

# 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 reductibles 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.

## Espectroscòpia electrònica (UV-VIS)

- Transicions electròniques en molècules diatòmiques. Estructura vibracional de les bandes electròniques. Principi 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)]

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

- Propietats del nucli en relació a la seva interacció amb un camp magnètic. Ressonància Magnètica Nuclear (RMN). Esment la Ressonància de Spin Electrònic (RSE-RPE)
- Aproximació quàntica a l'experiment de RMN. La seva aproximació clàssica. Magnetització. Relaxament. Esment del sistema d'eixos rotatoris de referència i de les equacions de Bloch.
- Apantallament nuclear. El desplaçament químic. La manera de mesurar-lo.
- Acoblament spin-spin. Forma de l'espectre: nuclis equivalents. Espectres corresponents a diferents sistemes de primer ordre.
- Intensitat dels senyals de RMN. Regla de selecció quàntica. Acumulacions múltiples: saturació.
- Altres factors que afecten la forma de l'espectre: Presència de nuclis isotòpics actius ( $I \neq 0$ ) d'abundància inferior al 100% (pics satèl·lit). Presència de nuclis amb moment quadrupolar. Reaccions d'intercanvi.
- 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: AX<sub>2</sub>, AB<sub>2</sub>, ABX.
- Sèries de Fourier. Transformació de Fourier. Puls de radiofreqüència. Resposta instrumental en el mètode de pulsos i transformació de Fourier. Pulsos múltiples.
- Experiments de doble ressonància. Desacoblament de spin. Esment de l'efecte nuclear Overhauser (NOE) heteronuclear. Relaxament de <sup>13</sup>C. Mesures quantitatives de <sup>13</sup>C

## Espectrometria de masses (EM-ME)

- El fenomen físic. Components de l'espectròmetre. 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

- 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, Barcelona, 1979. ISBN 84-291-7146-0
- Group Theory for Chemists**; G. Davidson; Macmillan, 1991. ISBN 0-333-49297-8  
(Podria substituir totalment o parcialment l'anterior)
- Simetría, orbitales y espectros**; Orchin, Jaffé; Bellaterra, 1975. ISBN 84-7290-014-2
- Introduction to Molecular Spectroscopy**; G.M. Barrow; McGraw-Hill, New York, 1962
- Modern Spectroscopy**, 2ona. ed.; J.M. Hollas; Wiley, 1992. ISBN 0-471-93077-6
- Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy**, 2ona. ed.; R.K. Harris; Longman, 1986.  
ISBN 0-582-44653-8
- 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