

# ESPECTROSCÒPIA

## Introducció general a l'espectroscòpia

- Naturalesa de la radiació electromagnètica. Energia i tipus de radiació
- Espectre electromagnètic i tècniques espectroscòpiques
- Aproximació de Born-Oppenheimer. Transicions atòmiques i moleculars. Moment dipolar de la transició i regles de selecció
- Principi d'incertesa. Amplada de ratlla espectral. Escales de temps

## Simetria i grups puntuals de simetria

- Elements de simetria
- Grups puntuals de simetria. La seva classificació
- Determinació sistemàtica del grup puntual de simetria d'una molècula
- Algunes aplicacions de la simetria: Isomeria òptica. Moment dipolar

## Teoria de grups i taules de caràcters

- Propietats dels grups
- Classes d'elements de simetria
- Comportament simètric o antisimètric d'una propietat molecular en relació a una operació de simetria. Comportament en relació a la simetria total de la molècula. Representacions irreductibles o espècies de simetria
- Taules de caràcters. Les seves característiques
- Representacions reduïbles i descomposició en les components irreductibles

## Espectroscòpia rotovibracional (IR,Raman)

- Model del rotor rígid-oscil·lador harmònic. Nivells energètics rotacionals i vibracionals. Termes de correcció de l'energia. Anharmonicitat.
- Aplicació a molècules diatòmiques. Regles de selecció. Energia de dissociació
- Vibració de molècules poliatòmiques. Modes normals de vibració. Tipus de vibracions: Tensió i Deformació. Regles de selecció rotovibracionals
- Efecte Raman. Regles de selecció Raman. Regla de mútua exclusió
- Espectroscòpies d'absorció IR i de dispersió Raman. Zona espectral rotovibracional
- Aplicació de la Teoria de Grups a l'anàlisi vibracional.

## BIBLIOGRAFIA

**La Teoría de Grupos aplicada a la Química**, 2ona. ed.; F.A. Cotton; Limusa, 1977

**Introducción a la teoría de grupos para químicos** (Esgotat); G. Davidson; Reverté, 1979  
ISBN 84-291-7146-0

**Group Theory for Chemists**; G. Davidson; Macmillan, 1991. ISBN 0-333-49297-8  
(Podria substituir total o parcialment l'anterior)

**Simetría, orbitales y espectros**; Orchin, Jaffé; Bellaterra, 1975. ISBN 84-7290-014-2

## Espectroscòpia de Ressonància Magnètica Nuclear (RMN-NMR)

- Propietats del nucli i de l'electró en relació a la seva interacció amb un camp magnètic. Ressonàncies Magnètiques Nuclear i de Spin (RMN, RPE)
- Descripció clàssica de l'experiment de RMN. Nivells energètics. Precessió de Larmor. Magnetització. Relaxació. El sistema d'eixos rotatoris de referència. Equacions de Bloch
- Intensitat dels senyals de RMN. Comparació amb els senyals de RPE. Condicions geomètriques experimentals. Regla de selecció quàntica. Acumulacions múltiples
- Apantallament nuclear. El desplaçament químic. La manera de mesurar-lo
- L'experiment d'estat estacionari (CW). Saturació
- Sèries de Fourier. Transformades de Fourier. Pols de radiofreqüència. Resposta instrumental en el mètode de RMN de polsos (TF-FT). Polsos múltiples
- Forma de l'espectre: Nuclis equivalents. Acoblament spin-spin. Espectres corresponents a diferents sistemes de primer ordre
- Altres factors que afecten la forma de l'espectre: Presència de nuclis isotòpics actius ( $I \neq 0$ ) d'abundància inferior al 100% (Pics satèl·lits). Presència de nuclis amb moment quadrupolar. Reaccions d'intercanvi
- Experiments de doble ressonància. Desacoblament de spin. Efecte nuclear Overhauser. Temps de relaxació de  $^{13}\text{C}$ . Mesures quantitatives de  $^{13}\text{C}$
- Equivalències química i magnètica. Espectres de segon ordre. Efecte de la magnitud relativa de  $J$  i  $\Delta\nu$  a l'espectre d'un sistema **AB**. D'altres sistemes de spin: **AK<sub>2</sub>**, **AB<sub>2</sub>**, **ABX**.
- Introducció a la RMN en estat sòlid. Acoblament dipolar directe. Anisotropia de l'apantallament nuclear. Rotació entorn de la direcció de l'angle màgic (MAS).
- Introducció a alguns mètodes avançats de RMN

Mesura dels temps de relaxació:  $T_1$  (Inversió-recuperació),  $T_2$  (Ecos de spin). Aplicacions mèdiques via RMN en sistemes vius.

Seqüències de polsos bidimensionals: Correlacions  $^1\text{H}-^1\text{H}$  i  $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ . Espectroscòpia electrònica (UV-VIS)

## BIBLIOGRAFIA GENERAL

Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, 2ona. ed.; R.K. Harris; Longman, 1986.  
ISBN 0-582-44653-8

### Espectroscòpia electrònica (UV-VIS)

- Transicions electròniques en molècules diatòmiques. Estructura vibracional de les bandes electròniques. Príncipi de Franck-Condon. Estructura fina rotacional de les bandes. Molècules poliatòmiques
- Regles de selecció. Regla de selecció de caràcter orbital. Regla de selecció del spin. Consideracions de simetria
- Intensitat de les bandes d'absorció en solució. Llei de Beer-Lambert
- Aproximació general a l'espectre electrònic d'una molècula poliatòmica orgànica. Tipus de transicions i zona espectral corresponent. Consideracions de simetria i de spin
- Anàlisi de l'espectre electrònic de la molècula de formaldèhid
- Introducció a l'espectroscòpia fotoelectrònica [UV-PES, XPS(ESCA)]

### Espectrometria de masses (EM-ME)

- El fenomen físic. Components de l'espectrómetre. Generació d'ions: Impacte electrònic, Mètodes suaus ("tous") d'ionització. Mètodes d'anàlisi dels ions: Magnètics, Quadrupolars. Detecció d'ions
- Anàlisi general de l'espectre: Pic base, pic molecular, pics isotòpics

### Introducció a la Difracció de Raigs X (DRX-XRD)

- Matèria cristal·lina i simetria. La cel·la unitat. Sistemes cristal·logràfics. Elements de simetria espacials. Grups espacials de simetria
- Difracció de Raigs X de monocristall. Direcció i intensitat de les reflexions. Equació de Bragg. Factors d'estructura ( $F_o$ ). Mesura de les reflexions: El difractòmetre automàtic
- Idees generals sobre la determinació de l'estructura cristal·lina. Tractament matemàtic de les dades de difracció. Resolució i refinament dels paràmetres de posició i de vibració tèrmica. Mètodes estadístics. Síntesis de Fourier de  $|F_o|$  i de diferències  $|F_o| - |F_c|$ . Optimització per mínims quadrats.
- Difracció de Raigs X de mostres policristal·lines en pols.

=====

### BIBLIOGRAFIA GENERAL

- Physical Methods for Chemists;** R.S. Drago; Saunders, 1992. ISBN 0-03-075176-4  
**Simetría, orbitales y espectros;** Orchin, Jaffé; Bellaterra, 1975. ISBN 84-7290-014-2  
**La Espectrometría de Masas en imágenes;** Luis Esteban; ACK Editores, Madrid, 1993  
**Mass Spectrometry;** E. Constantin, A. Schnell; Ellis Horwood, 1991. ISBN 13-553363-5  
**Crystal Structure Analysis, A Primer,** 2ona. ed.; J.P. Glusker and K.N. Trueblood; Oxford Univ. Press (USA), 1985. ISBN 0-19-503531-3