

# **Chimica Fisica**

## Laurea Triennale

### Biologia molecolare



### **Elementi di spettroscopia**

Dr. Laura Orian

Dipartimento di Scienze chimiche

Università degli Studi di Padova

Via Marzolo 1 35129 Padova

Tel. 0498275140

E-mail [laura.orian@unipd.it](mailto:laura.orian@unipd.it)



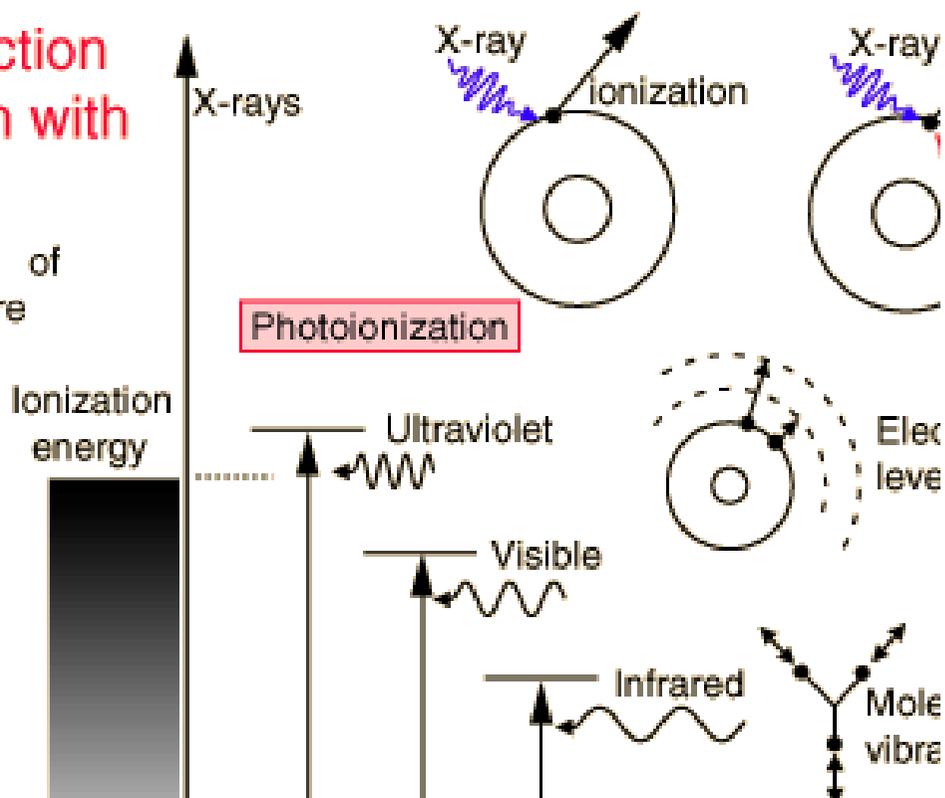
# Spettroscopia:

Interazione fra molecole e radiazione elettromagnetica

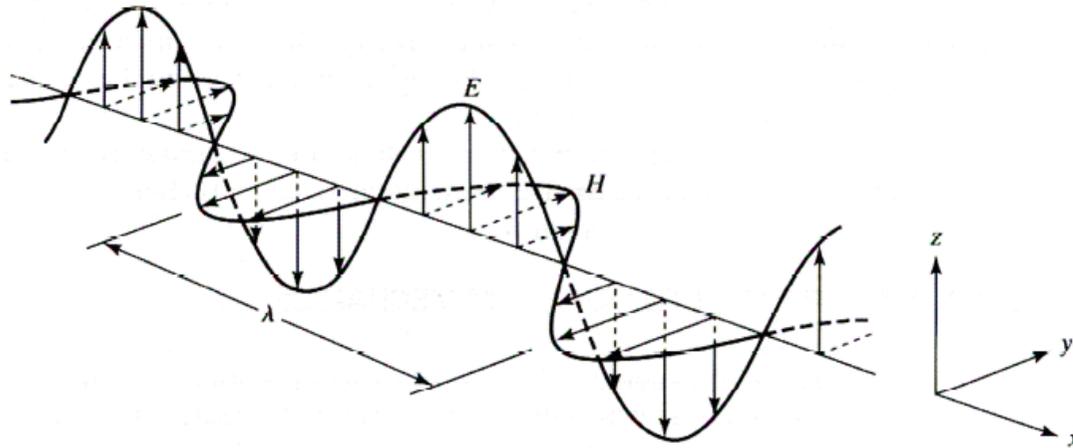
## The interaction of radiation with matter

of radiation for more information.

Large number of available energy states, strongly absorbed.



La radiazione (Maxwell, 1864) è costituita da campi elettrici e magnetici che si propagano come un'onda nello spazio.

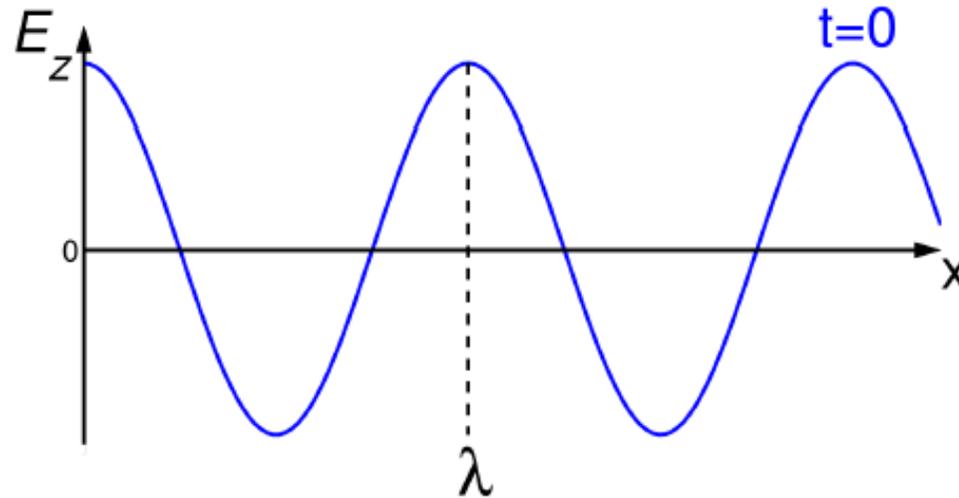


Onda piana, monocromatica, polarizzata lungo x.

I campi elettrico e magnetico sono ortogonali alla direzione di propagazione.

$$\vec{E}(x, t) = \vec{E}_0 \cos\left[\frac{2\pi}{\lambda}(x - ct)\right]$$

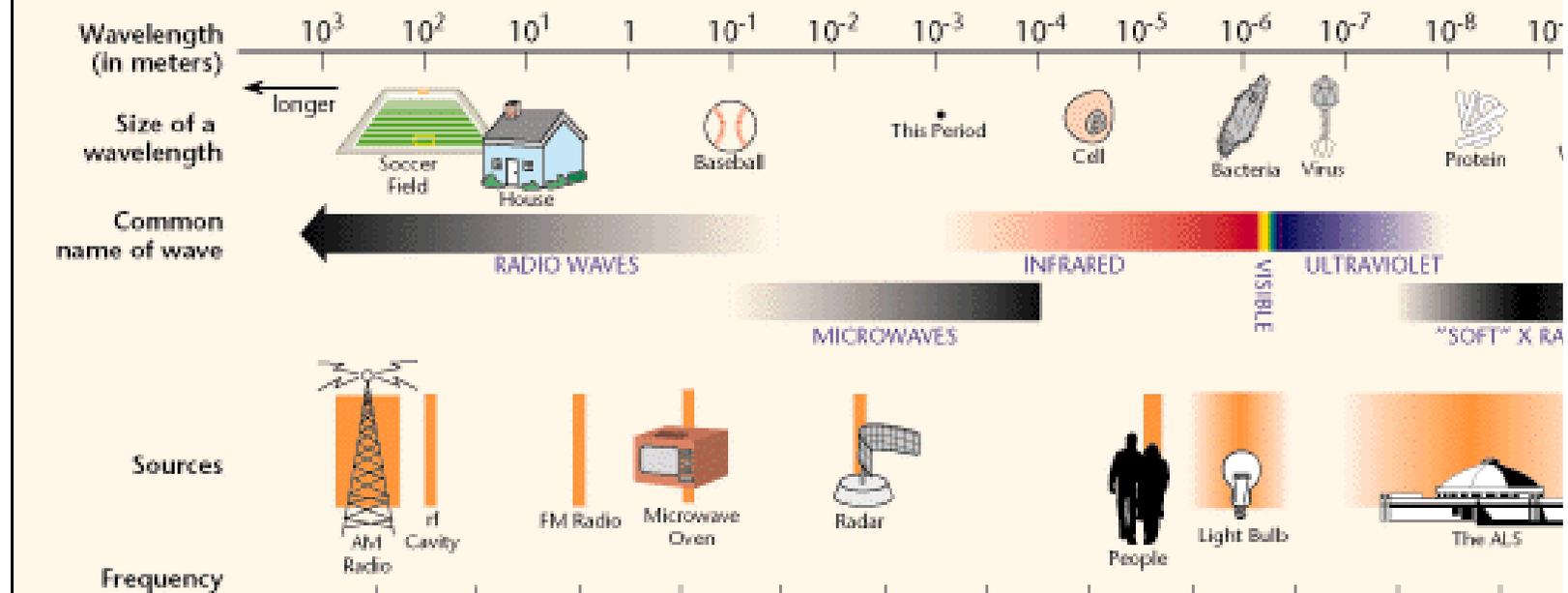
$\lambda$  è la lunghezza d'onda



La lunghezza d'onda è caratteristica ed è utile per classificare le radiazioni.

$c$  è la velocità della luce nel vuoto, indipendente da  $\lambda$  e pari a  $2.998 \times 10^8$  m/s.

# THE ELECTROMAGNETIC SPECTRUM



## Grandezze utili per classificare una radiazione

Periodo dell'oscillazione  $T = \lambda / c$

Frequenza dell'oscillazione  $\nu = 1/T = c / \lambda$

Numero d'onda  $\tilde{\nu} = 1 / \lambda$

T ha le dimensioni di un tempo.

La frequenza si misura in Hertz o  $s^{-1}$ .

Il numero d'onda si esprime tradizionalmente in  $cm^{-1}$ , mentre la lunghezza d'onda in nm.

La radiazione elettromagnetica trasporta energia.  
Secondo l'elettromagnetismo classico l'intensità di energia trasportata è proporzionale al quadrato del campo elettrico:

$$I \propto |E_0|^2$$

Inoltre l'intensità della radiazione può essere variata in modo continuo.

In base alle teorie di Planck (1900) ed Einstein (1905) l'energia della radiazione è quantizzata in fotoni, ciascuno con energia:

$$E = h\nu$$

$h$ , costante di Planck:  $6.626 \times 10^{-34}$  Js

L'interazione tra una radiazione elettromagnetica e la materia può dar origine a diversi fenomeni, tra cui assorbimento, emissione, scattering...

Analogamente esistono numerose tecniche spettroscopiche, tra cui:

### **Spettroscopie ottiche**

- assorbimento-emissione UV-visibile,
- fluorescenza, fosforescenza,
- spettroscopia infrarossa; Raman

### **Spettroscopie magnetiche**

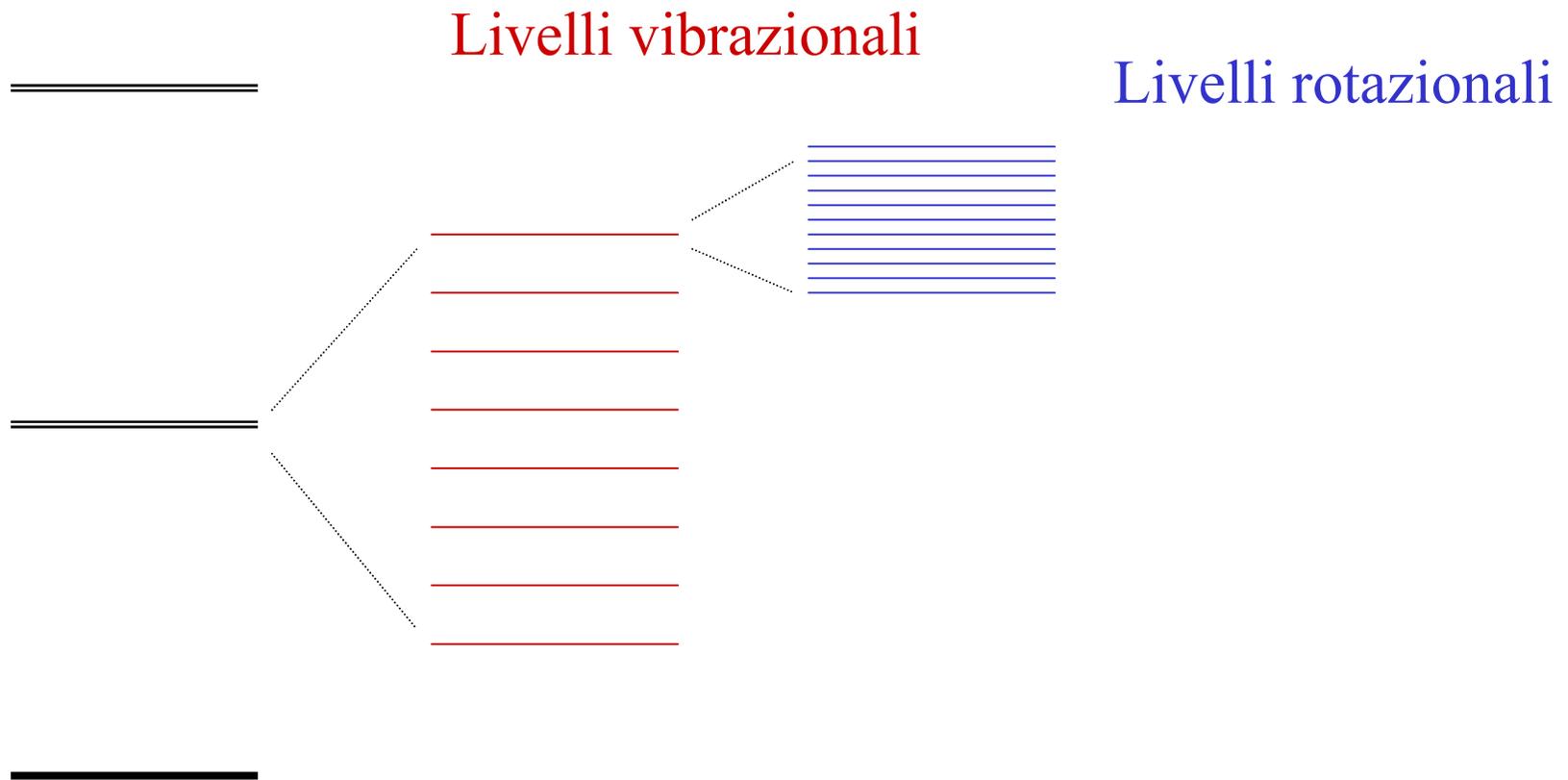
- risonanza magnetica nucleare, NMR
- risonanza elettronica di spin, ESR

### **Scattering**

- diffrazione raggi X
- scattering neutronico

Secondo la meccanica quantistica le energie degli stati molecolari (e atomici) sono quantizzate.

Livelli elettronici



L'energia di una molecola è data dalla somma di

-contributi elettronici (livelli energetici corrispondenti a diversi stati elettronici→diverse disposizioni degli elettroni)

-contributi vibrazionali (livelli energetici corrispondenti a diversi stati vibrazionali→variazioni di distanze ed angoli di legame)

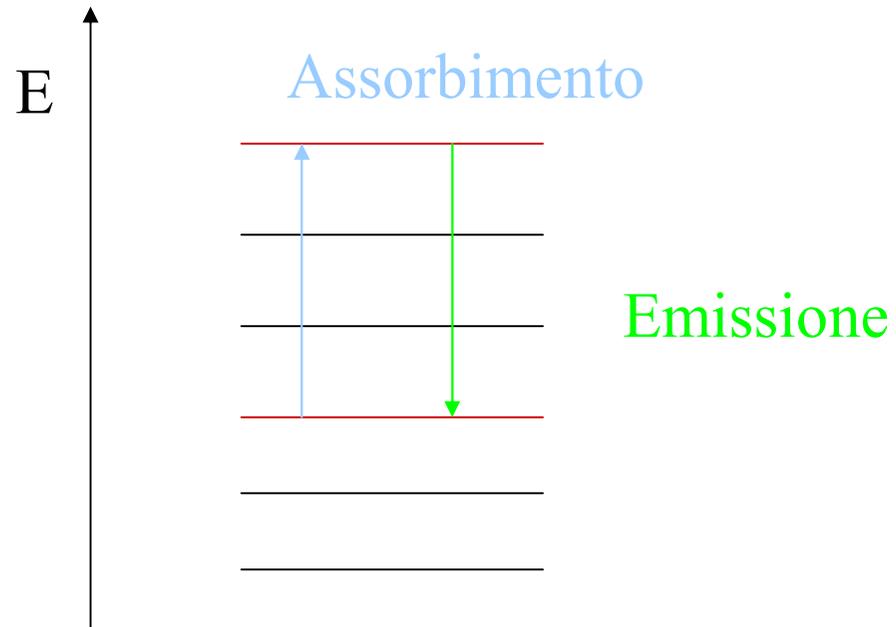
-contributi rotazionali (livelli energetici corrispondenti a diverse orientazioni nello spazio→rotazioni)

-contributi traslazionali

$$E_{\text{el}} > E_{\text{vib}} > E_{\text{rot}} > E_{\text{trasl}}$$

La radiazione elettromagnetica viene assorbita/emessa solo se l'energia di un suo fotone è pari alla differenza di energia tra due stati della molecola in esame:

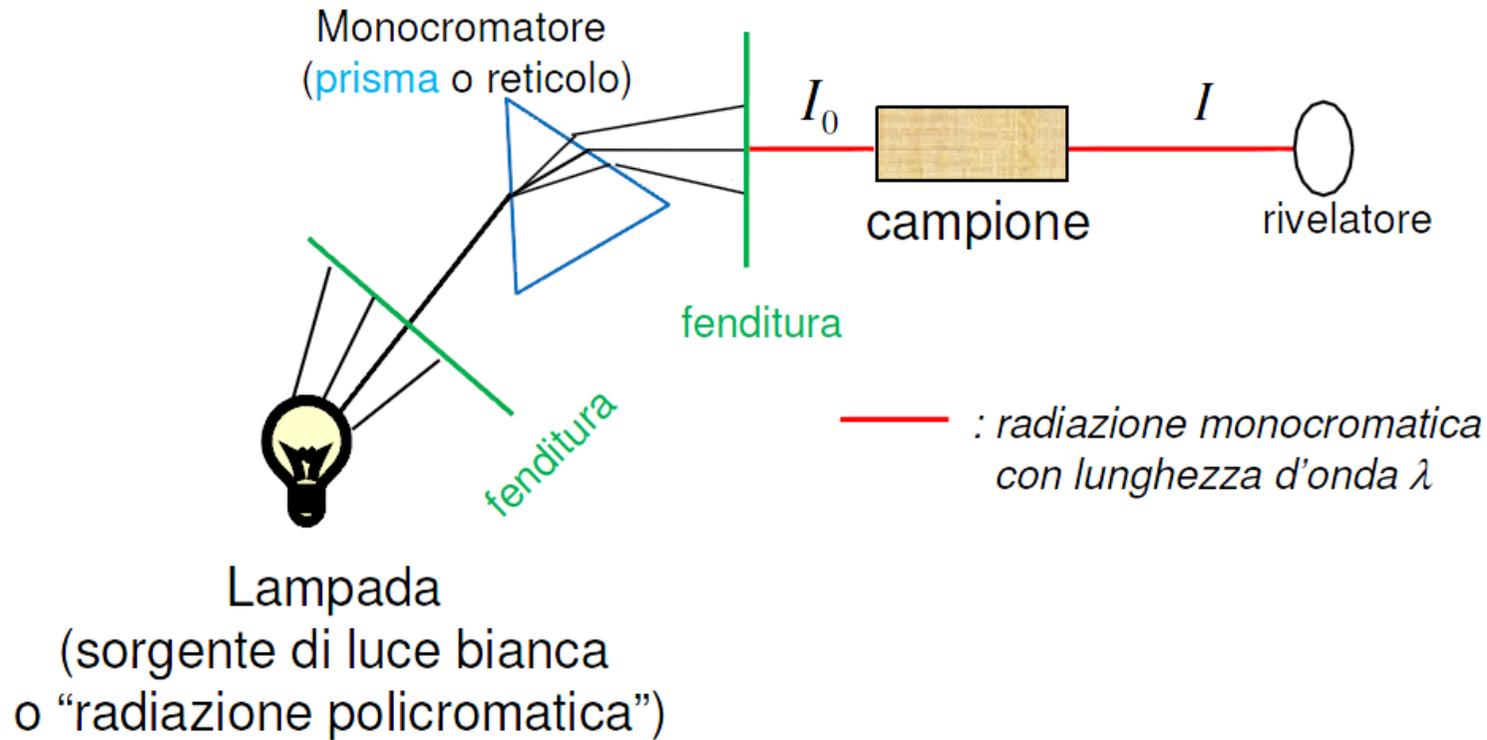
$$E_2 - E_1 = h\nu$$



Le varie spettroscopie si differenziano per la natura dei due stati coinvolti nell'interazione con la radiazione.

La condizione non è sufficiente perché si abbia assorbimento o emissione: devono essere rispettate anche le **regole di selezione** dettate dall'interazione radiazione-molecola nella transizione

# Schema semplificato di uno spettrofotometro (a singolo raggio)



La **SORGENTE** delle radiazioni elettromagnetiche è scelta in funzione dell'intervallo spettrale che si vuole studiare.

Nella regione del VIS una sorgente di largo impiego è quella costituita da una lampada a filamento di tungsteno.

La radiazione emessa è il risultato dell'alta temperatura a cui è sottoposto il materiale del filamento solido. Queste sorgenti forniscono una radiazione continua da circa  $320 \div 3000$  nm.

Nella regione dell'UV si utilizzano lampade a deuterio; si tratta di lampade ad arco, in cui il bulbo di quarzo è riempito di gas deuterio il quale, eccitato dalle scariche elettriche, emette uno spettro continuo di radiazioni al di sotto dei 400 nm.

Il **SISTEMA DISPERSIVO** ha il compito di isolare bande il più possibile monocromatiche (unica lunghezza d'onda); infatti la precisione di una analisi dipende dalla monocromaticità della radiazione che incide sul campione.

I sistemi dispersivi sono essenzialmente di due tipi a seconda del principio su cui basano il loro funzionamento:

- **FILTRI**: assorbono una parte delle radiazioni contenute nella luce bianca e trasmettono un pacchetto più o meno ristretto; sono utilizzati nei colorimetri ed abbracciano il campo del VIS;
- **PRISMI e RETICOLI**: scindono la luce disperdendola nelle sue componenti.

I **RIVELATORI** hanno il compito di trasformare l'energia radiante in un segnale elettrico che viene trasferito a un indicatore analogico e digitale ed eventualmente a un registratore.

I rivelatori più comuni sono i fototubi il cui funzionamento è basato sull'effetto fotoelettrico.

La frazione di fotoni trasmessa viene espressa come trasmittanza T:

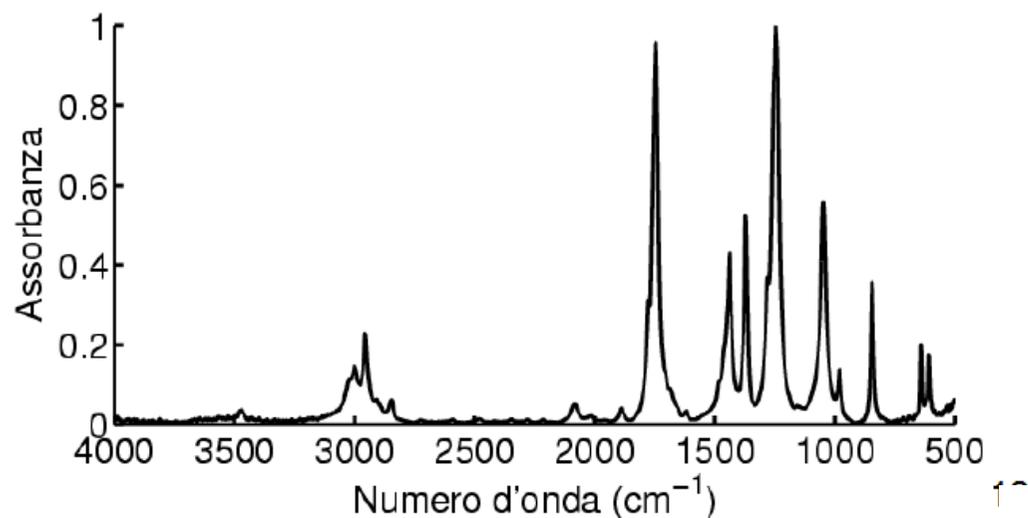
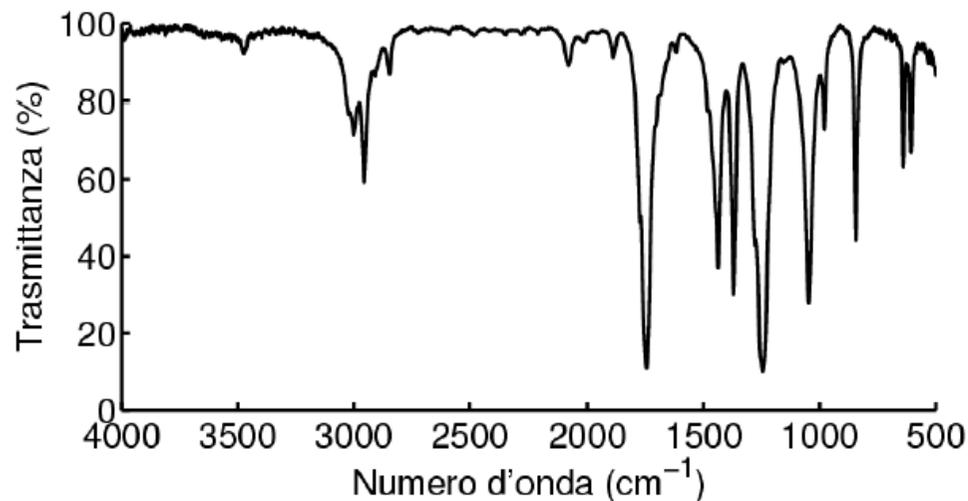
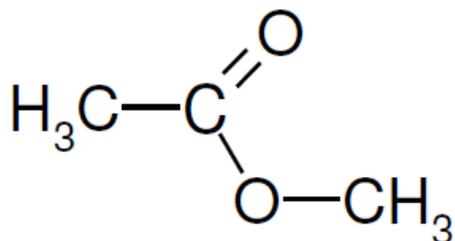
$$T = \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)}$$

Se la trasmittanza percentuale ( $100T$ ) è 100 l'assorbimento è 0;  
se è 0, l'assorbimento è totale.

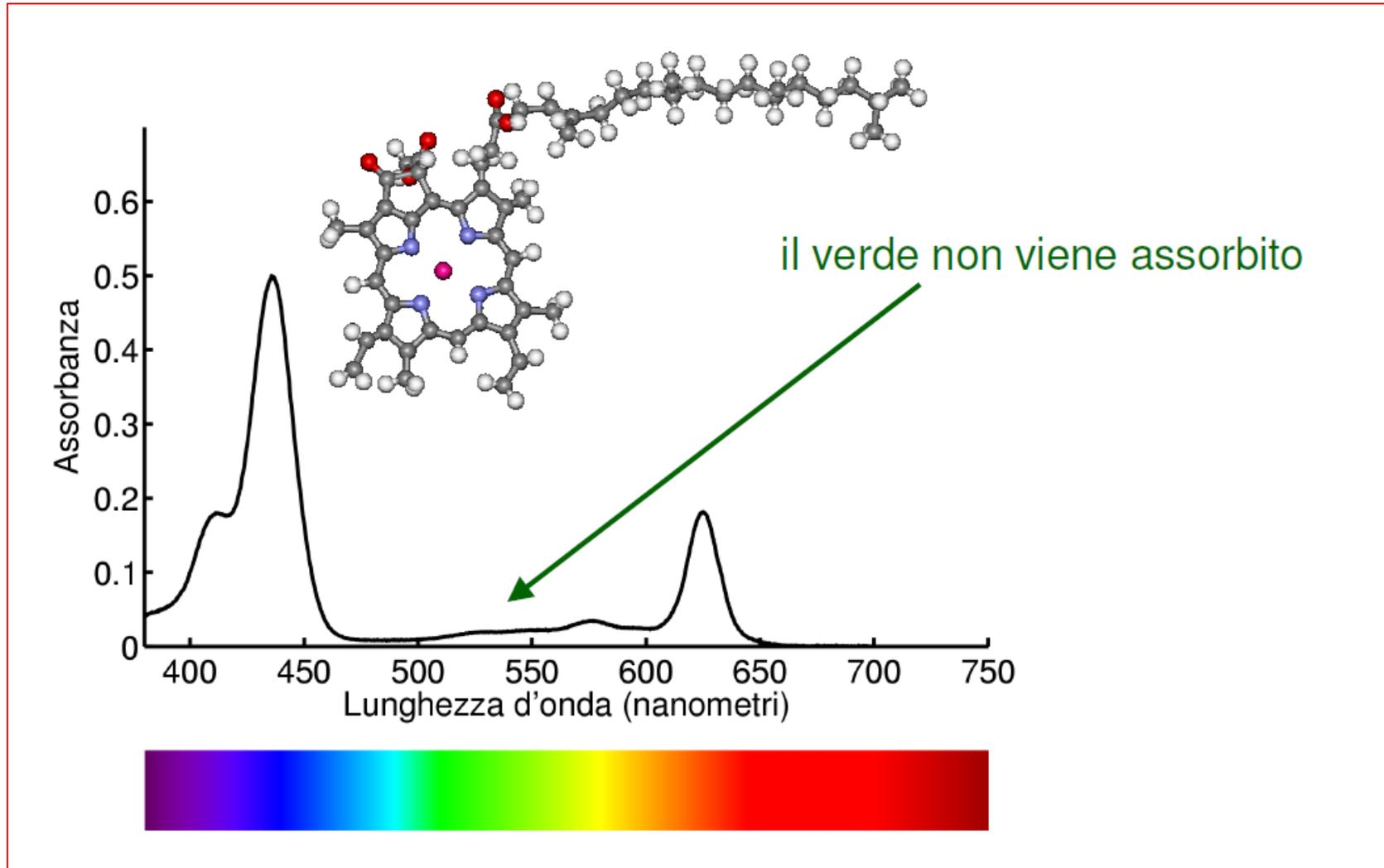
In uno spettro viene riportato l'andamento della trasmittanza  
percentuale contro la frequenza /numero d'onda /lunghezza d'onda.

E' possibile utilizzare un'altra grandezza per indicare l'assorbimento di fotoni e cioè l'assorbanza:

$$A = -\log_{10} T$$



# Spettro di assorbimento Vis della clorofilla b



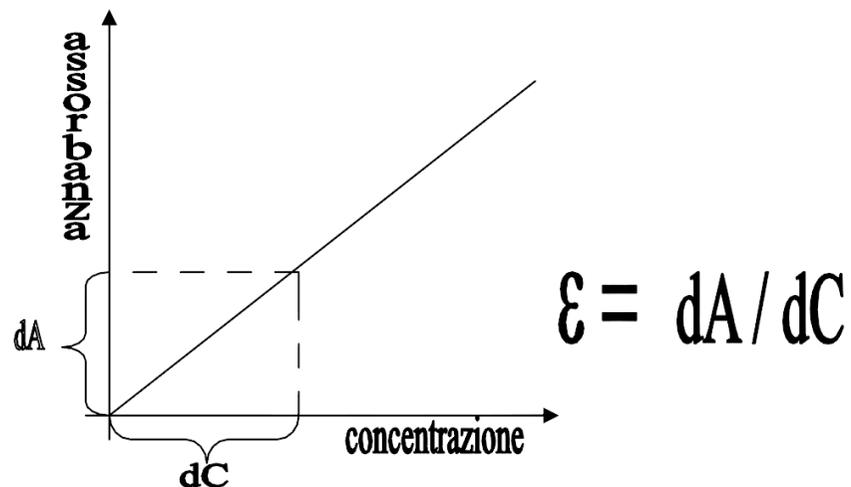
## Legge di Lambert Beer

$$A = \varepsilon(\lambda)lc$$

$l$  indica il cammino ottico, cioè la distanza in cm percorsa dalla radiazione nel campione

$c$  indica la concentrazione (molarità)

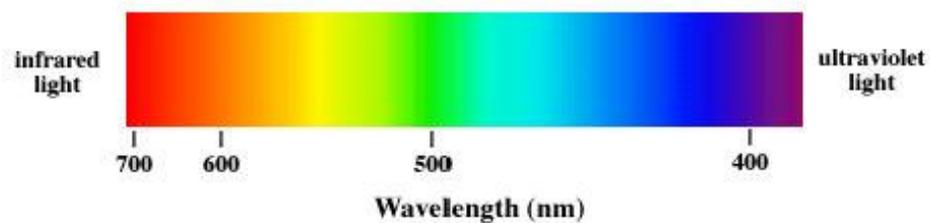
$\varepsilon(\lambda)$  **coefficiente di estinzione molare** (litro/moli cm), dipende dalla lunghezza d'onda, ma non dalla concentrazione (o da  $l$ ).



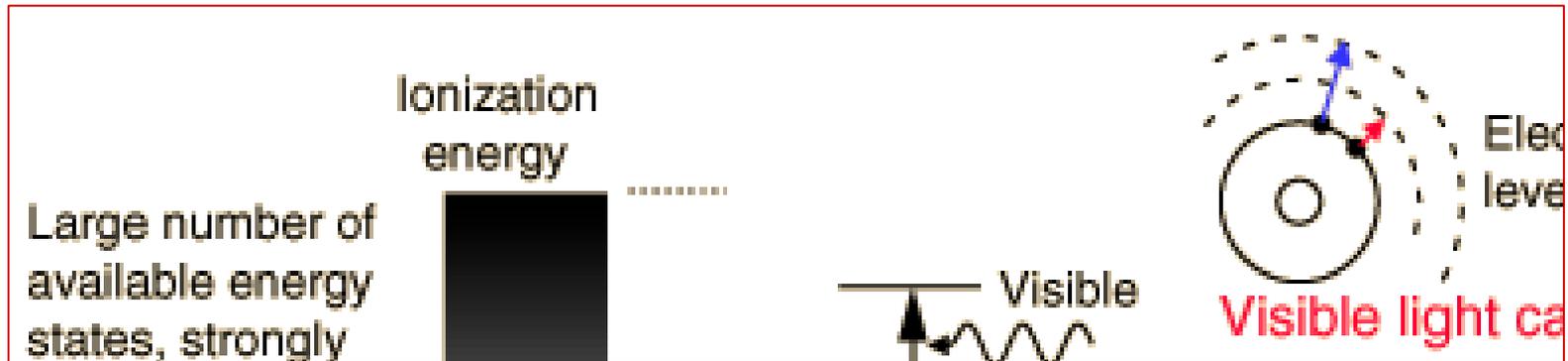
# Spettroscopia UV-vis (elettronica)

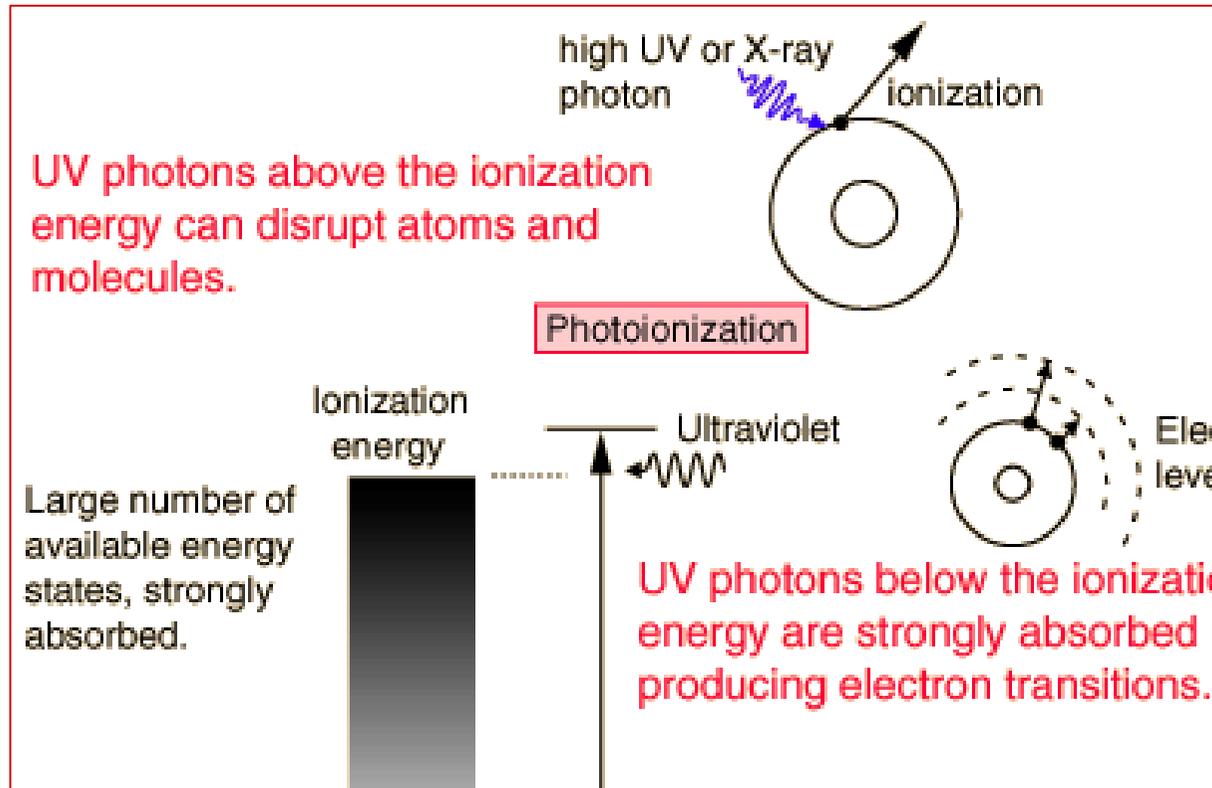
Unità di Misura	UV	VIS
$\lambda$ (nm)	100 - 380	380 - 780
$\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	100.000 - 26.300	26.300 - 12.800
$\nu$ (Hz)	$3 \times 10^{15}$ - $8 \times 10^{14}$	$8 \times 10^{14}$ - $4 \times 10^{14}$

**The Visible Spectrum**



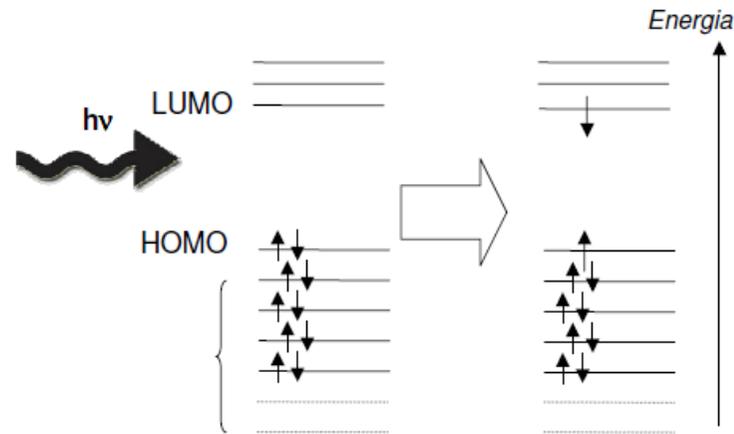
Il meccanismo principale di assorbimento di fotoni di luce visibile è l'eccitazione di elettroni a livelli energetici superiori. Gli stati eccitati disponibili sono numerosi; pertanto la luce visibile viene fortemente assorbita. L'esposizione alla radiazione visibile provoca riscaldamento, non ionizzazione.





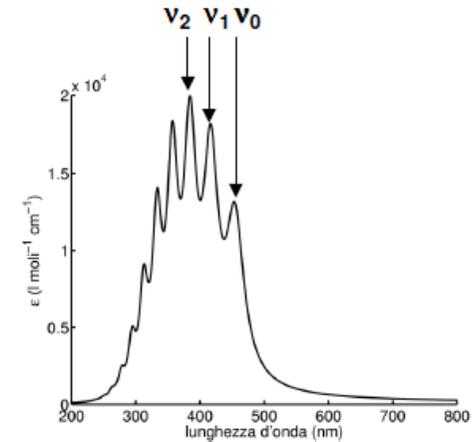
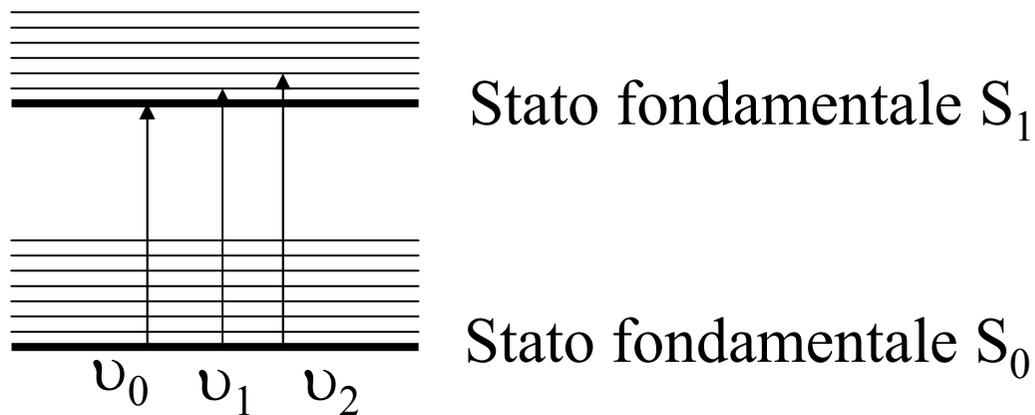
Mentre le radiazioni del vicino UV provocano transizioni elettroniche, a frequenze maggiori avviene il processo di fotoionizzazione per molte molecole. L'intervallo 290-330 nm (UVB) è particolarmente pericoloso per la pelle umana.

Assorbimento di un fotone UV-VIS da parte di una molecola: promozione di un elettrone dall' HOMO al LUMO



Lo stato a minor energia viene detto **stato fondamentale**. Lo stato ottenuto dopo l'assorbimento di radiazione, viene detto **stato eccitato**.

In ogni stato elettronico, sia fondamentale che eccitato, esistono diversi livelli vibrazionali. Quindi le transizioni elettroniche sono accompagnate da transizioni vibrazionali (transizioni **vibroniche** o **vibro-elettroniche**)



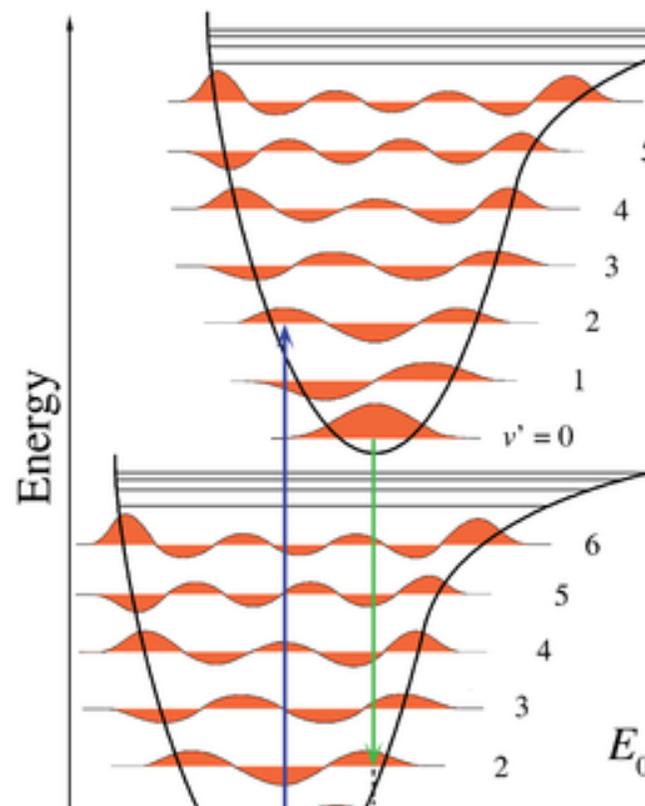
Le bande di assorbimento sono la somma di picchi corrispondenti a transizioni dallo stato fondamentale a diversi livelli vibrazionali dello stato eccitato.

## Principio di Franck-Condon

Le transizioni elettroniche sono molto veloci rispetto ai moti nucleari.

I livelli vibrazionali sono favoriti quando corrispondono a una variazione minima delle coordinate nucleari.

In questo esempio sono favorite le transizioni tra  $\nu = 0$  and  $\nu = 2$ .

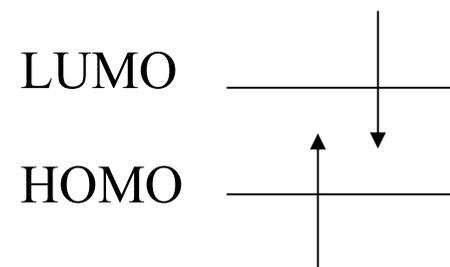


## Stati di singoletto e stati di tripletto

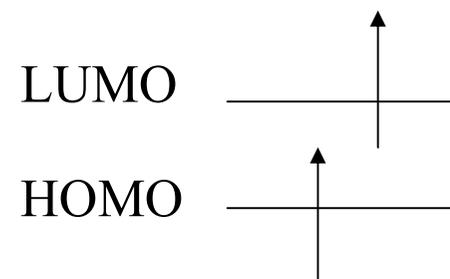
In un orbitale (atomico o molecolare) ci possono essere al massimo due elettroni con spin opposto. Per due elettroni su due orbitali diversi si può avere:

Stati di **Singoletto S**:

i due elettroni più esterni hanno "spin antiparallelo" quindi lo spin totale è nullo.



Stati di **Tripletto T**: i due elettroni più esterni hanno "spin parallelo" quindi lo spin totale è pari ad 1.



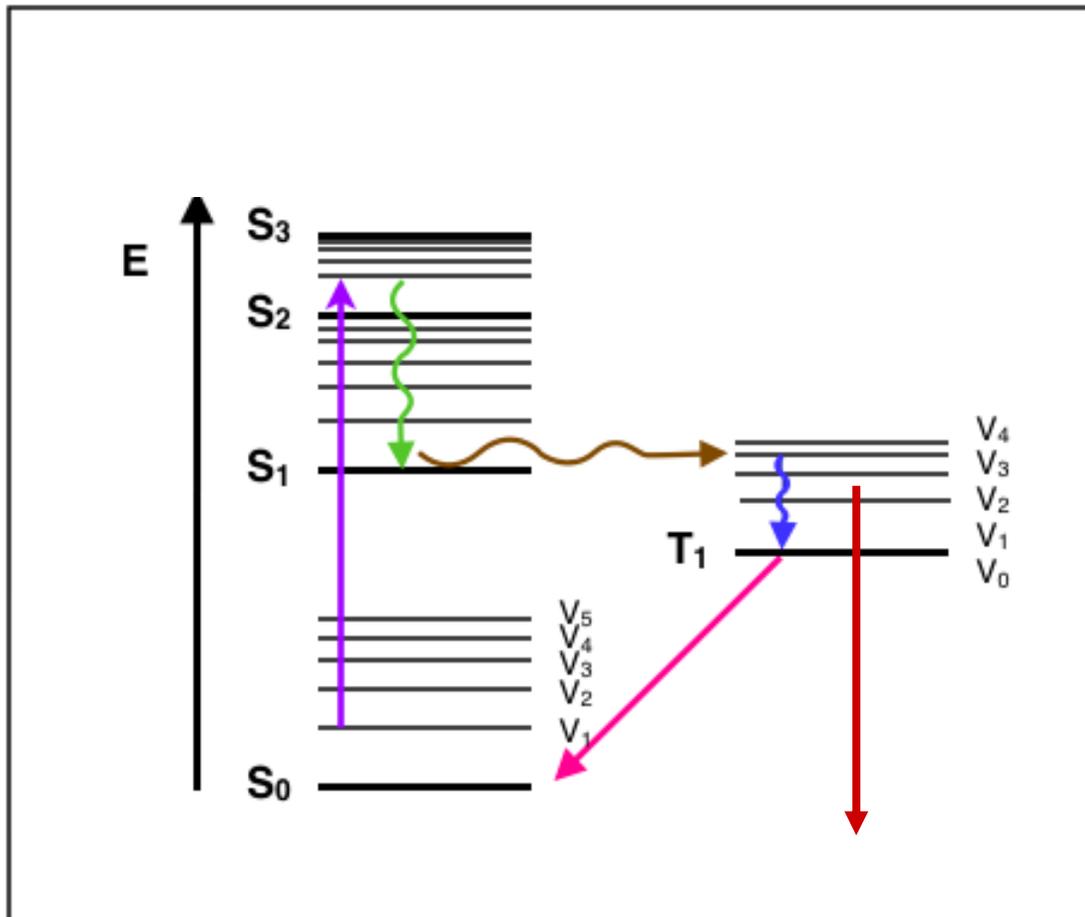
Il passaggio da Singoletto a Tripletto non può essere indotto da assorbimento di radiazione, che non è in grado di cambiare lo stato di spin degli elettroni.

**Regola di selezione per le transizioni elettroniche :  $\Delta S = 0$**

Lo stato fondamentale nella maggioranza delle molecole è un Singoletto, (esempi di eccezioni: i radicali liberi o la molecola di ossigeno O<sub>2</sub>) indicato come S<sub>0</sub>.

Quindi l'assorbimento di radiazione porta dallo stato fondamentale, in genere singoletto, allo stato eccitato di singoletto.

# Il destino degli stati eccitati



Transition	Time Scale	Radiative Process?
Absorption	$10^{-15}$ s	yes
Internal Conversion	$10^{-14}$ - $10^{-11}$ s	no
Vibrational Relaxation	$10^{-14}$ - $10^{-11}$ s	no
Fluorescence	$10^{-9}$ - $10^{-7}$ s	yes
Intersystem Crossing	$10^{-8}$ - $10^{-3}$ s	no
Phosphorescence	$10^{-4}$ - $10^{-1}$ s	yes

Lo stato eccitato a minor energia che si ottiene per assorbimento di luce è il singoletto  $S_1$ . Gli altri stati eccitati di singoletto ad energia maggiore sono indicati con  $S_2$ ,  $S_3$ , ...

Dagli stati  $S_2, S_3, \dots$  si ha un rapido decadimento non radiativo allo stato  $S_1$ . **IC = Internal Conversion**: energia in eccesso dissipata come energia termica del solvente circostante. Il decadimento a livelli vibrazionali dello stesso stato elettronico si chiama rilassamento vibrazionale.

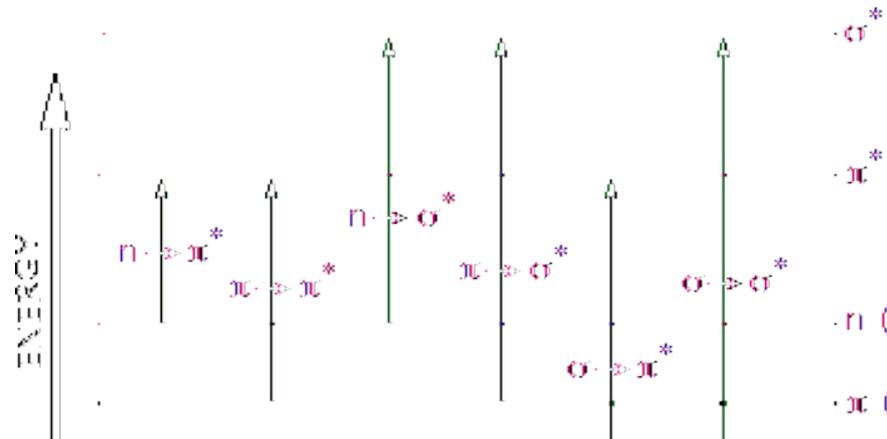
Lo stato  $S_1$  ha tempi di vita variabili, tipicamente di nanosecondi. Dallo stato  $S_1$  si possono avere diversi processi:

- Decadimento allo stato fondamentale  $S_0$ , senza emissione di radiazione (“decadimento non radiativo”). L’energia in eccesso della Molecola viene dissipata con le molecole vicine.
- Il decadimento ad  $S_0$  con emissione di luce. Questo fenomeno viene detto **fluorescenza**
- La conversione **ISC (Inter System Crossing)** ad uno stato di tripletto  $T_1$ . Lo stato  $T_1$  a sua volta può decadere non radiativamente ad  $S_0$  o con emissione di un fotone, processo detto **fosforescenza**.

Le transizioni elettroniche sono localizzate in parti della molecola detti gruppi cromofori.

Le transizioni indotte da radiazione UV-vis più comuni sono:

- $\sigma \rightarrow \sigma^*$  (composti saturi)
- $\pi \rightarrow \pi^*$  (alcheni, alchini, aromatici)
- $n \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \sigma^*$  (composti con N, S, O)
- d-d (complessi di metalli di transizione)
- MLCT e LMCT (complessi di metalli di transizione)

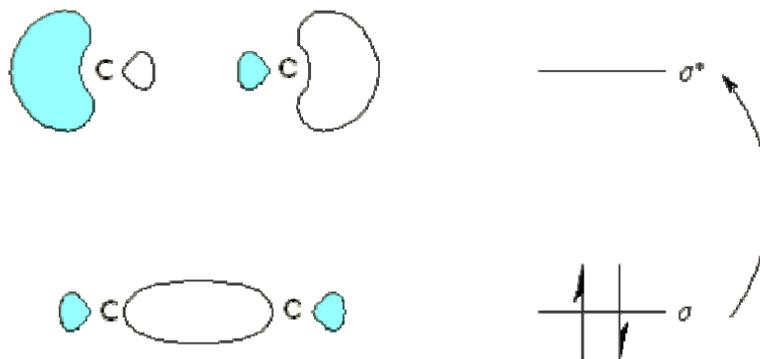


## Transizioni $\sigma \rightarrow \sigma^*$

In molecole sature (legami singoli) la transizione indotta da una radiazione UV-VIS coinvolge orbitali di tipo sigma cioè diretti lungo l'asse di legame tra gli atomi.

HOMO e LUMO sono gli orbitali  $\sigma$  di legame e  $\sigma^*$  di antilegame.

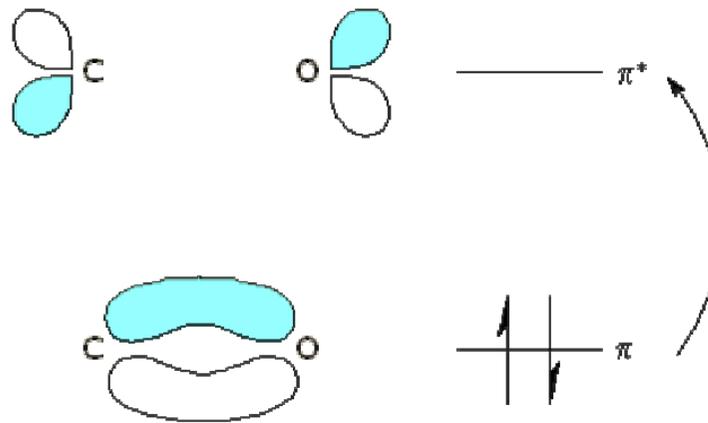
Le transizioni elettroniche di tipo  $\sigma - \sigma^*$  sono transizioni permesse e hanno luogo nella regione del lontano **Ultravioletto** (generalmente < 200 nm). Spesso si ha scissione dei legami dopo assorbimento di radiazione UV.



Cromofori	$\lambda_{\max}$
Alcani	150 nm

## Transizioni $\pi \rightarrow \pi^*$

Le molecole con gruppi insaturi (doppi e tripli legami) sono in grado di assorbire la radiazione UV – VIS promuovendo un elettrone dall'orbitale  $\pi$  di legame all'orbitale  $\pi^*$  di antilegame. Sono transizioni permesse ( $\epsilon$  abbastanza elevate:  $10^3 \div 10^4$  l mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>)

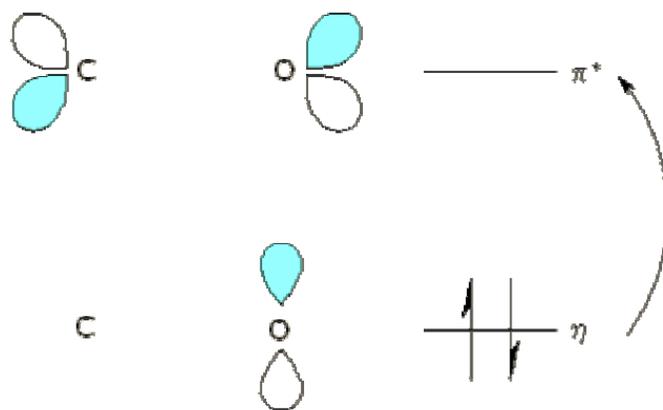


Cromofori	$\lambda_{\max}$
Alcheni	175 nm
Alchini	170 nm
Carbonili	180 nm

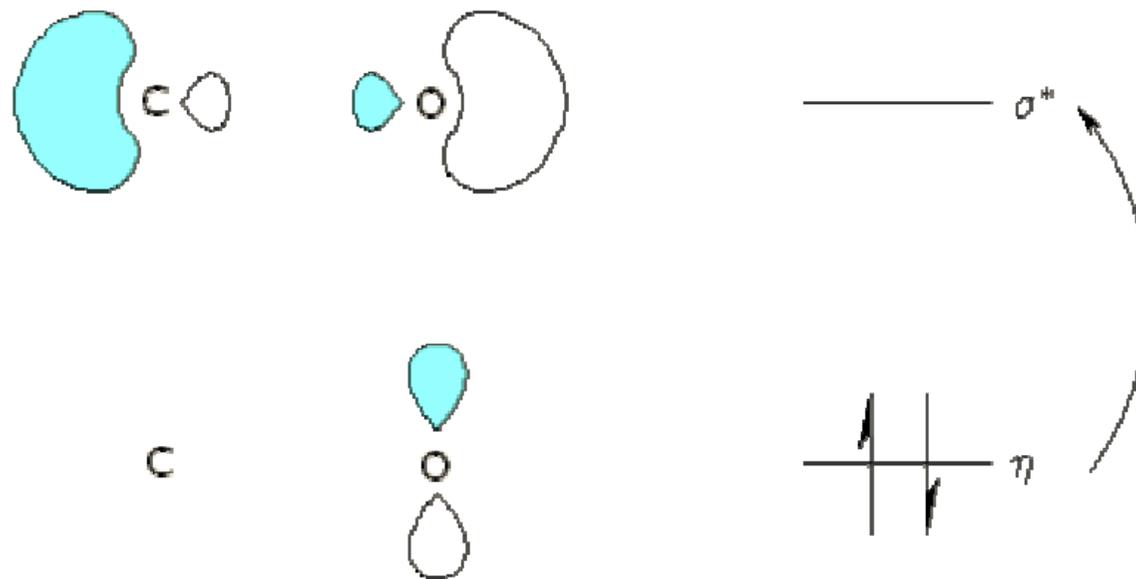
## Transizioni $n \rightarrow \pi^*$ , $n \rightarrow \sigma^*$

Le molecole con gruppi atomi di ossigeno, azoto, zolfo ed alogeni, che possiedono degli orbitali di non-legame (“doppietti isolati”). Sono in grado di assorbire la radiazione UV –VIS promuovendo un elettrone dall’orbitale  $n$  di non legame all’orbitale  $\pi^*$  di antilegame.

Possono causare assorbimento con probabilità di transizione intermedia (transizioni parzialmente permesse, valori di  $\epsilon$  da 10 a 1000  $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )



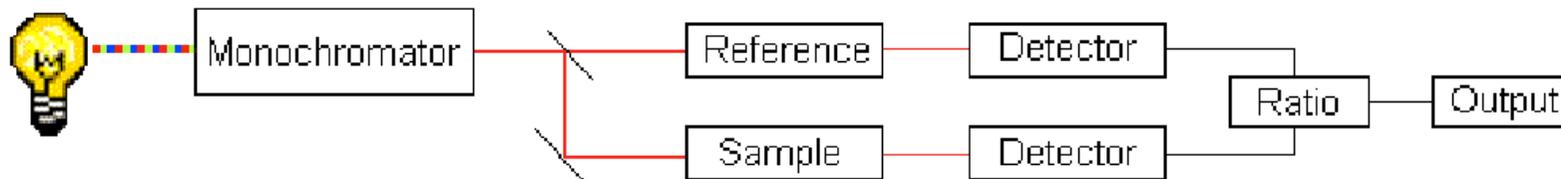
Cromofori	$\lambda_{\text{max}}$
Carbonili	285 nm



Cromofori	$\lambda_{\max}$
Alcoli, eteri	185 nm
Ammine	195 nm
Composto con zolfo	195 nm

## Misura di uno spettro UV-Vis

- Preparazione di una soluzione molto diluita (1mg/ 100ml di solvente)
- La soluzione viene caricata in una cuvetta; un'altra cuvetta viene riempita col solvente puro.
- Le cuvette vengono attraversate da due radiazioni identiche e l'intensità delle trasmittanze misurata su tutto l'intervallo di lunghezze d'onda.
- Lo spettro viene rappresentato come  $A$  in ordinata contro  $\lambda$  in ascissa.
- Si possono trovare anche spettri  $\epsilon$  vs  $\lambda$  o  $\log(\epsilon)$  vs  $\lambda$ , con  $\lambda$  espressa in nm.



## Terminologia

- **Cromoforo** gruppo di atomi che assorbe luce
- **Auxocromo** gruppo che estende la coniugazione di un cromoforo condividendo elettroni liberi
- **Shift batocromico** spostamento dell'assorbimento a lunghezze d'onda maggiori
- **Shift ipsocromico** spostamento dell'assorbimento a lunghezze d'onda minori
- **Effetto ipercromico** aumento dell'intensità di assorbimento
- **Effetto ipocromico** diminuzione dell'intensità di assorbimento

## Linee guida:

### ♥ **Assorbimenti molto forti nell'intervallo 200–300 nm**

( $\epsilon$ : 10.000–20.000) indicano sistemi di almeno due cromofori coniugati, uguali o diversi. Se la banda è ancora più spostata verso il visibile, la coniugazione è certamente elevata.

### ♥ **Assorbimenti piuttosto forti nella zona 270–370 nm**

( $\epsilon$ : 5.000–16.000); indicano sistemi aromatici con sostituenti polari, che danno luogo anche a bande di trasferimento di carica.

Le bande si spostano verso il visibile quanto maggiore è la coniugazione, oppure quando sono presenti più sostituenti con elettroni mobili.

### ♥ **Assorbimenti deboli o di media forza nell'intervallo 210–300 nm**

( $\epsilon$ : 200 – 8.000): indicano sistemi aromatici con sostituenti alchilici, ma anche transizioni  $n \rightarrow \sigma^*$  di atomi che possiedono doppietti di non legame.

♥ **Assorbimenti molto deboli nella zona 200 – 300 nm** ( $\epsilon$ : 10 – 100): indicano transizioni  $n \rightarrow \pi^*$  e caratterizzano i gruppi N=O, C=O, N=N, C=S...

♥ **Assorbimenti analoghi ai precedenti ma nell'intervallo 400 – 1.500 nm** ( $\epsilon$ : 20 – 1.000) sono dovute a transizioni interne di tipo  $d \rightarrow d$  o  $f \rightarrow f$  dei metalli di transizione o dei lantanidi

♥ **Assorbimenti molto forti ( $\epsilon$ : 30.000 – 50.000) verso il visibile** indicano bande di trasferimento di carica intermolecolari o intramolecolari.

In definitiva si può dire che lo spettro UV diventa decisivo quando il dato che fornisce è in negativo, così:

L'assenza di assorbimento sopra i 180 nm esclude la presenza di sistemi aromatici o comunque coniugati

L'assenza di assorbimento tra 230 – 280 nm esclude la presenza di anelli benzenici

## **SCELTA DEL SOLVENTE**

Il solvente ideale non esiste, dato che esso non dovrebbe assorbire nell'UV-Vis; tuttavia alcani e alcoli sono buoni solventi.

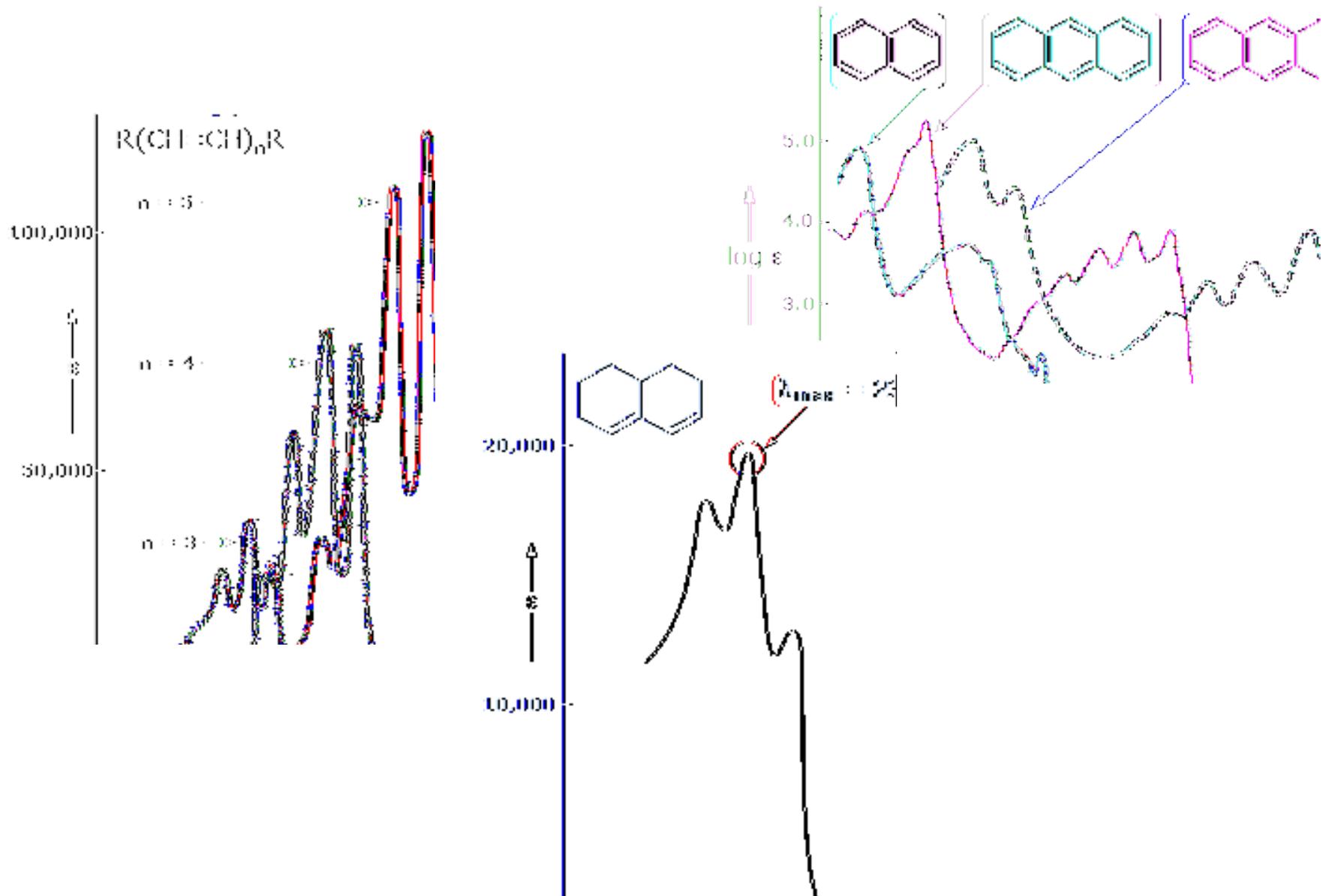
L'acqua ben distillata e deareata (bollita di fresco) è comunque il solvente principale, ma il suo impiego è limitato dalla ridotta solubilità dei composti organici.

È bene utilizzare sempre solventi puri per spettrofotometria, giacché le impurezze possono interferire con l'analisi.

Tipicamente, esano e cicloesano contengono spesso tracce di benzene che va eliminato tramite passaggio su gel di silice.

<i>Solvente</i>	<i>Lunghezza d'onda minima (nm)</i>
Acetonitrile	190
Acqua	191
Cicloesano	195
Esano	195
Metanolo	201
Etanolo	204
Etere	215
Metilencloruro	220
Cloroformio	237
Tetracloruro di carbonio	257

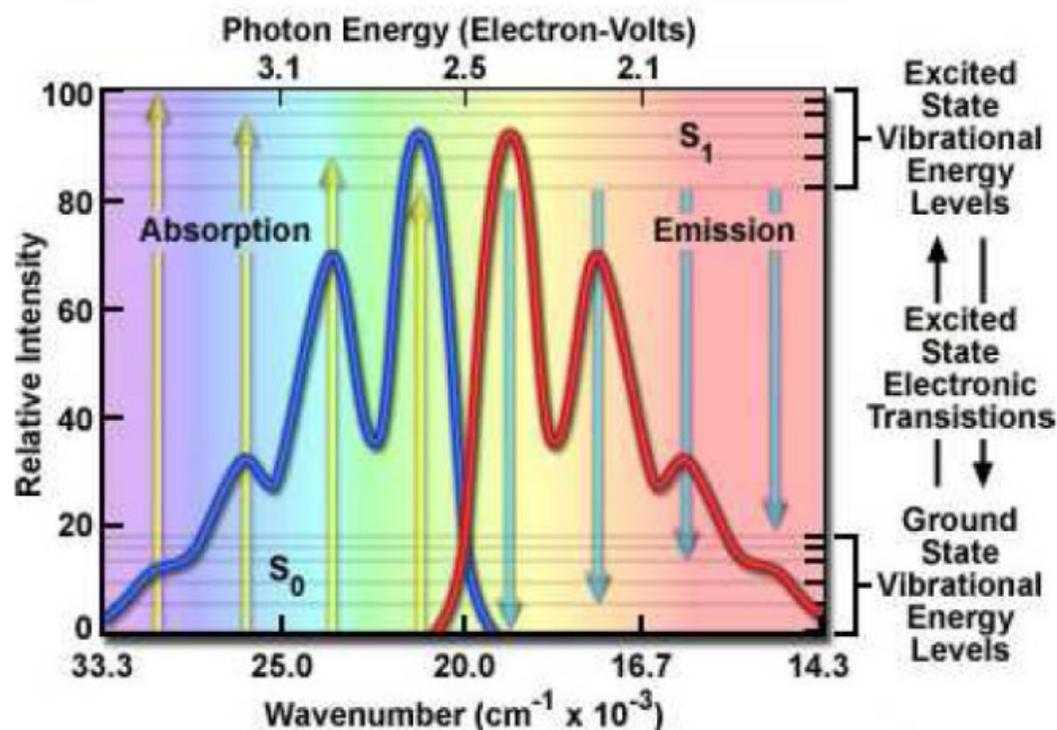
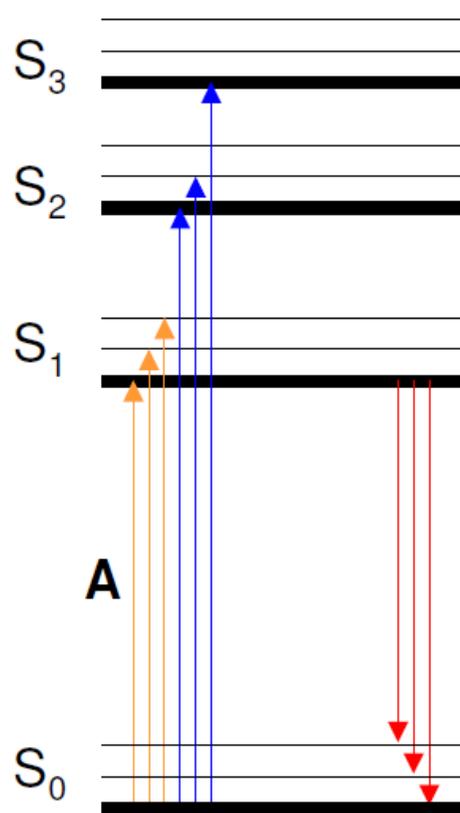
# Effetto della coniugazione



<http://www.mcb.arizona.edu/ipc/fret/index.html>

# Fluorescenza

La fluorescenza avviene sempre a lunghezze d'onda uguali o maggiori dell'assorbimento. Si può osservare **struttura vibronica** anche nella fluorescenza



La resa quantica di fluorescenza  $\Phi$  è il rapporto tra il numero di fotoni emessi e il numero di fotoni assorbiti; varia da 0 a 1.

Gli amminoacidi aromatici, in particolare tirosina e triptofano, sono fluorofori.

FLUOROFORI	$\lambda_{MAX}$ , nm	RESA QUANTICA
Triptofano	348	0.2
Tirosina	303	0.14
Fenilalanina	282	0.04
Adenina	321	0.0004
Citosina	313	0.00008
NADH	470	0.02

in H<sub>2</sub>O a pH 7

# Spettroscopia di assorbimento IR



L'energia dei fotoni IR è compresa nell'intervallo 0.001-1.7 eV che è confrontabile con le energie che separano gli stati quantici delle vibrazioni molecolari. La radiazione infrarossa assorbita dalla pelle umana Ne provoca il riscaldamento per aumentata attività vibrazionale delle molecole.

Elementi essenziali di uno spettrometro di assorbimento IR sono:

- Sorgente
- Cella per campioni
- Rivelatore

La sorgente è tipicamente un globar in carburo di silicio.

Negli spettrometri moderni vengono

utilizzate le tecniche di trasformata di Fourier (FT-IR). Gli spettrometri sono dotati di un **interferometro**, cioè uno speciale dispositivo in grado di analizzare le frequenze presenti in un segnale composito.

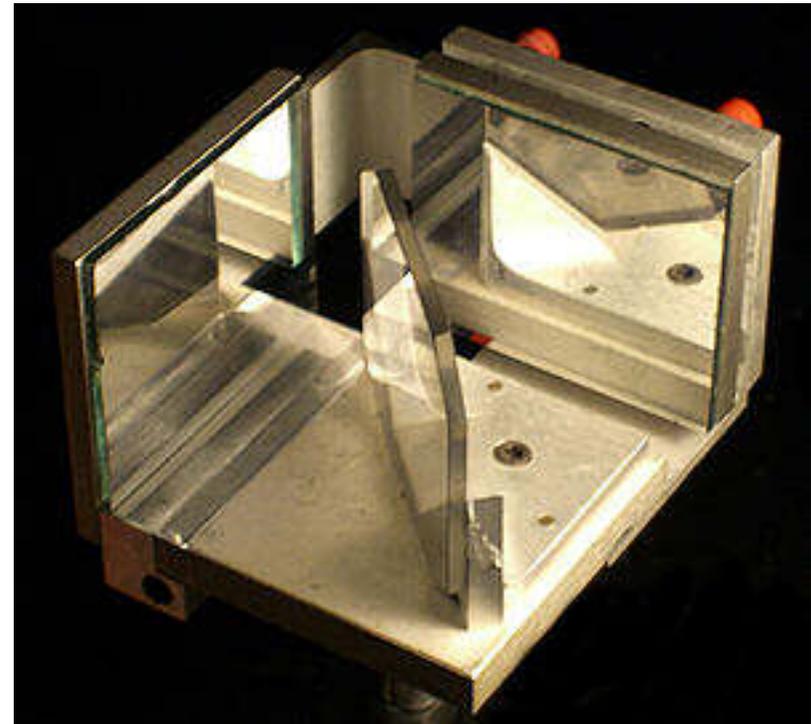
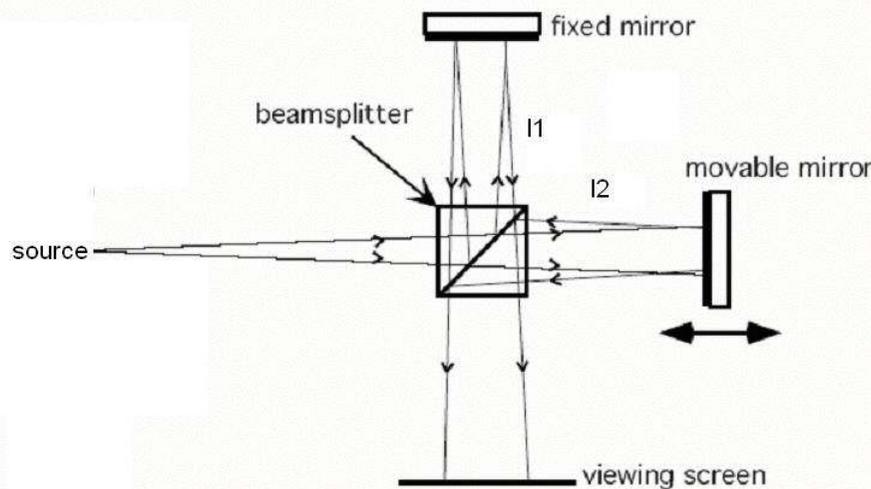
I vantaggi della spettroscopia FT-IR sono una maggiore sensibilità derivante dal fatto che il rivelatore raccoglie l'intero spettro simultaneamente e non una frequenza alla volta.

# Interferometro di Michelson

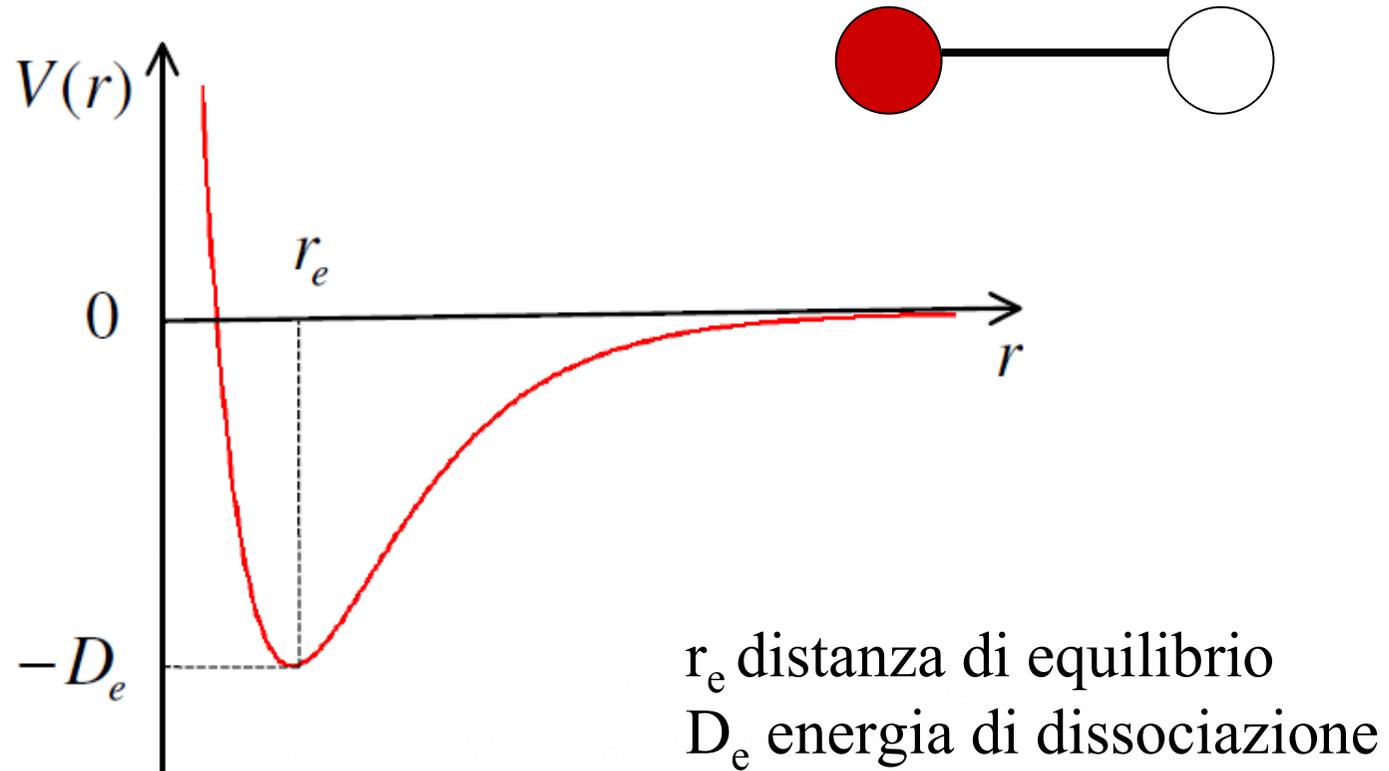
Spettrometria a trasformata di Fourier

L'interferometro di Michelson consiste di due specchi disposti ortogonalmente alla radiazione incidente e da un separatore di fascio che divide la radiazione iniziale in due raggi che hanno circa la stessa intensità.

I due raggi attraversano due cammini ottici diversi e dopo essere stati riflessi dagli specchi vengono ricombinati dal separatore di fascio.

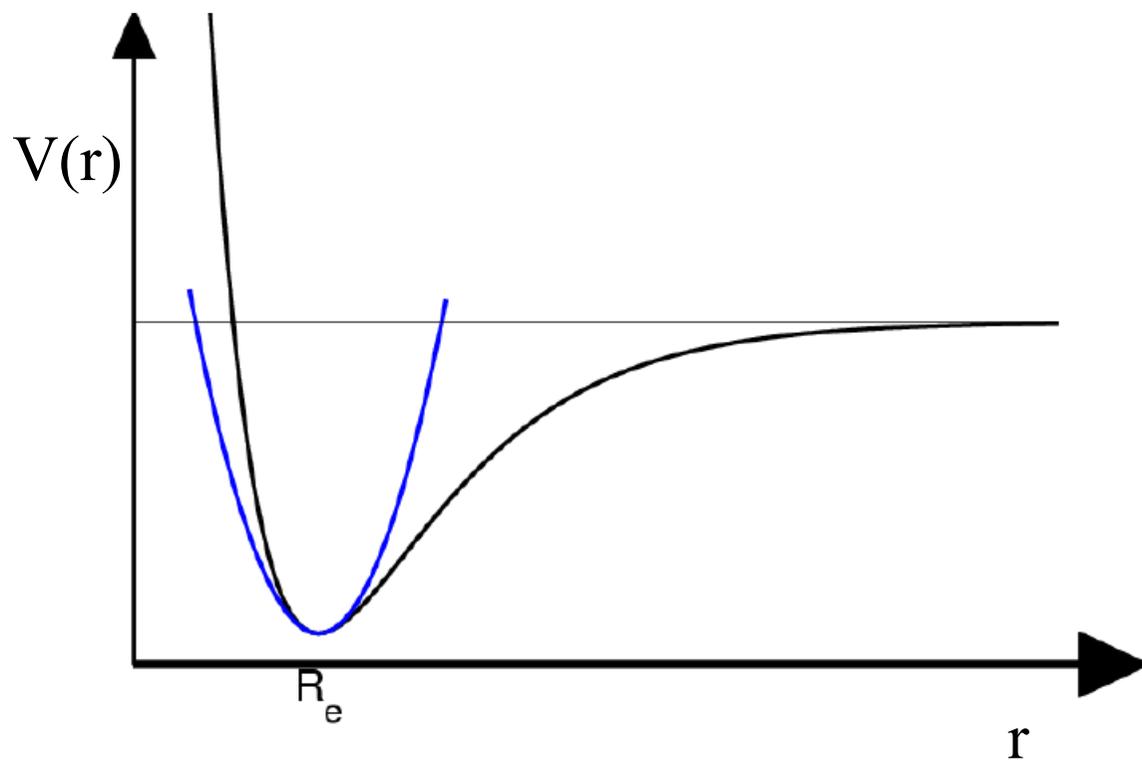


Come si descrive uno stato vibrazionale di una molecola?  
Per semplicità consideriamo inizialmente una molecola biatomica.



## Potenziale armonico

$$V(r) = \frac{1}{2}k(r - r_e)^2 - D_e$$



L'analogo meccanico del potenziale armonico è un modello costituito da due masse legate con una molla.

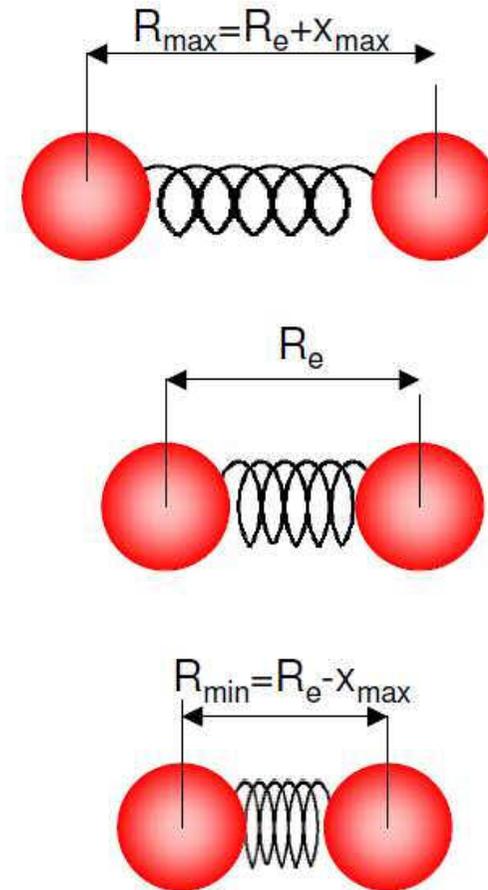
Nell'oscillatore armonico la molla ha una forza di richiamo pari a:

$$F = -k(x - x_e)$$

E l'energia potenziale si esprime come

$$E = \frac{1}{2}k(x - x_e)^2$$

Maggiore è il valore di  $k$ , maggiore è l'ampiezza della parabola.

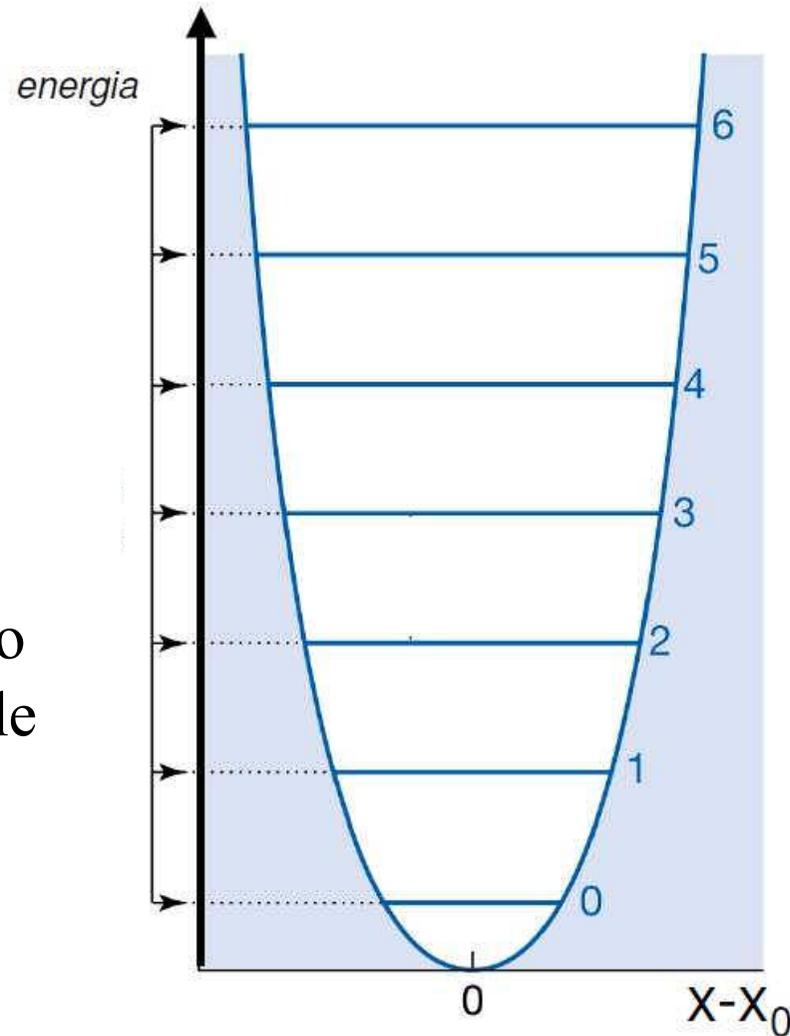


In meccanica quantistica i livelli di energia sono quantizzati (oscillatore armonico quantistico).

Le energie degli stati vibrazionali possono assumere solo valori pari a

$$E = \left( \frac{1}{2} + n \right) h \nu$$

Dove  $n$  indica il numero quantico che definisce lo stato vibrazionale ( $n=0,1,2,\dots$ ).



Da notare che:

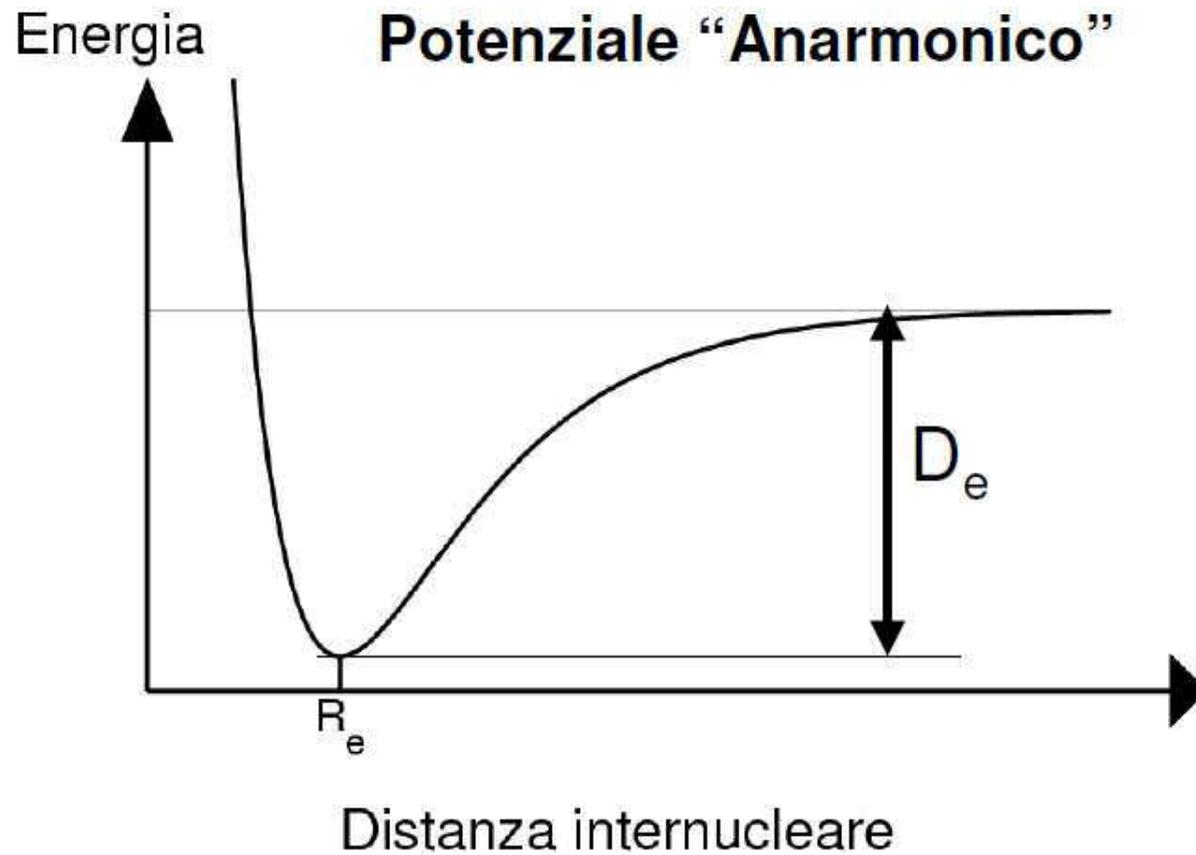
- L'energia vibrazionale minima non è 0.
- Gli stati vibrazionali sono equispaziati energeticamente
- La popolazione di uno stato vibrazionale decresce al crescere dell'energia e in pratica solo gli stati vibrazionali fondamentali sono significativamente occupati a T ambiente.

Le frequenze degli stati vibrazionali dell'oscillatore quantistico sono:

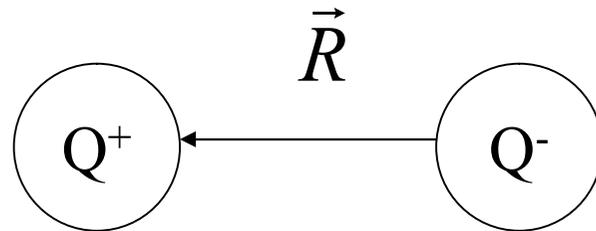
$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad \text{Massa ridotta}$$

La vera forma dell'energia potenziale di una molecola biatomica è



Un sistema formato da due cariche uguali e di segno opposto separate da una distanza  $R$  possiede un momento di dipolo



$$\vec{d} = Q \cdot \vec{R} \quad \text{Momento di dipolo elettrico}$$

Le molecole biatomiche **eteronucleari** (ad esempio HCl) posseggono un momento di dipolo derivante dalla polarizzazione del legame dovuto alla differente elettronegatività degli atomi.

La regola di selezione generale per la spettroscopia IR è

Una vibrazione molecolare può assorbire radiazione solo se durante la vibrazione cambia il momento di dipolo elettrico della molecola (“vibrazione IR attiva”).

Perché HCl è visibile nell'IR e N<sub>2</sub> no?

La regola di selezione specifica per la spettroscopia IR è

La radiazione può promuovere transizioni tra stati vibrazionali solo tra stati contigui ( $\Delta n = \pm 1$ ). L'energia di questa transizione è:

$$E_{n+1} - E_n = \left( n + 1 + \frac{1}{2} h \nu \right) - \left( n + \frac{1}{2} h \nu \right) = h \nu$$

Per una molecola biatomica l'unica frequenza di assorbimento di assorbimento della radiazione vale :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

In un potenziale anarmonico i livelli vibrazionali non sono equidistanti energeticamente e transizioni IR attive possono avvenire anche tra livelli e non contigui, ma con probabilità di transizione molto ridotte.

Queste transizioni sono dette bande di overtone e talvolta cadono nella regione del *vicino Infrarosso* (4000-12500 cm<sup>-1</sup>)

## Vibrazioni di molecole poliatomiche

Nel caso di molecole con più di due atomi (molecole poliatomiche) le possibili vibrazioni sono molteplici.

Ogni moto interno della molecola può essere definito sulla base di un numero finito di moti vibrazionali, detti **modi normali di vibrazione**.

Si ricava che per una molecola di N atomi il numero di modi normali è:

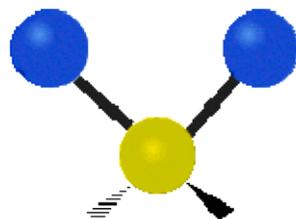
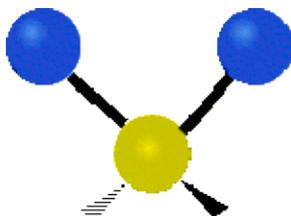
$$3N-6$$

$$3N-5 \text{ (molecole lineari)}$$

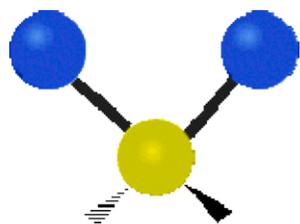
N indica il numero di atomi.

Quanti sono i modi normali dell'acqua, del metano e dell'acetilene?

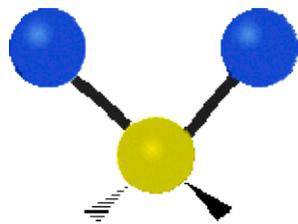
# Alcuni esempi di modi normali di vibrazione



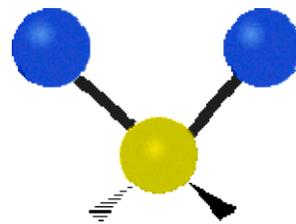
Stretching simmetrico e asimmetrico



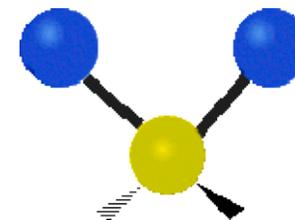
Scissoring



Wagging



Twisting



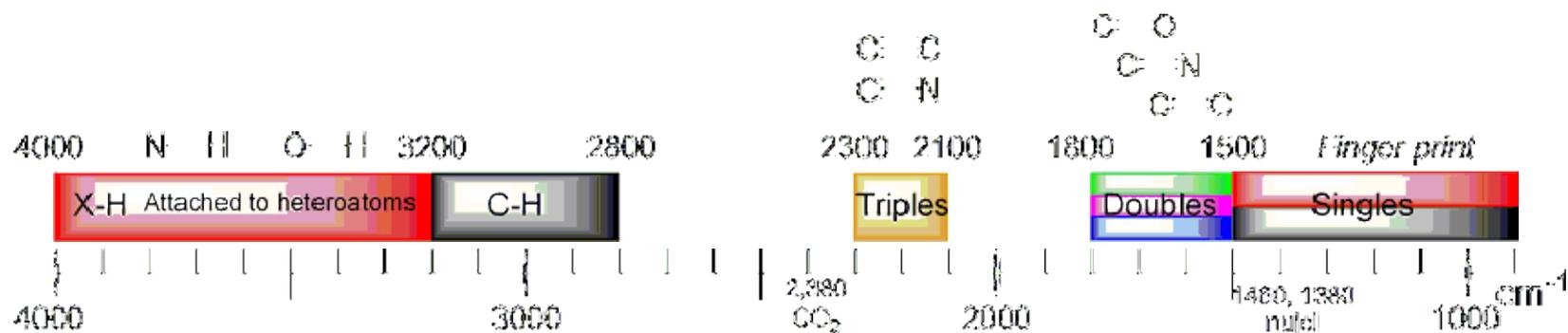
Rocking

Le tipiche molecole organiche hanno molti modi normali di vibrazione che determinano uno spettro IR di forma complicata con parecchie bande di Assorbimento.

Esistono però dei modi che coinvolgono (piccoli) gruppi di atomi e che sono caratterizzati da frequenze di vibrazione simili indipendentemente dall'intorno molecolare.

Esse sono tabulate come **frequenze di gruppo**, e sono molto utili per la identificazione di strutture molecolari attraverso la spettroscopia IR.

Gruppo	Frequenza ( $\text{cm}^{-1}$ )
C-H stretching	2700 – 3100
CH <sub>3</sub> bending	1375 – 1450
CH <sub>2</sub> scissor	~ 1465
CH <sub>2</sub> rocking	720
C-C double bond	1640 – 1670
C-C triple bond	2100 – 2260
C-C skeletal vib. aromatics	1000 – 1300
O-H stretching	3200 – 3600
C-O (alcohols, phenols)	1000 – 1260
C=O double bond	1500 – 1870
C-Cl stretching	660 – 690
N-H stretching	3100 – 3500



---

Masse atomiche

C-H	C-C	C-O	C-Cl	C-Br	C-I
3000 cm <sup>-1</sup>	1200 cm <sup>-1</sup>	1100 cm <sup>-1</sup>	750 cm <sup>-1</sup>	600 cm <sup>-1</sup>	500 cm <sup>-1</sup>

---

Ordine di legame

C≡C	C=C	C-C
2150 cm <sup>-1</sup>	1650 cm <sup>-1</sup>	1200 cm <sup>-1</sup>

---

Ibridizzazione

C-H (sp)	C-H (sp <sup>2</sup> )	C-H (sp <sup>3</sup> )
3300 cm <sup>-1</sup>	3100 cm <sup>-1</sup>	2900 cm <sup>-1</sup>

## Linee guida per interpretare uno spettro IR

### **-Esiste un gruppo carbonile(1820-1660 cm<sup>-1</sup>)**

- **Acidi O-H (3400-2400 cm<sup>-1</sup>)**
- **Ammidi N-H ( 3400 cm<sup>-1</sup>)**
- **Esteri C-O (1300-1000 cm<sup>-1</sup>)**
- **Anidridi, 2 assorbimenti C=O(1810-1760 cm<sup>-1</sup>)**
- **Aldeidi C-H (2850 e 2750 cm<sup>-1</sup>), chetoni**  
**(nessuno dei gruppi precedenti)**

### **-Il gruppo C=O non esiste:**

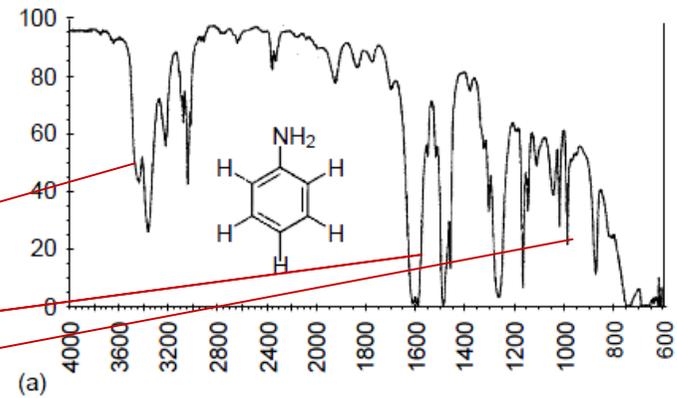
- **Alcoli O-H (3400-3300 cm<sup>-1</sup>); confermato da C-O (1300-1000 cm<sup>-1</sup>)**
- **Ammine N-H (3400 cm<sup>-1</sup>) ed eteri C-O (1300-1000 cm<sup>-1</sup>)**
- **Legami doppi/anelli aromatici: C=C(1650 cm<sup>-1</sup>),  
C=C aromatici (1600-1450 cm<sup>-1</sup>), vinile C-H (>3000 cm<sup>-1</sup>)**
- **Legami tripli CN (2250 cm<sup>-1</sup>), CC (2150 cm<sup>-1</sup>),  
acetilene CH (3300 cm<sup>-1</sup>)**
- **Nitrogruppi N-O (1600-1530 e 1390-1300 cm<sup>-1</sup>)**

# Ammine primarie, secondarie e terziarie

NH stretching

NH bending

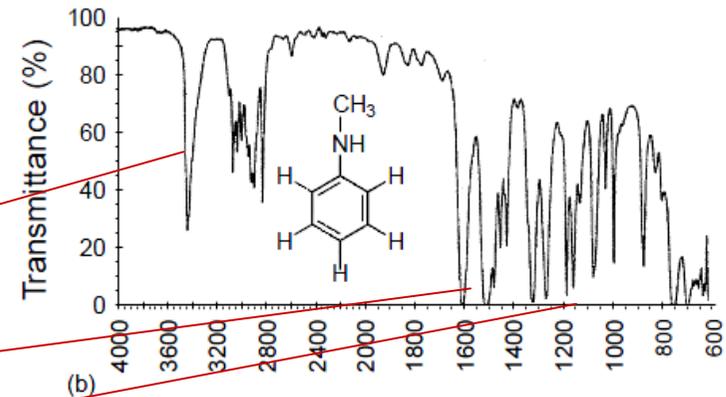
CN stretching



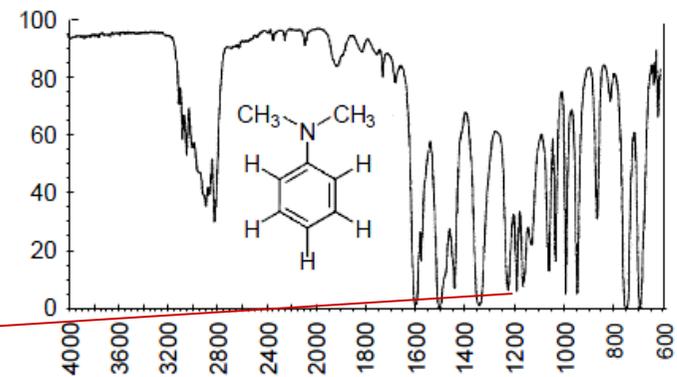
NH stretching

NH bending

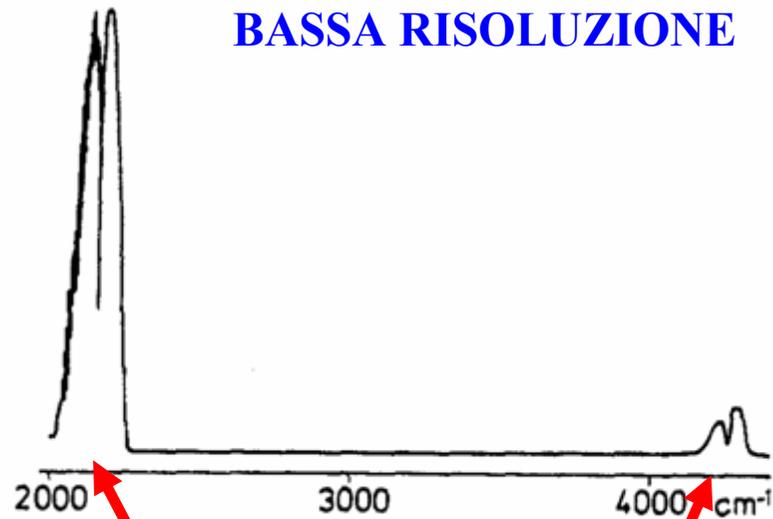
CN stretching



CN stretching



# SPETTRO CO



**FONDAMENTALE**

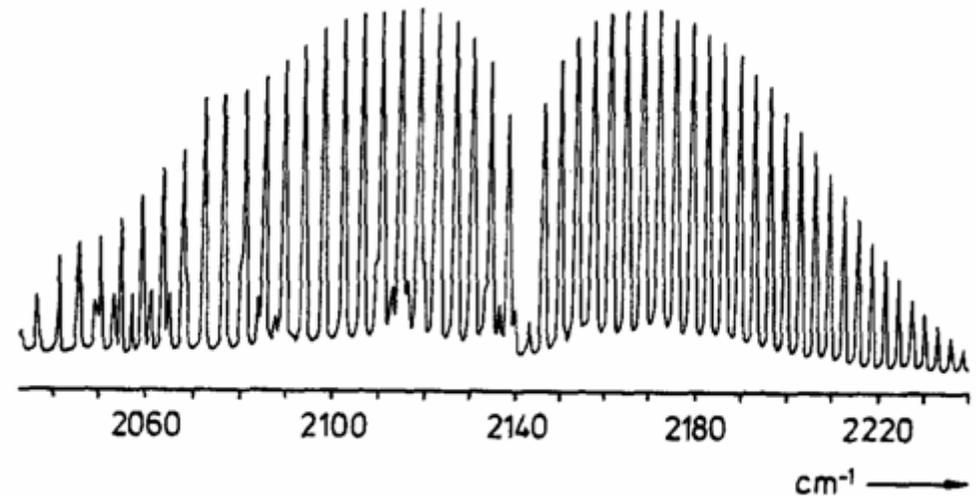
**2143  $\text{cm}^{-1}$**

**PRIMA ARMONICA**

**4260  $\text{cm}^{-1}$**

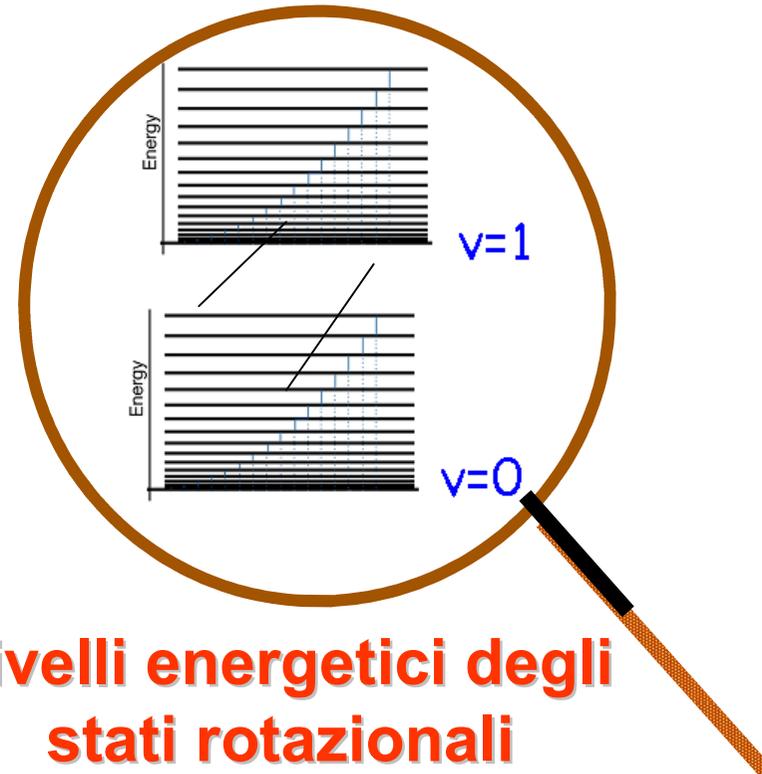
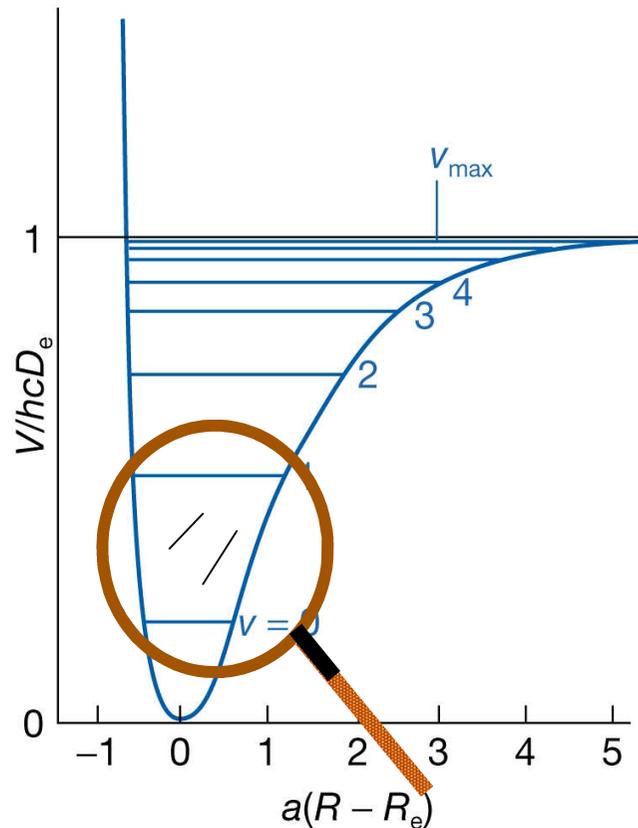
Spettro  
Vibro-rotazionale

**FONDAMENTALE  
ALTA RISOLUZIONE**



# Spettro vibrorotazionale di molecole biatomiche

Quando la molecola si trova in fase gas, gli spettri IR presentano delle bande formate da molte righe strette, dovute alla sottostruttura rotazionale.



**Livelli energetici degli stati rotazionali**

**I** momento di inerzia  $\mathbf{I} = \mu \mathbf{R}^2$

$$E_J = J(J + 1) \frac{\hbar^2}{2I} = J(J + 1)hcB \quad B \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

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

# Stati vibrorotazionali in molecole biatomiche

Per molecole biatomiche in fase gas a bassa pressione:

1. Il moto rotazionale è descritto considerando la molecola come un corpo rigido (un cilindro rigido)
2. C'è un unico modo normale di vibrazione e viene trattato nell'approssimazione armonica
- ➔ 3. Si suppone che non ci sia interazione tra il moto vibrazionale e quello rotazionale

L'energia dei livelli vibrorotazionali per la molecola biatomica è :

$$E(v, J) = h\nu \left( v + \frac{1}{2} \right) + hcB[J(J + 1)]$$

**B è in cm<sup>-1</sup>**

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad B = \frac{\hbar}{4\pi c I} \quad I = \mu R_e^2$$

$$\frac{E(v, J)}{hc} = \bar{\nu}(v, J) = \bar{\nu} \left( v + \frac{1}{2} \right) + B[J(J + 1)]$$

# Regole di Selezione per transizioni vibrorotazionali

## Parte vibrazionale:

Variazione del momento di dipolo posseduto dalla molecola causato dal moto di vibrazione stesso

Se si descrive il moto di vibrazione nell'approssimazione dell'oscillatore armonico, sono permesse solo transizioni tra stati con  $\Delta v = \pm 1$

## Parte Rotazionale:

Molecole Non Lineari  $\Delta J = 0, \pm 1$

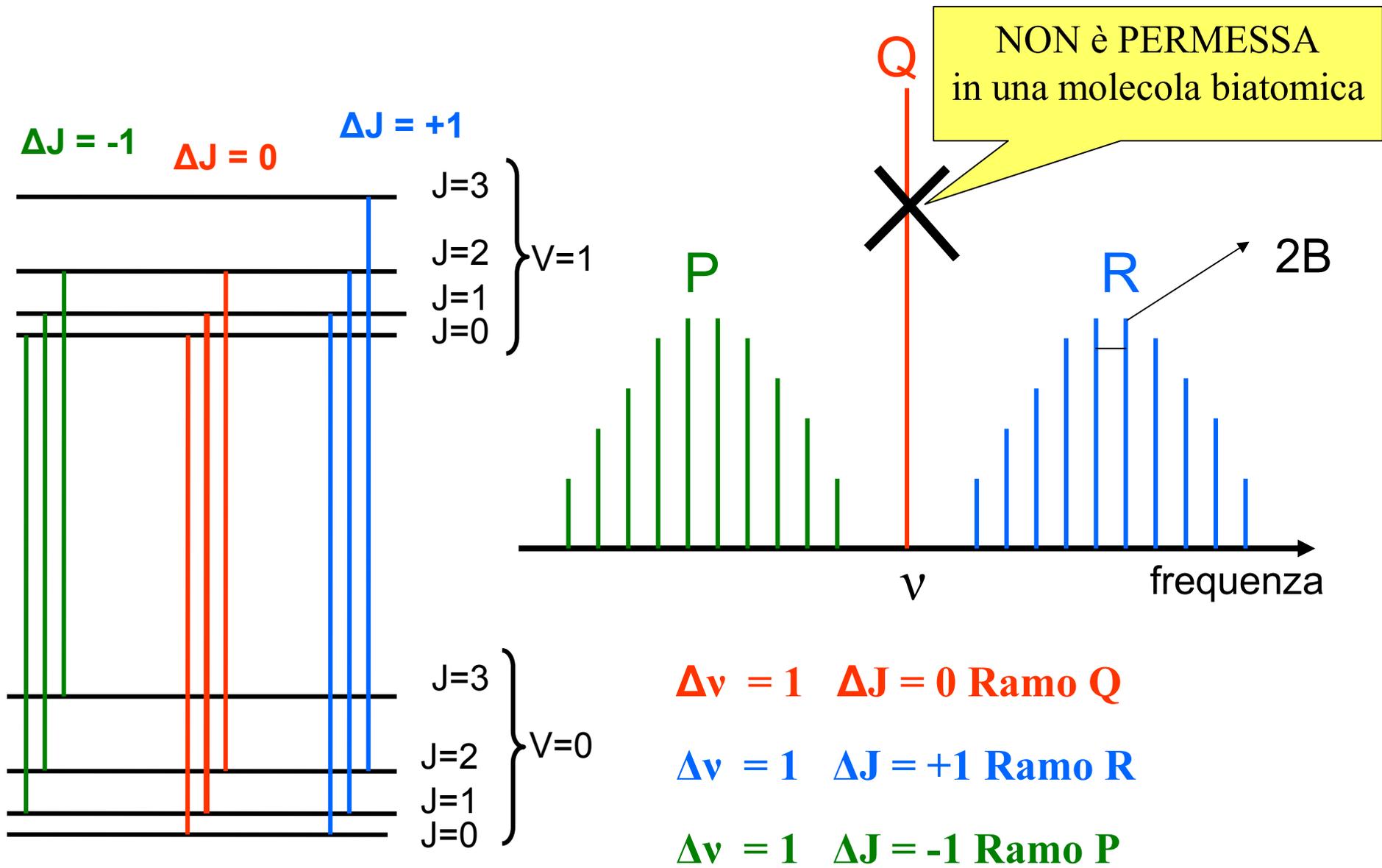
Molecole Lineari biatomiche  $\Delta J = \pm 1$  

Eccezioni a questa regola sono date da molecole come NO che hanno un elettrone spaiato ( $S=1/2$ ). L'elettrone spaiato genera un momento angolare attorno all'asse molecolare che rende permesse anche transizioni con  $\Delta J = 0$ .

## Molecole Lineari

$\Delta J = \pm 1$  (come per le molecole biatomiche) se la vibrazione genera una variazione del momento di dipolo che è parallela all'asse principale

$\Delta J = 0, \pm 1$  se la vibrazione genera una variazione del momento di dipolo che sia perpendicolare all'asse principale (es. bending)



## Informazioni dalla spettroscopia vibrazionale di molecole biatomiche

$\nu$  →  $k$  forza del legame

$B$  → geometria

$\nu_1 \nu_2 \dots$  → energia di dissociazione