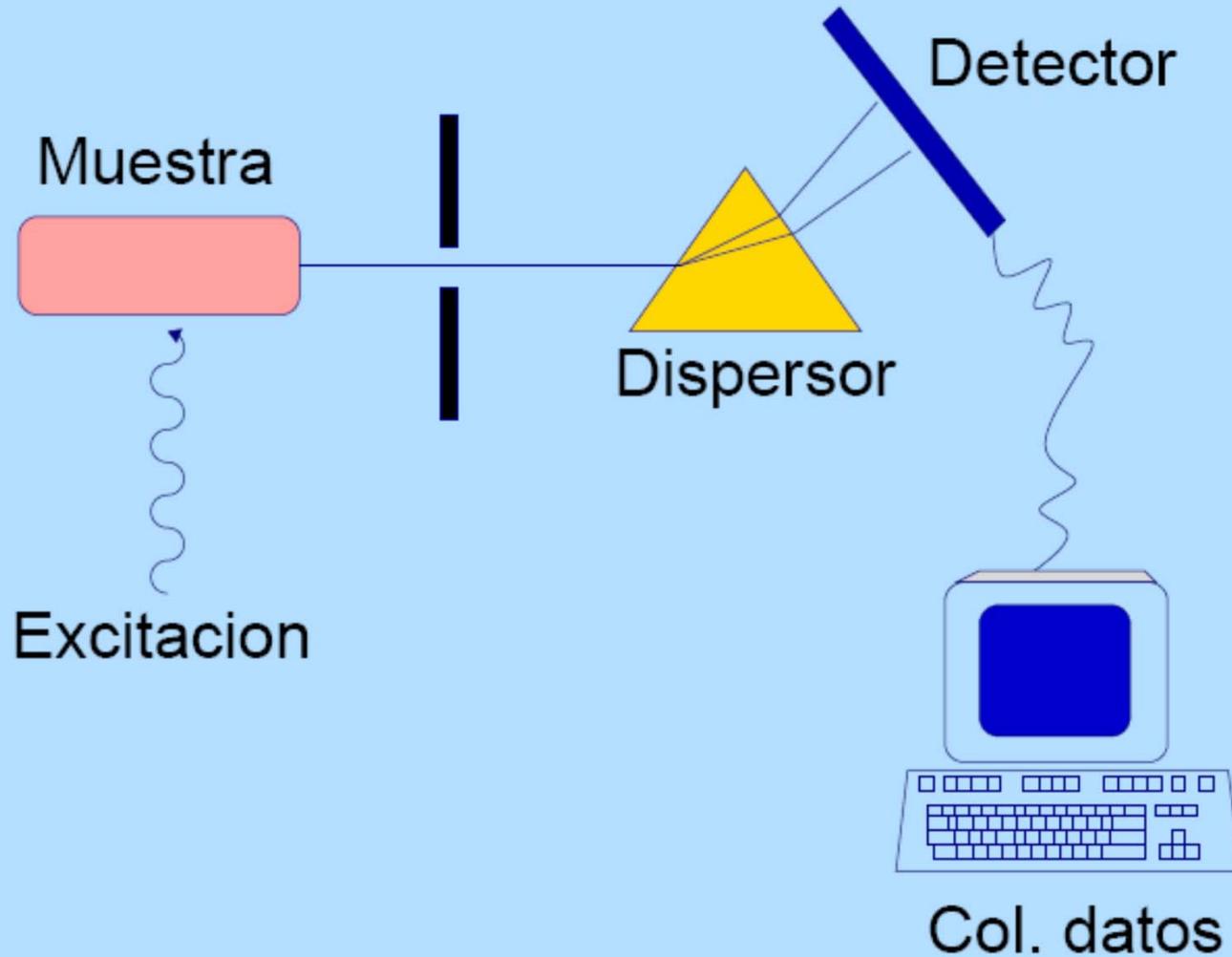
## 2. Interacción radiación-materia

### espectrofotómetro de absorción



## 2. Interacción radiación-materia

espectrofotómetro de emisión



# 3. Eppia IR

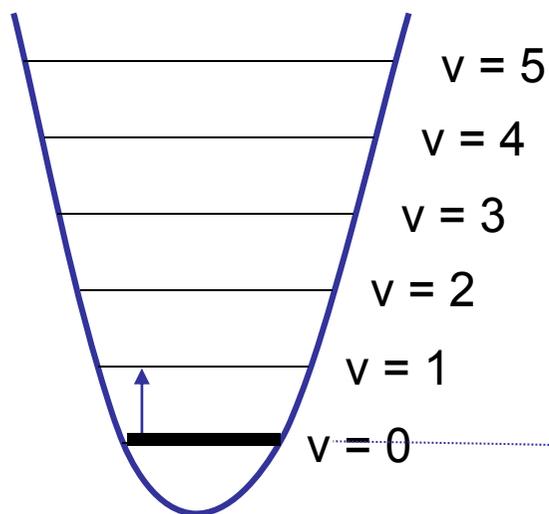
## Espectroscopía IR: transiciones vibracionales

Las **reglas de selección** nos indican qué transiciones están permitidas. En el caso de la espectroscopia vibracional son:

$$\Delta v_{\text{molécula}} = +1 \longrightarrow \text{absorción}$$

$$\Delta v_{\text{molécula}} = -1 \longrightarrow \text{emisión}$$

$$\Delta E(v \rightarrow v+1) = \left(v+1 + \frac{1}{2}\right) h \nu_e - \left(v + \frac{1}{2}\right) h \nu_e = h \nu_e$$



Las moléculas pueblan fundamentalmente el estado energético de menor energía ( $v=0$ )

Cuando llega un fotón de la frecuencia adecuada (en la región del **Infrarojo**) las moléculas lo absorben pasando al estado excitado más próximo ( $v=1$ )

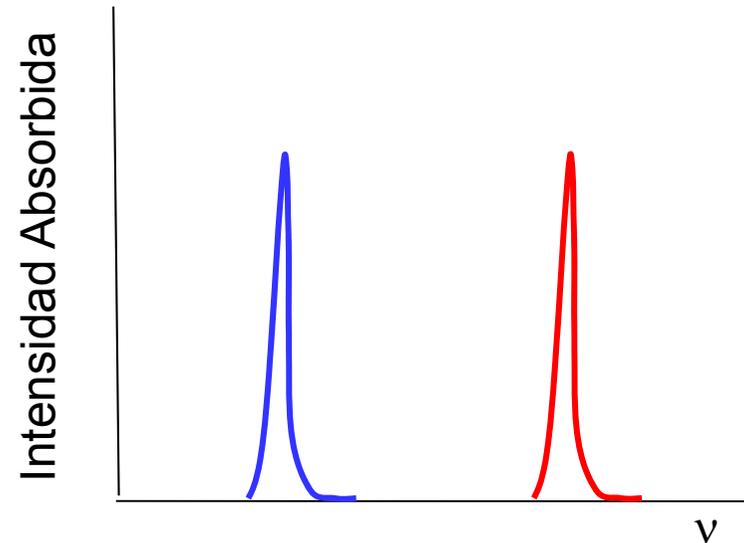
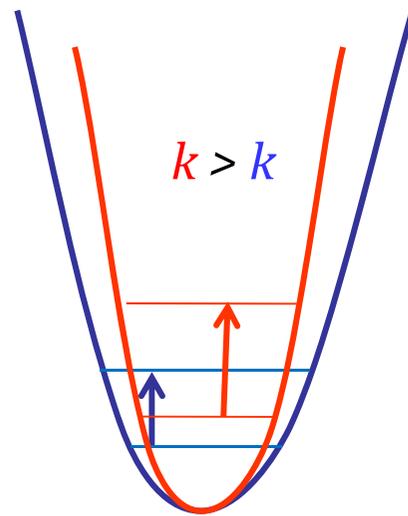
→ **transición espectral dominante: Transición Fundamental**

# 3. Eppia IR

Cada enlace o grupo de enlaces presenta unas frecuencias características de absorción, en función de la constante de fuerza

$$\Delta E(v \rightarrow v+1) = h \nu_e = E_{foton} \quad \text{condición de resonancia}$$

$$\nu_e = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{k}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}}$$

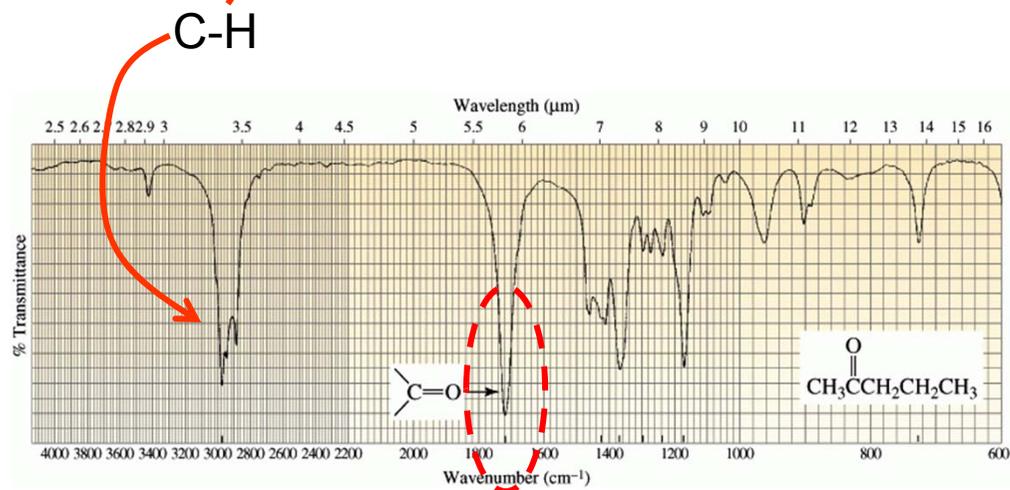
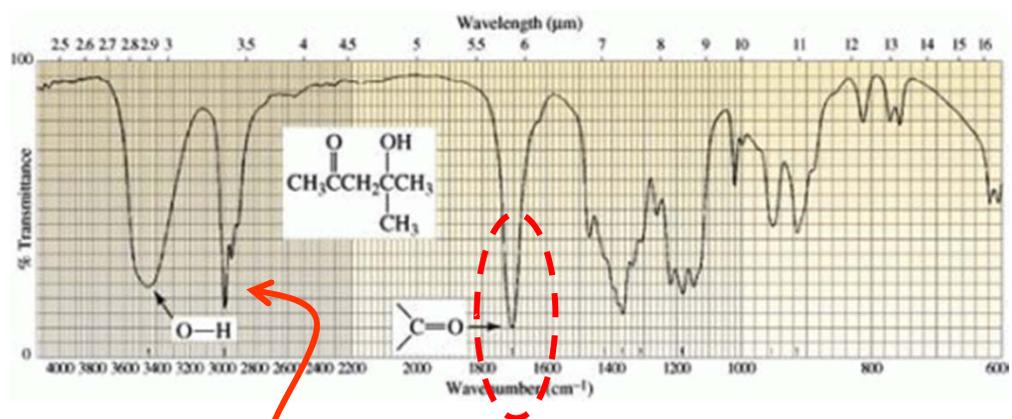


Las señales se ensanchan formando bandas por distintas razones:

- Efecto Doppler (la velocidad con la que se mueven las moléculas respecto del foco emisor es diferente)
- El entorno instantáneo de cada molécula es diferente lo que puede alterar la energía de los niveles

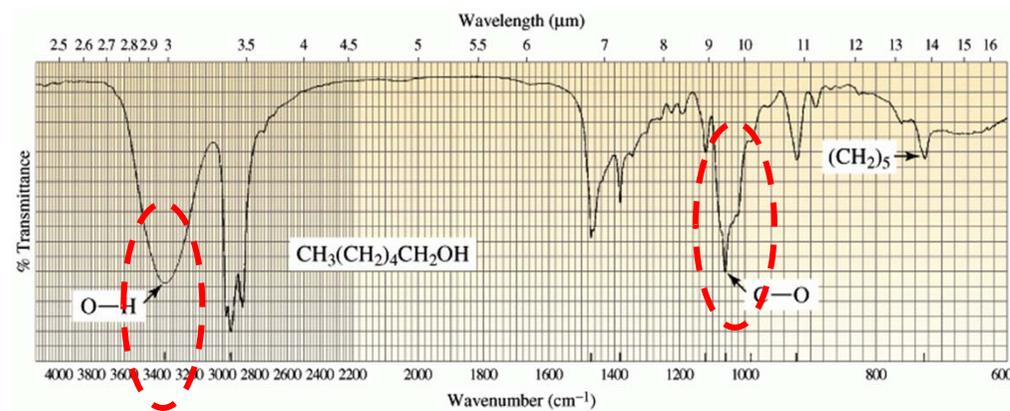
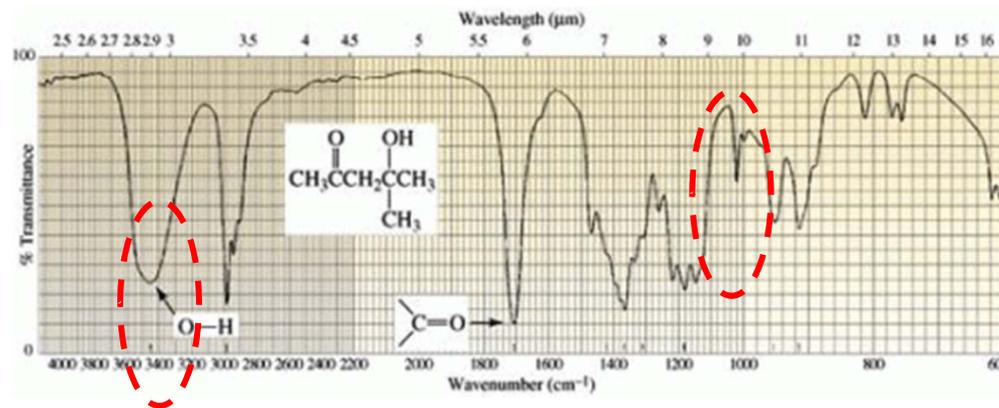
# 3. Eppia IR

Cada grupo funcional tiene su firma característica en el espectro de vibración: aparece aproximadamente al mismo valor de frecuencia en cualquier molécula



# 3. Eppia IR

Cada grupo funcional tiene su firma característica en el espectro de vibración: aparece aproximadamente al mismo valor de frecuencia

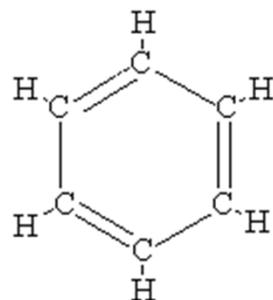


## 4. Eppia UV-Visible

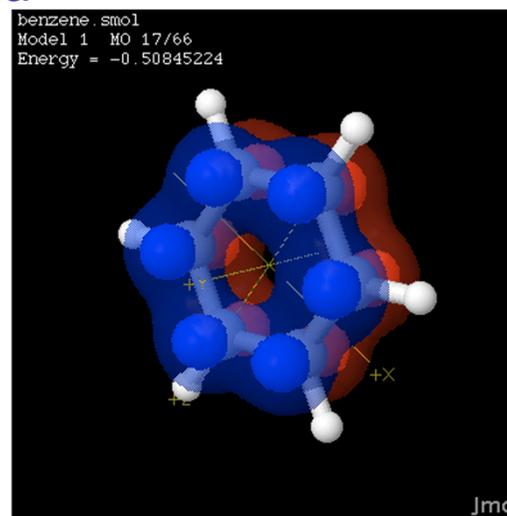
$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

La solución de la **ecuación de Schrödinger para los electrones** de una molécula proporciona como solución la función que describe el comportamiento de los electrones en el interior de la molécula

Se denomina **orbital molecular (OM)** a la función que describe el comportamiento de un par de electrones en la molécula



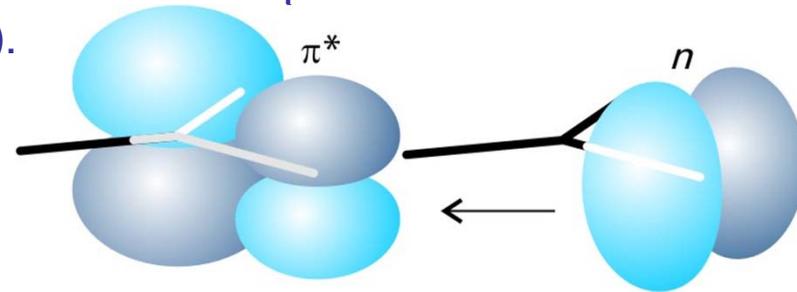
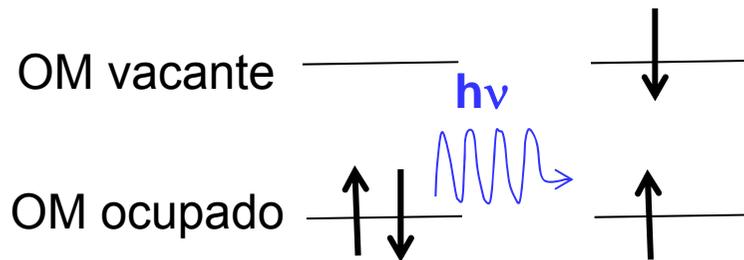
Benceno



El orbital molecular nos informa de en qué región de la molécula se sitúan preferentemente los electrones. Hay OM ocupados por parejas de electrones y otros vacantes, donde pueden situarse los electrones cuando absorben energía

## 4. Eppia UV-Visible

La energía de un fotón en la zona **visible o ultravioleta** (de 14000 a 50000  $\text{cm}^{-1}$ ) es demasiado grande como para provocar una transición vibracional. Un fotón de esta región del espectro puede provocar una **transición electrónica**: el electrón puede pasar de un orbital molecular a otro de energía mayor que inicialmente estaba vacante (si la frecuencia es suficientemente alta puede incluso arrancar el electrón a la molécula, efecto fotoeléctrico).



Las plantas son verdes porque absorben la radiación correspondientes a las regiones del rojo y azul del espectro visible para provocar una transición electrónica en la clorofila. El color verde no es absorbido, se refleja y es el que observamos



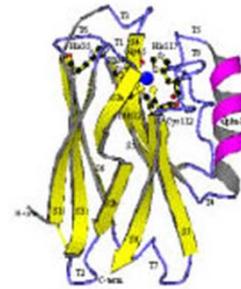
## 4. Eppia UV-Visible

La absorción de un fotón en la zona **visible o ultravioleta** puede deberse a la excitación de electrones que se encuentran localizados en un grupo de átomos de la molécula. Estos grupos de átomos se denominan **cromóforos** y su presencia a menudo permite explicar la absorción de muchas sustancias:

- Metales de transición: Ejemplo el  $\text{Cu}^{2+}$  es responsable del color azul de muchas sustancias (como el azulete o  $\text{CuSO}_4$ ). Corresponde a la energía necesaria para excitar los electrones del Cu a un orbital vacante.

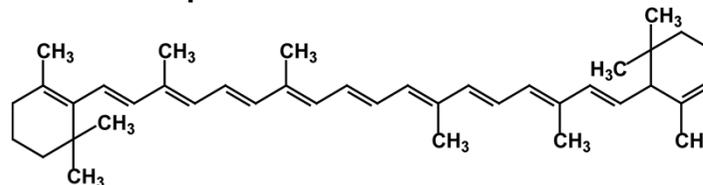


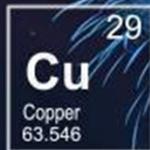
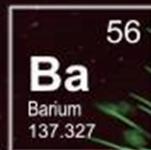
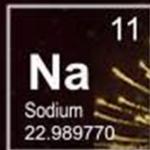
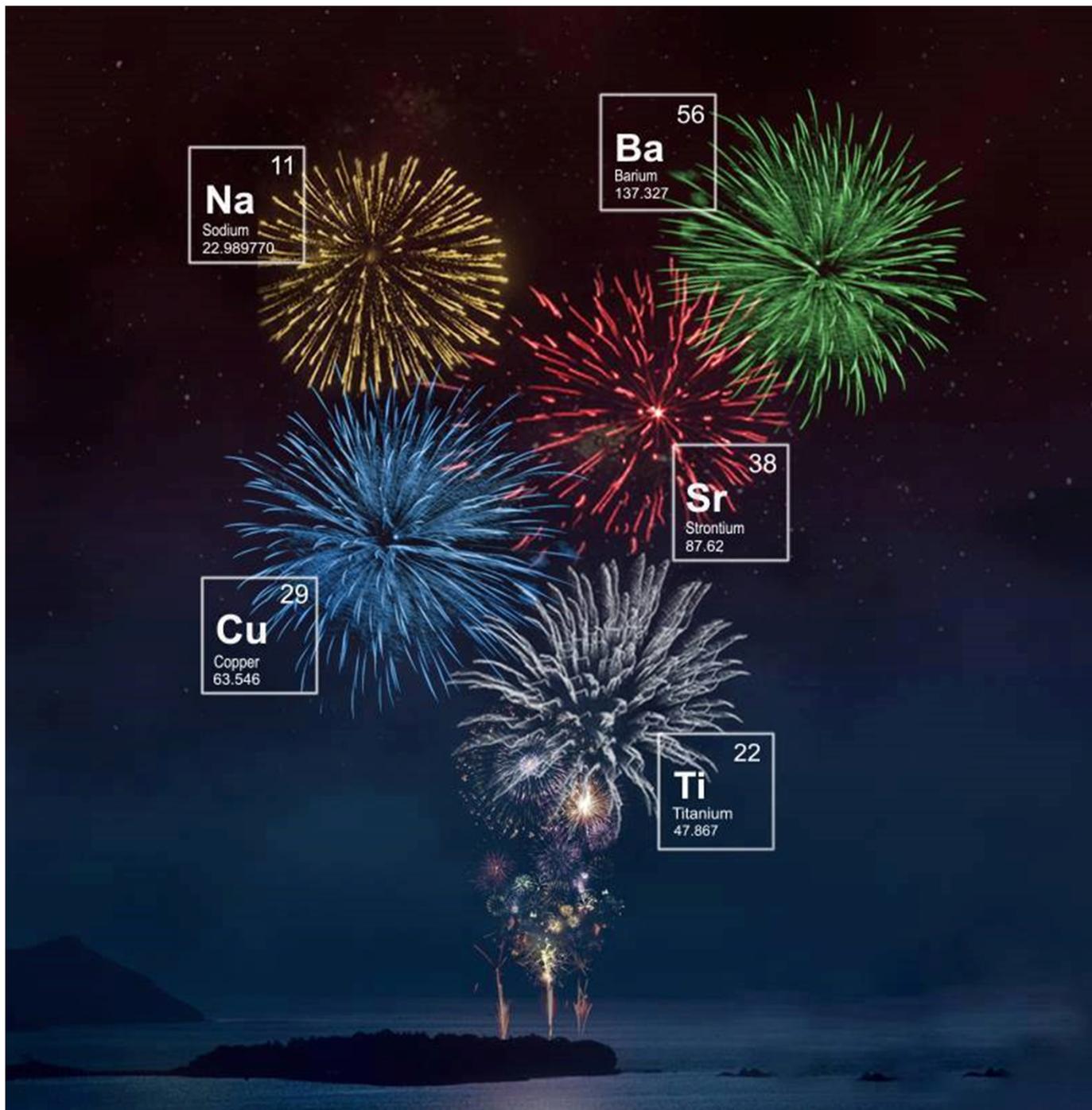
$\text{CuSO}_4$



azurina

- El doble enlace  $\text{C}=\text{C}$  absorbe a 180 nm (UV). Cuando el doble enlace se combina con otros en una molécula la separación energética con el orbital vacante disminuye y la molécula puede absorber en el visible y es responsable entonces del color rojo y amarillo en la vegetación (por ejemplo los carotenos típicos de tomates, zanahorias,...)





# 5. RMN

Los núcleos de algunos átomos poseen propiedades magnéticas. Los núcleos tienen carga y en algunos casos poseen momento angular de rotación (I). La combinación de ambas propiedades da lugar a la aparición de un imán nuclear.

El imán se caracteriza por el momento dipolar magnético. Al igual que el momento dipolar eléctrico, es un vector cuyo módulo mide el grado de separación entre cargas positivas y negativas el dipolo magnético mide la separación entre polos magnéticos



En el caso del hidrogeno ( $^1\text{H}$ , un solo protón en el núcleo) el módulo del momento dipolar magnético vale:

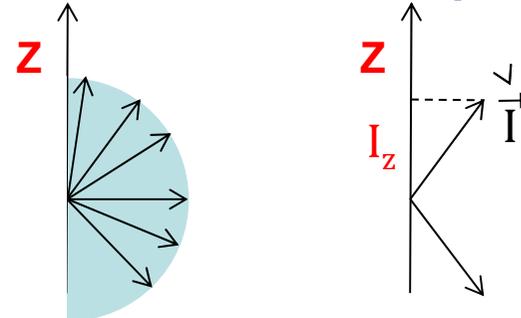
$$\mu_N = \frac{\sqrt{3}}{2} \gamma_N \cdot \hbar$$

$\hbar$  Es la constante de Planck  $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$  J·s dividida por  $2\pi$  [ $\hbar = h / 2\pi$ ]

$\gamma_N$  Es una constante (denominada relación giromagnética) propia de cada tipo de núcleo. Para el hidrógeno es  $26,752 \cdot 10^7 \text{ T}^{-1}\text{s}^{-1}$

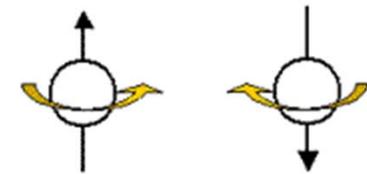
# 5. RMN

Clásicamente un momento angular puede tomar cualquier orientación alrededor de un eje arbitrario. Las reglas de la mecánica cuántica establecen que sólo están permitidas determinadas orientaciones respecto de dicho eje (que por convenio denominamos z)



En el caso del hidrogeno ( $^1\text{H}$ ) hay dos posibles orientaciones del momento angular nuclear (determinadas por el valor de  $m_I = \pm 1/2$ ) que determinan dos posibles orientaciones del momento magnético:

- $m_I = 1/2$ , también denominado  $\alpha$  o simplemente  $\uparrow$
- $m_I = -1/2$ , también denominado  $\beta$  o simplemente  $\downarrow$

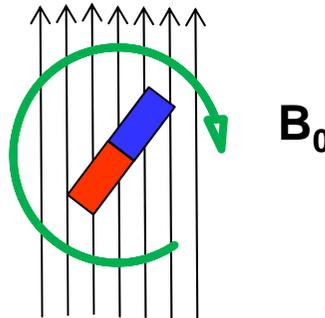


En el caso del hidrogeno ( $^1\text{H}$ ) los posibles valores de la componente z del momento dipolar magnético son:

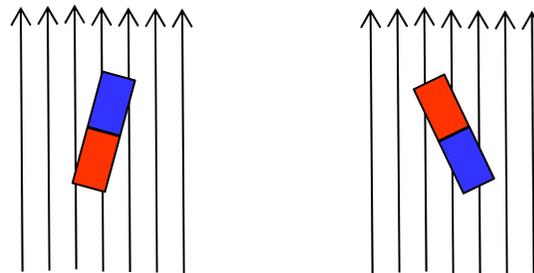
$$\mu_{N,z} = \gamma_N \cdot m_I \cdot \hbar \quad \begin{cases} \mu_{N,z}(\beta) = -\frac{1}{2} \gamma_N \cdot \hbar \\ \mu_{N,z}(\alpha) = \frac{1}{2} \gamma_N \cdot \hbar \end{cases}$$

# 5. RMN

En presencia de un campo magnético un momento dipolar magnético clásico puede tener distintas energías en función de su orientación relativa al campo magnético aplicado ( $B_0$ )

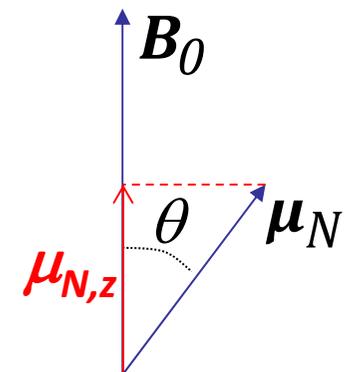


Cuánticamente sólo están permitidas un número reducido de orientaciones y por tanto de energías. En el caso del hidrógeno sólo son posibles dos orientaciones del momento dipolar nuclear magnético en presencia de un campo magnético



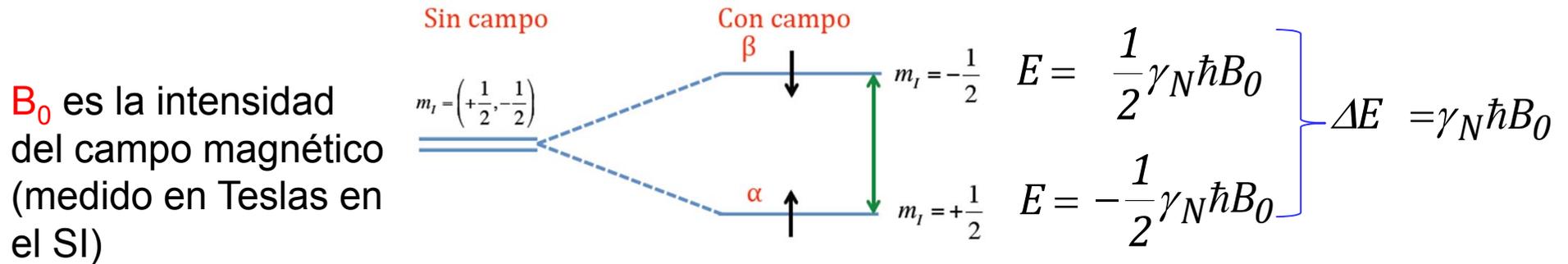
La energía de interacción de un dipolo magnético en presencia de un campo magnético  $B$  depende de su orientación:

$$E = -\boldsymbol{\mu}_N \cdot \mathbf{B}_0 = -\mu_N \cdot B_0 \cdot \cos\theta = -\mu_{N,z} \cdot B_0 = -m_I \cdot \gamma_N \cdot \hbar \cdot B_0$$



# 5. RMN

En ausencia de campo magnético los dos estados con diferente orientación del momento nuclear magnético ( $\alpha$  y  $\beta$ ) tienen la misma energía, pero cuando hay presente un campo magnético, el estado  $\alpha$  tiene menor energía



La regla de selección permite la transición cuando  $\Delta m_l = \pm 1$ .

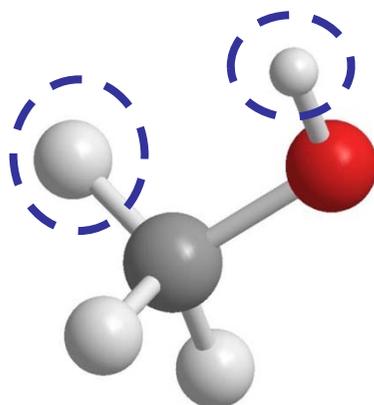
Se producirá una transición desde  $\alpha$  hasta  $\beta$  cuando la muestra se someta a una radiación de frecuencia

$$h\nu = \gamma_N\hbar B_0 \longrightarrow \text{Condición de resonancia}$$

$$\nu = \frac{\gamma_N\hbar B_0}{h} = \frac{\gamma_N B_0}{2\pi}$$

## 5. RMN

En una molécula sometida a un campo de intensidad  $B_0$  no todos los átomos de hidrógeno absorben radiación a la misma frecuencia, ya que el entorno del átomo de hidrógeno hace que el **campo magnético local**  $B_{loc}$  (el que siente el núcleo) sea distinto del aplicado:



El campo magnético induce la circulación de corrientes en la molécula debidas al movimiento electrónico, lo que da lugar a un campo magnético adicional proporcional al aplicado:

$$B_{loc} = B_0 - \sigma B_0 = (1 - \sigma)B_0$$

Donde  $\sigma$  es la **constante de apantallamiento** y puede ser positiva o negativa y es propia para cada tipo de hidrógeno (alcohol RO-H, ácido ROOH, amina RN-H<sub>3</sub>, ...)

## 5. RMN

Cada tipo de hidrógeno absorberá a una frecuencia ligeramente distinta de otro tipo. La condición de resonancia es ahora:

$$\nu = \frac{\gamma_N B_0}{2\pi} \quad \longrightarrow \quad \nu = \frac{\gamma_N B_0 (1 - \sigma)}{2\pi}$$

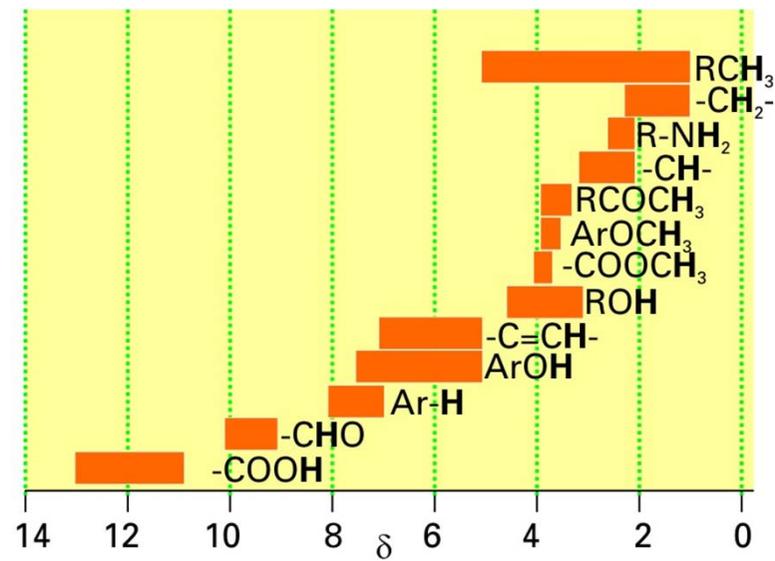
La frecuencia a la que absorbe o emite un núcleo dependerá del campo aplicado y por tanto del aparato de RMN empleado. Podemos definir una escala que sea independiente. Se denomina **desplazamiento químico  $\delta$**  a la diferencia de frecuencia a la que absorbe un hidrógeno con respecto a una referencia que suele ser el TMS ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ )

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{\text{TMS}}}{\nu_{\text{TMS}}} \cdot 10^6$$

$\delta$  puede ser positivo o negativo. Un valor positivo indica un campo local más fuerte que sobre el estándar (TMS)

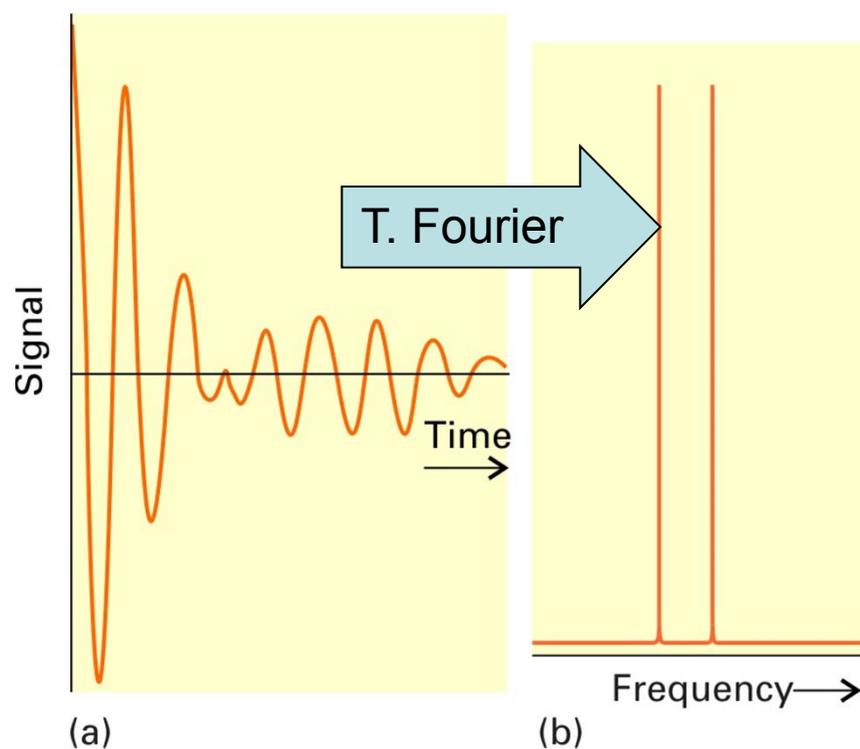
# 5. RMN

$\delta$  de algunos tipos de hidrógenos comunes



## 5. RMN

La técnica actual de obtención de espectros de RMN se basa en la utilización de **Pulsos**: una muestra bajo la influencia de un campo magnético intenso se somete a un pulso de radiación que excita todos los átomos de hidrógeno. A continuación se estudia la emisión de radiación en función del tiempo (figura a). Una **transformada de Fourier** del espectro en función del tiempo permite obtener las frecuencias de emisión (o absorción) de todos los hidrógenos de la muestra (figura b).



# 5. RMN

## Imágenes de Resonancia Magnética

La técnica MRI permite obtener una imagen de la distribución de átomos de hidrógeno en un objeto tridimensional. La muestra se somete a un campo magnético que varía a lo largo de las tres direcciones del espacio. De esa forma se puede observar aquellos núcleos que aparecen en un determinado punto (x, y, z) ya que el campo magnético (y la frecuencia de absorción) será diferente en cada punto

$$\nu(x, y, z) = \frac{\gamma_N \mathbf{B}(x, y, z)}{2\pi}$$

La intensidad obtenida en cada punto será proporcional al número de átomos de hidrógeno en esa posición.

MRI es una técnica segura para el paciente que permite observar tejidos blandos (a diferencia de la técnica de R-X).

