

Importanti applicazioni dell'ottica:

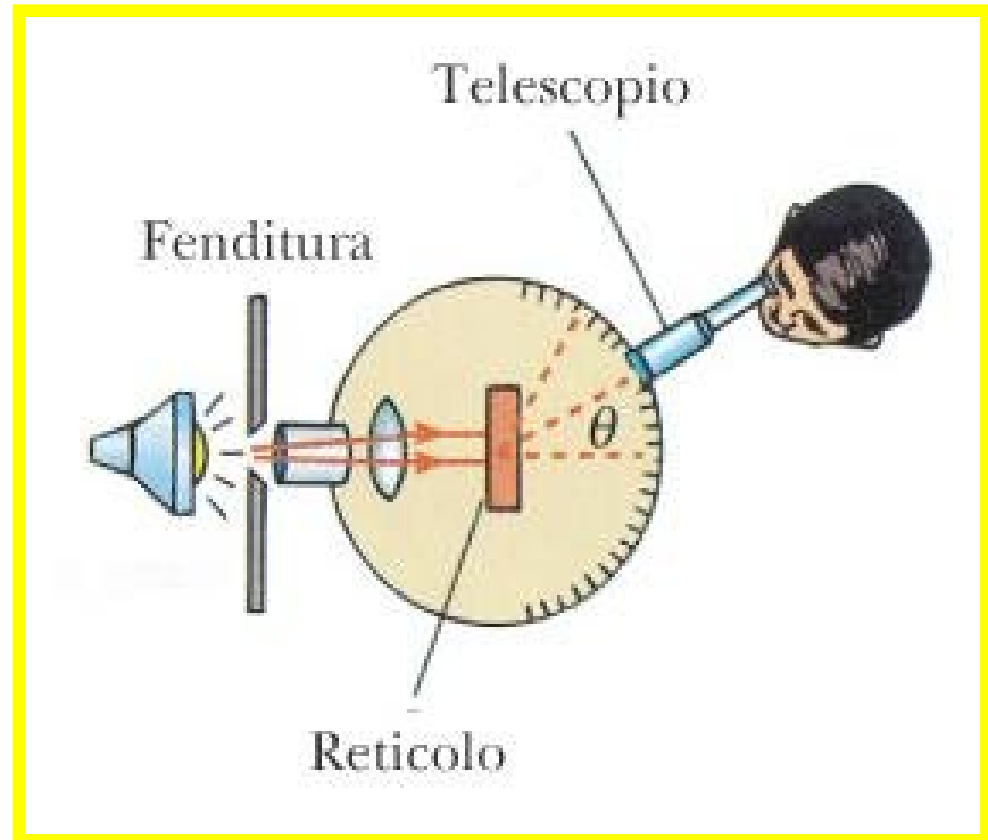
lo studio degli spettri

- l'occhio umano distingue i colori, facendo una grossolana **analisi spettrale** della luce visibile
- nel secolo XIX si cominciò ad analizzare la luce caratteristica delle fiamme di diverse sostanze. Si cominciò a studiare non solo le immagini del cielo, ma anche lo **spettro** della luce proveniente dai corpi celesti
- **spettro** = distribuzione d'intensità della radiazione (luce visibile, o ad altre regioni di λ) al variare della frequenza (o energia, o lunghezza d'onda)
- un'ottima **tecnica analitica**, perché gli spettri sono caratteristici della natura chimica del campione in esame
- la **spettroscopia** è lo studio della struttura interna di atomi, molecole e solidi tramite l'analisi degli spettri
- principalmente spettri di **emissione** e di **assorbimento**
- molte spettroscopie: **UV-visibile** (atomo), **IR** (molecole), **Raman** (molecole, solidi), **NMR**, **ESR**, raggi X, raggi γ ...

Spettrofotometro

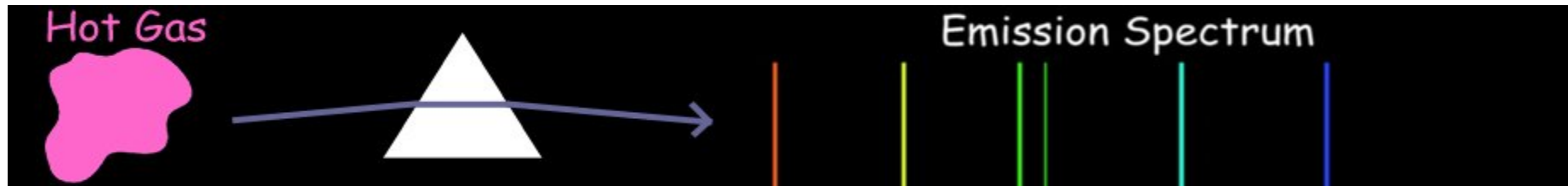
Strumento utilizzato per separare e misurare la radiazione emessa, assorbita o diffusa da una sostanza campione a diversa lunghezza d'onda

La parte dispersiva (separazione della radiazione nelle singole componenti) dello strumento si basa sulle caratteristiche di un **reticolo di diffrazione** o (oggi molto più raramente) di un **prisma**

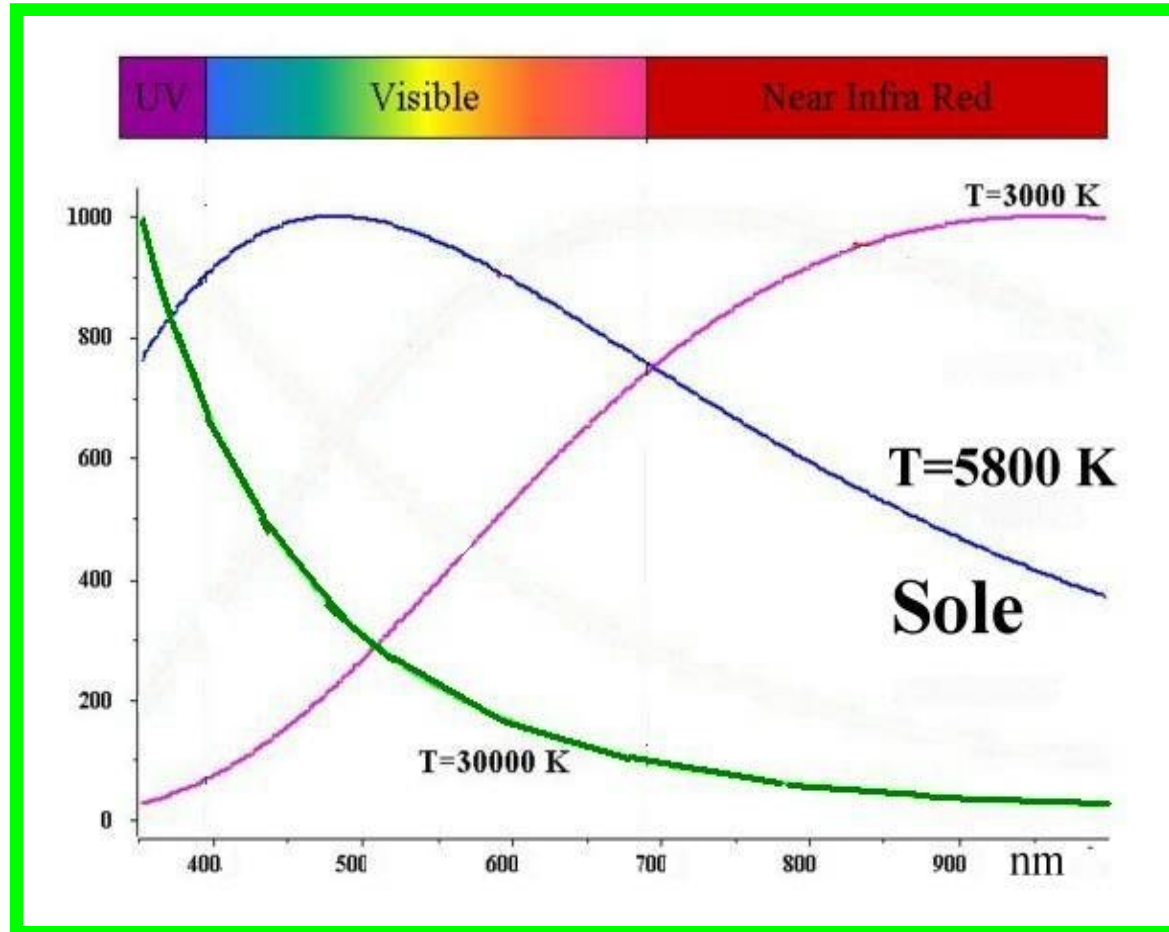


Spostando il telescopio a valori angolari maggiori si procede attraverso bande il cui colore va dal violetto al rosso, che corrispondono a ordini (valori di m) sempre più grandi

Caratteristiche generali dello spettro

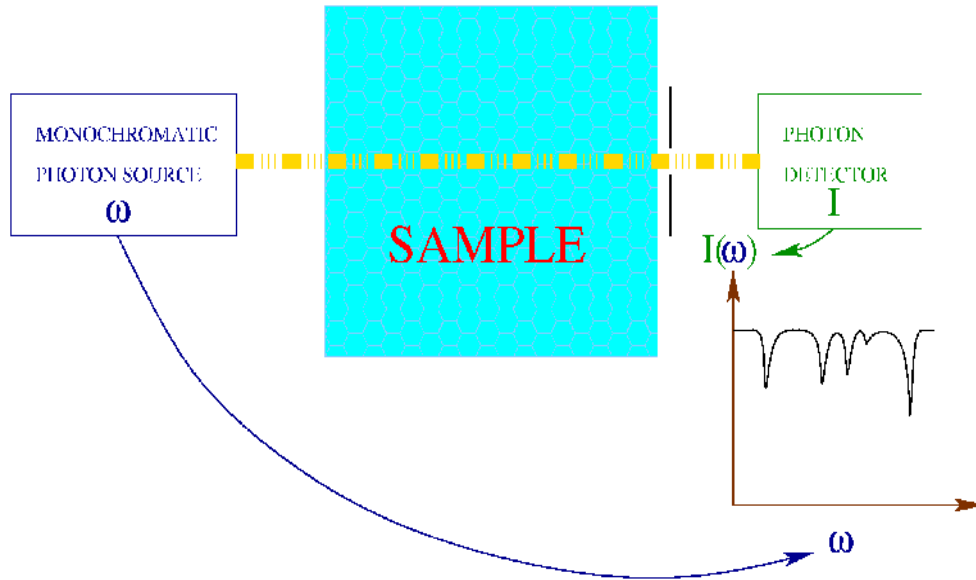


Spettro continuo - di solito termico



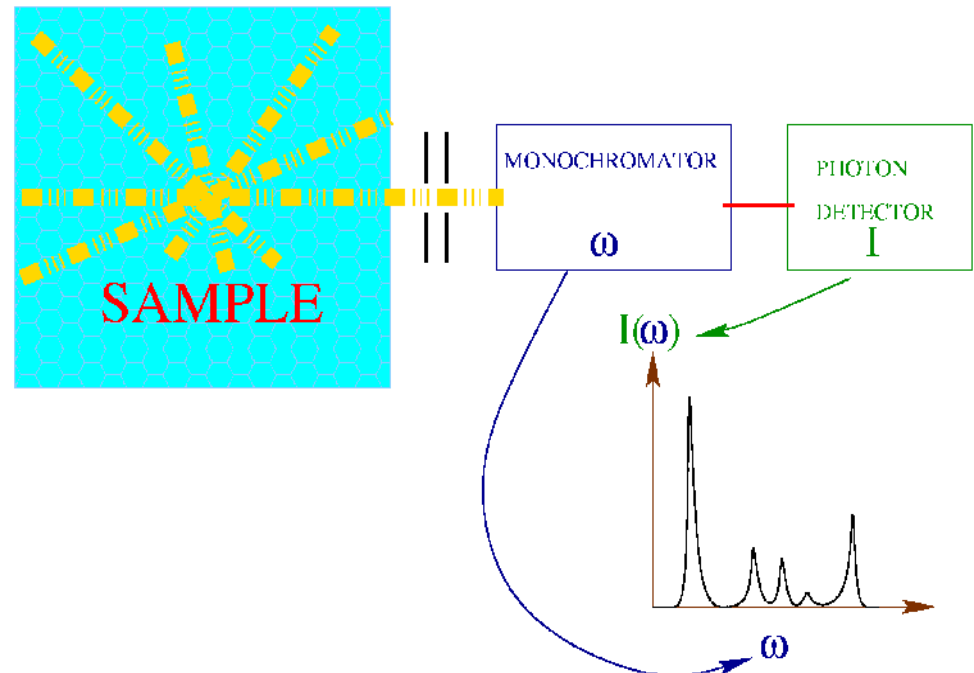
- contiene un ampio intervallo di lunghezze d'onda della radiazione
- emesso da gas compressi, solidi e liquidi ad alte temperature
- ogni corpo emette uno spettro continuo che dipende dalla sua temperatura T e (se il corpo non è nero) dal suo colore
- la frequenza di picco dello spettro continuo aumenta all'aumentare di T

Setup per assorbimento/emissione

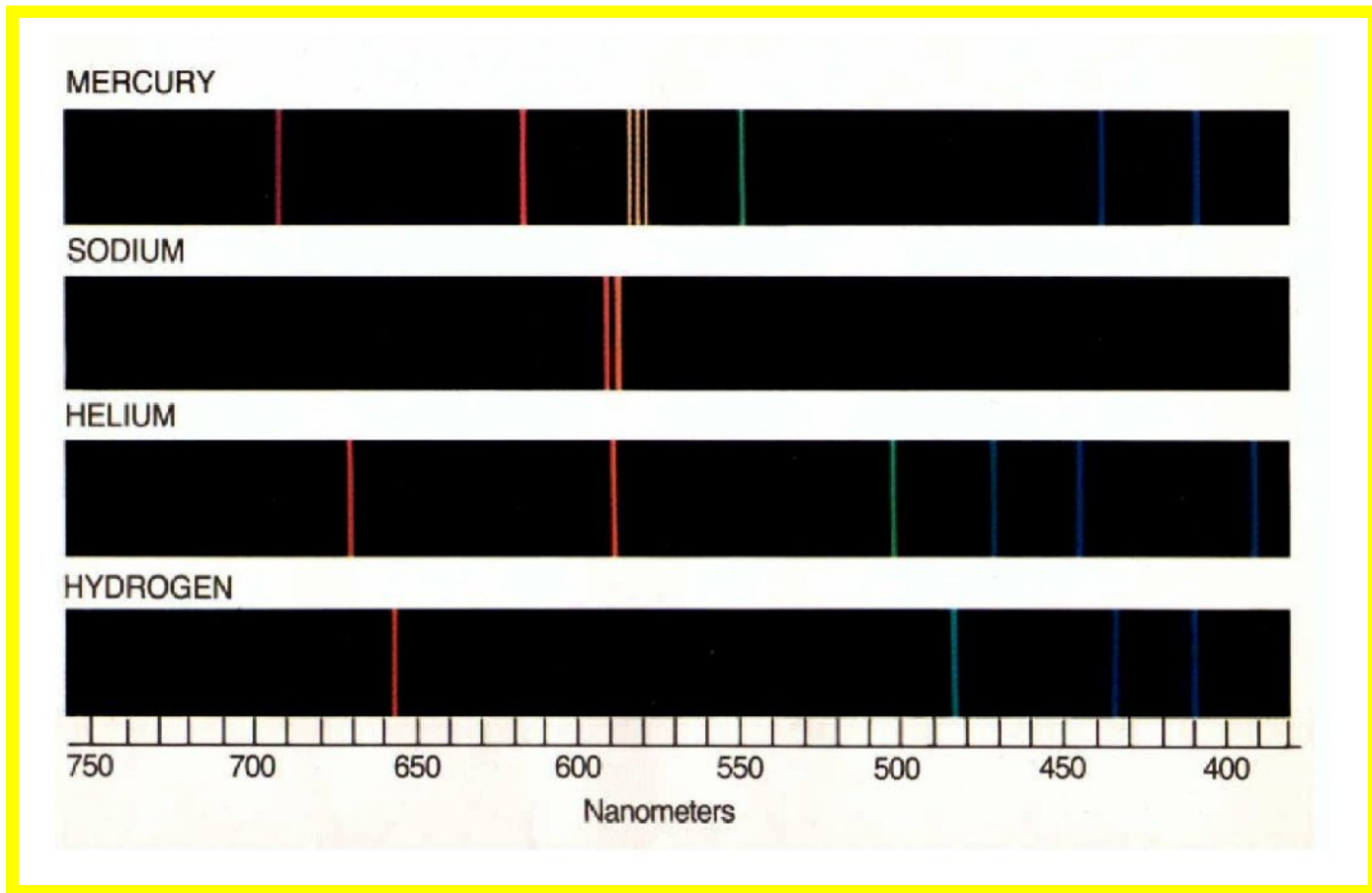


- **assorbimento:** si registra la perdita d'intensità della radiazione che attraversa il campione, al variare della λ (o ν , o $\omega = 2\pi \nu$, o $E = h\nu$)

- **emissione:** si registra l'intensità della radiazione che il campione eccitato (da calore, elettricità..., al variare della λ (o ν , o $\omega = 2\pi \nu$, o $E = h\nu$))

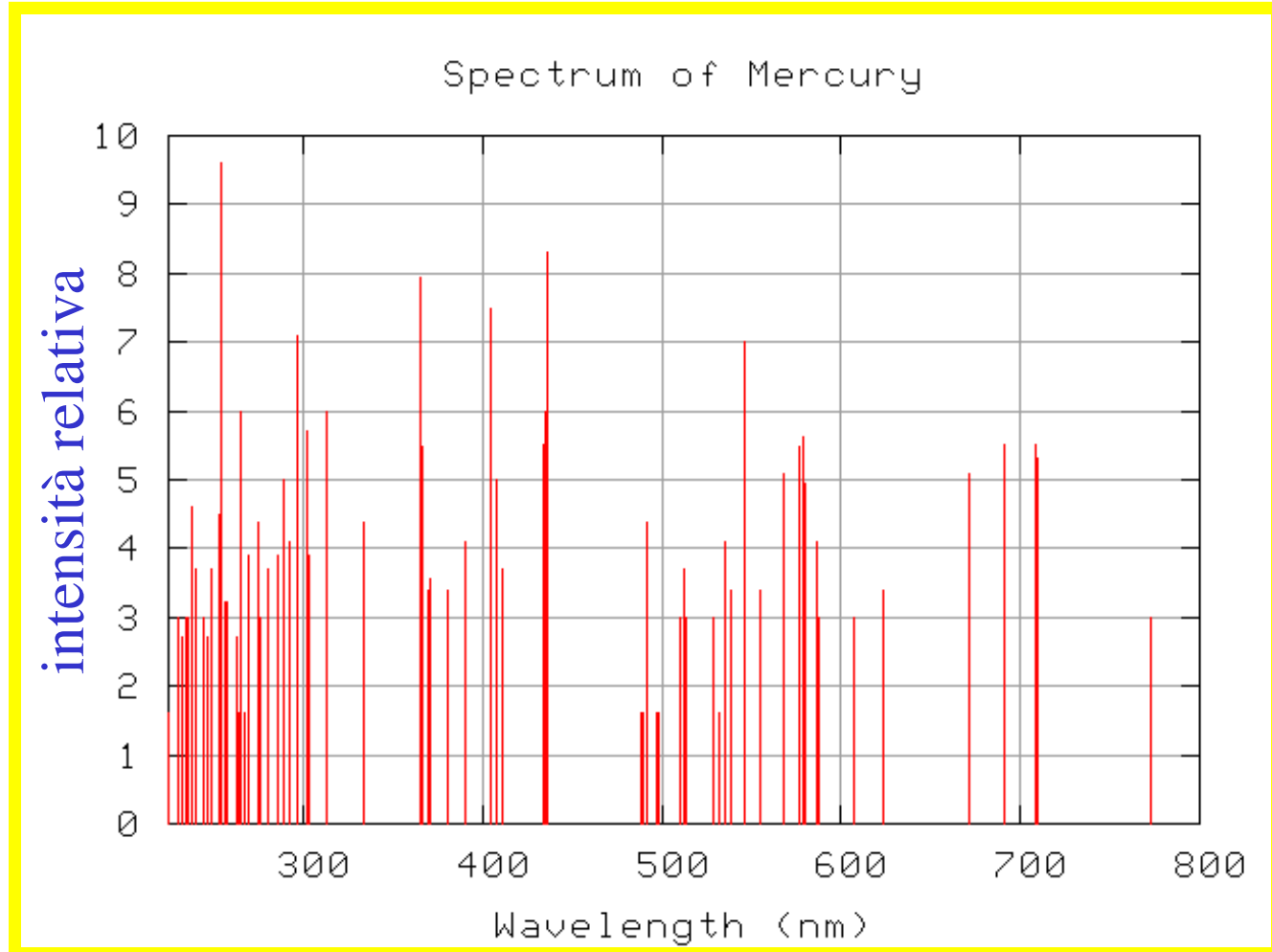


Spettri atomici di emissione



- Spettro **a righe** caratteristico di gas atomici e molecole semplici
- Non esistono elementi con spettro identico: lo spettro è utile per distinguerli!

Spettri più quantitativi



- Intensità di assorbimento o emissione in funzione della λ (o della ν)

Spettro di assorbimento

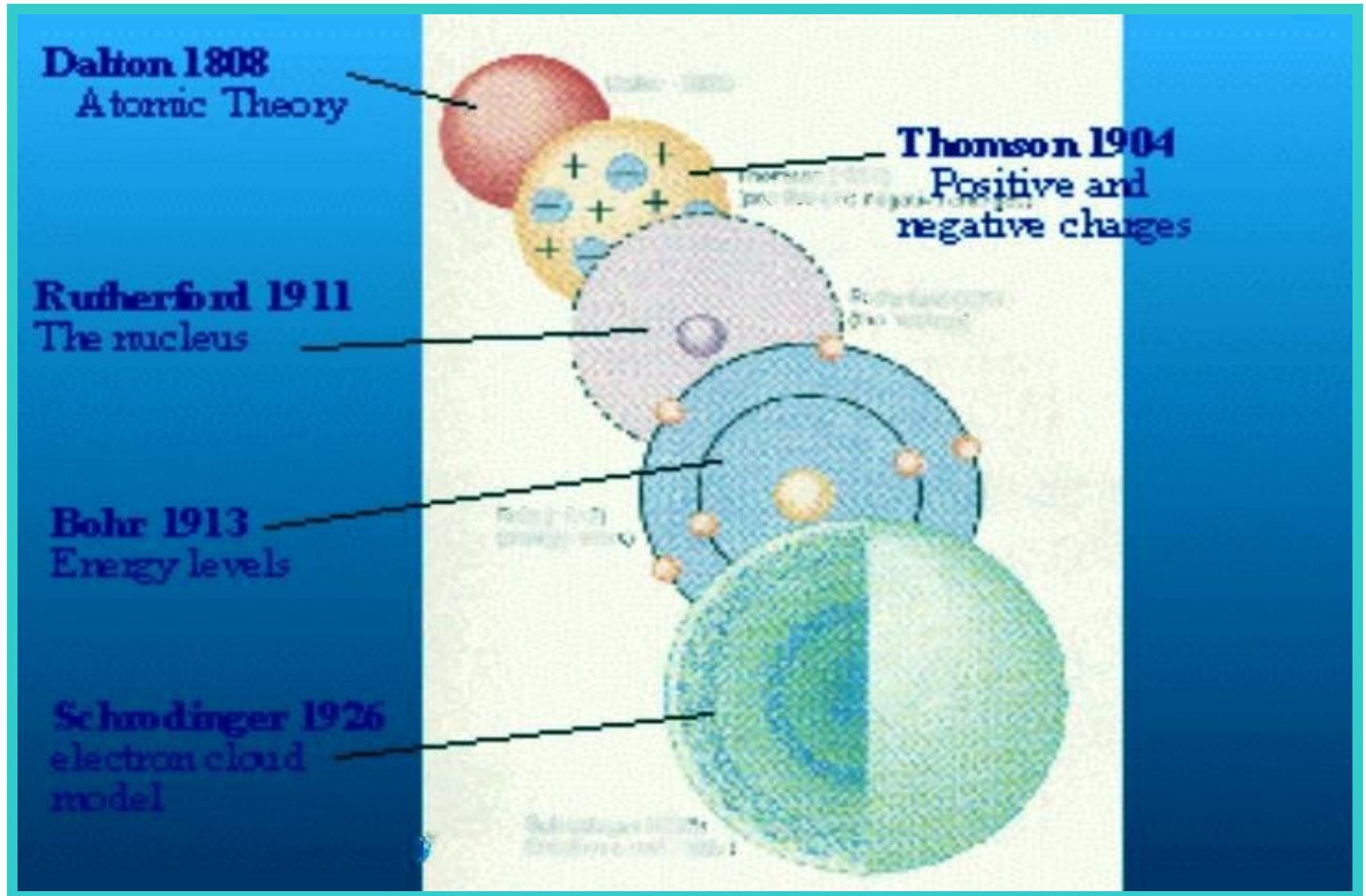
- Spettro continuo in cui mancano alcune lunghezze d'onda caratteristiche
- Le linee di assorbimento coincidono con alcune di quelle (più numerose) dello spettro di emissione



Perché spettri a righe? Teoria atomica





Niente esiste tranne atomi e spazio vuoto.

Il resto sono solo opinioni (Democrito)



Teoria atomica di Dalton

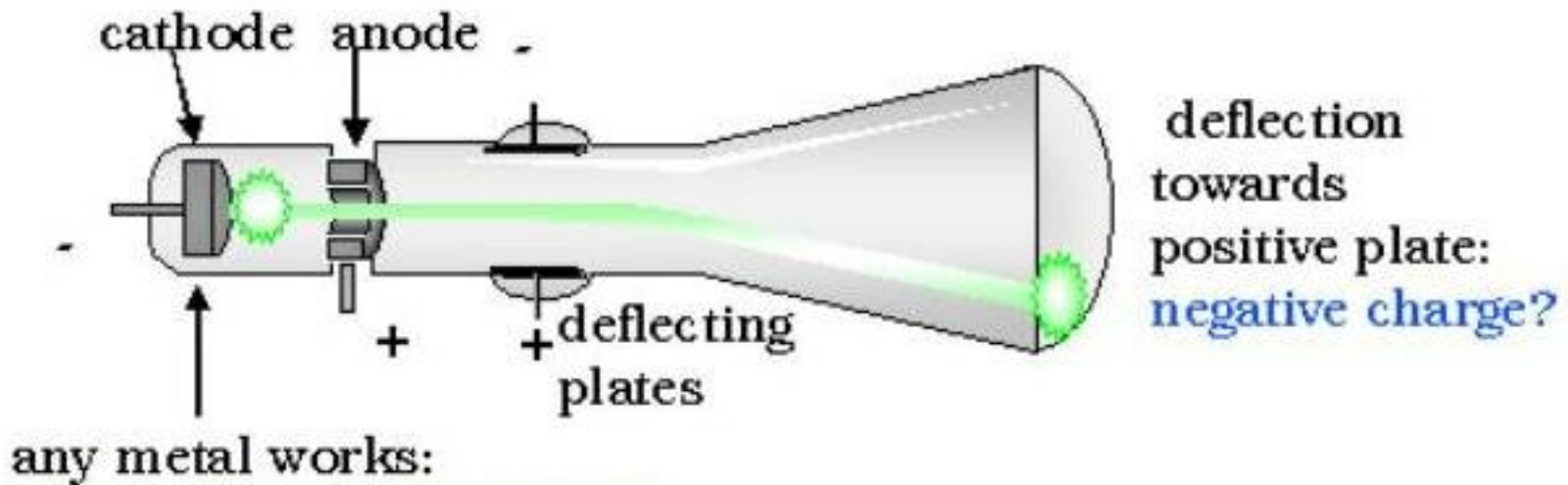
- ❖ Compounds are composed of **molecules**.
- ❖ Molecules are composed of atoms **in definite proportions**.

compound	composition by mass	possible molecules
carbon monoxide	42.8% C, 57.2% O	  ...
carbon dioxide	30.0% C, 70.0% O	  ...

Verso la struttura interna degli atomi: **i raggi catodici**

Emessi da un metallo caldo caricato negativamente. Nel vuoto si muovono in linea retta, come i raggi dell'ottica geometrica.

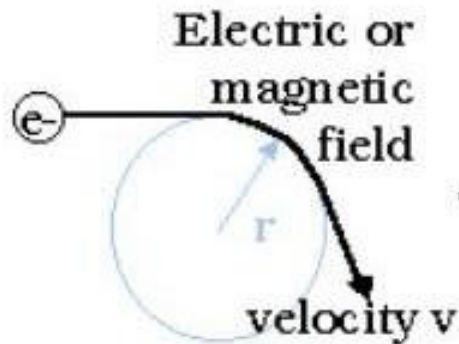
Però sono deflessi da campi **E** e **B** (la radiazione no!)



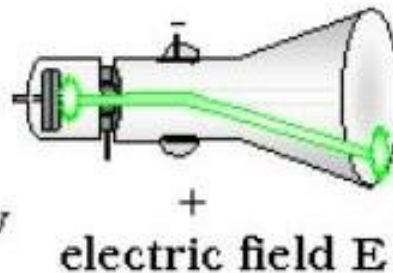
Cosa sono queste cariche negative?

Verso la struttura interna degli atomi: **la scoperta dell'elettrone**

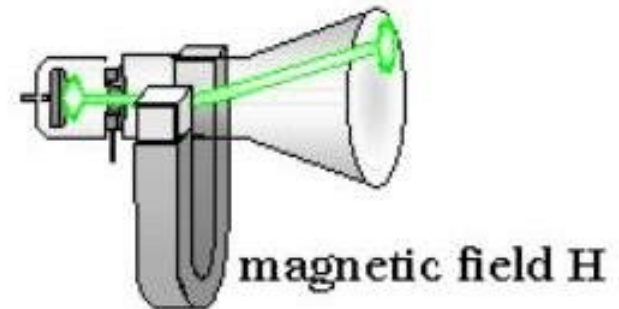
❖ measurement of **mass-to-charge** ratio
(m/e) for electrons



force on electron
 $= mv^2/r$



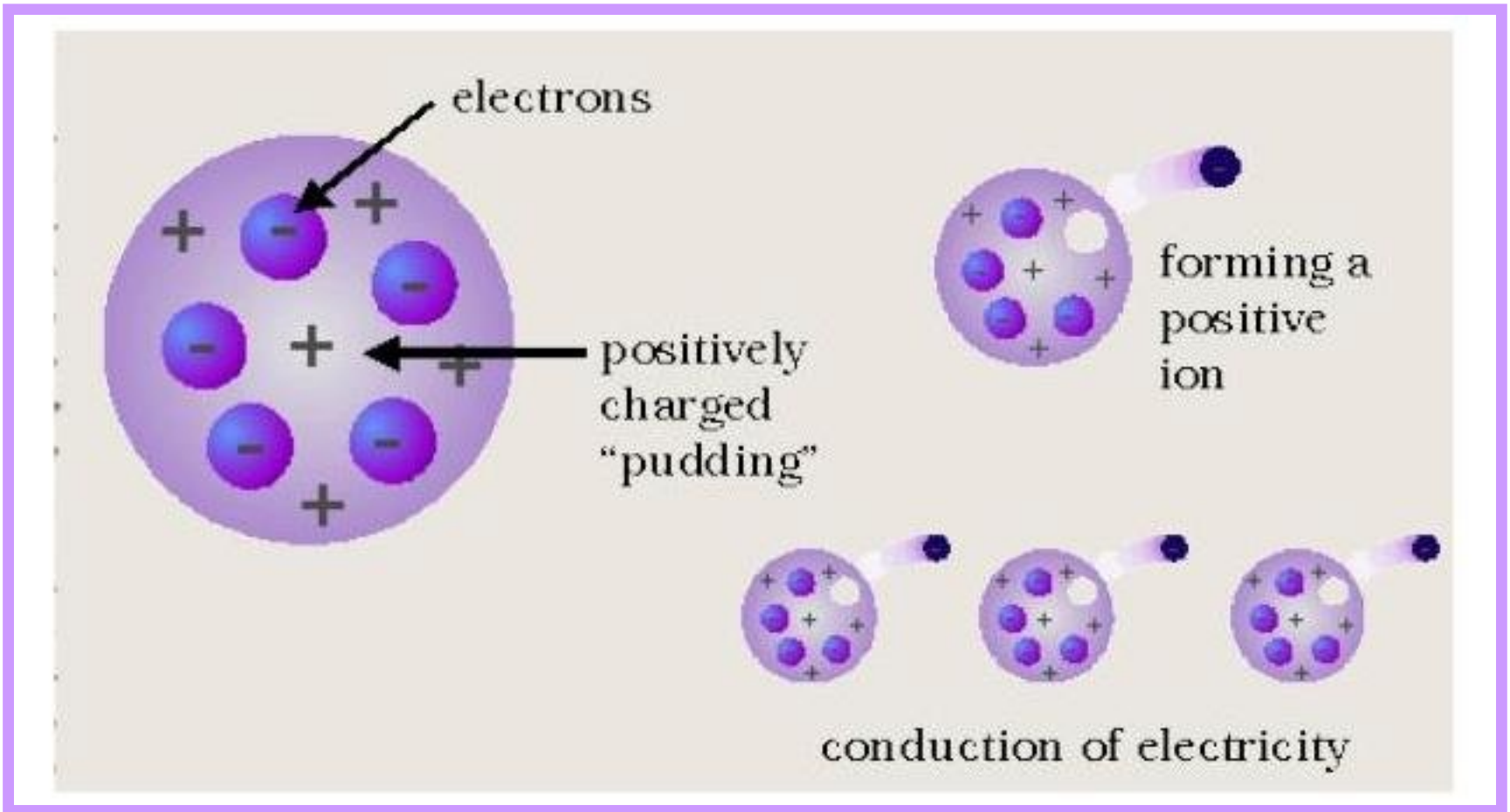
force on electron
 $= Ee$



force on electron
 $= Hev$

Il modello di Thomson

La massa dell'elettrone risulta **molto** minore di quella degli ioni positivi.

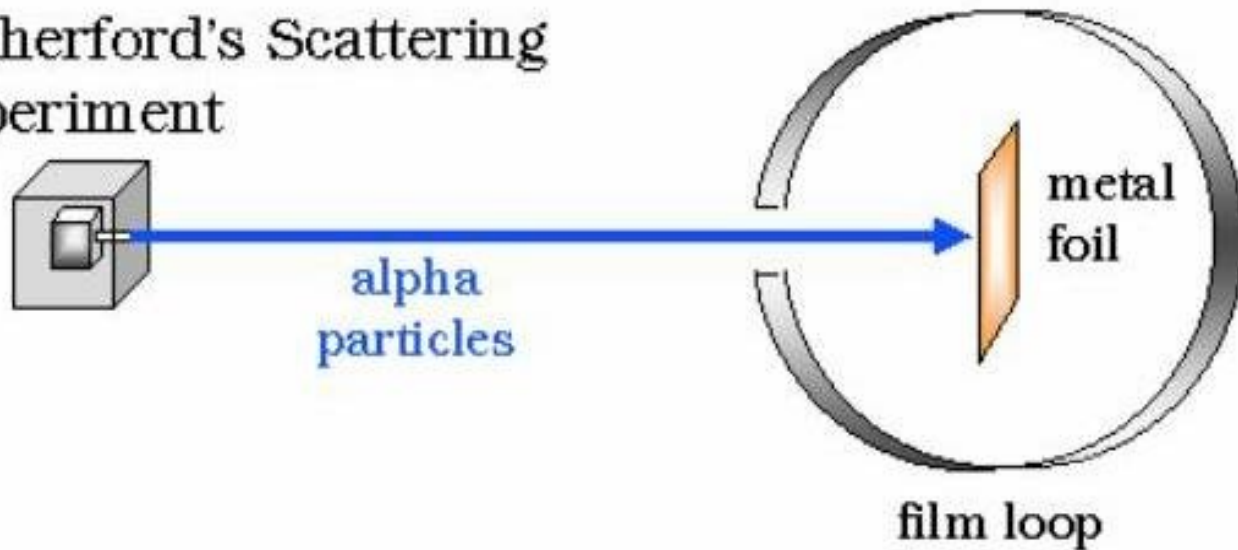


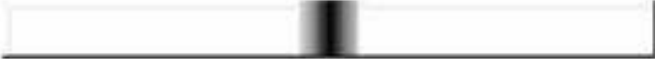
Questo modello dà conto correttamente della possibilità di un atomo di ionizzarsi, della massa e della carica dei raggi catodici.

La scoperta del nucleo

Scattering di α : particelle positive, massa= 4 x massa protone
(sono nuclei di ^4He , formati da 2 protoni e 2 neutroni)

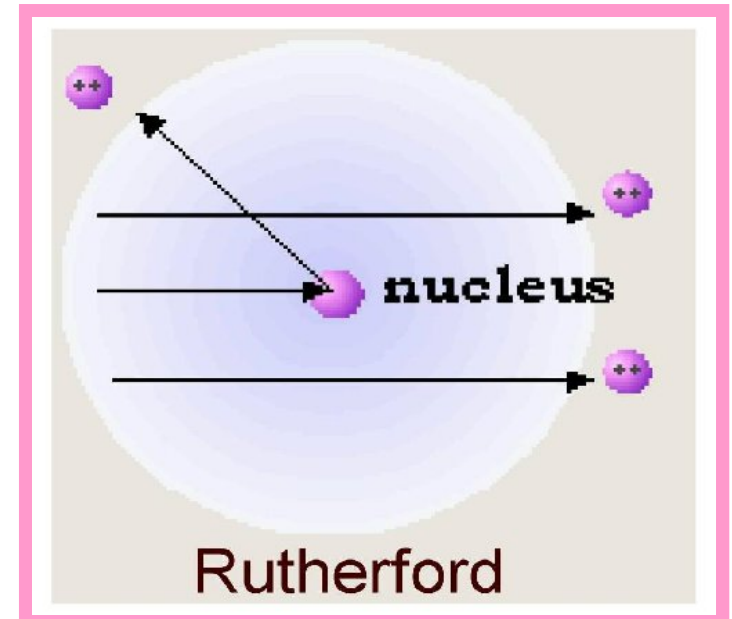
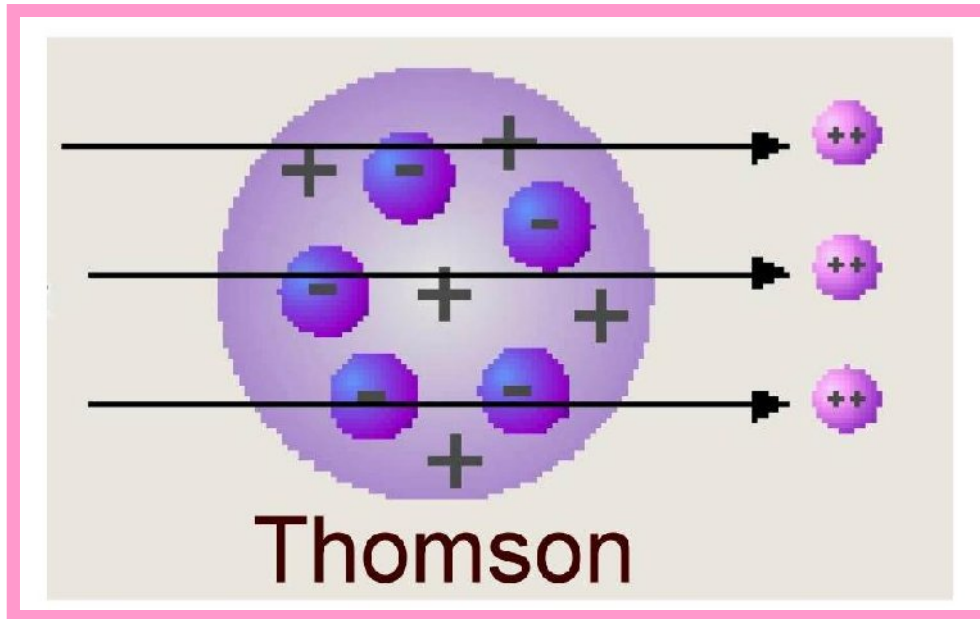
Rutherford's Scattering
Experiment



what he expected: 

what he got:   ricocheting
alpha
particles!

Il modello di Rutherford



Nucleo massiccio carico positivamente: più del 99.9% della massa dell'atomo è concentrata nel nucleo.

L'esperimento di Rutherford mostra che le dimensioni del nucleo sono piccolissime, molto meno di quelle atomiche ($d_{\text{atomo}} \approx 10^{-10}$ m). Esperimenti successivi: $d_{\text{nucleo}} \approx 10^{-15}$ m.

Atomo di idrogeno

L'atomo più semplice
1 protone + 1 elettrone



Spettro a righe: Serie di Balmer (visibile - UV)

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad R = 1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

La costante di Rydberg

Righe emesse non solo nel visibile

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad m = 1, 2, 3, \dots \quad n = m + 1, \dots$$

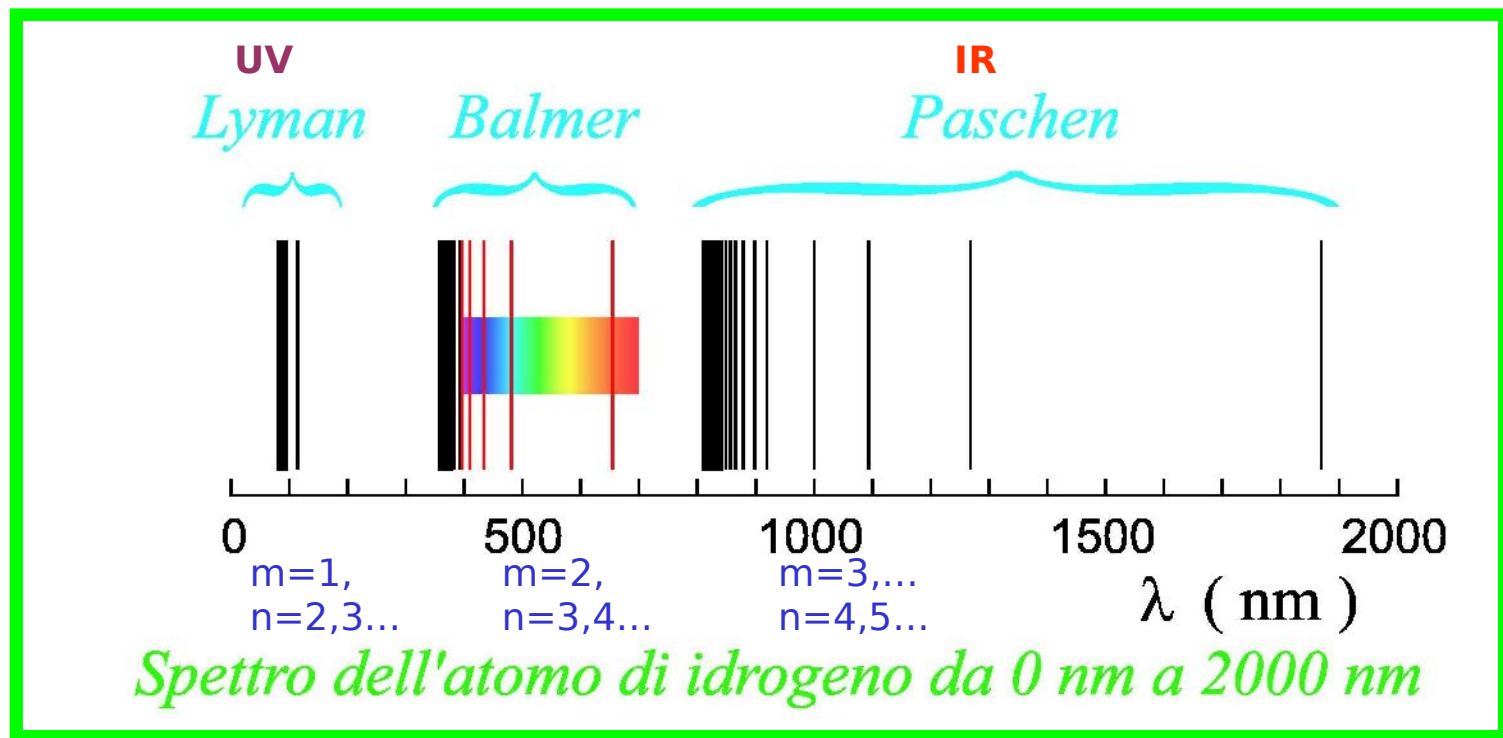


Tabella serie spettrali dell'idrogeno

Nome della serie	Anno della scoperta	m nella formula di Rydberg	Limite della serie (nm)	λ_{\max} ($n=m+1$) (nm)	Regione spettrale
Lyman	1906-1914	1	91.126	121.5	UV lontano
Balmer	(1885)	2	364.506	656.1	Visibile-UV
Paschen	1908	3	820.14	1874.6	Infrarosso
Brackett	1922	4	1458.03	4050.1	Infrarosso
Pfund	1924	5	2278.17	7455.8	Infrarosso
Humphreys	1953	6	3280.56	12365.1	Infrarosso
Hansen-Strong	1973	7	4465.21	19051.5	Infrarosso

Un modello primitivo ma quantitativo: **l'atomo di Bohr**

Modello semiclassico: introduce l'ipotesi della quantizzazione delle orbite

- L'elettrone, soggetto all'attrazione Coulombiana, si muove su orbite circolari attorno al protone
- Emissione o assorbimento di radiazione solo quando l'elettrone salta da un'orbita all'altra
- Orbite permesse (stabili) sono quantizzate: $\mathbf{m_e \ v \ r = n \ h/2\pi}$
 $\mathbf{n = 1, 2, 3, \dots}$

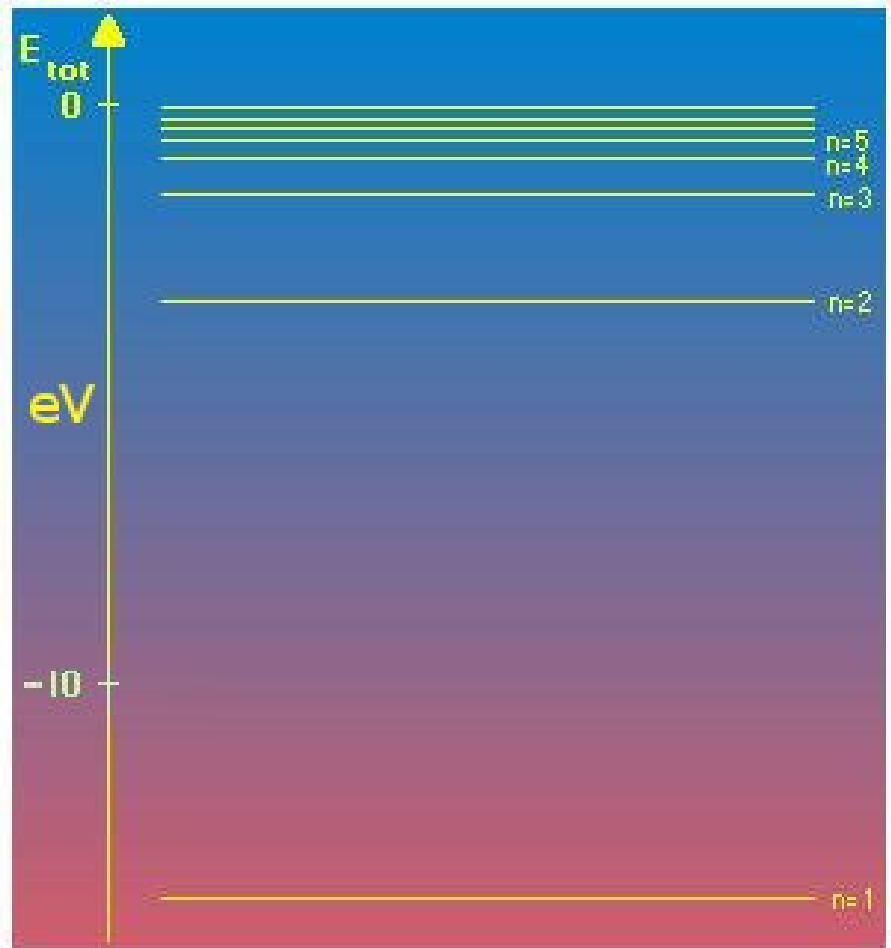
Raggi permessi delle orbite quantizzate: $\mathbf{r_n = n^2 \ a_0}$,

dove la lunghezza $\mathbf{a_0 = 52.9 \text{ pm}}$ si chiama **raggio di Bohr**

Livelli energetici

$$E_n = -\frac{13.6}{n^2} eV$$

$n = 1, 2, 3, \dots$ numero
quantico principale

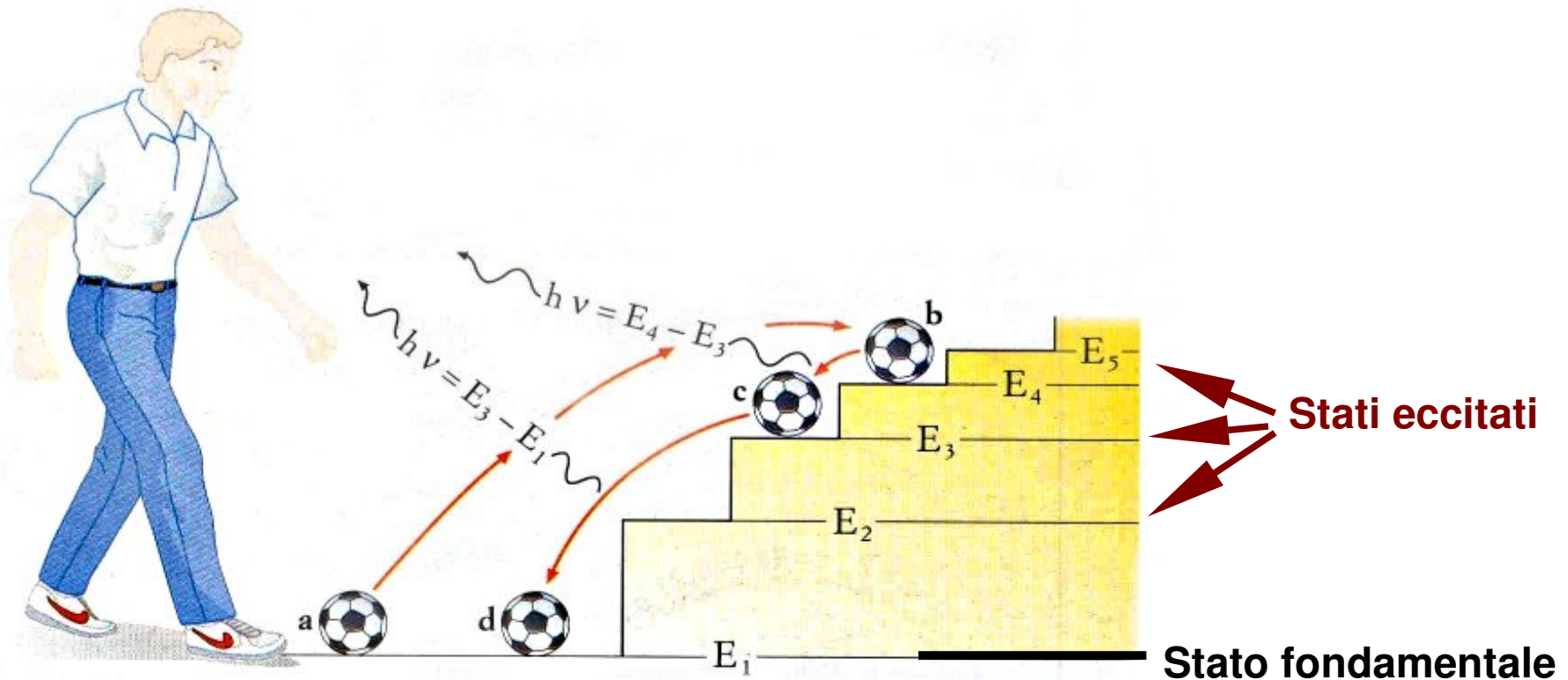


transizioni ad energia $E_{\text{fotone}} = h\nu = E_n - E_m$

ν = frequenza della radiazione elettromagnetica

Esempio

Quando fornisco energia (ad es. calore o radiazione e.m.)
all'atomo, cosa succede?



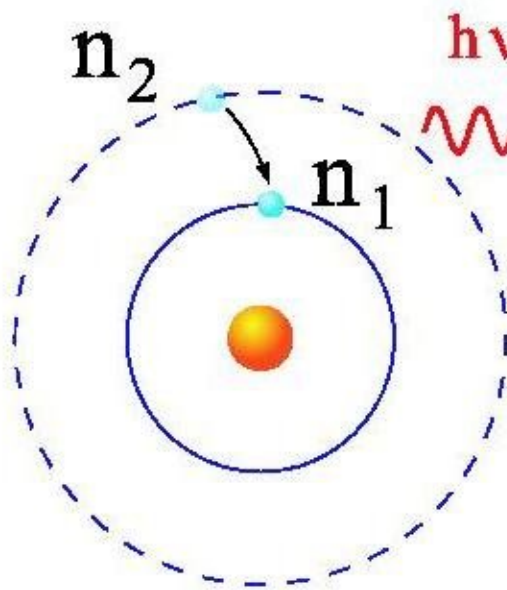
Spettro di emissione

$$E_{\text{fotone}} = E_2 - E_1$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{E_2 - E_1}{hc} = \frac{13.6\text{eV}}{hc} \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right]$$

La costante
di Rydberg

$$R \simeq 10^7 \text{ m}^{-1}$$



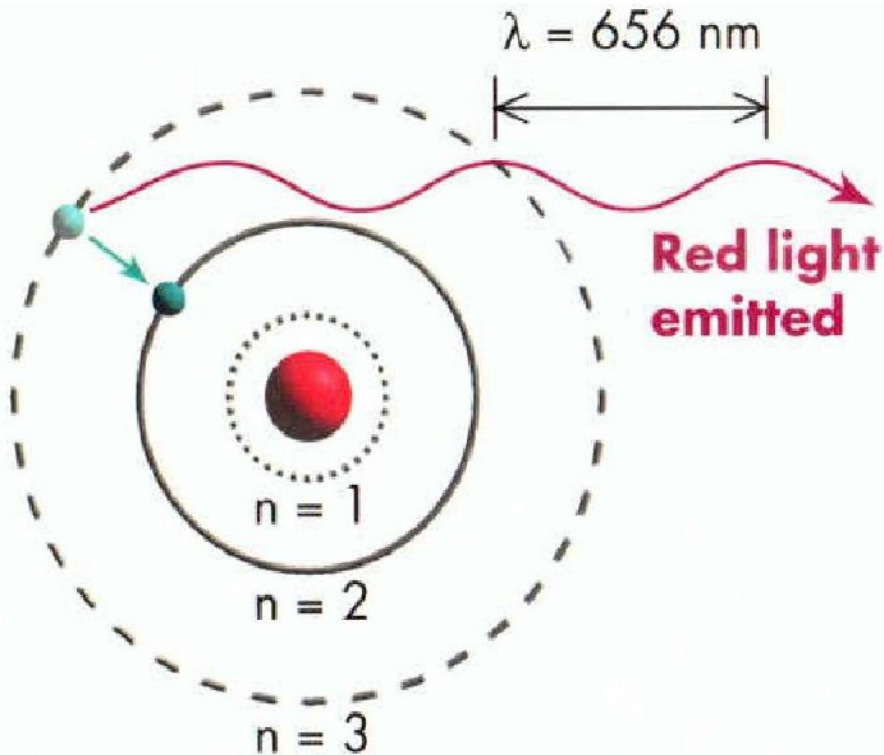
$h\nu = E_2 - E_1 = 10.2 \text{ eV}$,
corrisponde a
 $\lambda = 121.5 \text{ nm (UV)}$



emissione

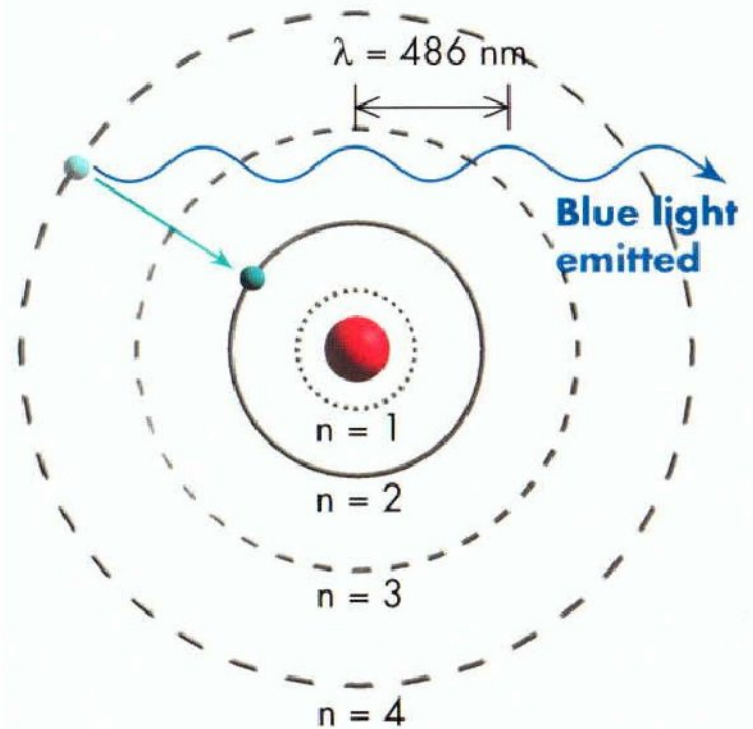
Esempi di righe

Elettrone salta da $n = 3$ a $n = 2$



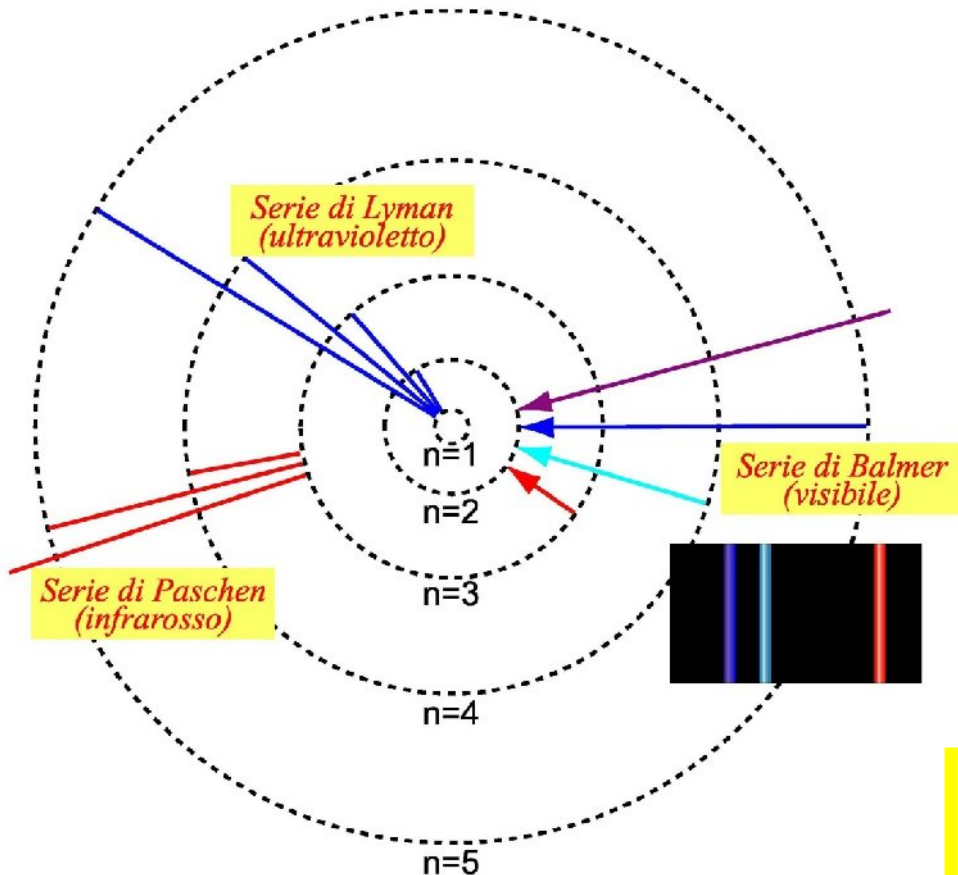
$$\Delta E = h \nu = h c / \lambda = 1.9 \text{ eV}$$

Elettrone salta da $n = 4$ a $n = 2$



$$\Delta E = h \nu = h c / \lambda = 2.6 \text{ eV}$$

Serie spettrali

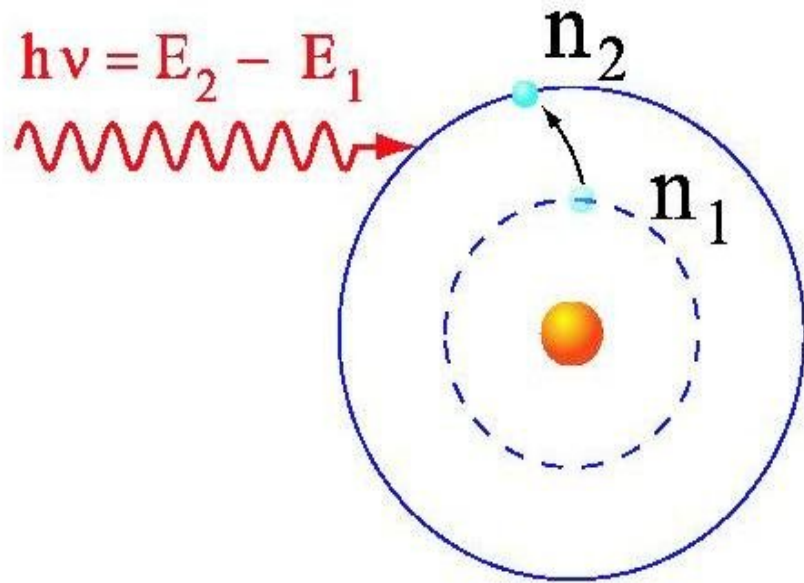


$$\frac{1}{\lambda} = R \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right]$$

- Lyman $n_1=1$ $n_2=2,3,4,\dots$
- Balmer $n_1=2$ $n_2=3,4,5,\dots$
- Paschen $n_1=3$ $n_2=4,5,6,\dots$

Spettro di assorbimento $E_{\text{fotone}} = E_2 - E_1$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{E_2 - E_1}{hc} = \frac{13.6\text{eV}}{hc} \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right]$$



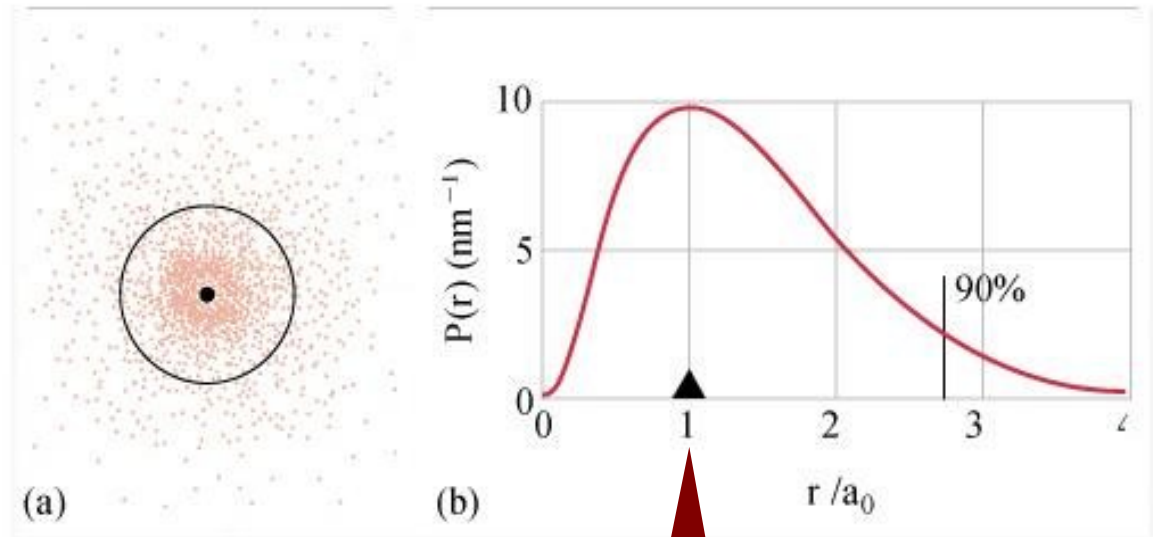
La riga mancante nello spettro continuo coincide con la frequenza di emissione di H

assorbimento

Il modello di Bohr funziona bene per i livelli dell'idrogeno e per gli ioni a 1 elettrone come He^+ , ma **non si riesce a generalizzare agli atomi a molti elettroni e alle molecole!**

Descrizione quantistica del moto dell'elettrone

- perso il concetto di traiettoria
- dualismo onda-corpuscolo
- “nube” elettronica
- probabilità



Raggio di Bohr

Rottura totale con il modo di vedere della fisica classica.

Energie coincidenti con quelle del modello di Bohr, ma **possibilità di descrivere** anche gli **atomi a molti elettroni** (con calcoli + complicati)

Numeri quantici

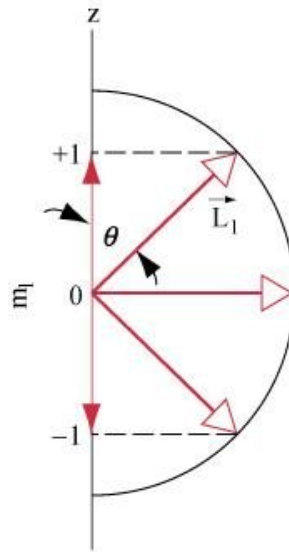
- **numero quantico principale n** : qualsiasi valore da 1 a infinito (energia)
- **numero quantico orbitale l** : da 0 a $(n-1)$. È legato al modulo del vettore momento angolare $|\mathbf{L}| = \hbar [l(l+1)]^{1/2}$.

• **numero quantico magnetico m_l** : da $-l$ a l . È legato alla direzione del vettore momento angolare: $L_z = \hbar m_l$. Si parla di **quantizzazione spaziale**.

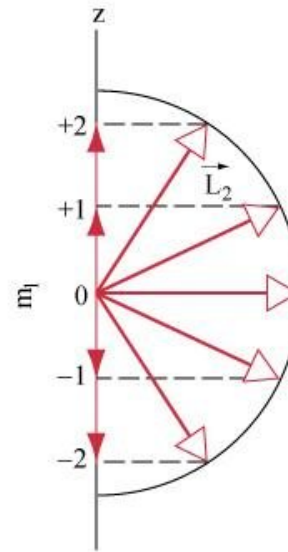
- **numero quantico di spin m_s** :

spin \mathbf{S}_z diretto verso l'alto ($1/2$) o spin diretto verso il basso ($-1/2$)

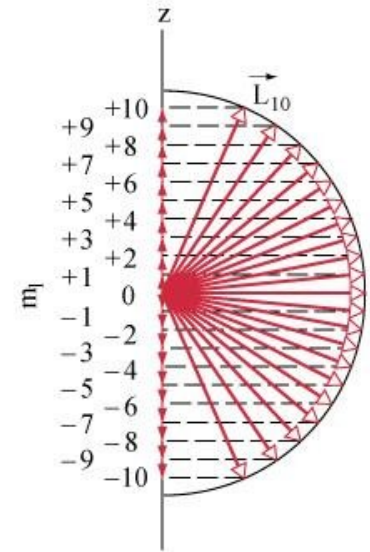
Regole di selezione ($\Delta l = \pm 1$) consentono certe e non altre transizioni elettromagnetiche, osservabili negli spettri



$l=1$



$l=2$



$l=10$

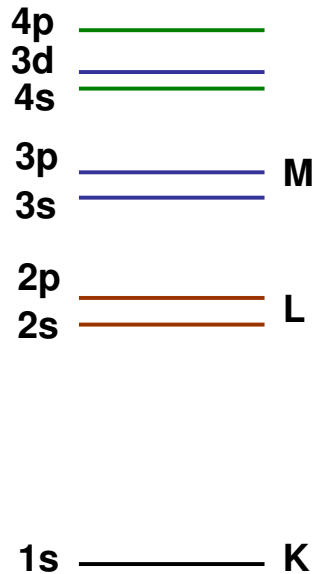
Atomi a molti elettroni:

il principio di esclusione di Pauli

Due elettroni in un atomo **non** possono avere lo stesso insieme di numeri quantici $n \ l \ m_l \ m_s$

- **Sottostrato:** fissato un valore di n e di l . Il numero massimo di elettroni presenti nel sottostrato è $2(2l+1)$ dovuto al principio di esclusione di Pauli (possibili valori diversi di m_l, m_s).
- **Strato o guscio:** elettroni con lo stesso valore di n . Il numero massimo totale di elettroni in uno strato è $2n^2$ (possibili valori diversi di l, m_l, m_s).
- Riempimenti dei sottostrati nello stato fondamentale: **si riempiono tutti i sottostrati ad energia più bassa** e poi eventualmente ne rimane uno parzialmente riempito

Riempimento dei livelli



Notazione:

mom.ang. **s p d f g**
 l 0 1 2 3 4

gusci **K L M N O P**
 n 1 2 3 4 5 6

- Classificazione degli stati elettronici: organizzazione quantitativa delle energie dei vari livelli **occupati** dagli elettroni
- l'ordinamento in energia dipende solamente dai numeri quantici n e (negli atomi a molti elettroni) l ; l'energia cresce di molto (\approx decine-migliaia di eV) con n e di poco (\approx eV) con l
- un elettrone 2s è più legato di un elettrone 2p: stesso n ma l'elettrone 2s ha probabilità di trovarsi più vicino al nucleo dell'elettrone 2p, e dunque sente meno la schermatura degli altri elettroni.

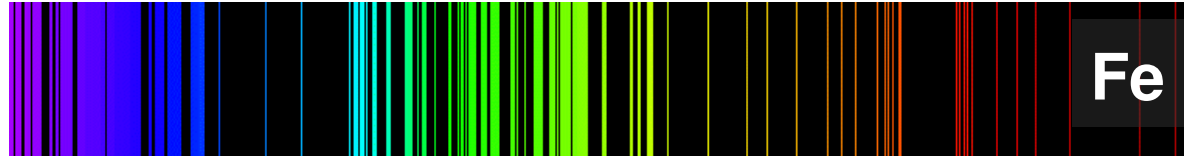
La tavola periodica

	s ¹ s ²		d ¹										d ¹⁰	p ¹	p ²	p ³	p ⁴	p ⁵	p ⁶	
Group	1	2		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
Period																				
1	1 H																		2 He	1s
2	3 Li	4 Be												5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	2s-2p
3	11 Na	12 Mg												13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	3s-3p
4	19 K	20 Ca		21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	4s-3d-4p
5	37 Rb	38 Sr		39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
6	55 Cs	56 Ba	*	71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	
7	87 Fr	88 Ra	**	103 Lr	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Uun	111 Uuu	112 Uub	113 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uuh	117 Uus	118 Uuo	
*Lanthanoids			*	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb			
**Actinoids			**	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No			

ad es. configurazione fondamentale di boro: $1s^2 2s^2 2p^1$; azoto: $1s^2 2s^2 2p^3$

Atomi a molti elettroni: gli spettri sono complicati

Non c'è una formula per l'energia dei livelli e le lunghezze d'onda emesse/assorbite.



Aspetti generali

- **Transizioni ottiche (UV/visibile):** coinvolgono l'/gli elettrone/i più esterno/i (**di valenza**)
- **Transizioni nei raggi X:** eccitazioni degli strati più interni (**di core**): gusci **K L M N O P**.
- **Regole di selezione** (fissano le transizioni elettromagnetiche possibili): 1 solo elettrone fa un salto da un n_{in} a un n_{fin} qualunque, e deve soddisfare:

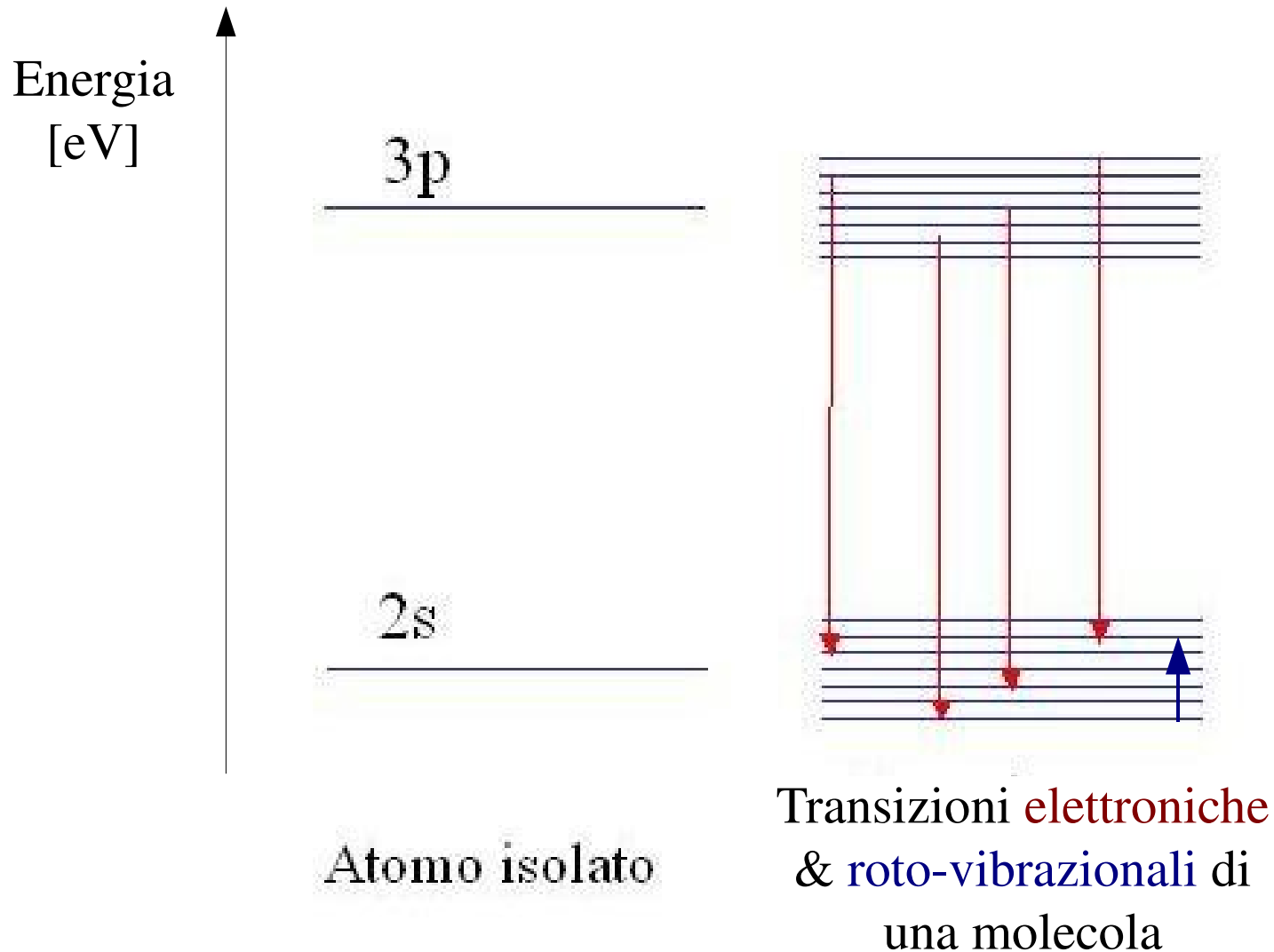
$$\Delta l = \pm 1 \quad \Delta m_l = 0, \pm 1 \quad \Delta m_s = 0$$

Molecole

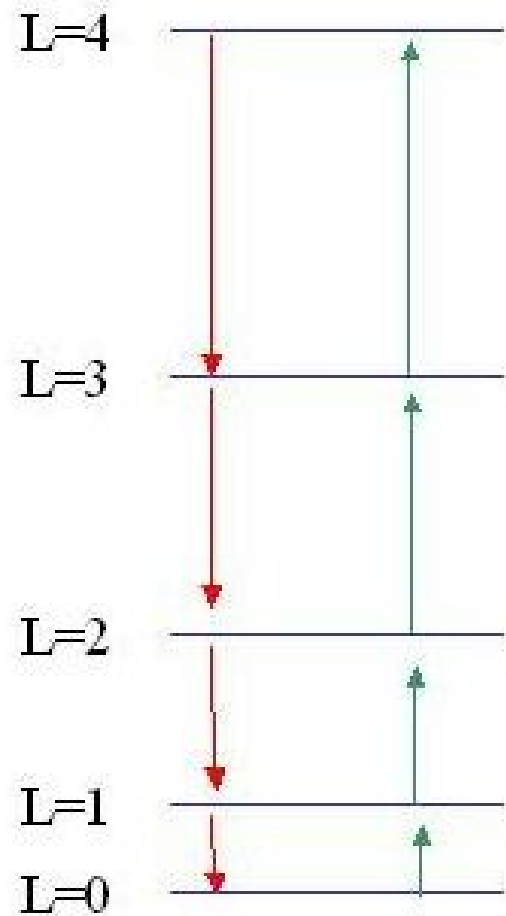
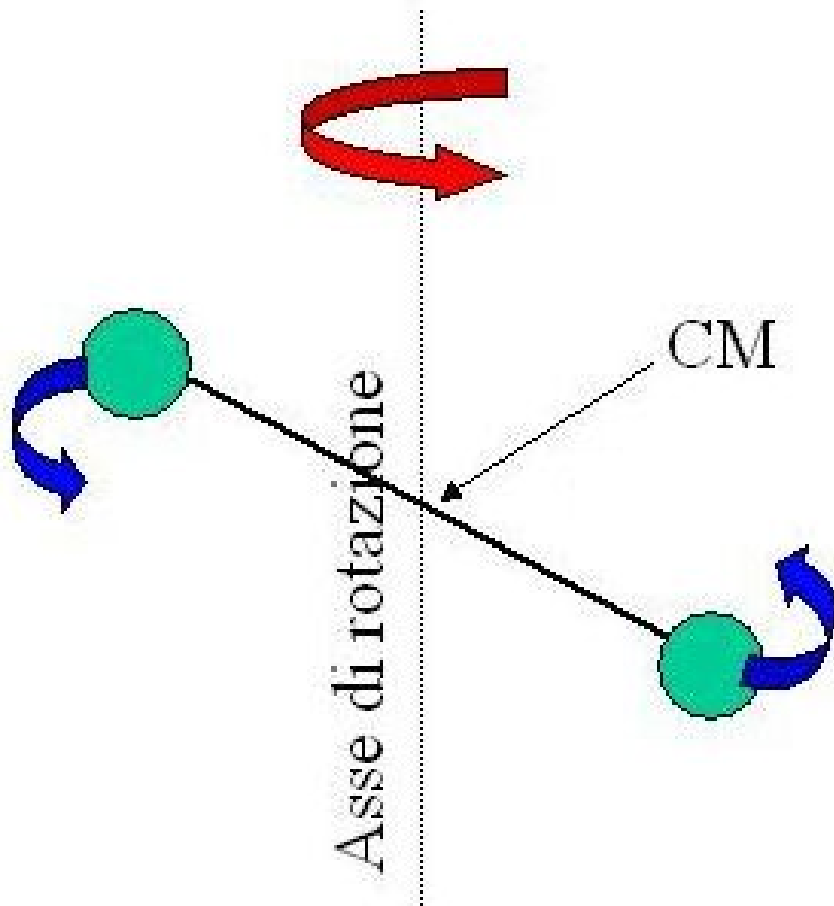
Aspetti generali

- La meccanica quantistica è generalmente in grado di prevedere le proprietà delle molecole (configurazione d'equilibrio, energia di legame, spettri)
- I calcoli per fare queste previsioni sono molto complicati (“quantum chemistry”)
- Le regole di selezione sono meno (= più transizioni consentite) che negli atomi
- Gli **spettri** risultanti sono generalmente **più complicati che quelli degli atomi**
- Si distinguono spettroscopie **vibrazionali**/rotovibrazionali (IR e Raman) ed **elettroniche** (assorbimento visibile/UV e fluorescenza)

Spettri molecolari

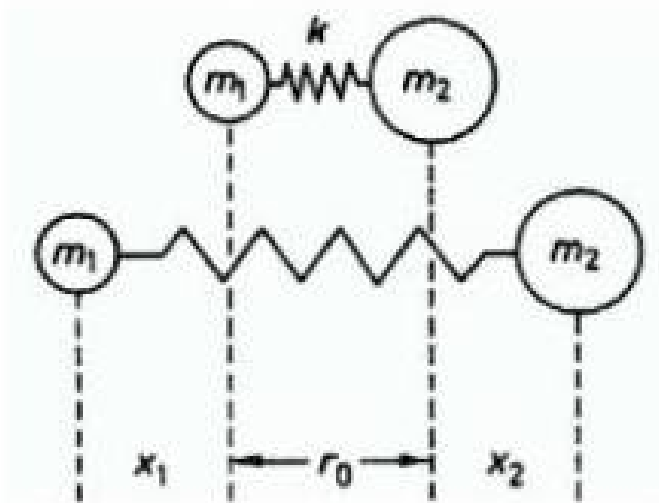


Rotazioni molecolari

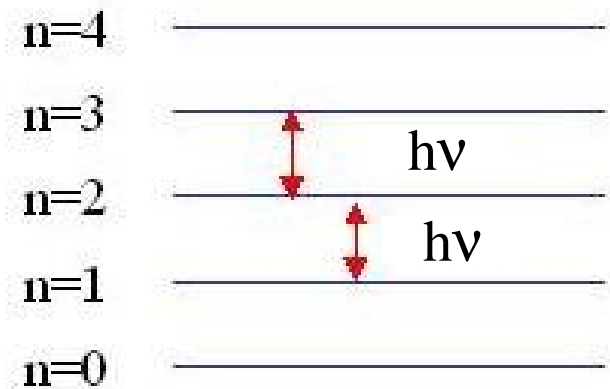


Le rotazioni delle molecole poliatomiche sono + complicate

Vibrazioni molecolari



(a)



(b)

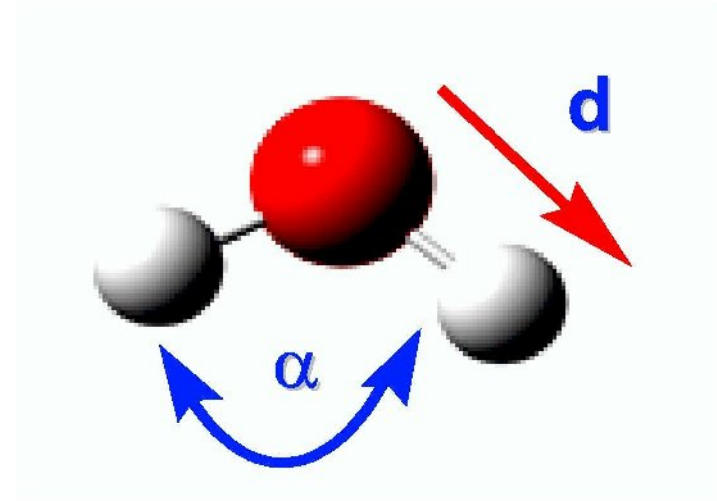
Le vibrazioni delle molecole poliatomiche sono + complicate

Spettroscopia IR

Le radiazioni IR **non** hanno energia sufficiente per eccitare gli elettroni ma possono indurre transizioni tra i livelli **vibrazionali** e tra quelli **rotazionali** delle molecole

Spettroscopia di assorbimento:
radiazioni IR inducono
oscillazioni delle:

- distanze (d – stretching) e negli
- angoli di legame (α – bending)
- arrangiamento della molecola nello spazio (rotazioni)

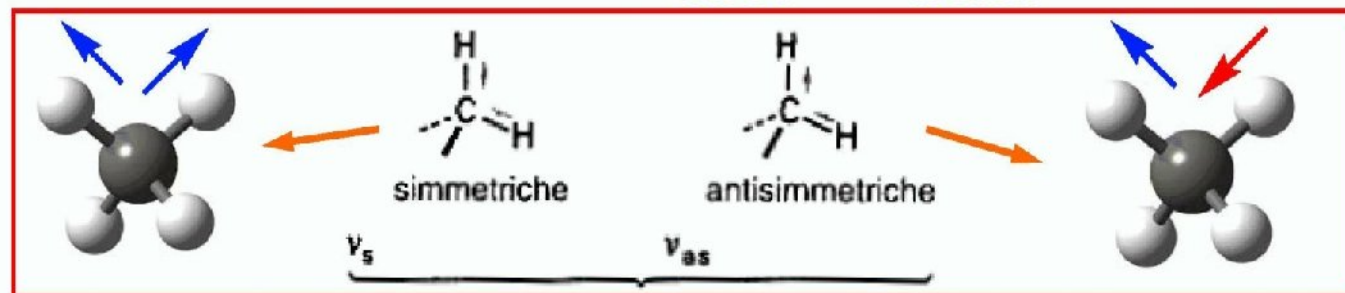


Tipi di vibrazioni

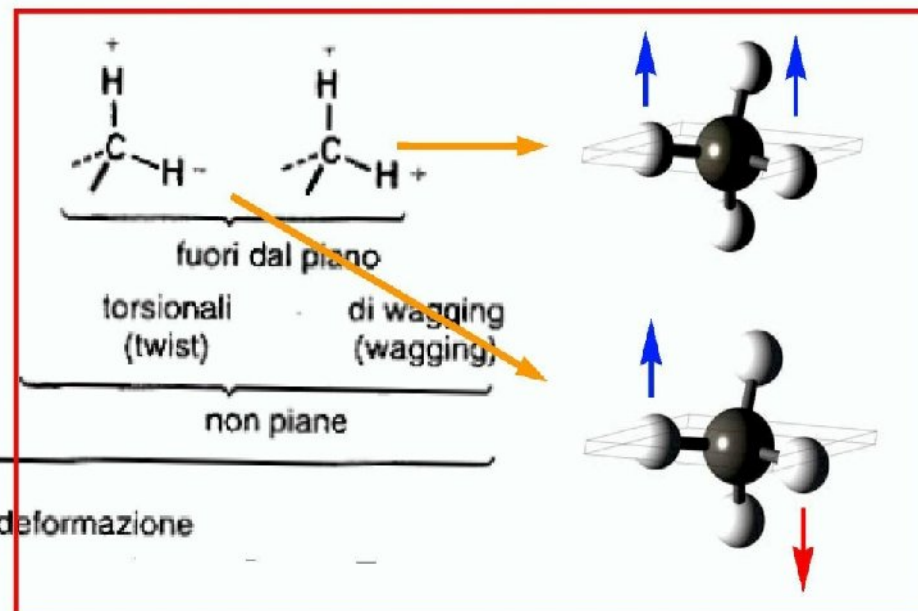
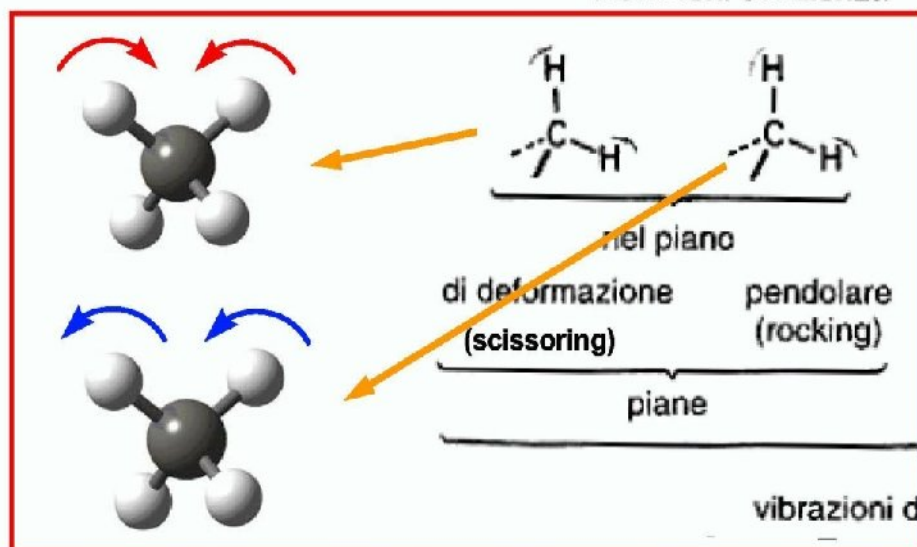
- Legami chimici differenti hanno energie di legame e frequenze di vibrazione differenti e abbastanza caratteristiche
- vibrazioni di **stretching** (stiramento): i legami interatomici si allungano e si accorciano
- vibrazioni di **bending** (piegamento): i legami interatomici si piegano gli uni verso gli altri
- Assorbimento di radiazione IR per determinata frequenza (eccitazione risonante dei livelli vibrazionali molecola)
- Nelle transizioni di solito sono coinvolte contemporaneamente vibrazioni e rotazioni della molecola

Bending-stretching

$$\nu_{\text{stret}} > \nu_{\text{bend}}$$



Vibrazioni di valenza



vibrazioni di deformazione

Analisi di uno spettro IR

La posizione (frequenza [THz] o numero d'onda [cm^{-1}]) della riga (o “banda”) di assorbimento è legata all'energia della vibrazione (differenza di energia tra due livelli vibrazionali, tipicamente $h\nu$)

Intensità (T%)= talvolta si registra la luce trasmessa e non quella assorbita (da 0% a 100%)

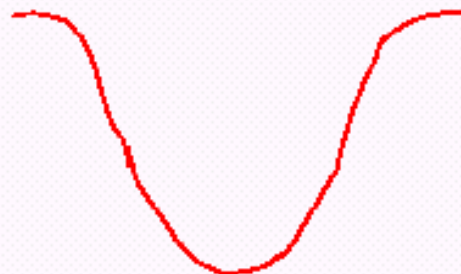
La forma dipende da interazione del gruppo funzionale con l'intorno

- gruppo funzionale “isolato” = banda stretta
- gruppo funzionale con forti interazioni = banda larga

La riga è generalmente più larga nel liquido che nel gas



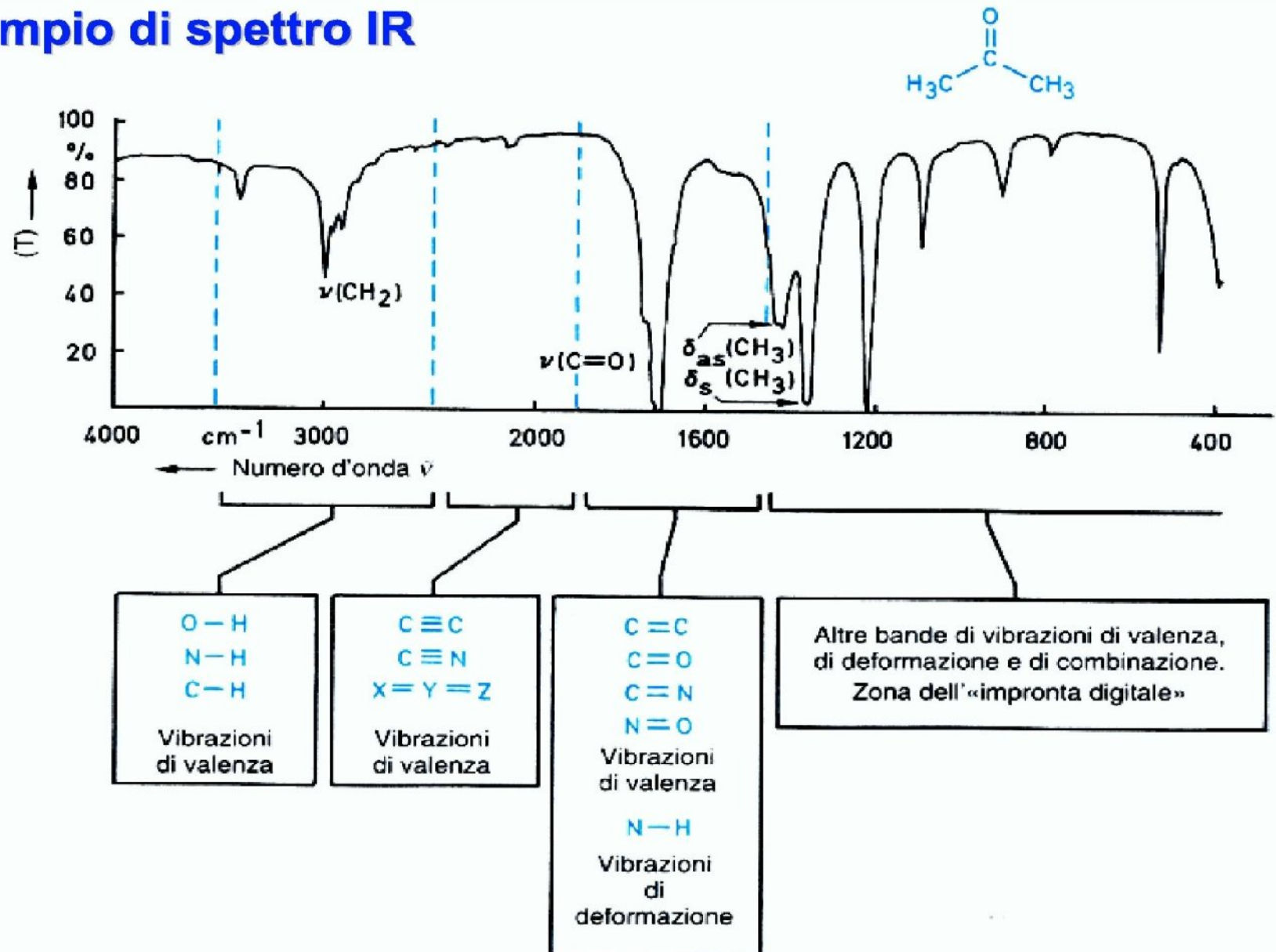
Banda stretta



Banda larga

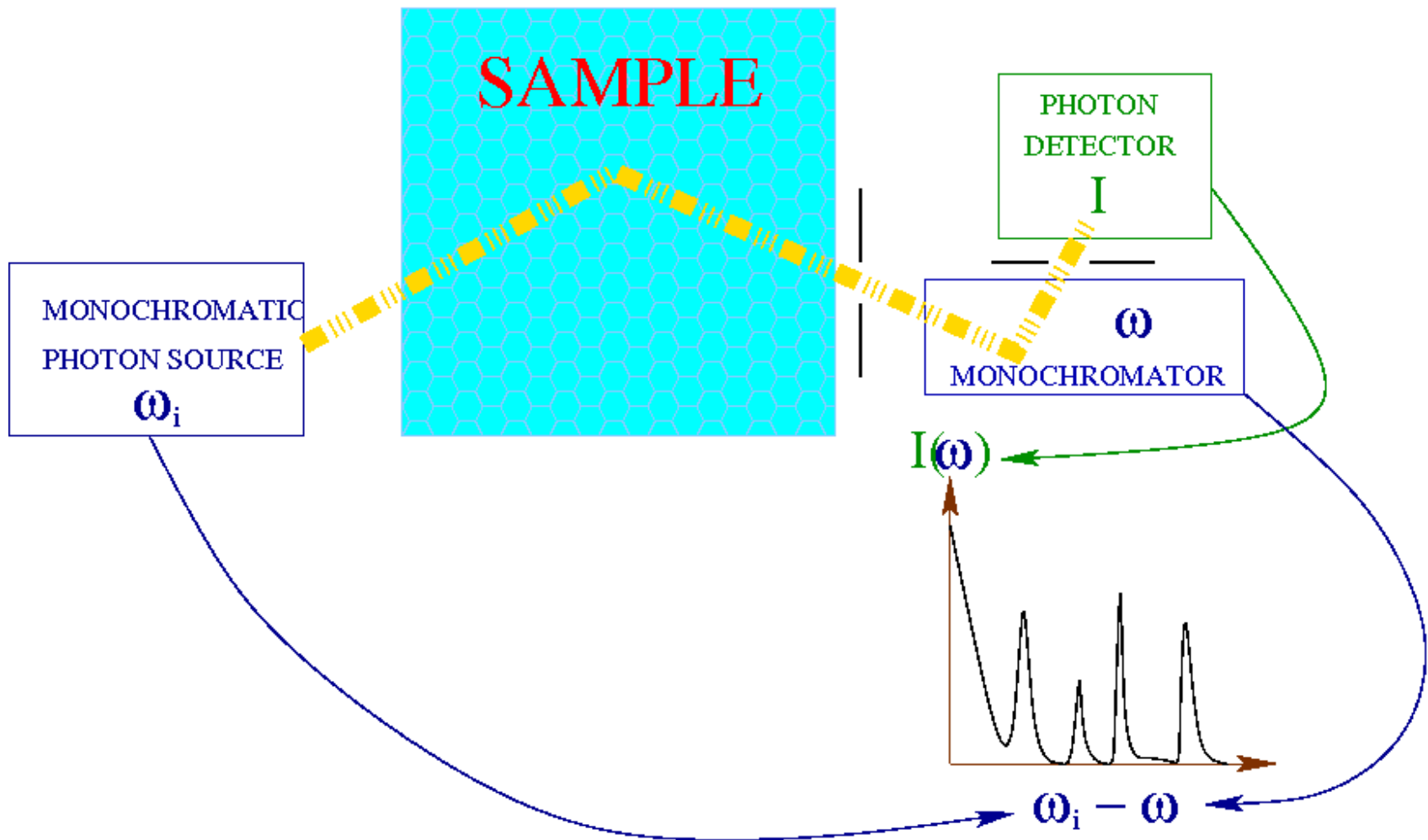
Esempio di spettro IR

Esempio di spettro IR



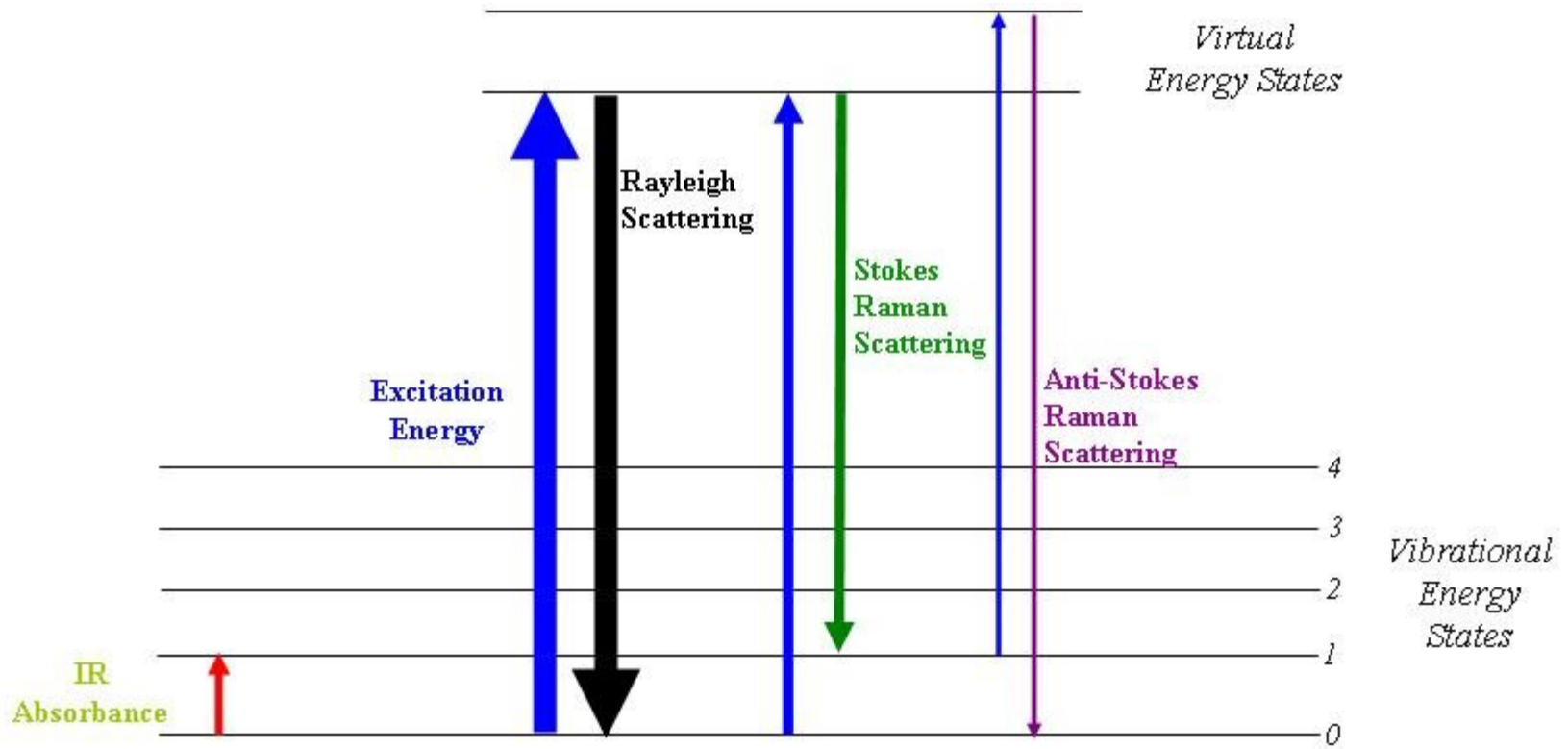
Spettroscopia Raman

Schema di principio del setup sperimentale



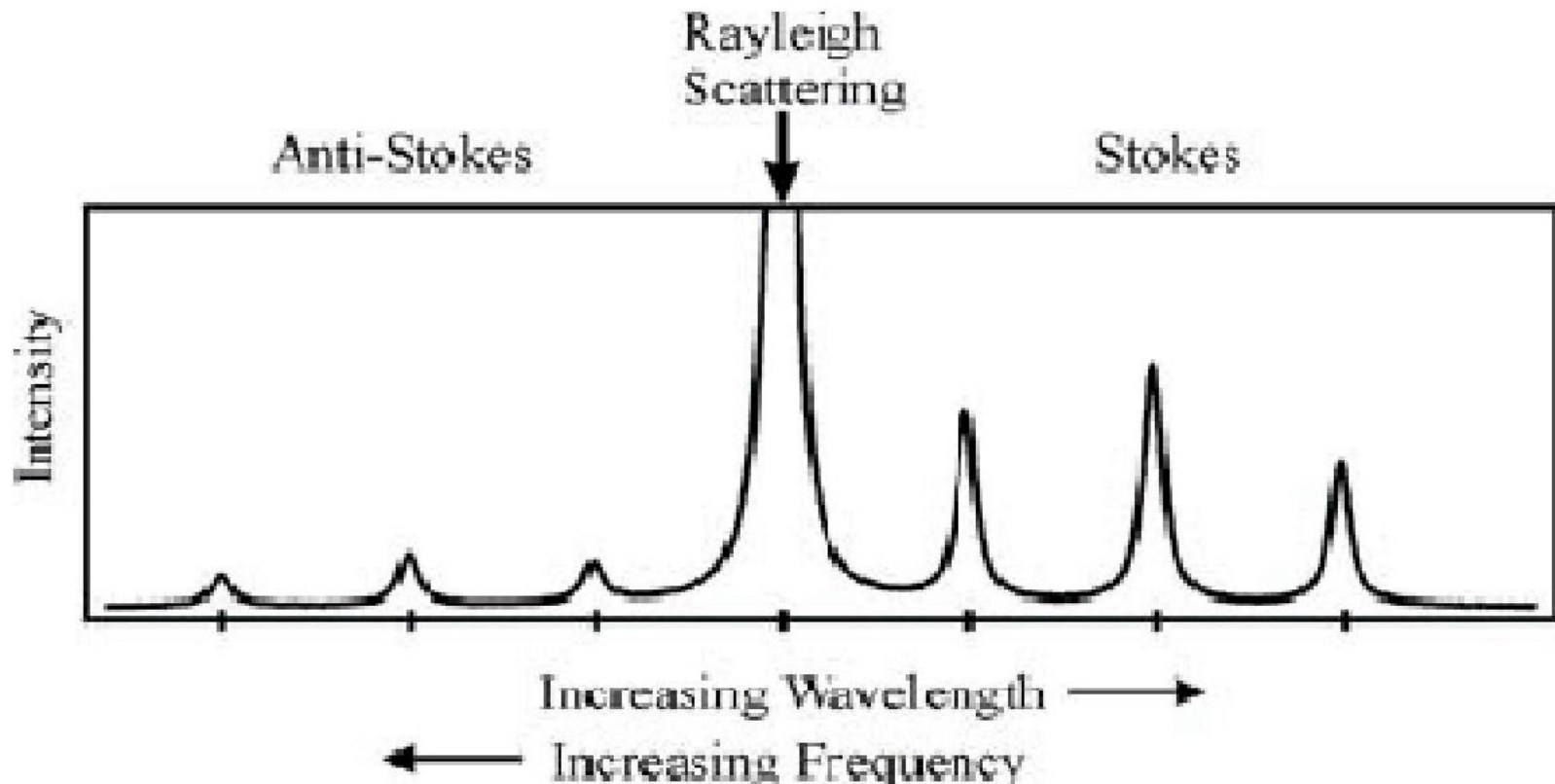
Spettroscopia Raman

Schema dei livelli coinvolti

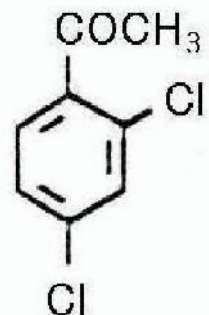


Spettroscopia Raman

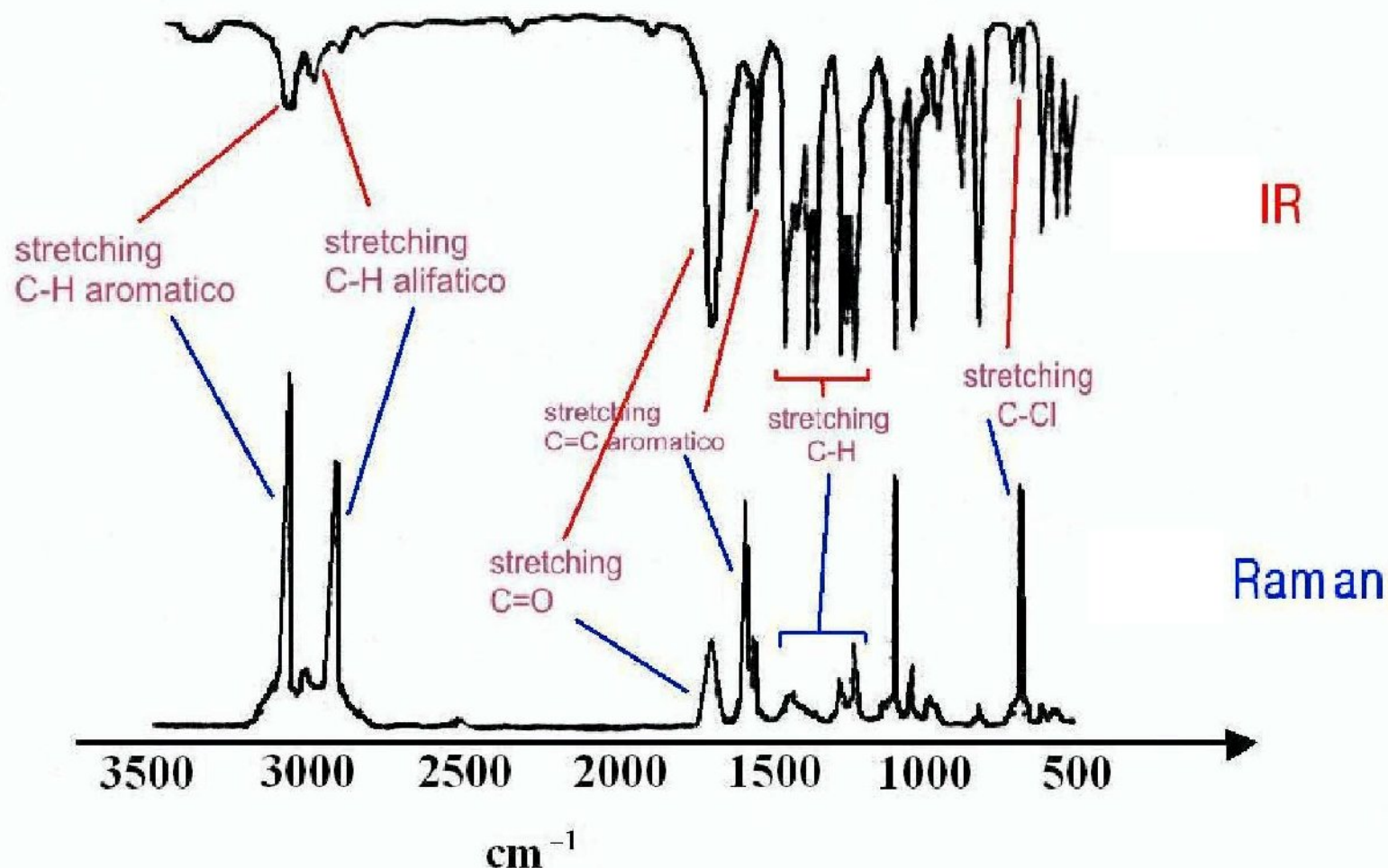
- Diffusione inelastica della radiazione visibile/UV
- L'energia assorbita viene rilasciata in forma di radiazione di frequenza diversa $E_{\text{shift}} = E_{\text{vib}}$.



Confronto spettro Raman e IR

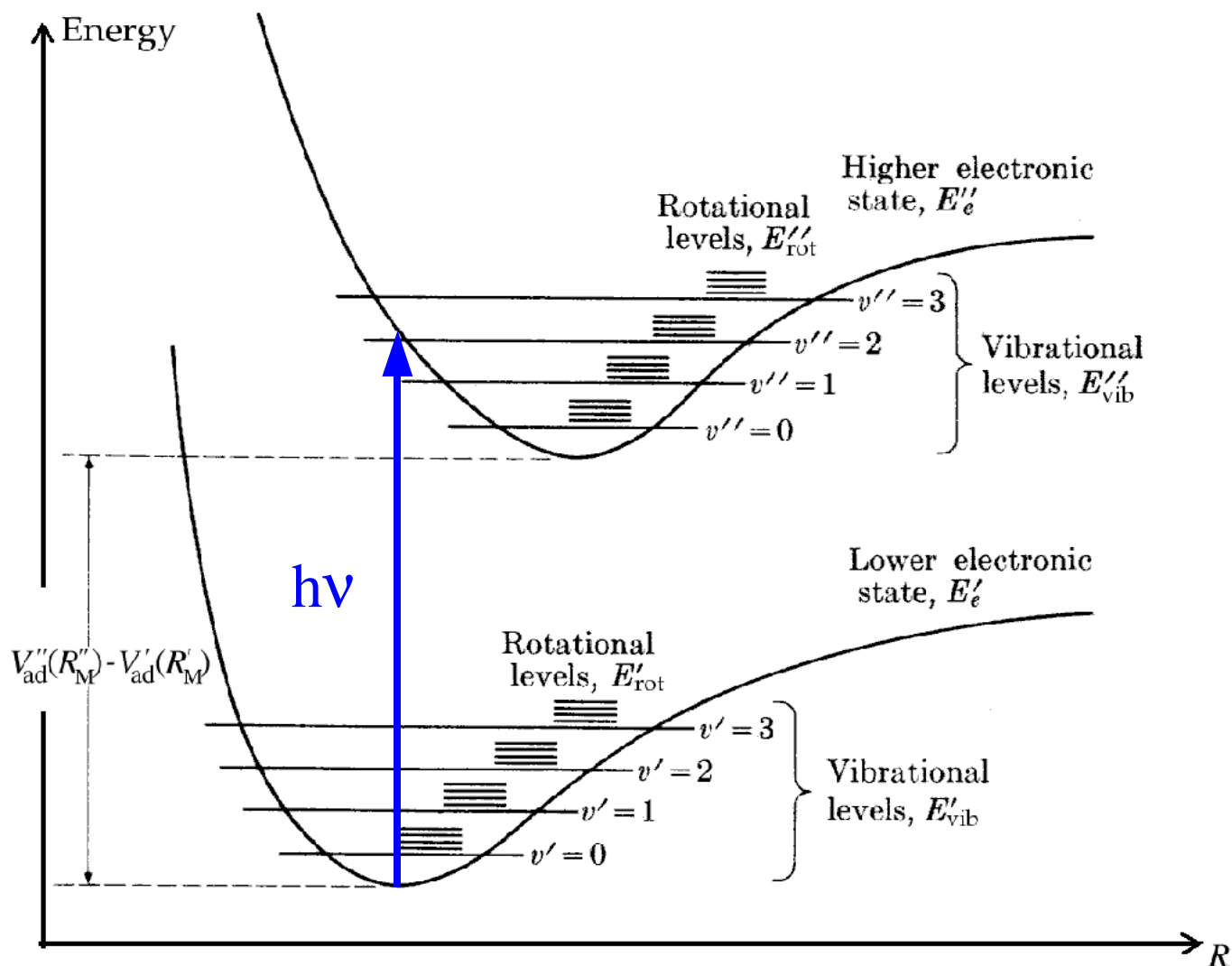


DICLORO
ACETOFENONE



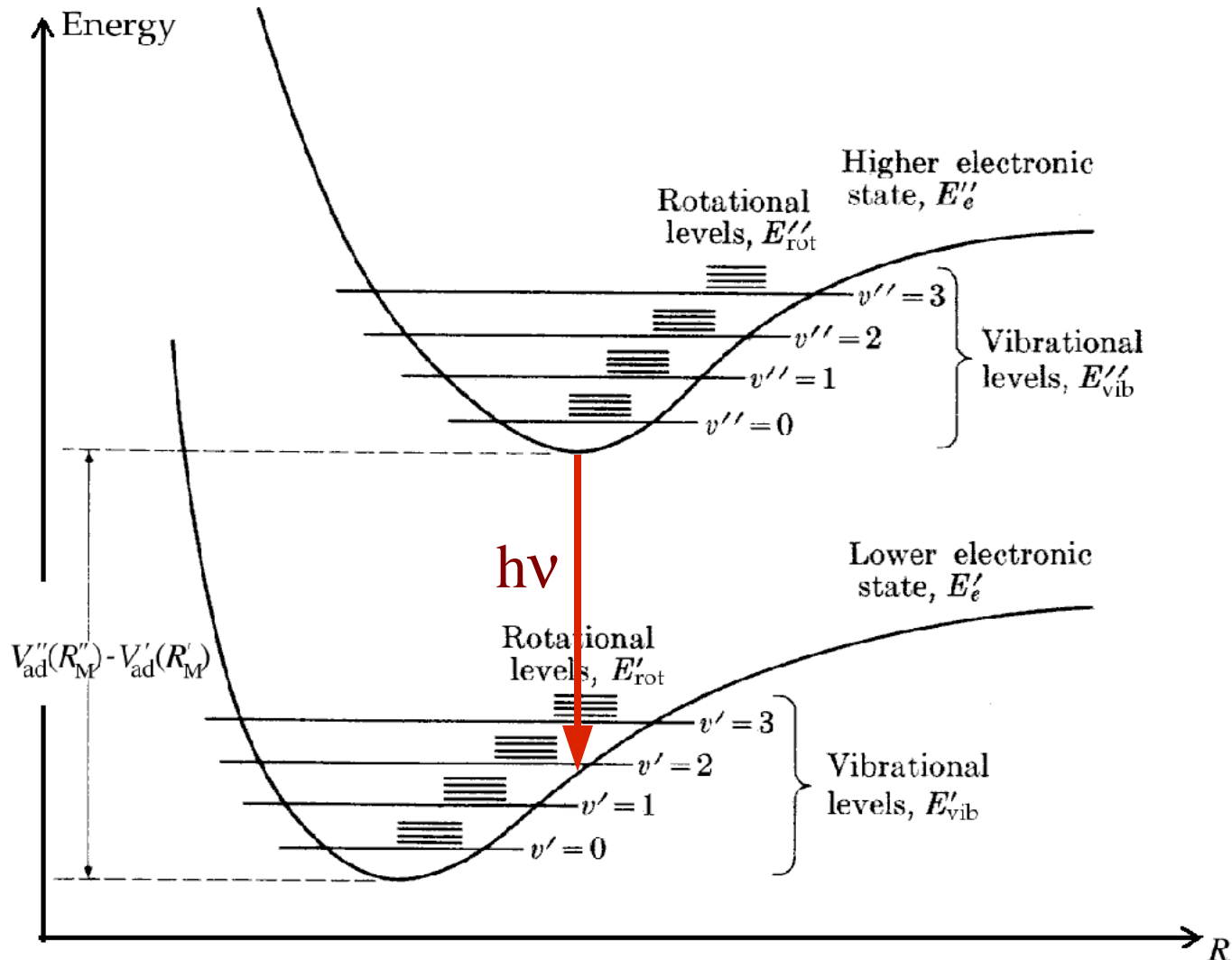
Spettroscopia di assorbimento ottico

Schema dei livelli coinvolti



Spettroscopia di fluorescenza

Schema dei livelli coinvolti



Spettroscopia di fluorescenza

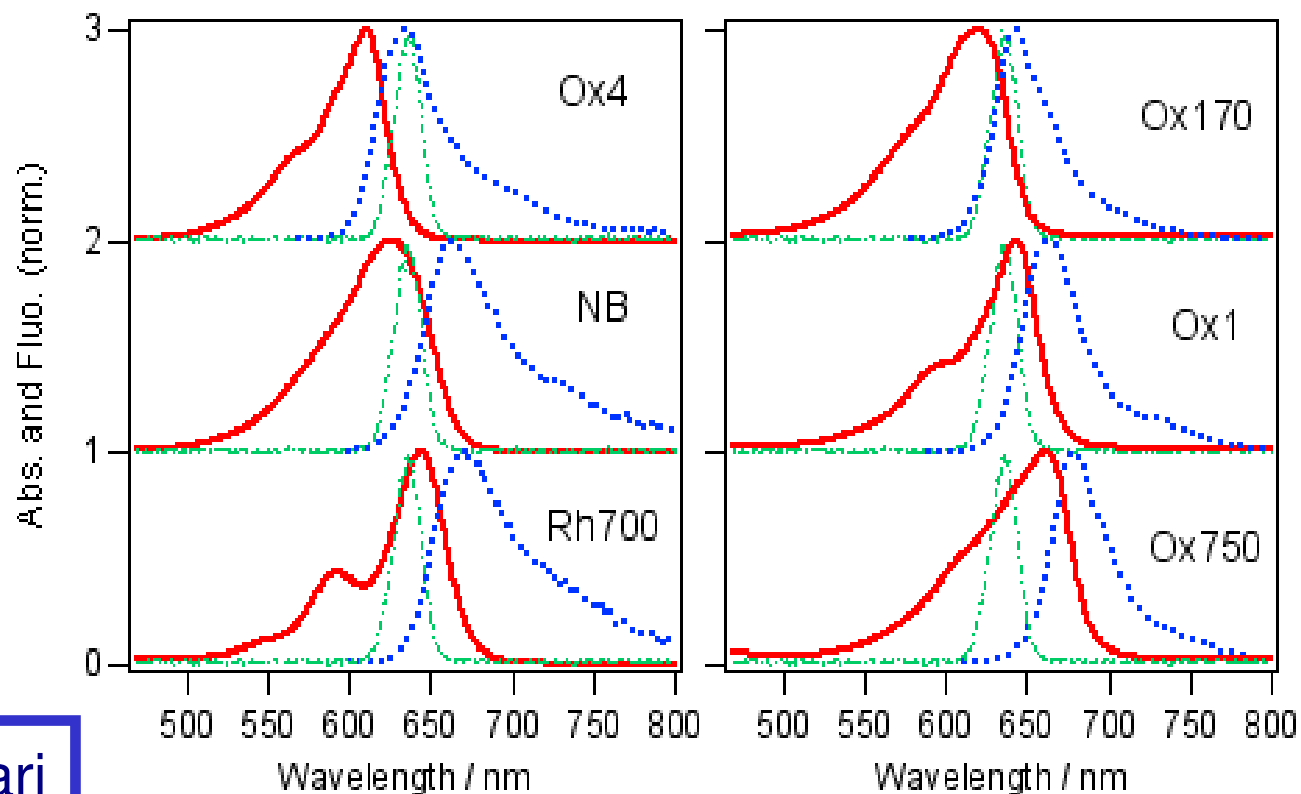
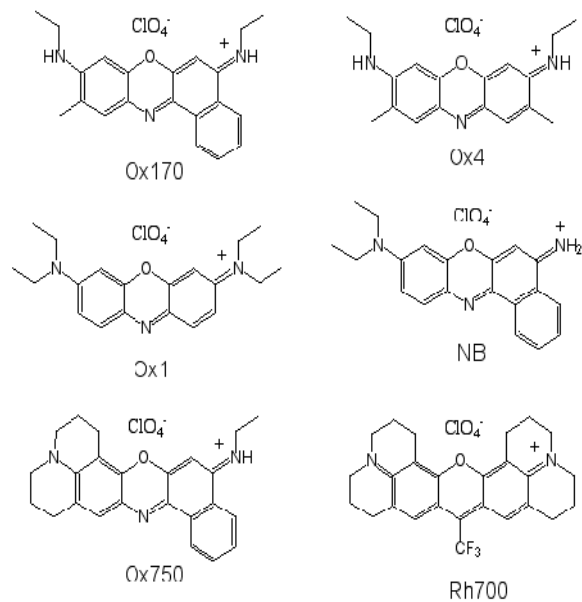
Luce fluorescente emessa a frequenza (energia) significativamente più bassa della luce stimolante.

Si distingue da Raman, perché nel Raman il materiale fissa lo *shift* (differenza con la frequenza della radiazione incidente), mentre nella fluorescenza le frequenze emesse sono caratteristiche delle vibrazioni del materiale, e non dipendono dalla frequenza della radiazione incidente assorbita (ma ci dipendono le intensità!).

Efficienza quantica:

$$(\text{numero di fotoni emessi}) / (\text{numero di fotoni assorbiti})$$

Confronto spettri di assorbimento e di fluorescenza



Esempi di coloranti vari
(dyes), misurati in
soluzione di metanolo

J. Phys. Chem. A, **107**,
632 (2003).

Curva solida: spettro di assorbimento

Curva puntini: spettro di fluorescenza

Curva tratto-punto: spettro luce eccitante

Imaging di fluorescenza

La fluorescenza viene comunemente utilizzata anche per evidenziare ad es. strutture cellulari:

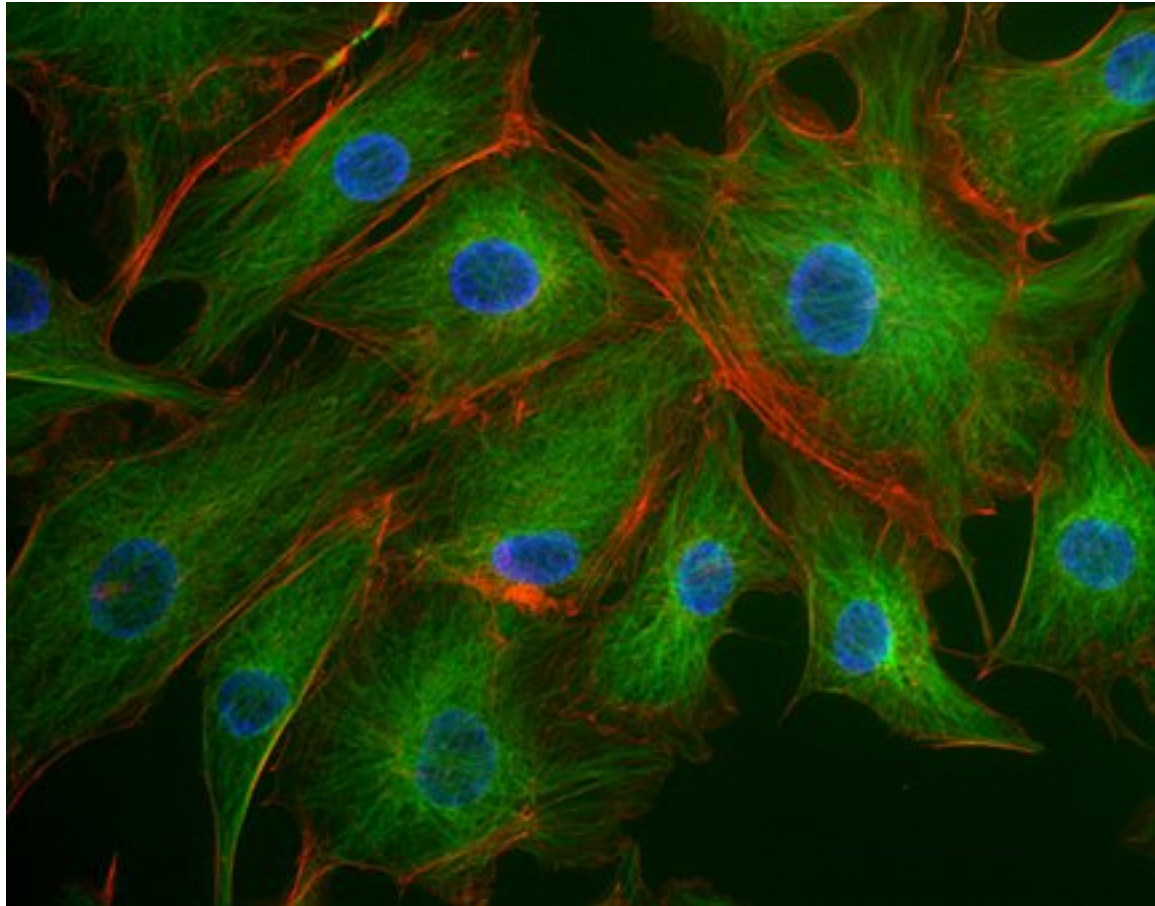


Immagine a 3 colori di cellule polmonari bovine ottenuta sovrapponendo le microimmagini di diversi **fluorofori**