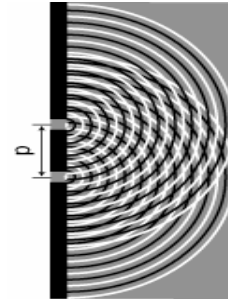
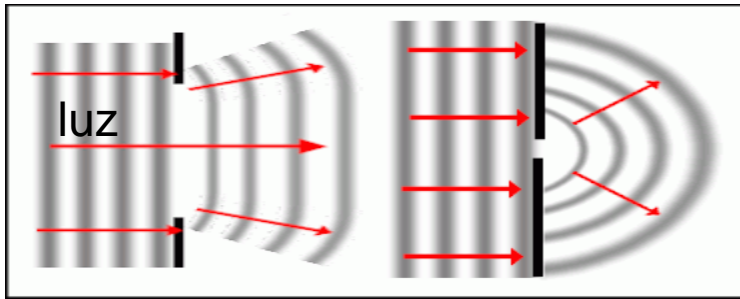


Tema 6. Espectroscopia para el estudio de la materia

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

1. Introducción

1801: Thomas Young



difracción
e
interferencias

naturaleza ondulatoria
de la
radiación electromagnética

1. Introducción

1860: James Clerk Maxwell

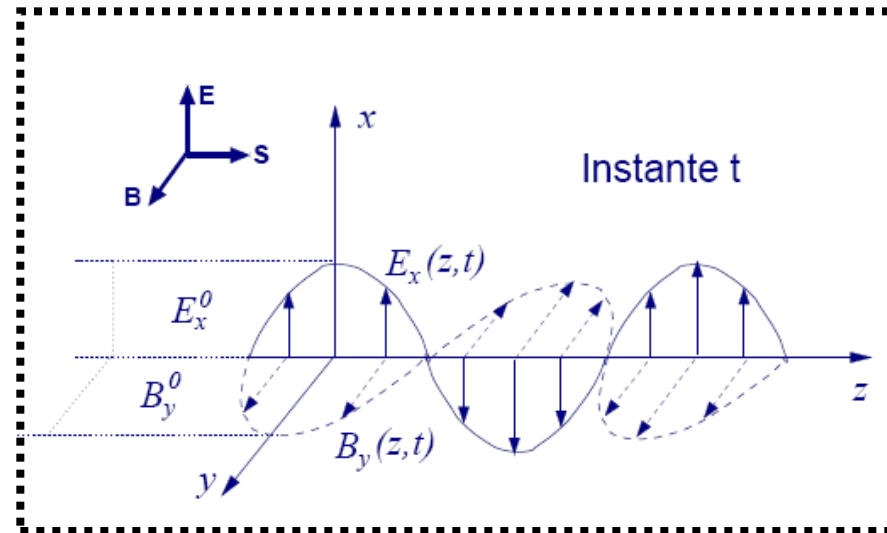
Radiación electromagnética (descripción clásica):

Campos eléctrico (\vec{E}) y magnético (\vec{B}) oscilantes, en fase, transversales, desplazándose en el vacío:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}^0 e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})},$$

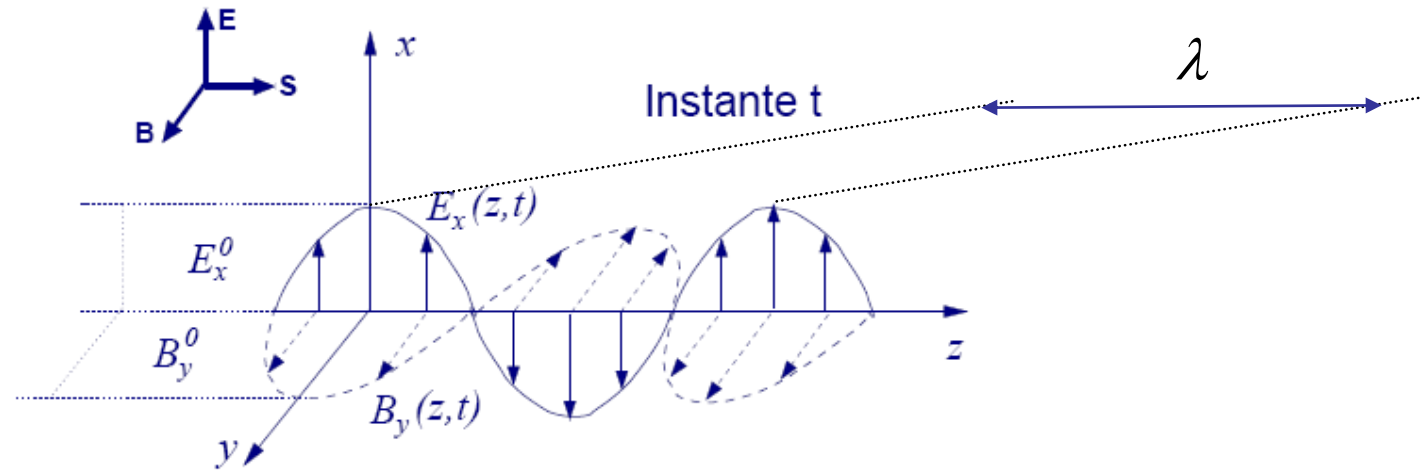
$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \vec{B}^0 e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})}.$$

donde $e^{\pm ix} = \cos x \pm i \sin x$ y $|e^{ix}| \leq 1$.



1. Introducción

Radiación electromagnética (descripción clásica)



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

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

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

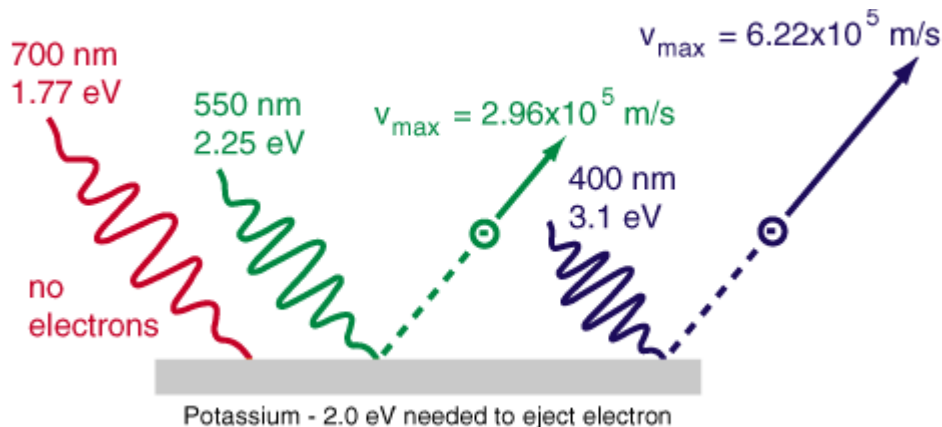
velocidad de las radiaciones electromagnéticas en el vacío: $= 3 \cdot 10^8 m \cdot s^{-1}$

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

1. Introducción

Radiación electromagnética (descripción cuántica)

1905: Albert Einstein



Energía necesaria para arrancar el electrón

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

$E_{\text{fotón}} = h\nu$

Energía cinética del electrón

La **luz** tiene también carácter **corpúscular** y su energía está **cuantizada**

1. Introducción

1923: Louis de Broglie

La **materia** debe tener también naturaleza **dual**

$$E = mc^2 = h\nu \quad \Rightarrow \quad mc^2 = h \frac{c}{\lambda} \quad \Rightarrow \quad \lambda = \frac{h}{mc}$$

generalizando

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

Para un electrón:

$$\lambda_e = \frac{6.6 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}}{(9.1 \times 10^{-31} \text{ Kg})(1.0 \times 10^6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1})} = 7 \times 10^{-10} \text{ m} \quad \Rightarrow \quad \text{del orden de magnitud de las } \mathbf{dimensiones \text{ moleculares}}$$

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

1. Interacción radiación-materia

La naturaleza ondulatoria de la materia: A nivel microscópico la materia presenta propiedades diferentes a las macroscópicas. Principalmente, no todos los valores de la energía son posibles, sino sólo aquellos que se obtienen como solución de la **ecuación de Schrödinger**

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

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

Ψ 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

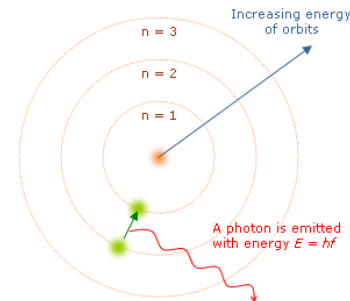
Energía rotacional



Energía vibracional



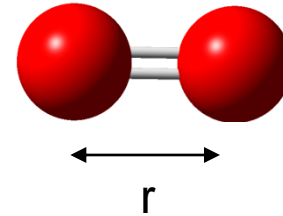
Energía electrónica



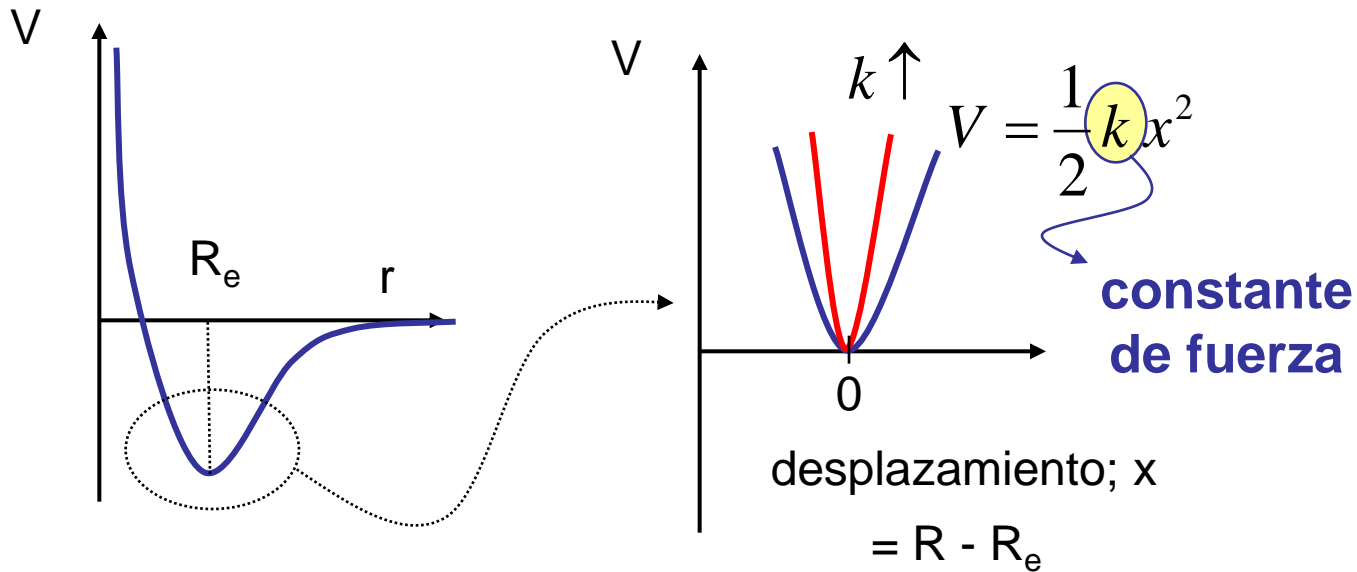
...y otras

1. Introducción

Vibraciones moleculares



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



1. Introducción

Ecuación de Schrödinger vibración armónica

$$-\frac{\hbar}{2\mu} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2\psi = E\psi$$

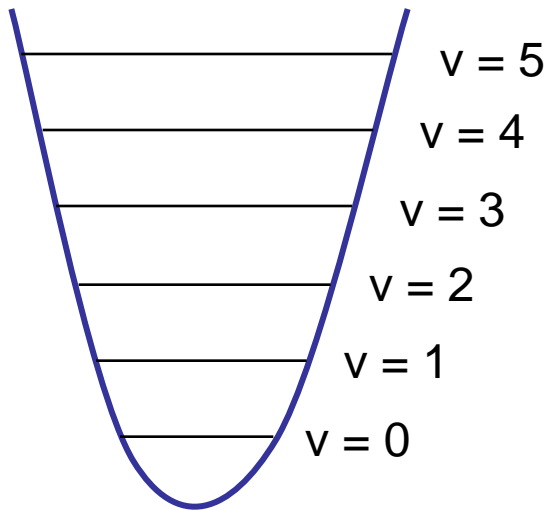
μ es la masa reducida (ej: $\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$)

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} \quad h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$$

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

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega$$

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



2. Interacción radiación-materia

espectroscopia

estudio de la absorción y emisión de radiación electromagnética (luz) por la materia

radiación
electromagnética



materia

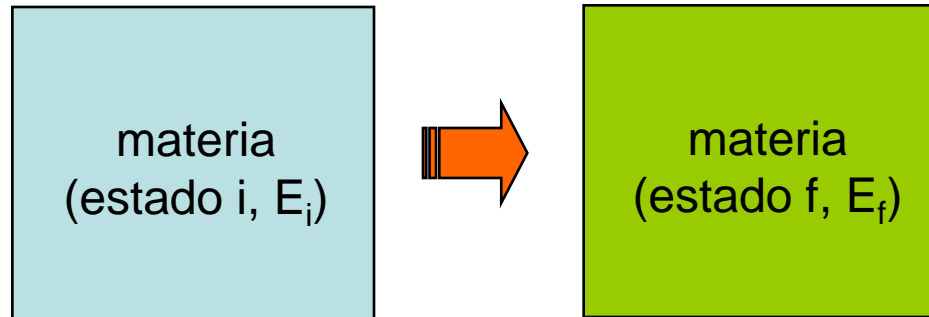


- absorción de luz
- emisión de luz
- dispersión de luz

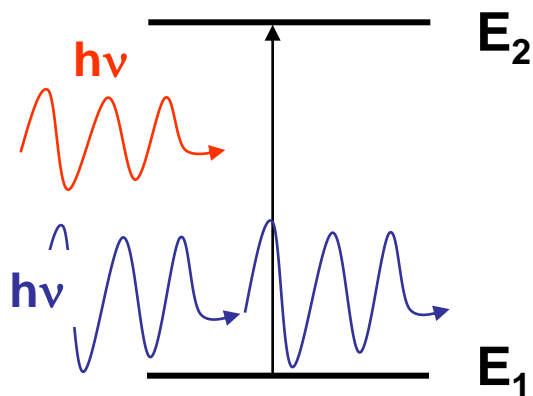


ecuación de **Schrödinger** dependiente del tiempo

2. Interacción radiación-materia



Espectroscopia de absorción

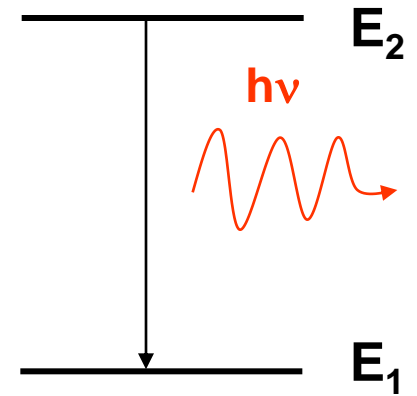


absorción

$$E_2 - E_1 = h\nu$$

Condición de Resonancia

Espectroscopia de emisión



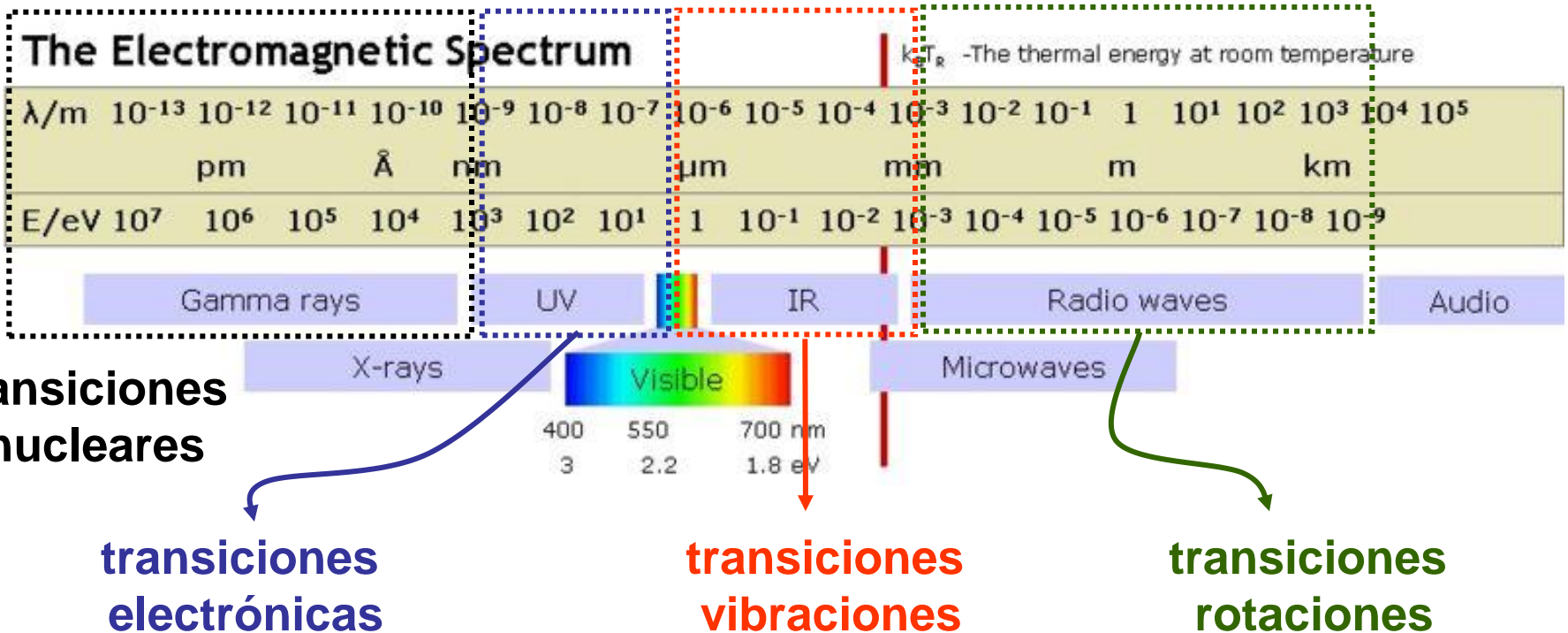
emisión
espontánea

2. Interacción radiación-materia

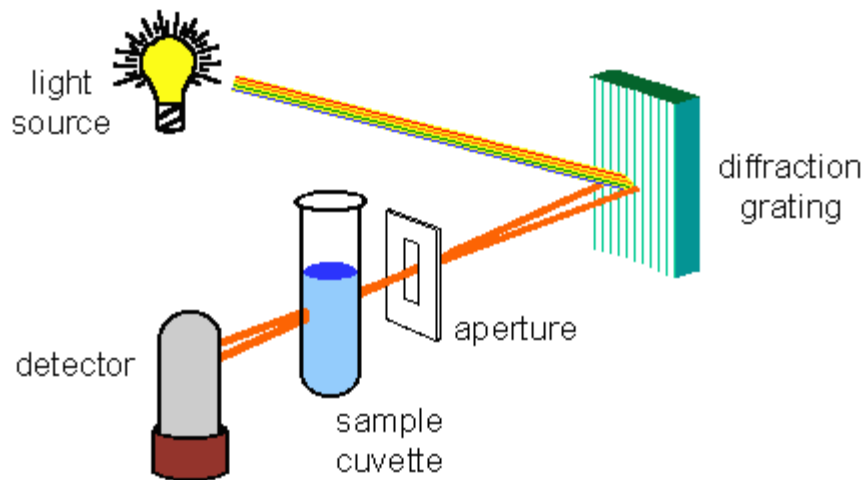
¿transiciones?

átomos: transiciones electrónicas

moléculas: transiciones electrónicas,
cambios de estados rotacionales o vibracionales



2. Interacción radiación-materia



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

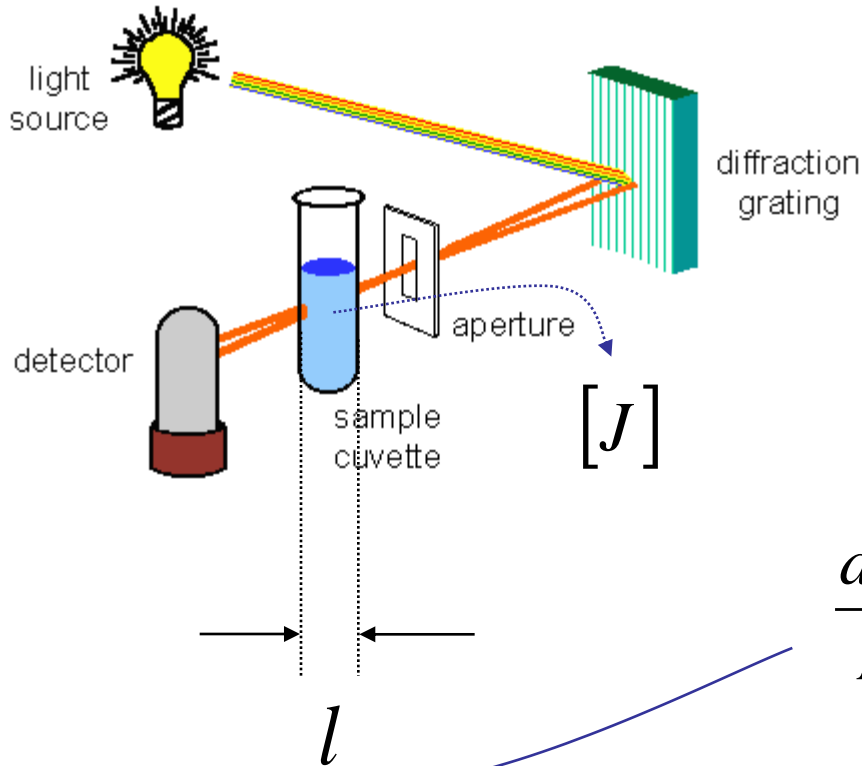
transmitancia

$$A = -\log T$$

absorbancia

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

2. Interacción radiación-materia



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

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

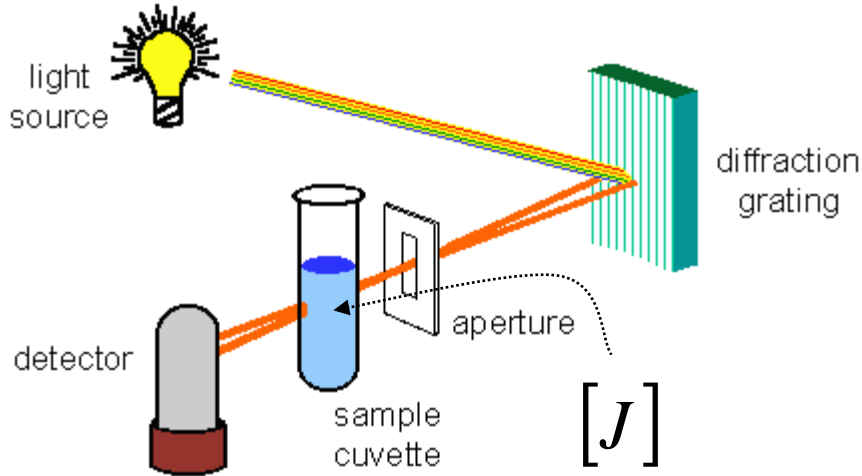
Fotones absorbidos

número de moléculas J que se encuentra el haz en dx

Fotones que inciden por unidad de área por unidad de tiempo

$$\frac{dN_\lambda}{N_\lambda} \propto \frac{dI_\lambda}{I_\lambda} \Rightarrow \int_{I_{\lambda,0}}^{I_{\lambda,l}} \frac{dI_\lambda}{I_\lambda} = \int_0^l -\alpha_\lambda [J] dx \Rightarrow \ln \frac{I_{\lambda,l}}{I_{\lambda,0}} = -\alpha_\lambda [J] l$$

2. Interacción radiación-materia



$$\ln \frac{I_{\lambda,l}}{I_{\lambda,0}} = -\alpha_{\lambda} [J] l$$

$$\log \frac{I_{\lambda,l}}{I_{\lambda,0}} = -\frac{\alpha_{\lambda}}{2,303} [J] l$$

Ley de Lambert-Beer

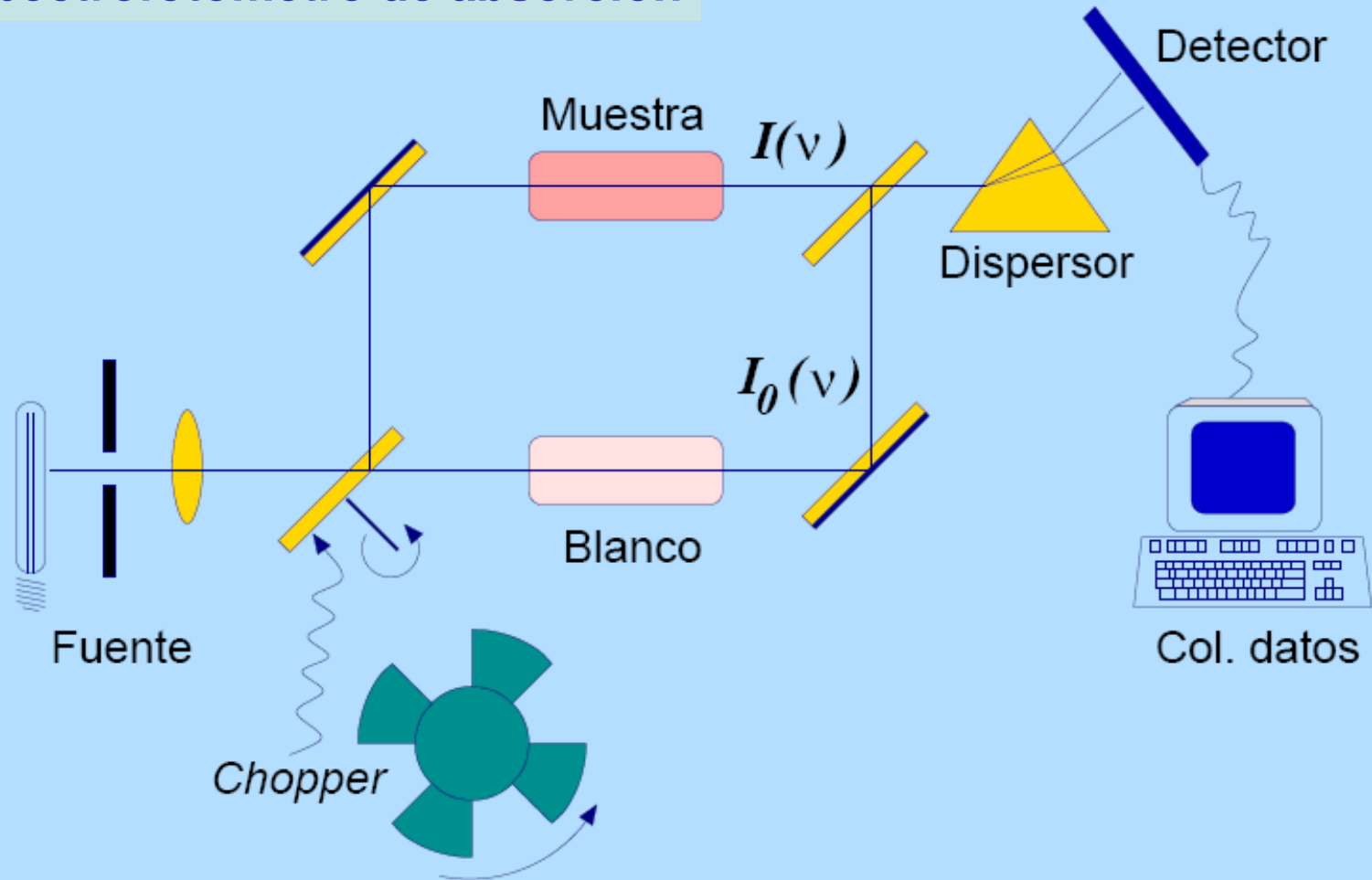
$$I_{\lambda} = I_{\lambda,0} \times 10^{-\epsilon_{\lambda} [J] l}$$

Coefficiente de absorción molar
o
coeficiente de extinción

$$A = \epsilon_{\lambda} \cdot [J] \cdot l$$

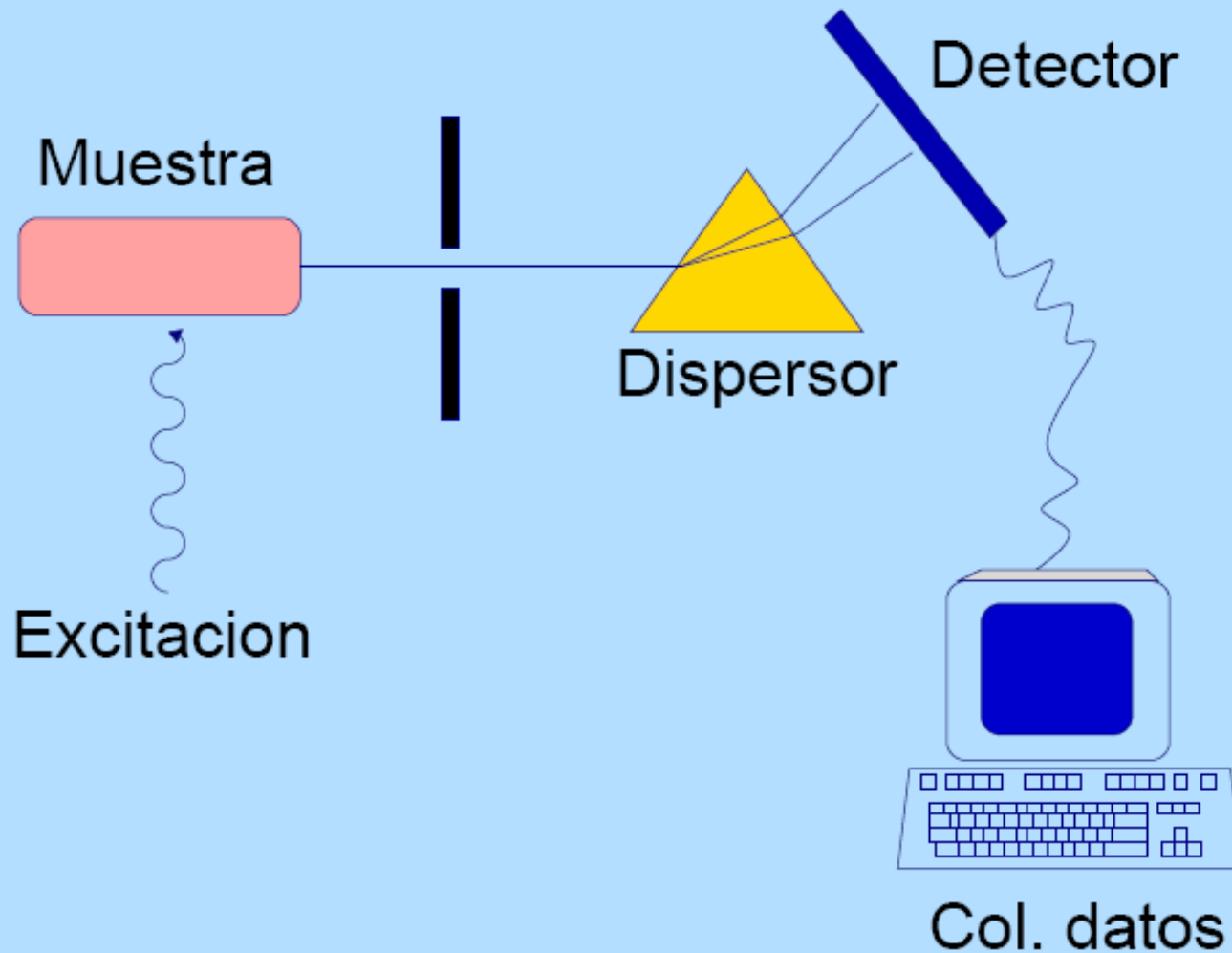
2. Interacción radiación-materia

espectrofotómetro de absorción



2. Interacción radiación-materia

espectrofotómetro de emisión



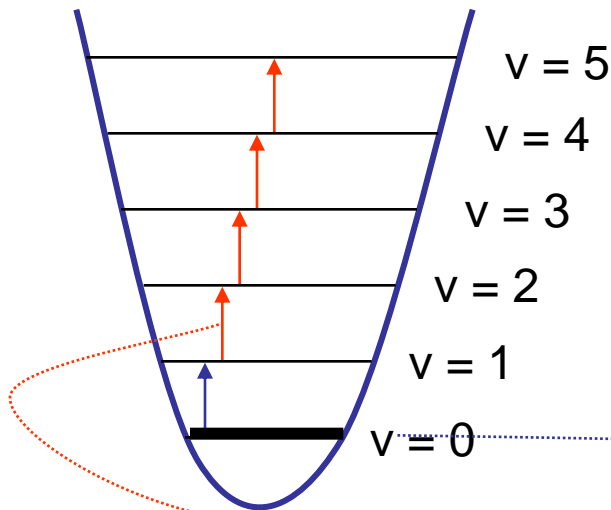
3. Eppia IR

Espectroscopía IR: transiciones vibracionales

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

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

$$\Delta E(v + 1 \leftarrow v) = \left(v + 1 + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega - \left(v + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega = \hbar \omega$$



transición espectral dominante: Transición Fundamental

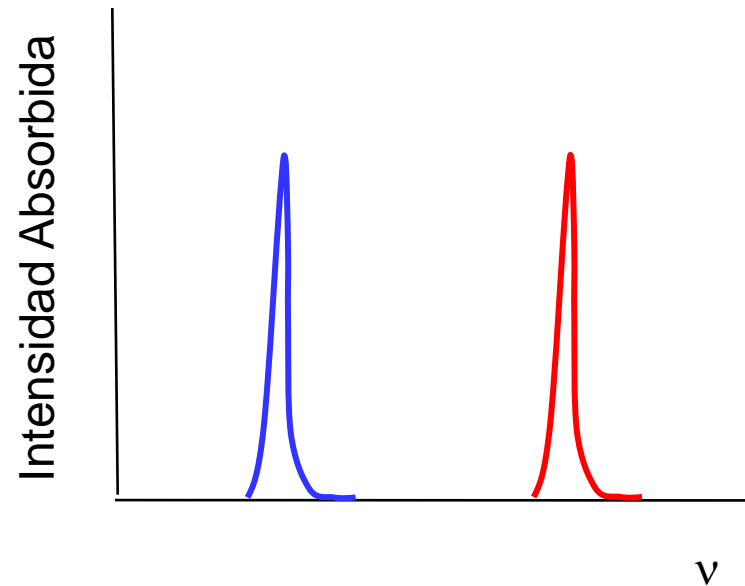
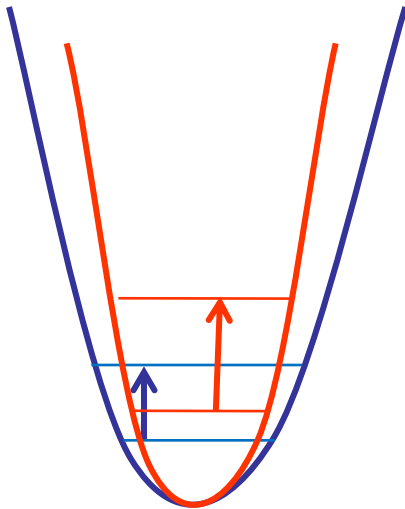
bandas calientes

3. Eppia IR

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

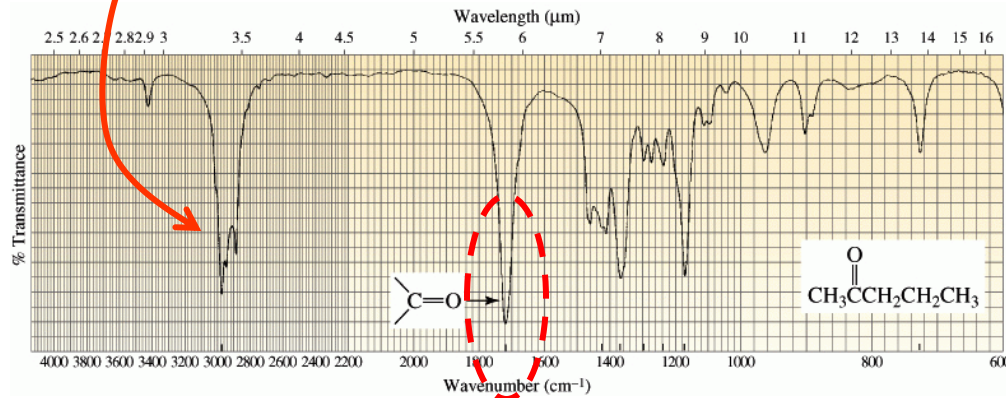
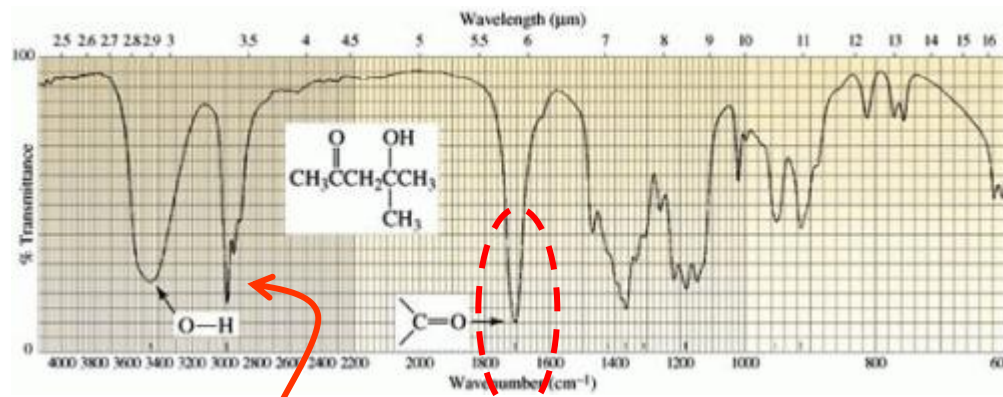
$$\Delta E(v + 1 \leftarrow v) = \hbar\omega$$

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



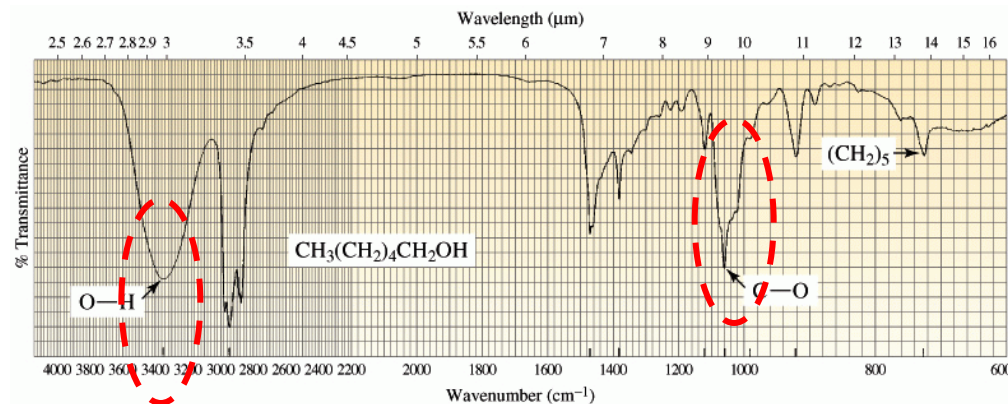
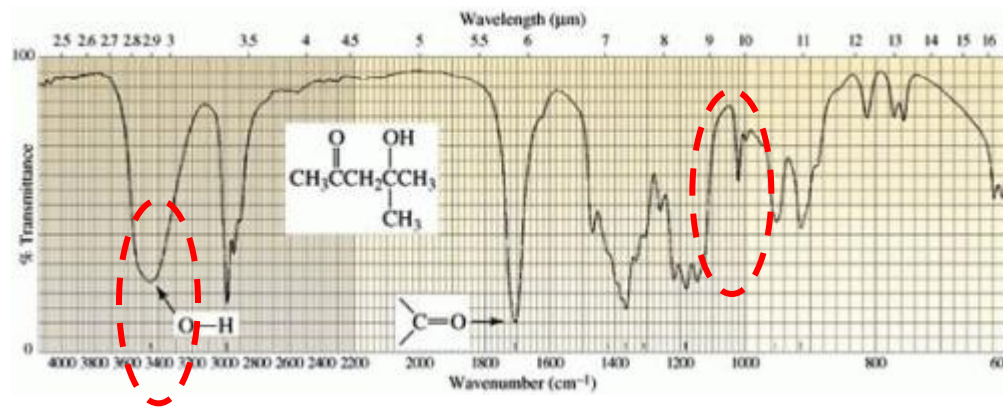
3. Eppia IR

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

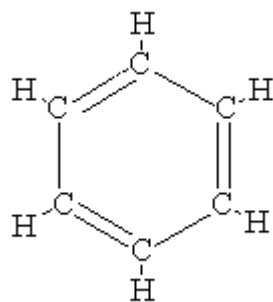


4. Eppia UV-Visible

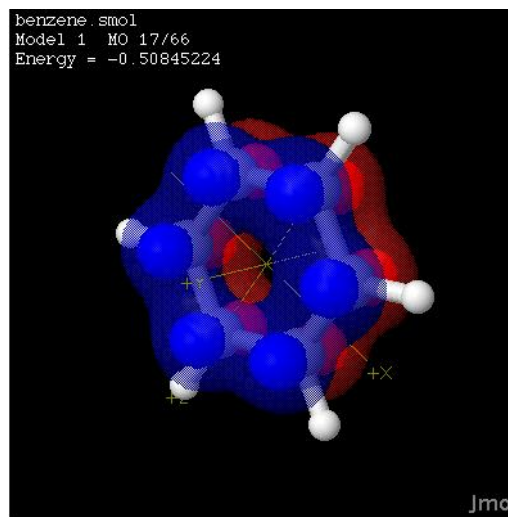
$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

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** a la función que describe el comportamiento de un par de electrones en la molécula



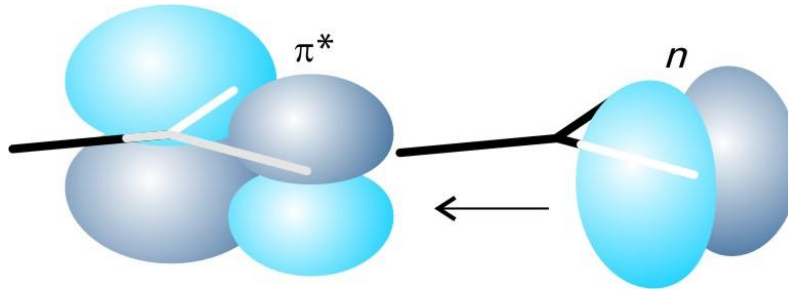
Benceno



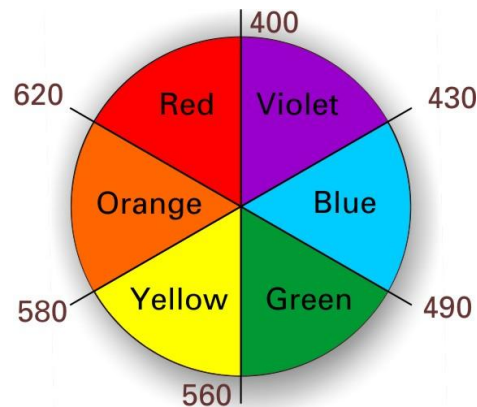
El orbital molecular nos informa de en qué región de la molécula se sitúan preferentemente los electrones

4. Eppia UV-Visible

La energía de un fotón en la zona **visible o ultravioleta** (de 14000 a 50000 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.



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



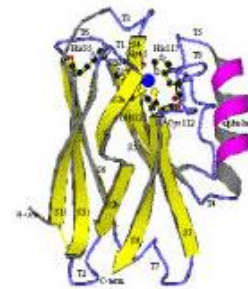
4. Eppia UV-Visible

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 Cu^{2+} es responsable del color azul de muchas sustancias (como el azulete o CuSO_4)

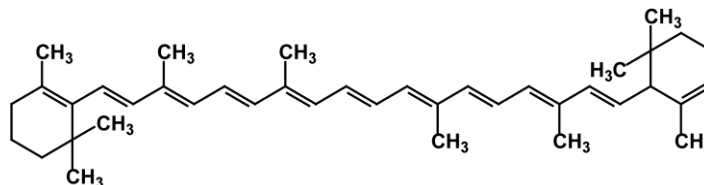


CuSO_4



azurina

- El doble enlace $\text{C}=\text{C}$ absorbe a 180 nm (UV). Cuando el doble enlace se combina con otros en una molécula 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

Algunos núcleos poseen un momento magnético

$$\mu_N = \gamma_N \hbar m_I$$

h Es la constante de Planck $6,62608 \cdot 10^{-34}$ J·s [$\hbar = h/2\pi$]

γ_N Es una constante propia de cada tipo de núcleo. Para el hidrógeno es $26,752 \cdot 10^7$ T⁻¹s⁻¹

m_I Son los posible valores del momento angular nuclear (o **spin** nuclear)

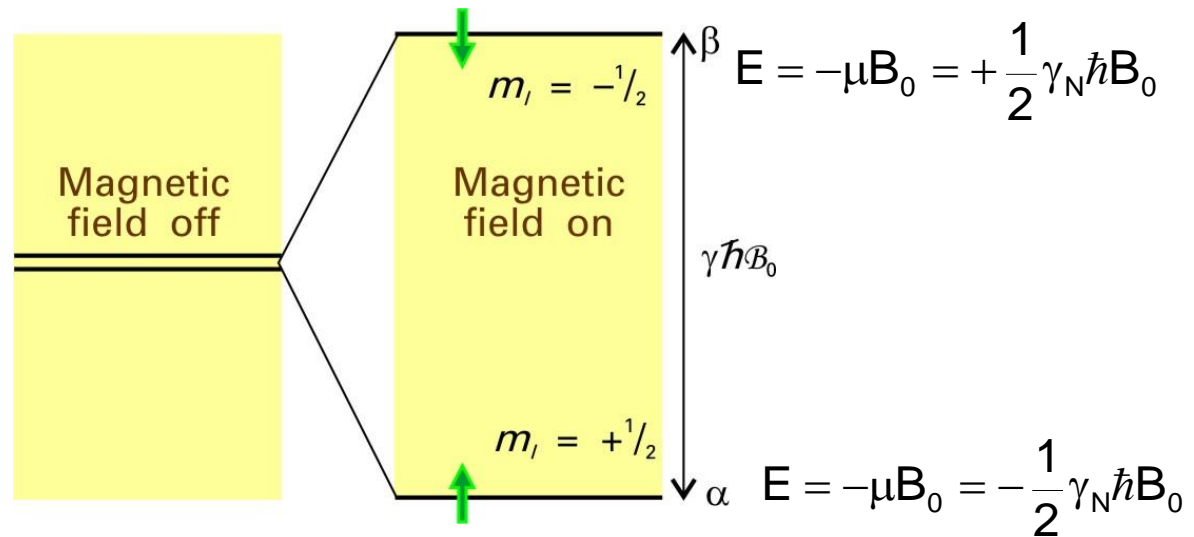
En el caso del hidrogeno hay dos posible orientaciones del momento magnético

- $m_I=1/2$, también denominado α o simplemente \uparrow
- $m_I=-1/2$, también denominado β o simplemente \downarrow

5. RMN

En ausencia de campo magnético los dos estados (α y β) tienen la misma energía, pero cuando hay presente un campo magnético, el estado α tiene menor energía

B_0 es la intensidad del campo magnético (medido en Teslas en el SI)



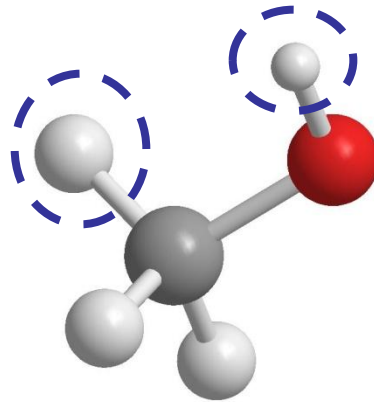
Se podrá producir una transición desde α hasta β cuando la muestra se someta a una radiación de frecuencia

$$h\nu = \gamma_N \hbar B_0$$

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

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 lo que da lugar a un campo magnético adicional proporcional al aplicado. El campo adicional puede aumentar o disminuir el efecto del campo aplicado

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

Donde σ 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-H₃, ...)

5. RMN

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

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

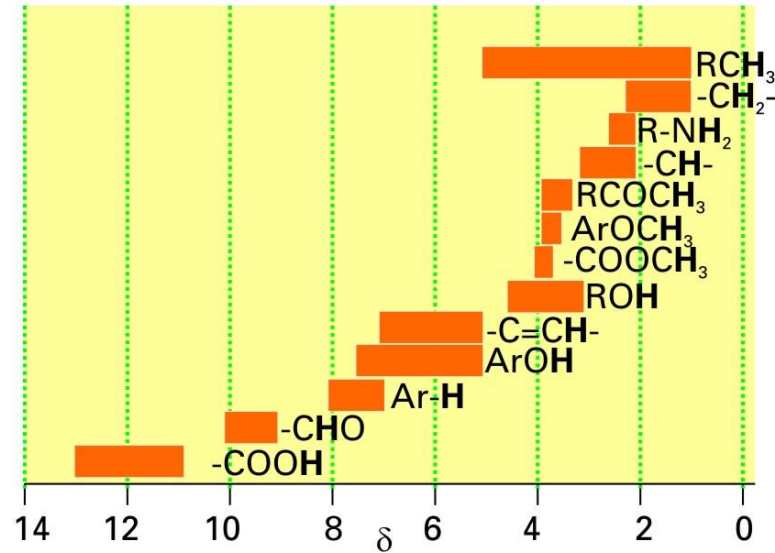
La frecuencia a la que absorbe o emite un núcleo dependerá del campo aplicado. Podemos definir una escala que sea independiente. Se denomina **desplazamiento químico δ** a la diferencia de frecuencia a la que absorbe un hidrógeno con respecto a una referencia que suele ser el TMS ($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$)

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

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

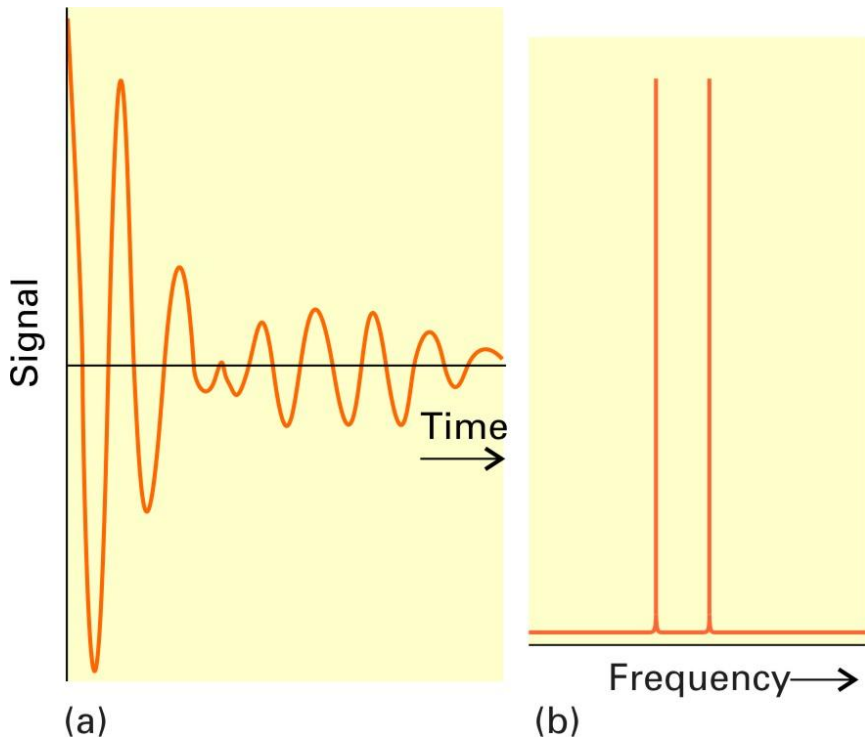
5. RMN

δ 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 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. 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.



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).



6. Reacciones Fotoquímicas

En las **reacciones termoquímicas** la energía de activación es suministrada por colisiones intermoleculares

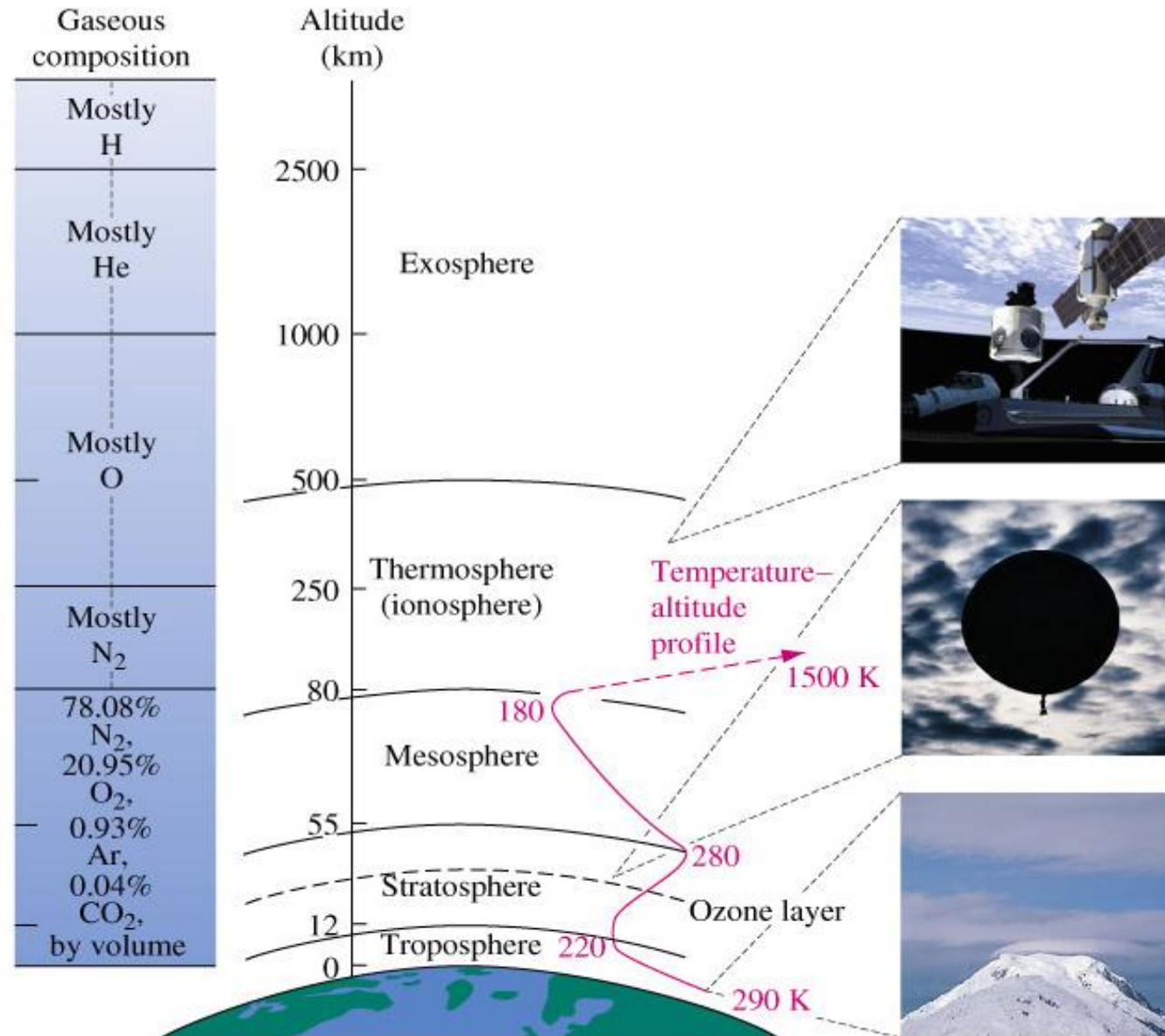
En las **reacciones fotoquímicas** la energía de activación es suministrada por la absorción de luz.
Las moléculas que absorben un fotón pasan a un estado excitado.

Ejemplo: La vida se basa en que los pigmentos de la clorofila, gracias a su capacidad de absorber radiación solar, permiten la Fotosíntesis.



6. Reacciones Fotoquímicas

Estructura de la Atmósfera Terrestre



6. Reacciones Fotoquímicas

Fotoquímica en la termosfera

A esta región llega toda la radiación solar, las radiaciones de mayor energía son filtradas (absorbidas) en reacciones que arrancan electrones de las moléculas, dando lugar a electrones libres e iones positivos: de ahí el otro nombre de esta región (IONOSFERA)

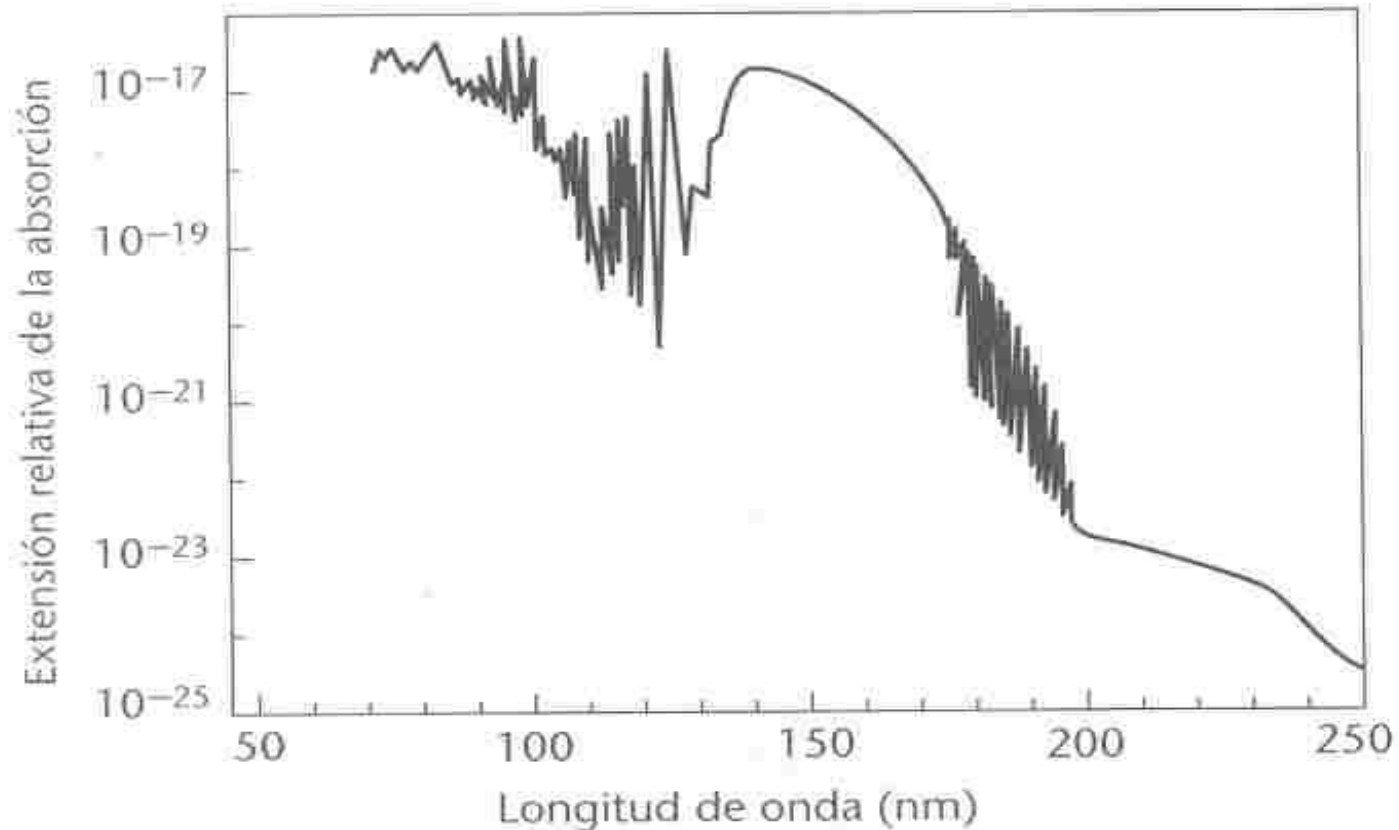
Proceso	E de ionización kJ/mol	$\lambda_{\text{máx}}$ nm
$\text{N}_2 + h\nu = \text{N}_2^+ + e^-$	1495	80.1
$\text{O}_2 + h\nu = \text{O}_2^+ + e^-$	1205	99.3
$\text{O} + h\nu = \text{O}^+ + e^-$	1313	91.2
$\text{NO} + h\nu = \text{NO}^+ + e^-$	890	134.5

6. Reacciones Fotoquímicas

Fotoquímica en la mesosfera

A esta región llega la radiación solar filtrada, han desaparecido las radiaciones de mayor energía, las que quedan son filtradas (absorbidas) por las moléculas presentes, especialmente por el oxígeno molecular que absorbe radiaciones entre 120 y 220 nm

Espectro de absorción del O₂



6. Reacciones Fotoquímicas

La Capa de Ozono

En la parte baja de la estratosfera (25 a 35 km) juega un papel fundamental en proteger la vida filtrando radiaciones ultravioleta

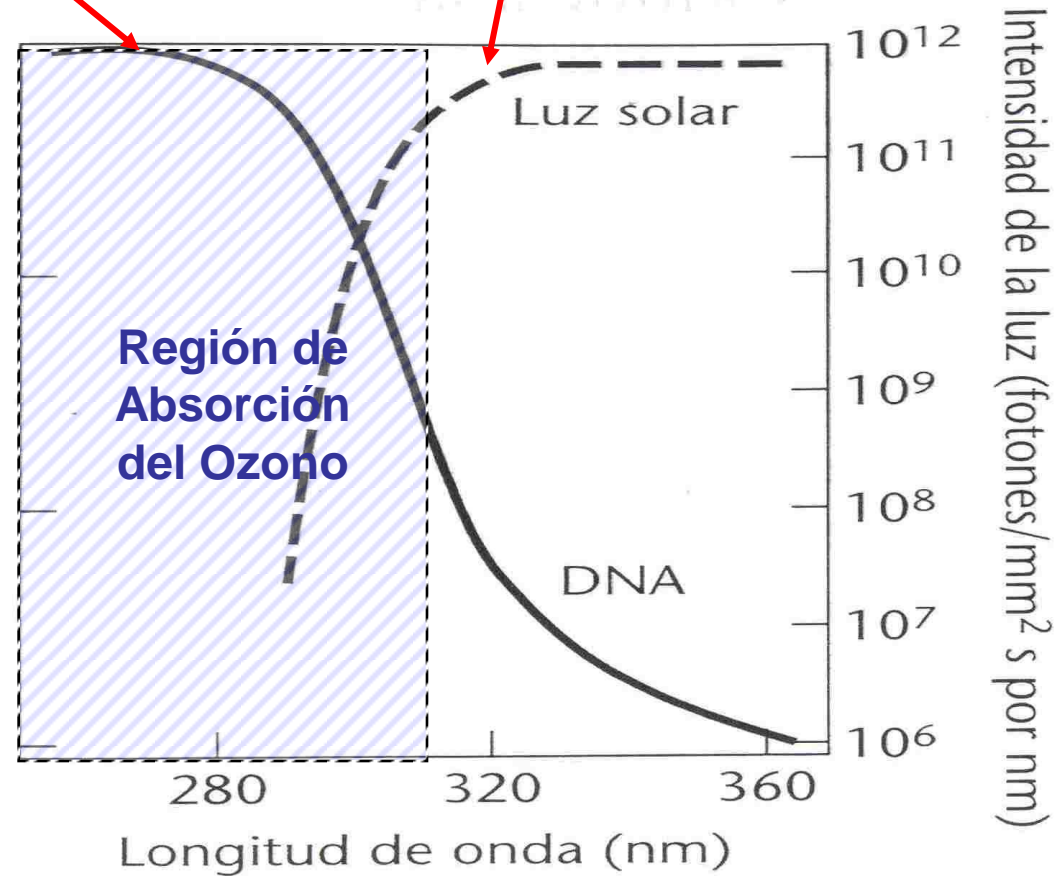
La disminución de la capa de ozono impide que se filtren las radiaciones UV más peligrosas.

Estas son las absorbidas por el ADN, rompiendo enlaces y dando alteraciones como las que producen los melanomas malignos.

6. Reacciones Fotoquímicas

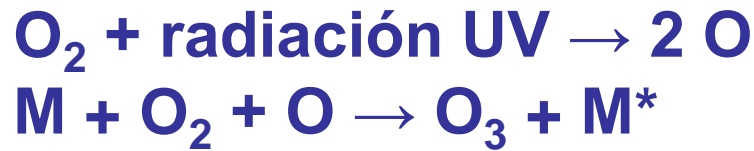
Intensidad de radiación absorbida por el DNA

Intensidad de la radiación solar que llega a la capa de ozono



6. Reacciones Fotoquímicas

Producción de O₃



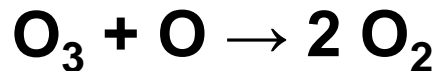
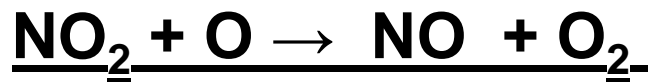
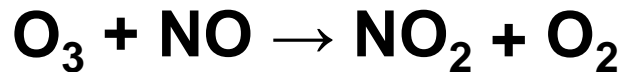
***O₂ absorbe radiación UV**

***El *tercer cuerpo* M (una partícula de polvo, otra molécula,...) elimina el exceso de Energía del producto**

6. Reacciones Fotoquímicas

Destrucción de O₃

* de forma natural



* por la actividad humana: clorofluorocarbonados

