

# Espectroscòpia

Codi 20567

1er semestre

Professor: M. Moreno, J. Sola

Requisits: Estructura atòmica i enllaç (aprovada)

- 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 els components irreductibles.
- Espectroscòpia rotovibracional (IR, Raman).  
Model del rotor rígid-oscil·lador harmònic. Nivells enèrgics rotacional i vibracionals.  
Termes de correcció de l'energia. Anharmonia.  
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 deformació rotovibracional.  
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 i rotacional de les bandes electròniques. Principi de Franck-Condon. Molècules poliatòmiques.  
Regles de selecció: orbital i d'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. Aplicació a l'anàlisi de l'espectre electrònic d'una molècula de formaldehid.

Fotoionització: 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 de la ressonància d'Spin Electrònic (RSE-RPE). Aproximació quàntica a l'experiment de RMN. Regles de selecció. La seva aproximació clàssica. Magnetització. Relaxament. Esment dels sistemes d'eixos rotatoris de referència i de les equacions de Bloch.  
Apantallament nuclear. El desplaçament químic. La manera de mesurar-lo.  
Acoblaments spin-spin. Forma de l'espectre: nuclis equivalents. Espectres corresponents a diferents sistemes de primer ordre.  
Intensitat dels senyals d'RMN. Acumulacions múltiples: saturació.  
Altres factors que afecten la forma de l'espectre: presència de nuclis isotòpics actius (I diferent de 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 altres a l'espectre d'un sistema AB. Sistemes d'spin ABX.  
RMN per transformació de Fourier: pols de radiofreqüència. Senyal de resposta (FID) i el seu tractament matemàtic (transformació de Fourier).  
Experiments de doble ressonància. Desacoblament d'spin. Esment de l'efecte nuclear Overhauser (NOE) heteronuclear. Relaxament del C-13. Mesures quantitatives del C-13.
- **Espectrometria de masses (EM-ME).**  
El fenomen físic. Components de l'espectròmetre. Generació d'ions: impacte electrònic, ionització química, mètodes FAB i Sims. Mètodes d'anàlisi dels ions: quadrupolars, magnètics, de temps de vol (TOF). Detecció d'ions.  
Anàlisi general de l'espectre: pic base, pic molecular, pics isotòpics.
- **Introducció a algunes tècniques de Raigs X.**  
Espectroscòpia d'absorció de raigs X: EXAAFS, SEFAFS.  
Difracció de Raigs X. Matèria cristal·lina i simetria. La cel·la unitat. Sistemes cristal·logràfics. Elements de simetria espacials. Grups espacials de simetria.  
Difracció en monocristall. Direcció i intensitat de les reflexions. Equació de Bragg.  
Factors d'estructura. Mesura de les reflexions. El difractòmetre automàtic.  
Difracció de mostr's policristal·lines en pols.