

Un'importante applicazione dell'ottica: **la spettroscopia**

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 anche 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)

la **spettroscopia** è lo studio della struttura interna di atomi, molecole e solidi tramite l'analisi degli spettri

spesso è un'ottima **tecnica analitica**, perché gli spettri sono caratteristici della natura chimica dei composti presenti nel campione in esame

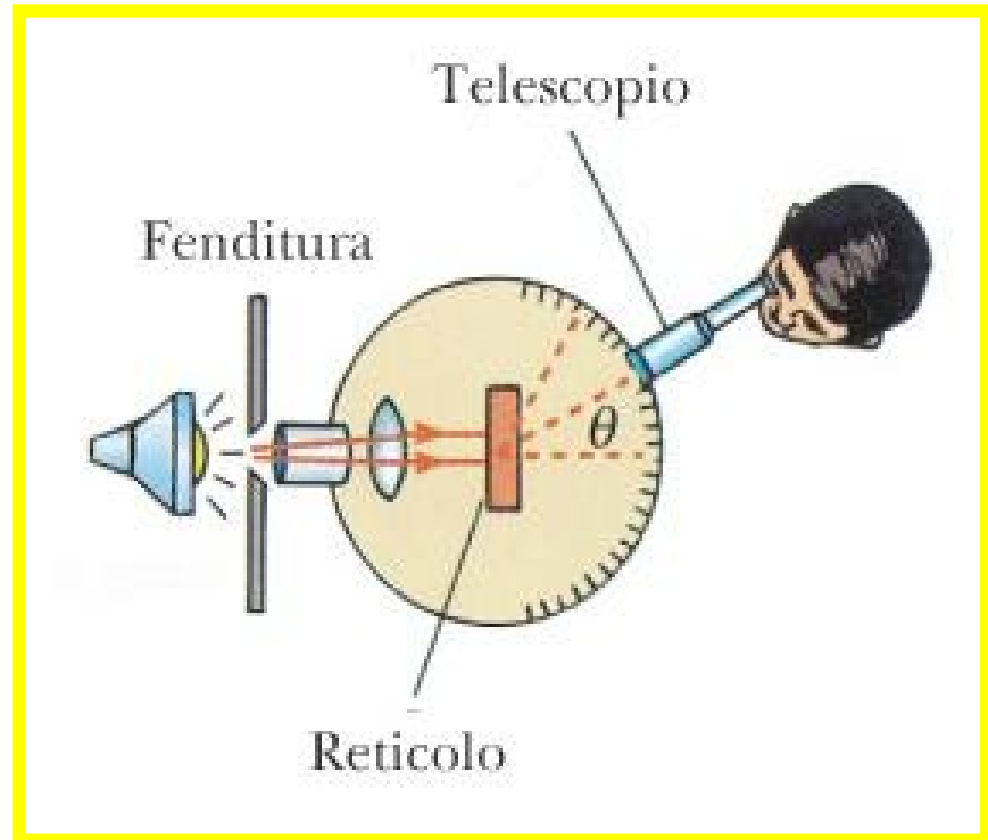
principalmente spettri di **emissione** e di **assorbimento**, ma anche **Raman**

tante spettroscopie quante bande di onde e.m.: **NMR**, **ESR**, **IR** (molecole), **visibile-UV** (elettroni), **raggi X** (elettroni interni), **raggi γ** (nuclei)

Spettrofotometro

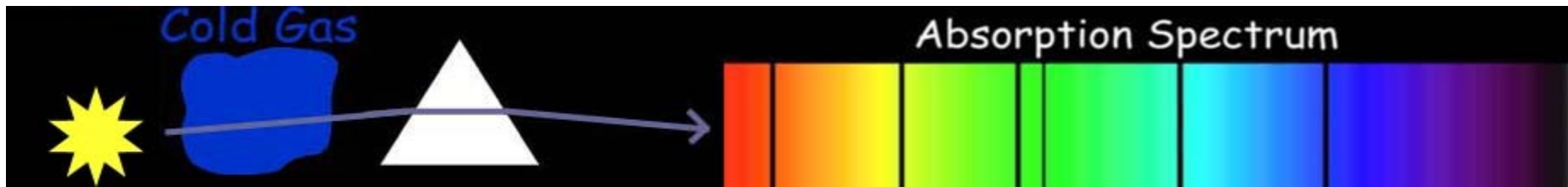
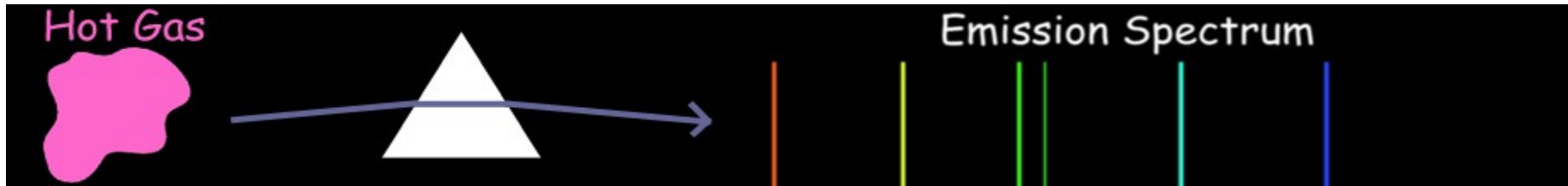
Strumento utilizzato per separare e misurare la radiazione emessa, assorbita o diffusa da una sostanza campione a diversa lunghezza d'onda

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**

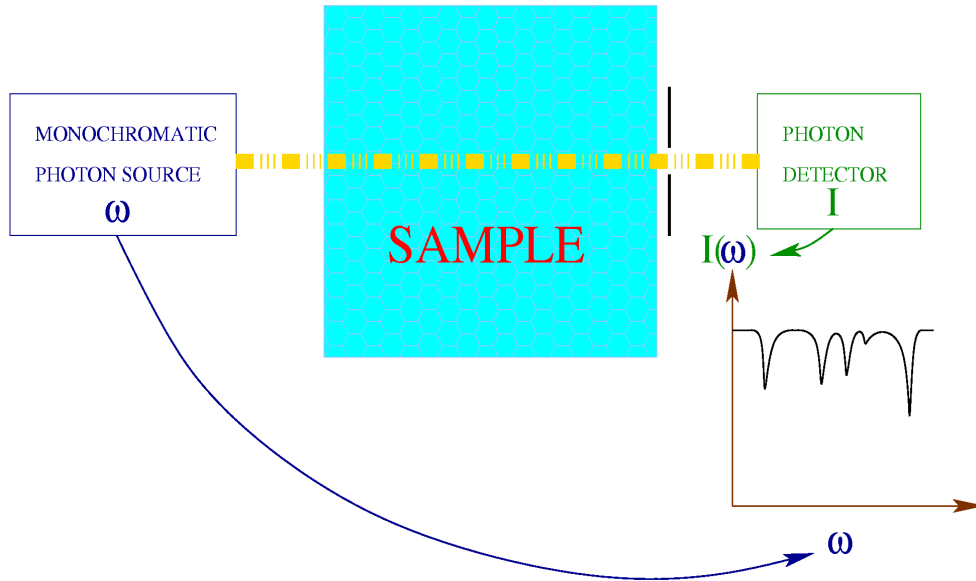


Spostando il telescopio a valori angolari maggiori si procede attraverso bande il cui colore va dal violetto al rosso, che corrispondono a ordini (valori di m) sempre più grandi

Caratteristiche generali dello spettro

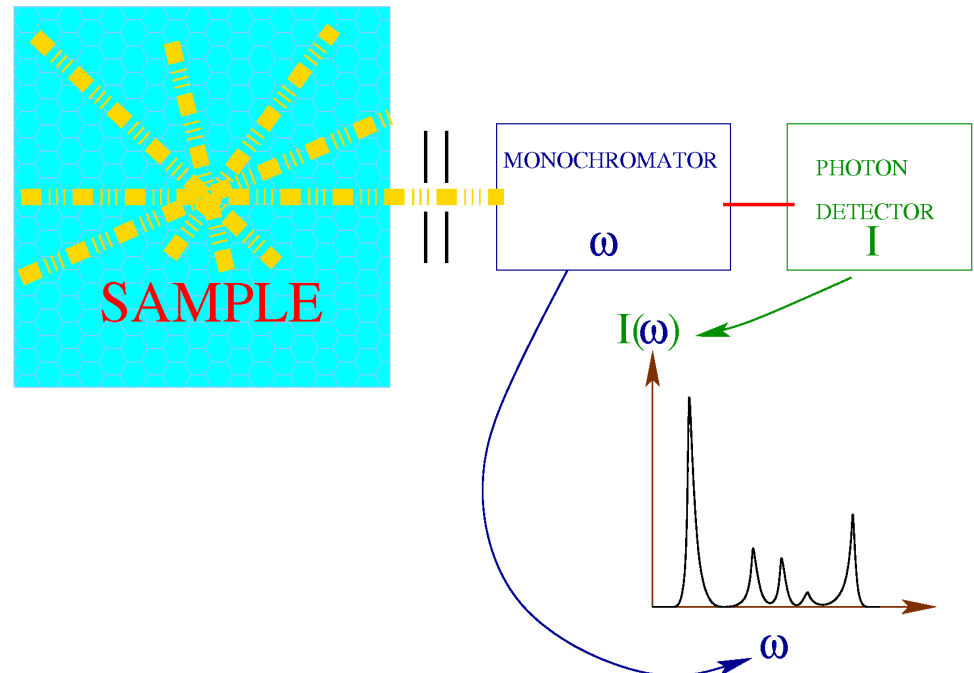


Setup per assorbimento/emissione

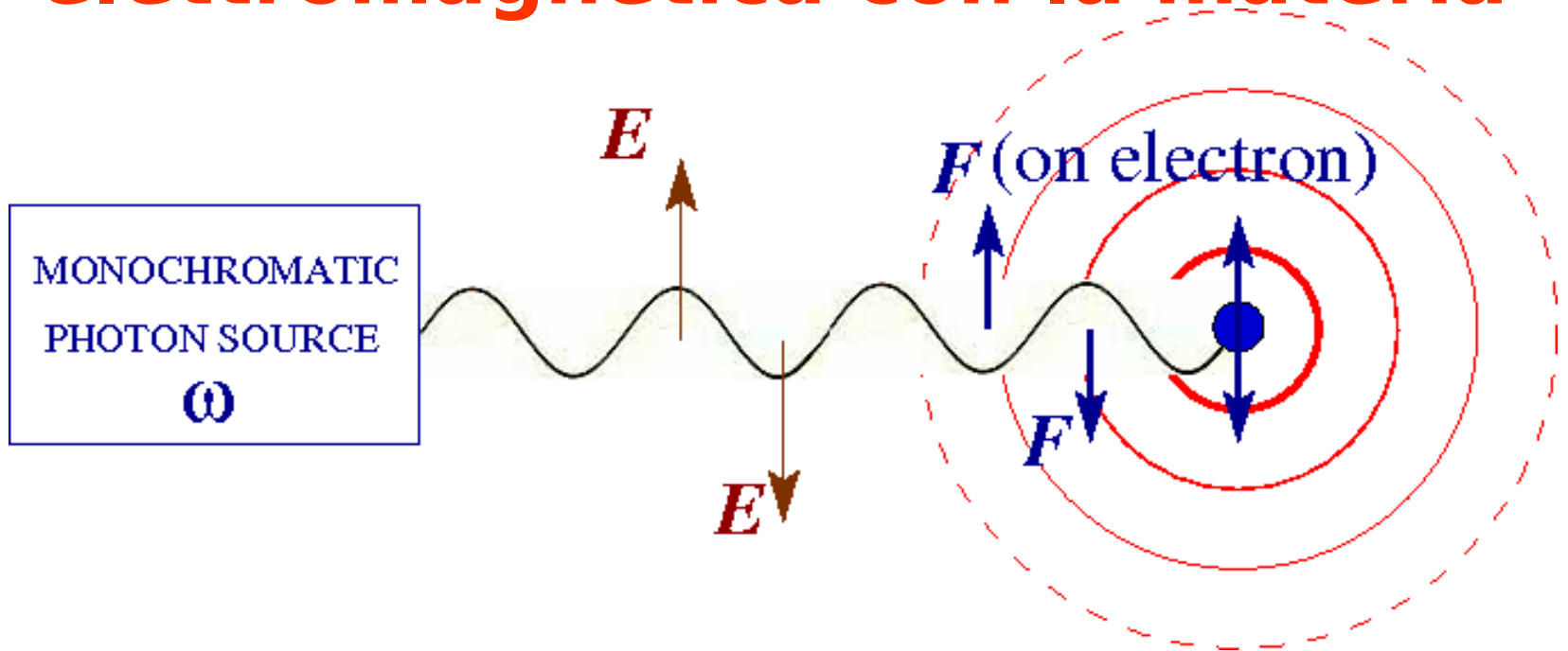


assorbimento: si registra la perdita d'intensità della radiazione che attraversa il campione, al variare della λ (o ν , o $\omega = 2\pi \nu$, o $E = h\nu$)

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



Interazione della radiazione elettromagnetica con la materia



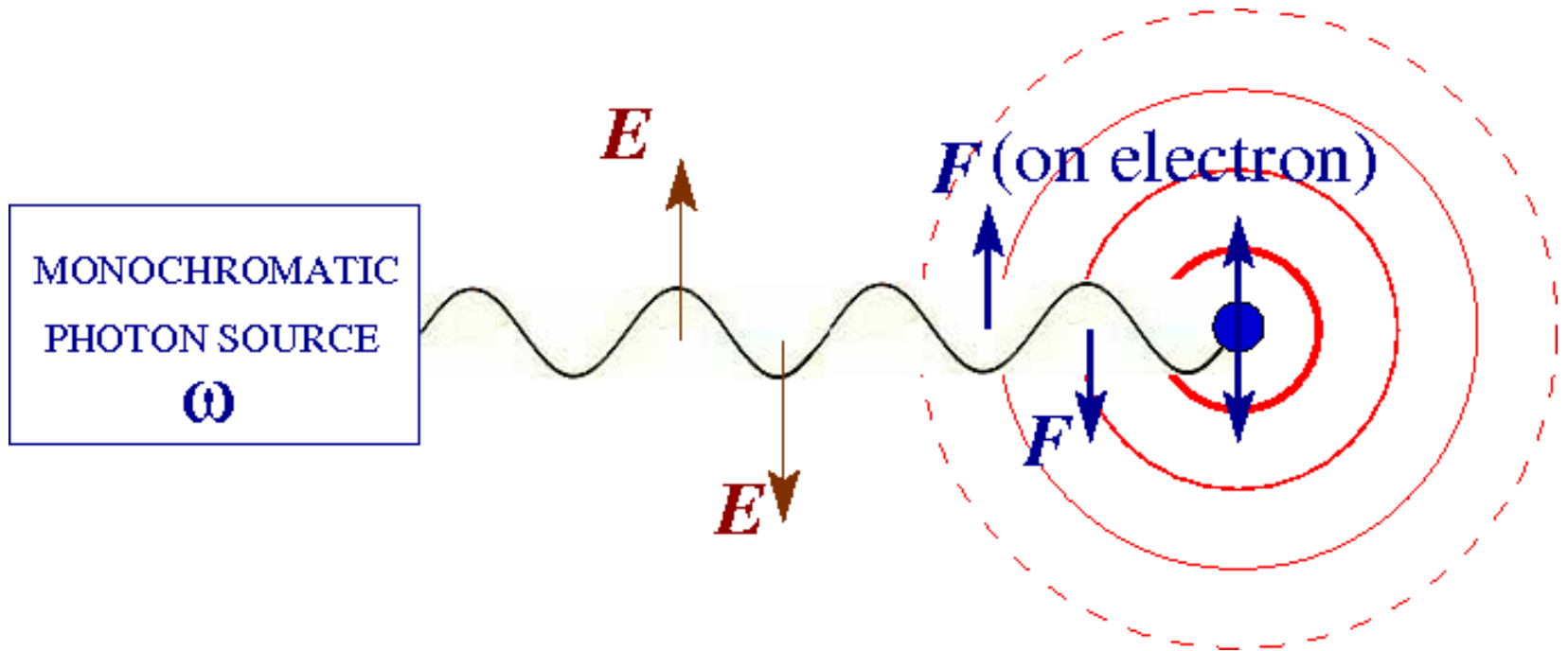
Le particelle cariche nella materia (specialmente gli elettroni) sono accelerate dalla forza oscillante dell'onda elettromagnetica che le investe, soprattutto E :

si mettono a oscillare alla stessa frequenza $\omega = 2\pi \nu$;

la radiazione dà energia agli elettroni \Rightarrow **assorbimento**;

gli elettroni oscillando riemettono radiazione \Rightarrow **emissione**.

Elettroni liberi



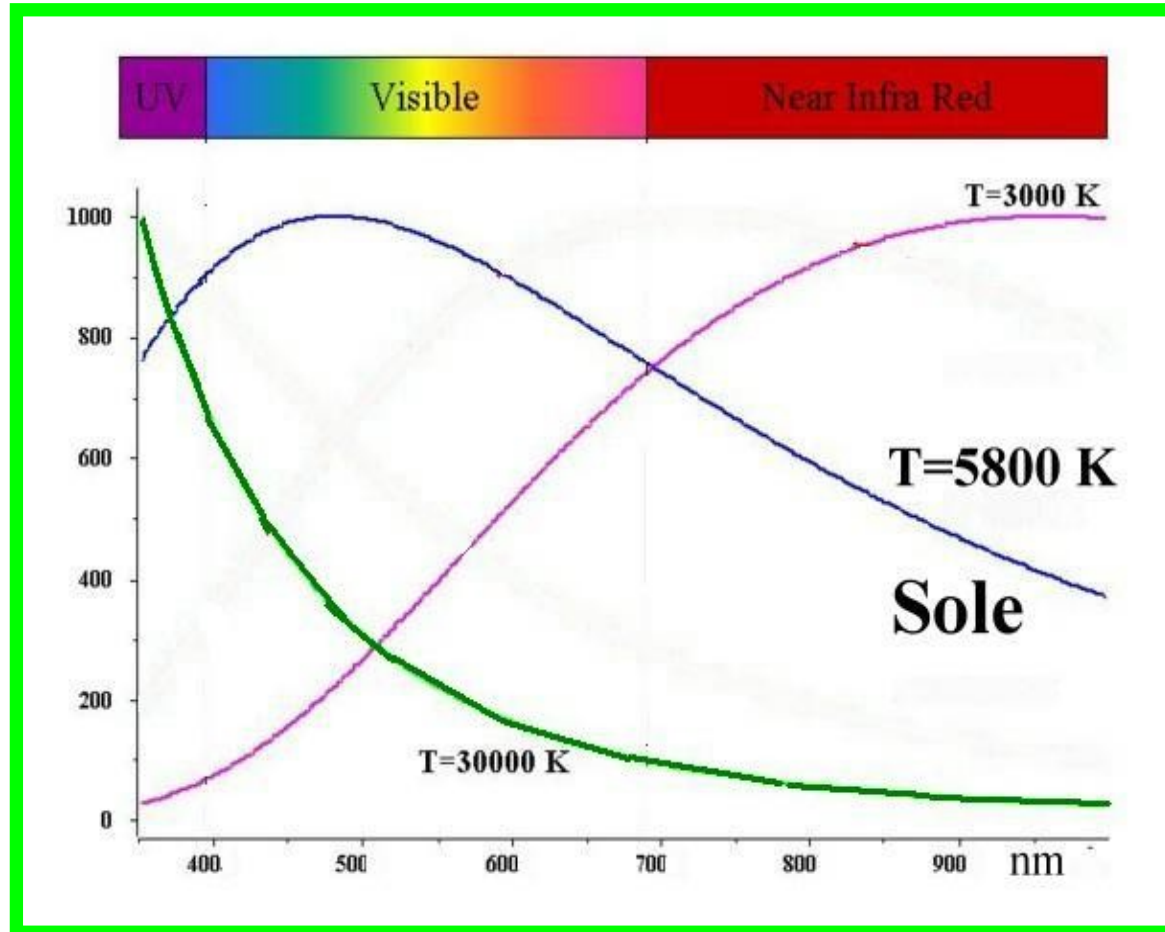
Se gli elettroni sono liberi (o quasi) oscillano alla frequenza eccitante con un'ampiezza che dipende poco dalla frequenza: diffusione continua della radiazione.

Es:

elettroni nei metalli

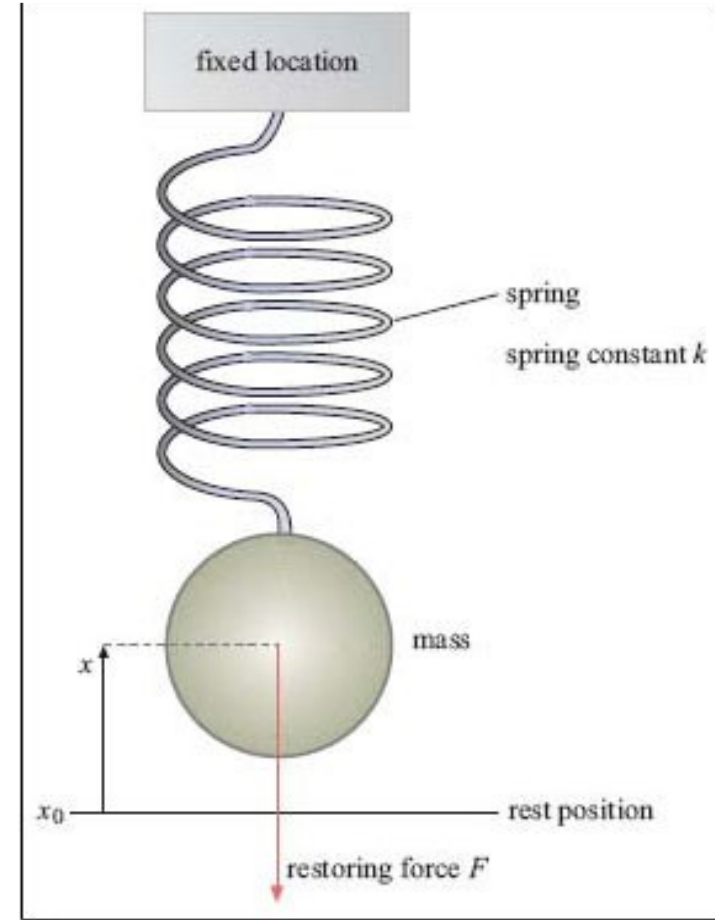
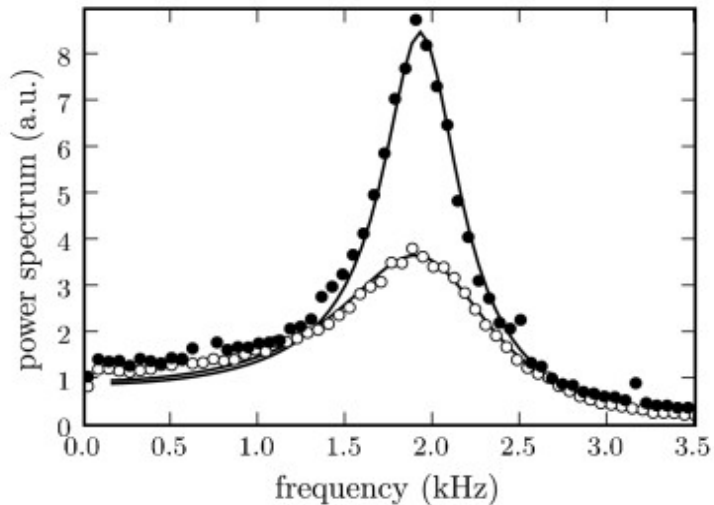
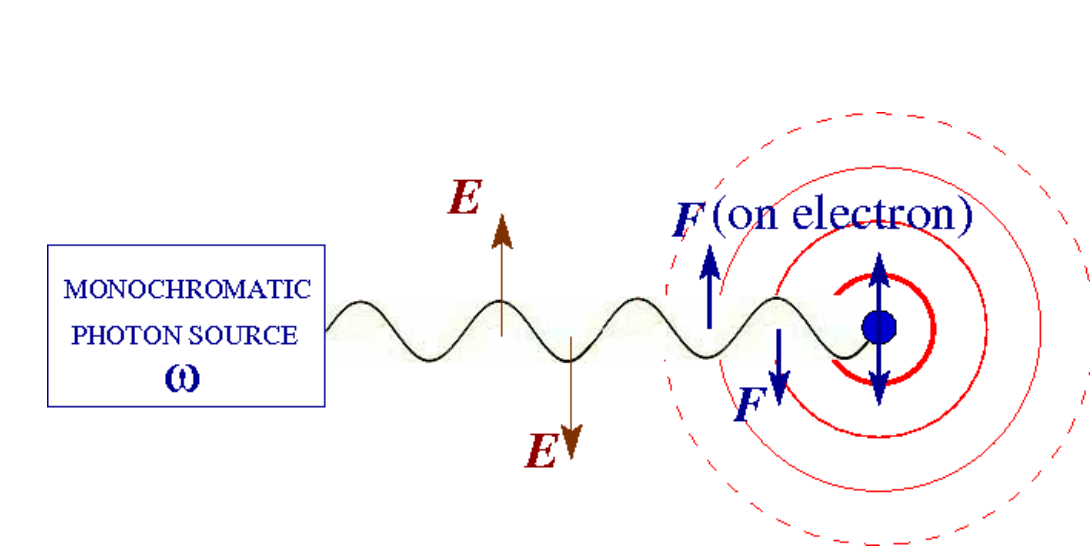
gas ionizzati (plasmi)

Spettro continuo - di solito termico



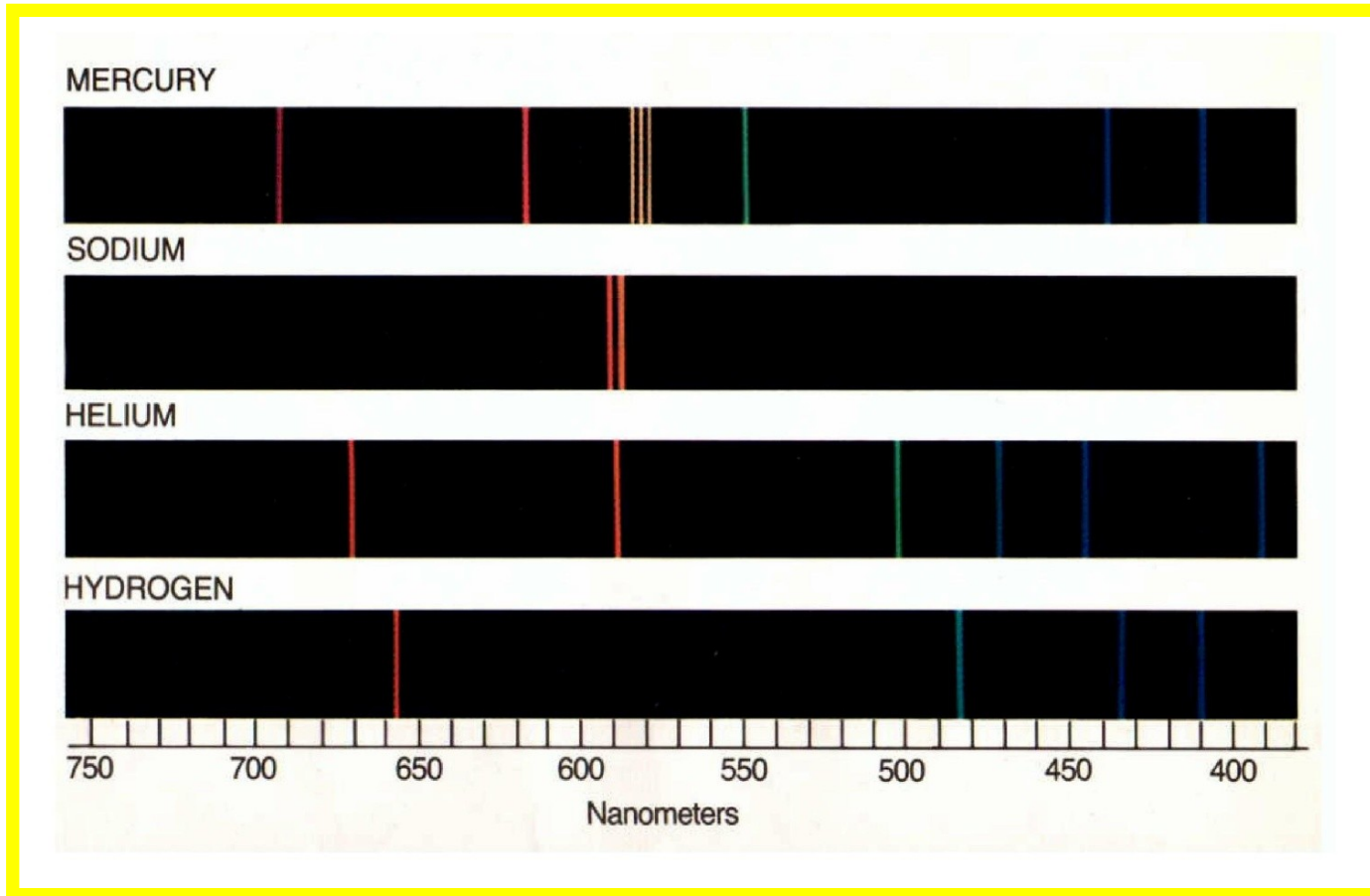
contiene un ampio intervallo di lunghezze d'onda della radiazione emesso da gas compressi, solidi e liquidi ad alte temperature ogni corpo emette uno spettro continuo che dipende dalla sua temperatura T e (se il corpo non è nero) dal suo colore la frequenza di picco dello spettro continuo aumenta all'aumentare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

Elettroni legati negli atomi/molecole



Un elettrone legato a uno (o più) nucleo positivo è come un oscillatore, con (almeno) una frequenza caratteristica di *risonanza*.

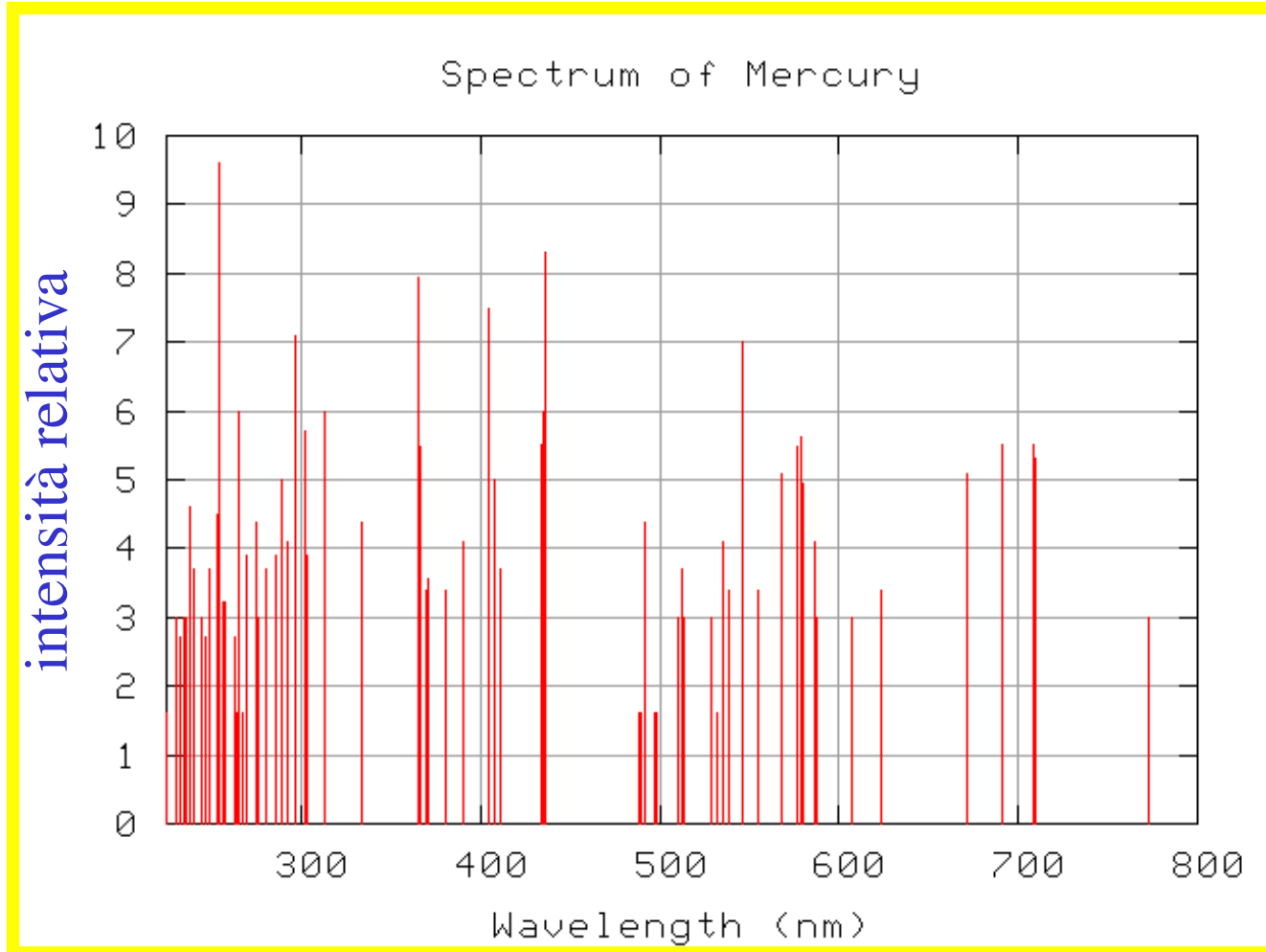
Spettri atomici di emissione



Spettro **a righe** caratteristico di gas atomici e molecole semplici: gli elettroni oscillano a frequenze specifiche

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

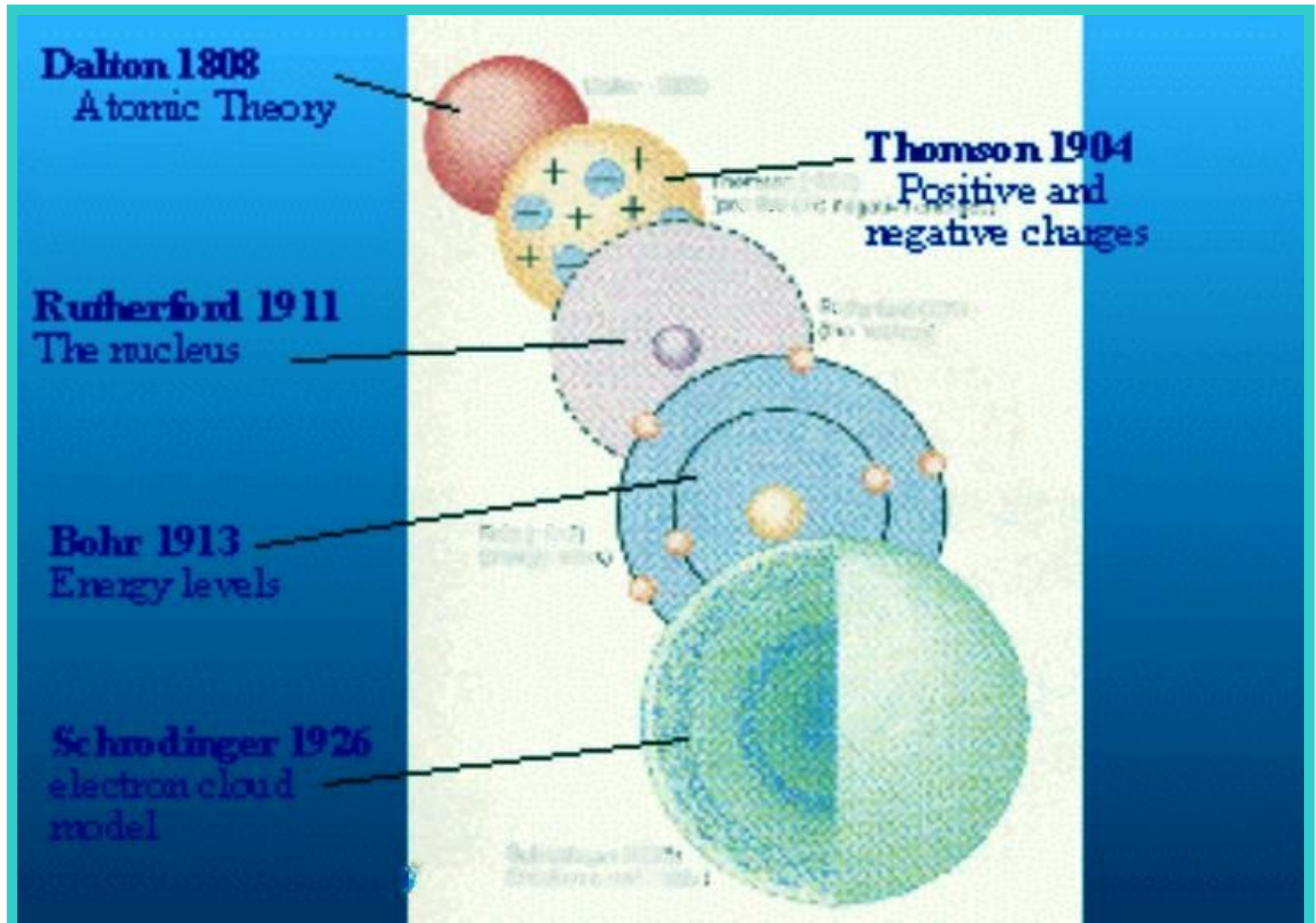
Spettro continuo in cui mancano alcune lunghezze d'onda caratteristiche

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

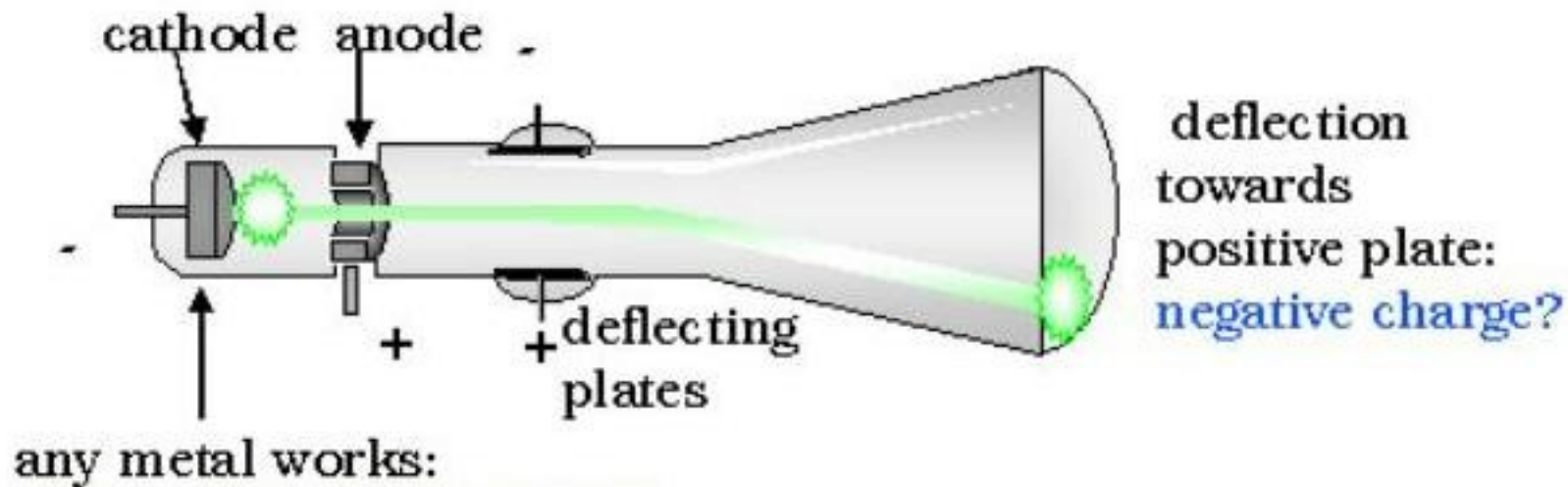
- ❖ Compounds are composed of **molecules**.
- ❖ Molecules are composed of atoms **in definite proportions**.

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.

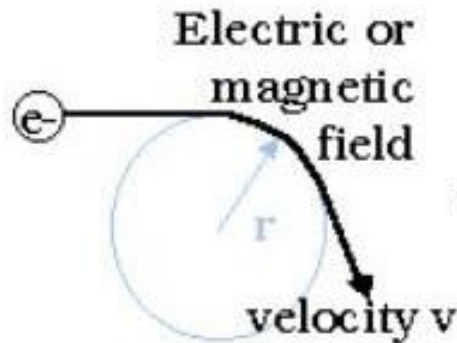
Però sono deflessi da campi E e B (la radiazione no!)



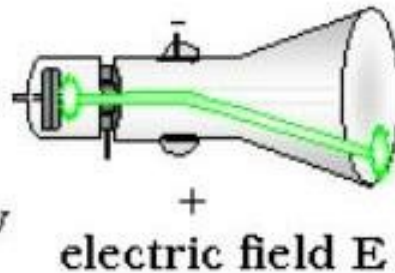
Cosa sono queste cariche negative?

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

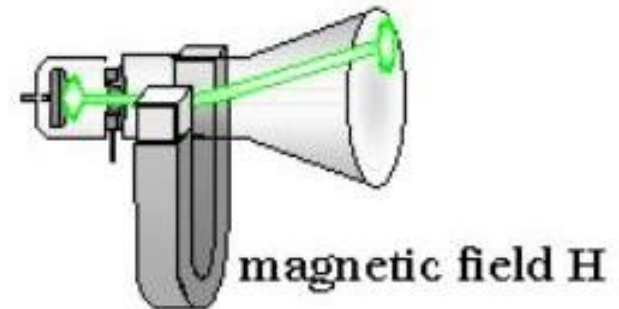
❖ measurement of **mass-to-charge** ratio (m/e) for electrons



force on electron
 $= mv^2/r$



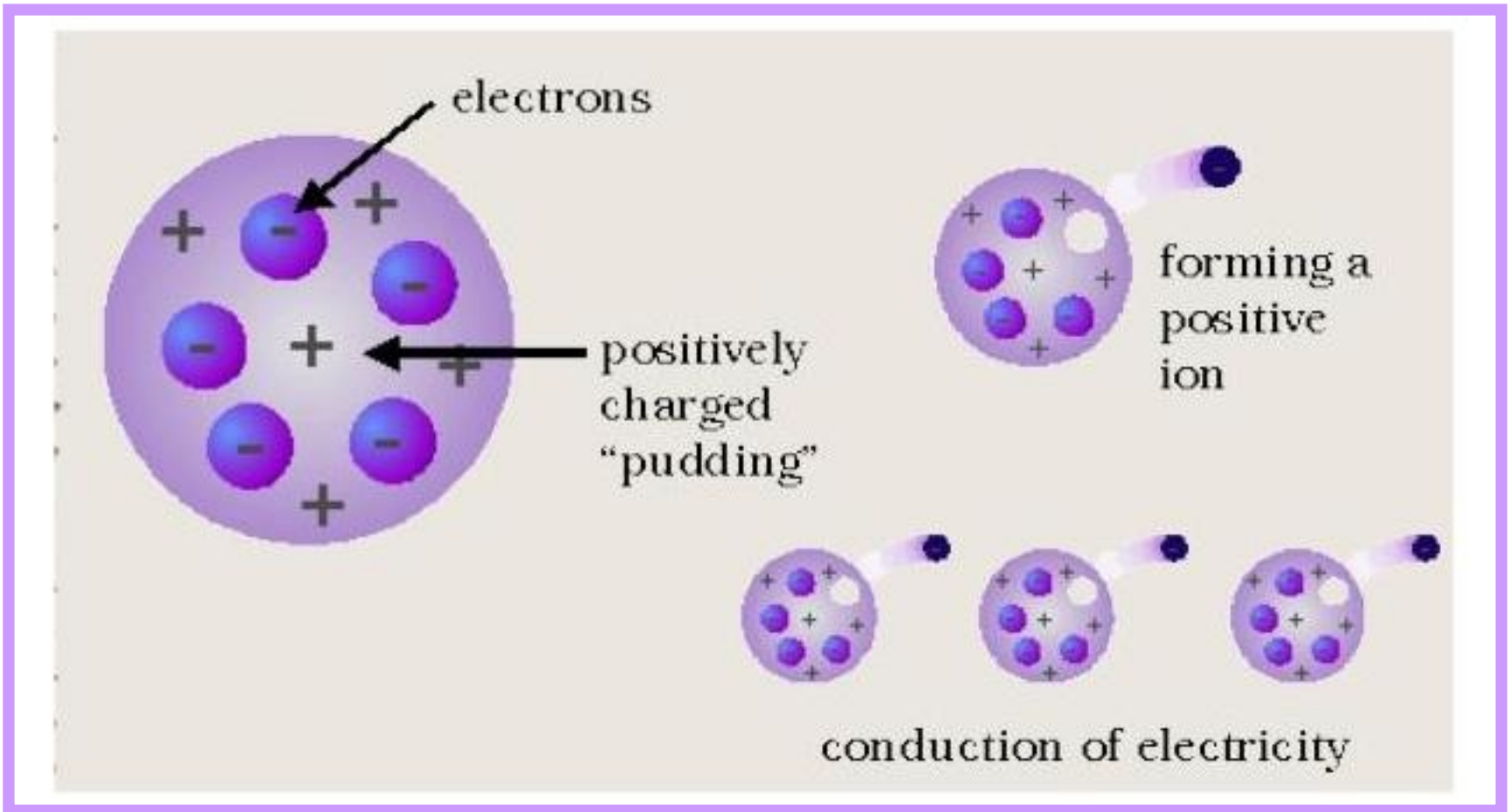
force on electron
 $= Ee$



force on electron
 $= Hev$

Il modello di Thomson

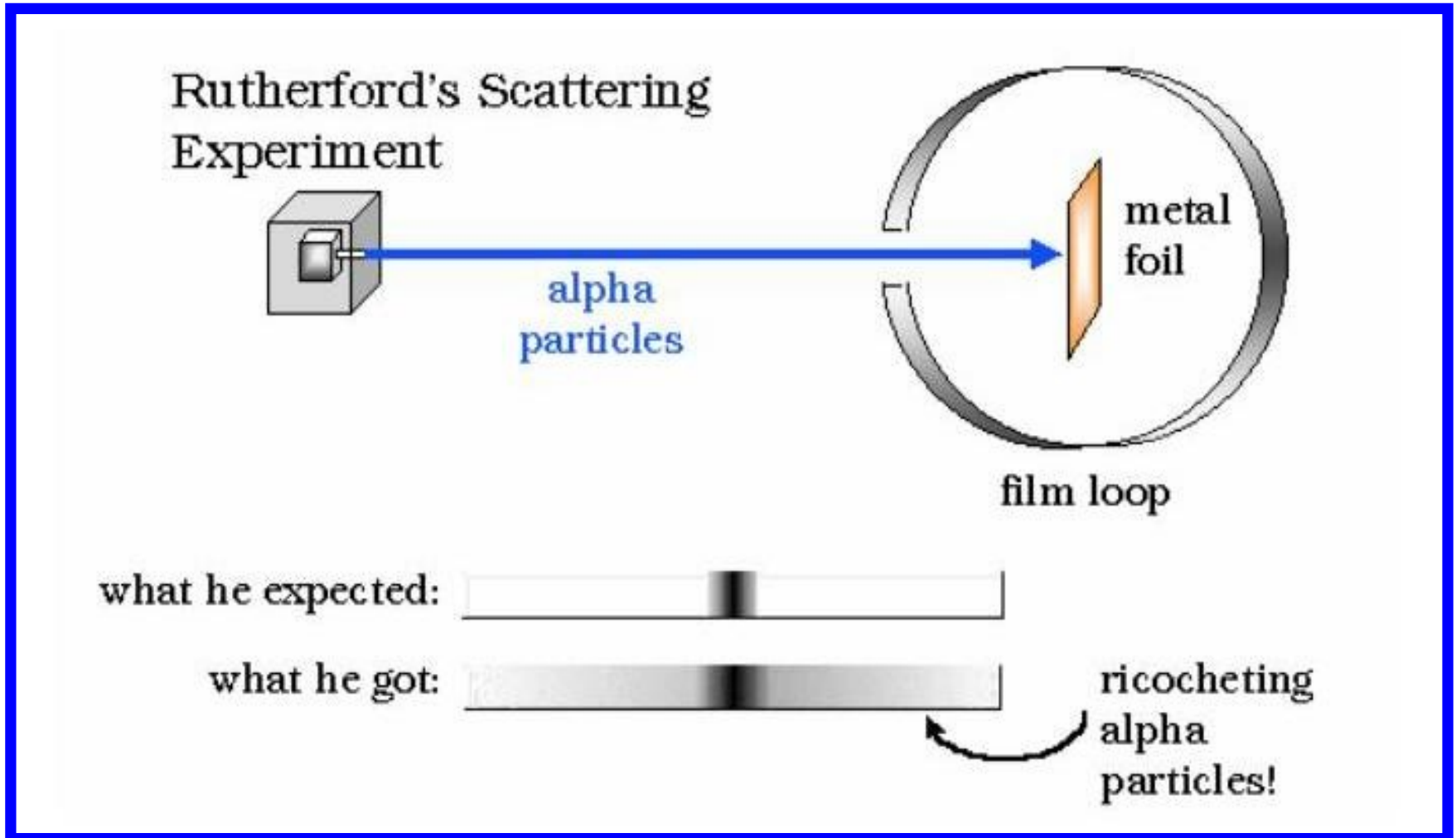
La massa dell'elettrone risulta **molto** minore di quella degli ioni positivi.



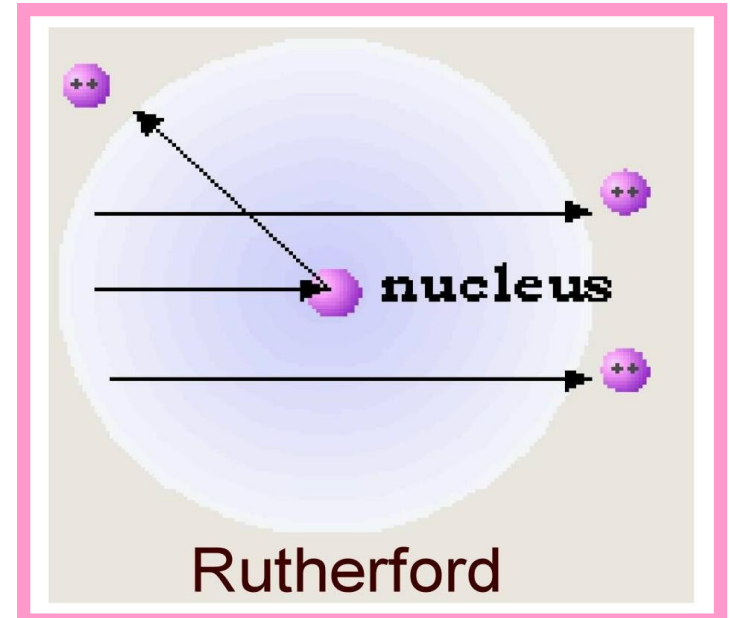
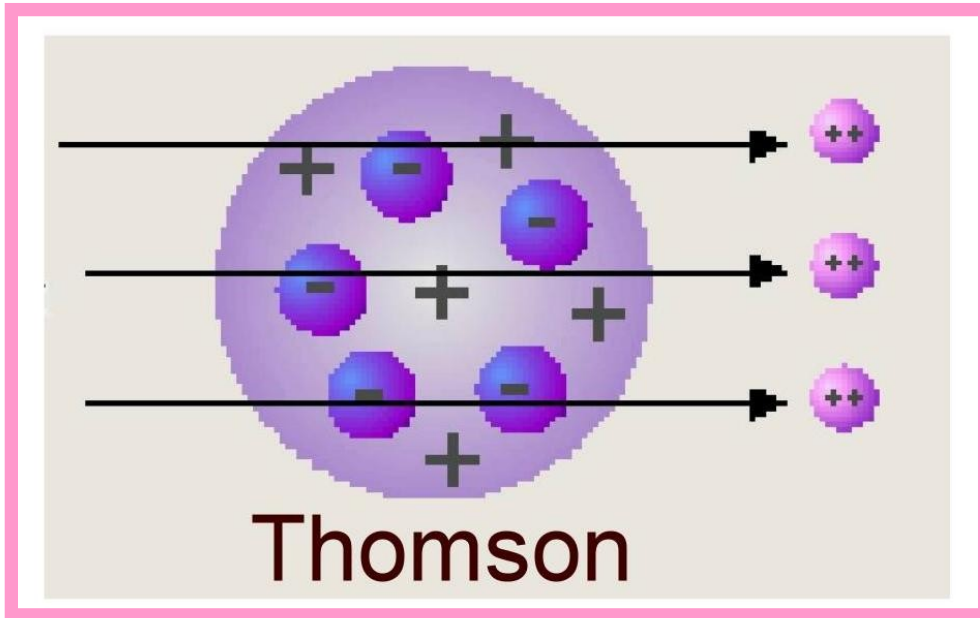
Questo modello dà conto correttamente della possibilità di un atomo di ionizzarsi, della massa e della carica dei raggi catodici.

La scoperta del nucleo

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



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

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

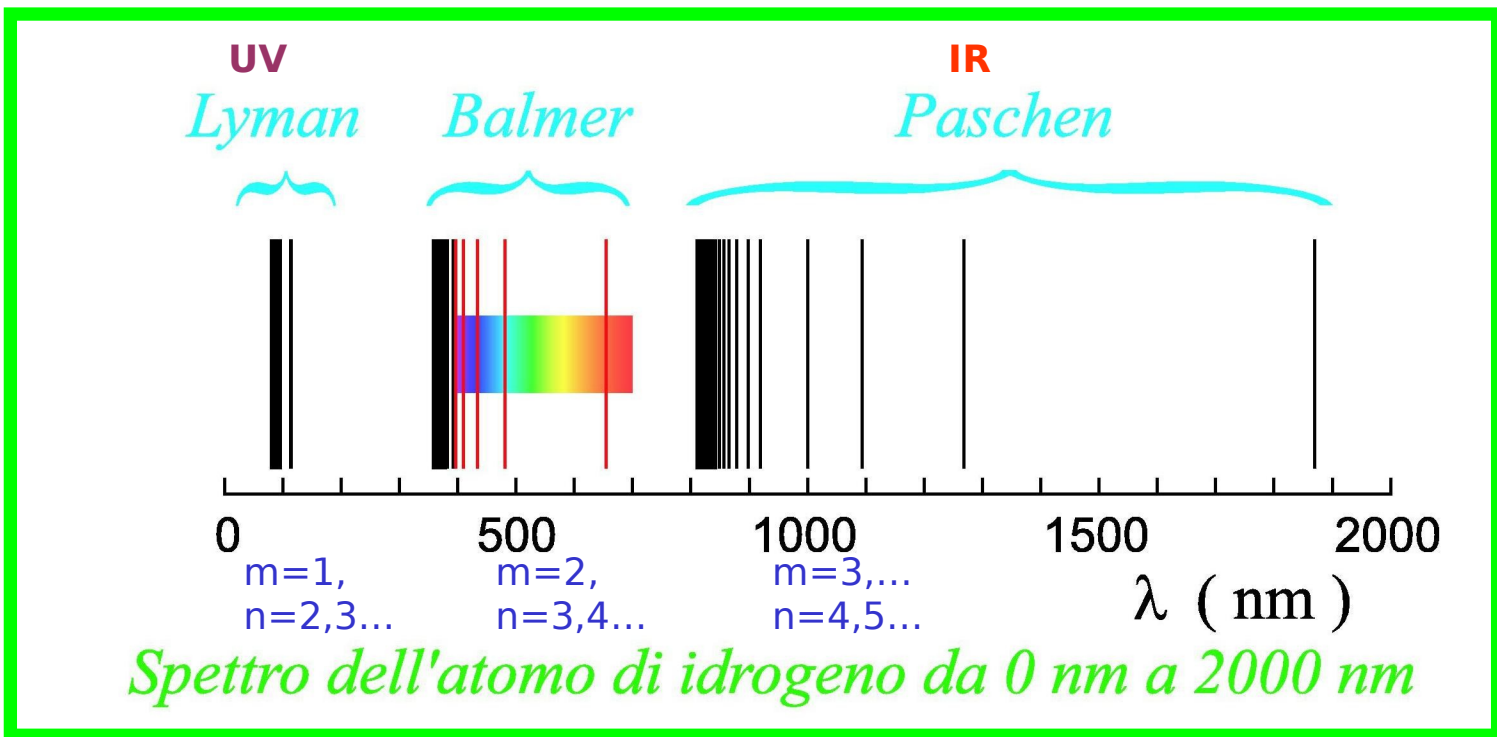


Tabella serie spettrali dell'idrogeno

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

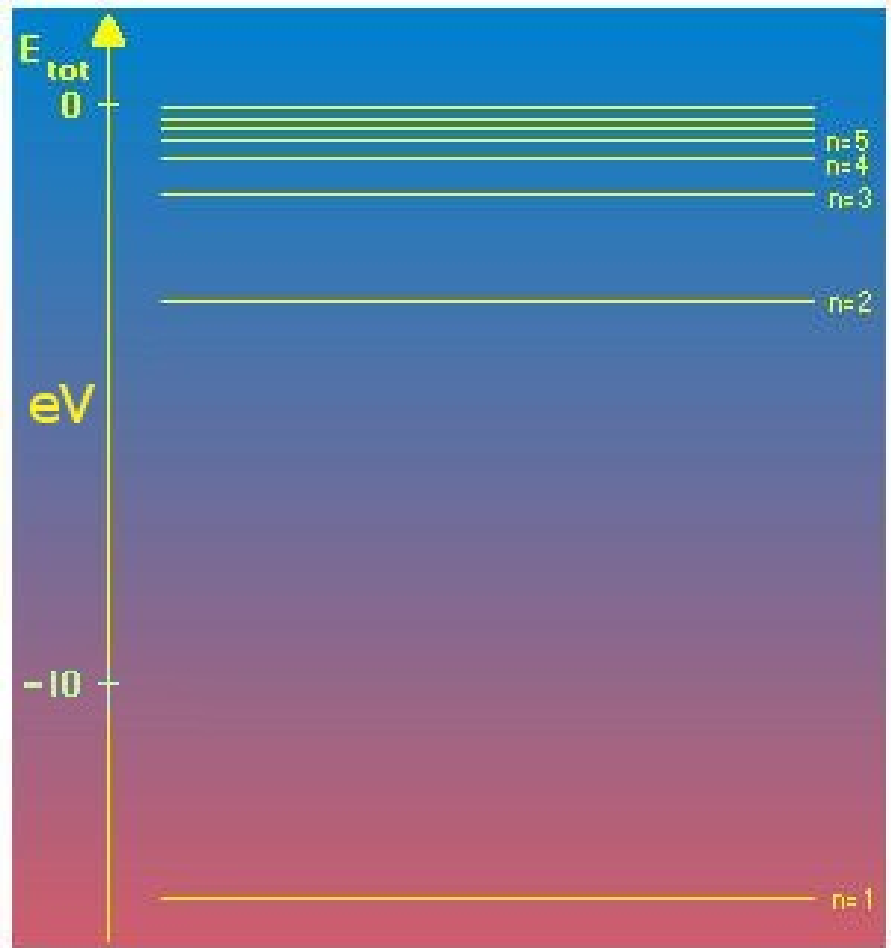
Orbite permesse (stabili) sono quantizzate: $\mathbf{m_e v r = n h/2\pi}$
 $\mathbf{n = 1, 2, 3, \dots}$

**Raggi permessi delle orbite quantizzate: $r_n = n^2 a_0$,
dove la lunghezza $a_0 = 52.9$ pm si chiama **raggio di Bohr****

Livelli energetici

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

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

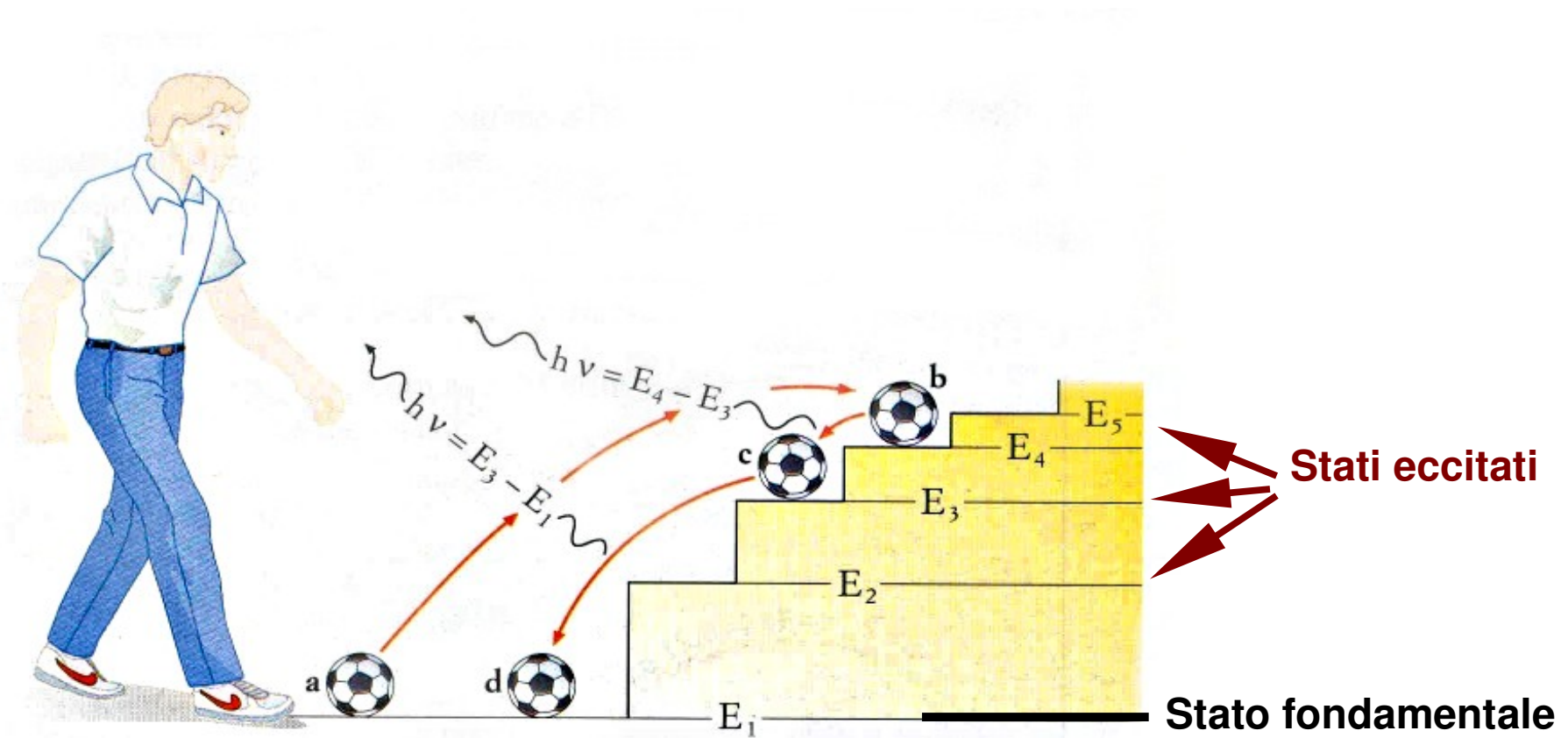


transizioni ad energia $E_{fotone} = h\nu = E_n - E_m$

ν = frequenza della radiazione elettromagnetica = c/λ

Esempio

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



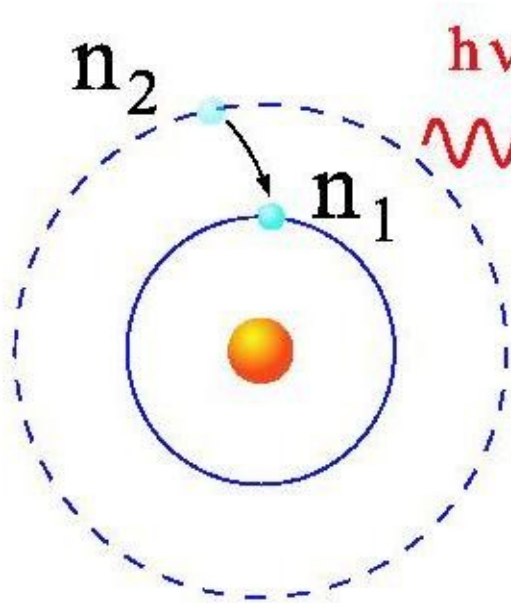
Spettro di emissione

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

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

La costante di Rydberg

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



$$h\nu = E_2 - E_1 = 10.2 \text{ eV},$$

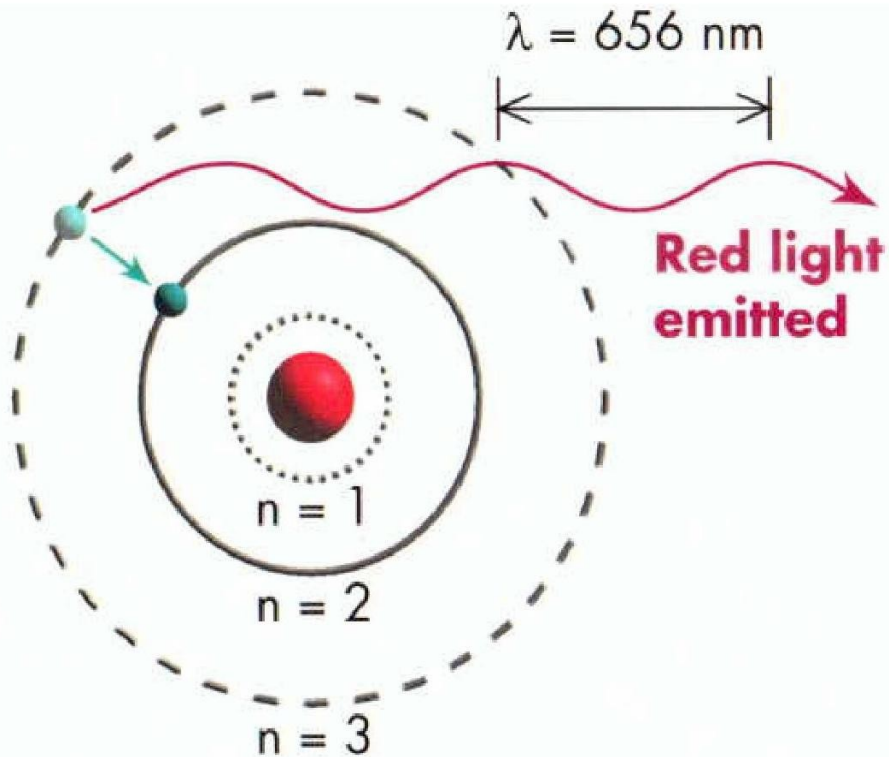
corrisponde a
 $\lambda = 121.5 \text{ nm}$
(UV)



emissione

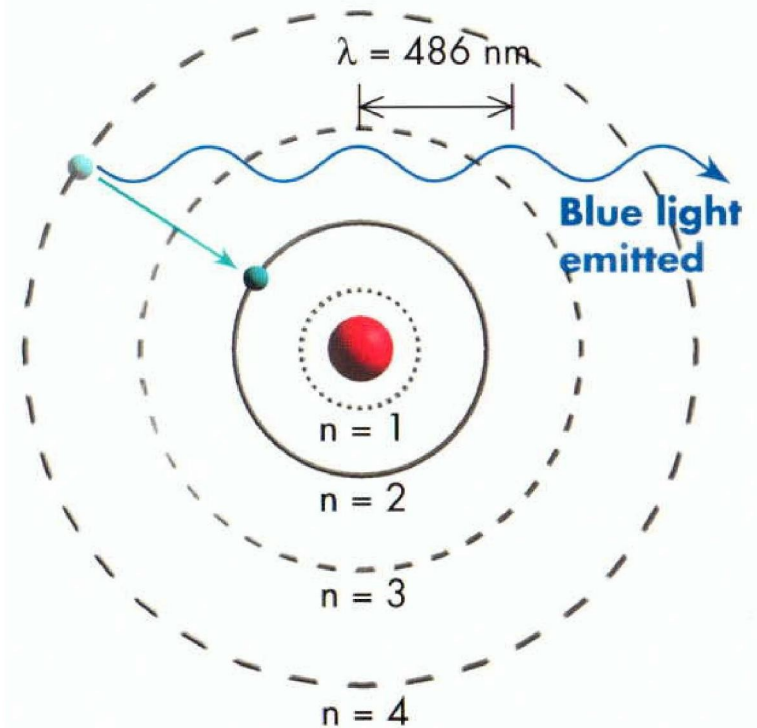
Esempi di righe

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



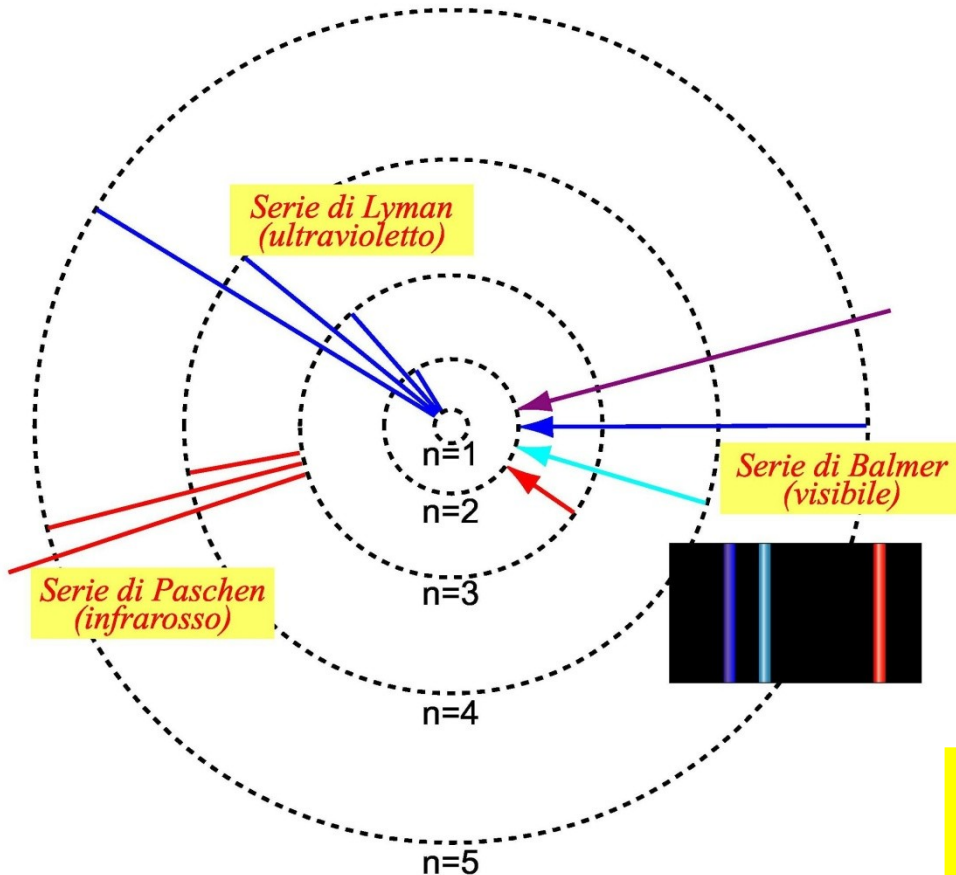
$$\Delta E = h \nu = h c / \lambda = 1.9 \text{ eV}$$

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



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

Serie spettrali

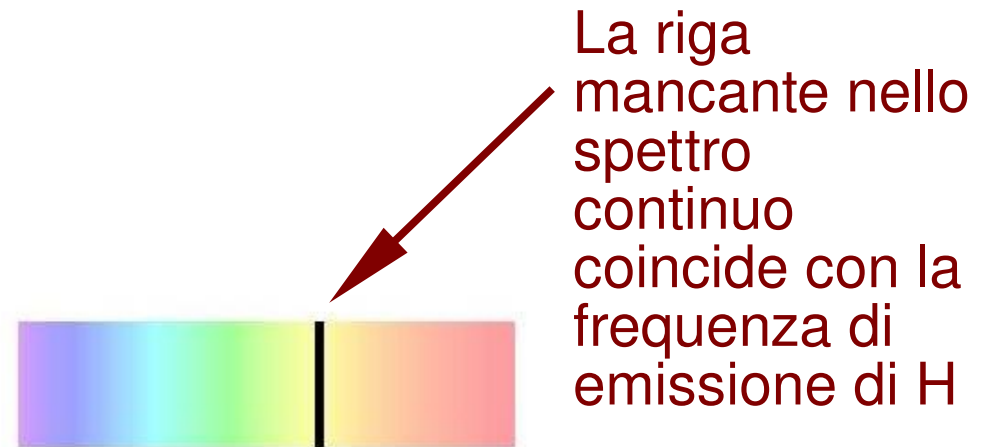
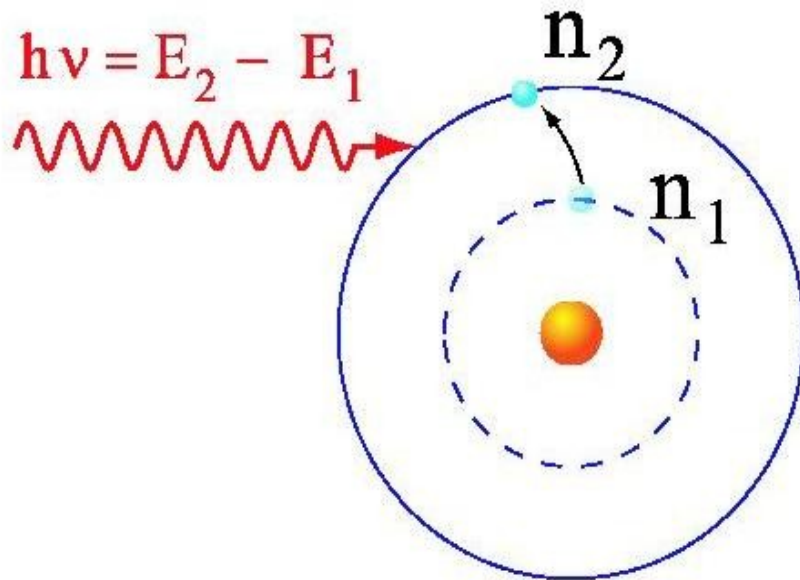


$$\frac{1}{\lambda} = R \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right]$$

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

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



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!**

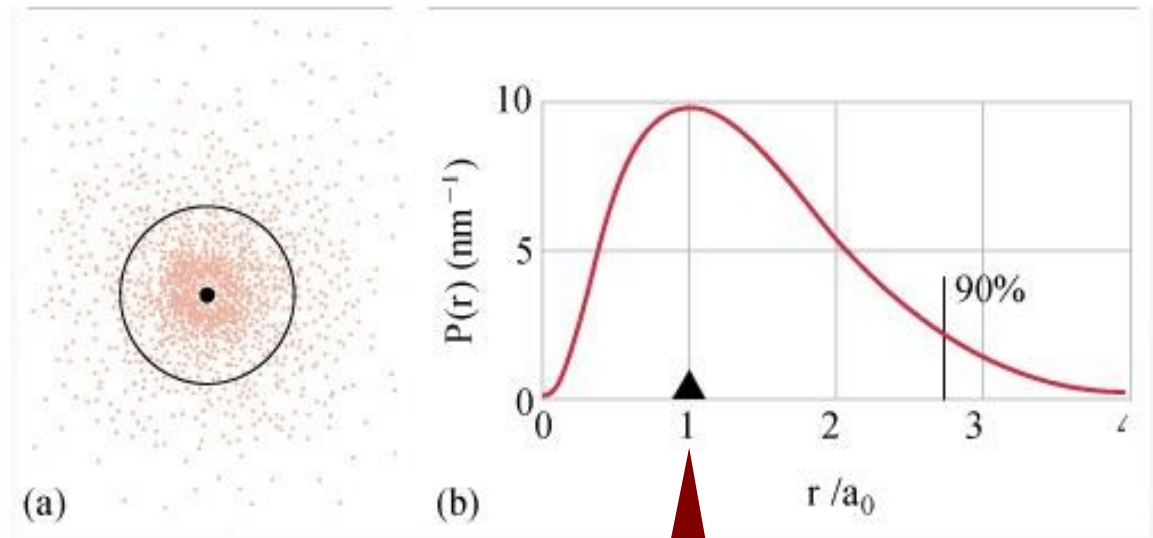
Descrizione quantistica del moto dell'elettrone

perso il concetto di traiettoria

dualismo onda-corpuscolo

“nube” elettronica

probabilità



Raggio di Bohr

Rottura totale con il modo di vedere della fisica classica.

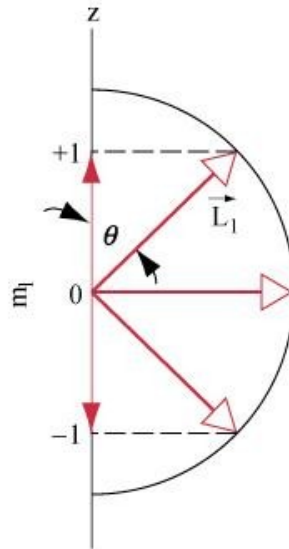
Energie coincidenti con quelle del modello di Bohr, ma **possibilità di descrivere** anche gli **atomi a molti elettroni** (con calcoli + complicati)

Numeri quantici

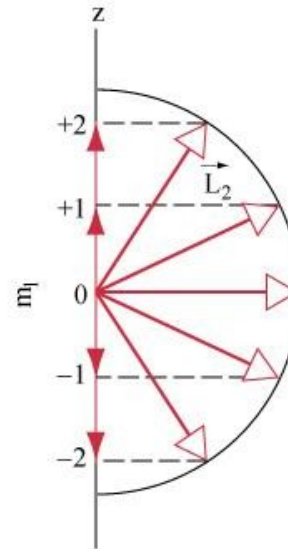
numero quantico principale n : qualsiasi valore da 1 a infinito (\rightarrow energia)

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

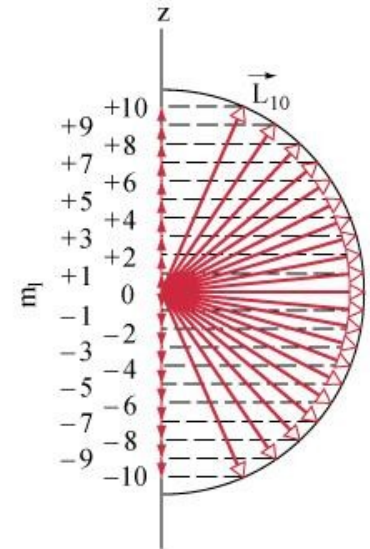
numero quantico magnetico m_l : da $-l$ a l . È legato alla direzione del vettore momento angolare: $L_z = \hbar m_l$. Si parla di **quantizzazione spaziale**.



$l=1$



$l=2$



$l=10$

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 ($\Delta l = \pm 1$): certe transizioni elettromagnetiche sono possibili (osservabili negli spettri), mentre altre sono estremamente deboli

Atomi a molti elettroni: il principio di esclusione di Pauli

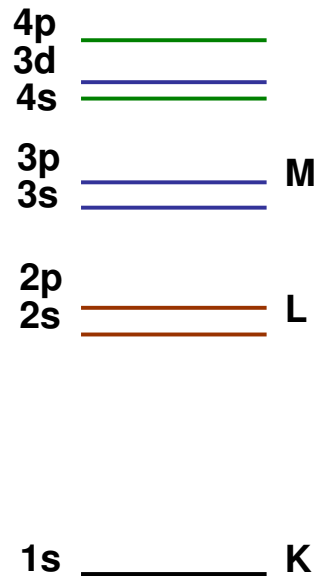
Due elettroni in un atomo **non** possono avere lo stesso insieme di numeri quantici $n l m_l m_s$

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.

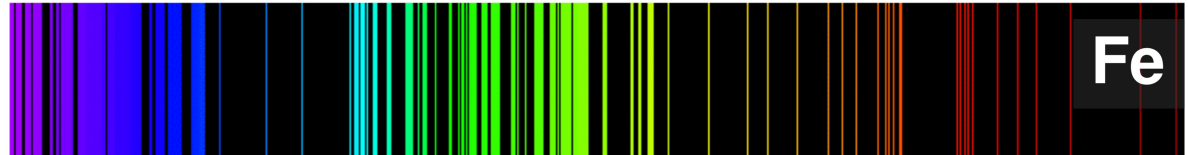
La tavola periodica

Group	s ¹ s ² d ¹ ... d ¹⁰ p ¹ p ² p ³																		
Period	p ⁴ p ⁵ p ⁶																		
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)

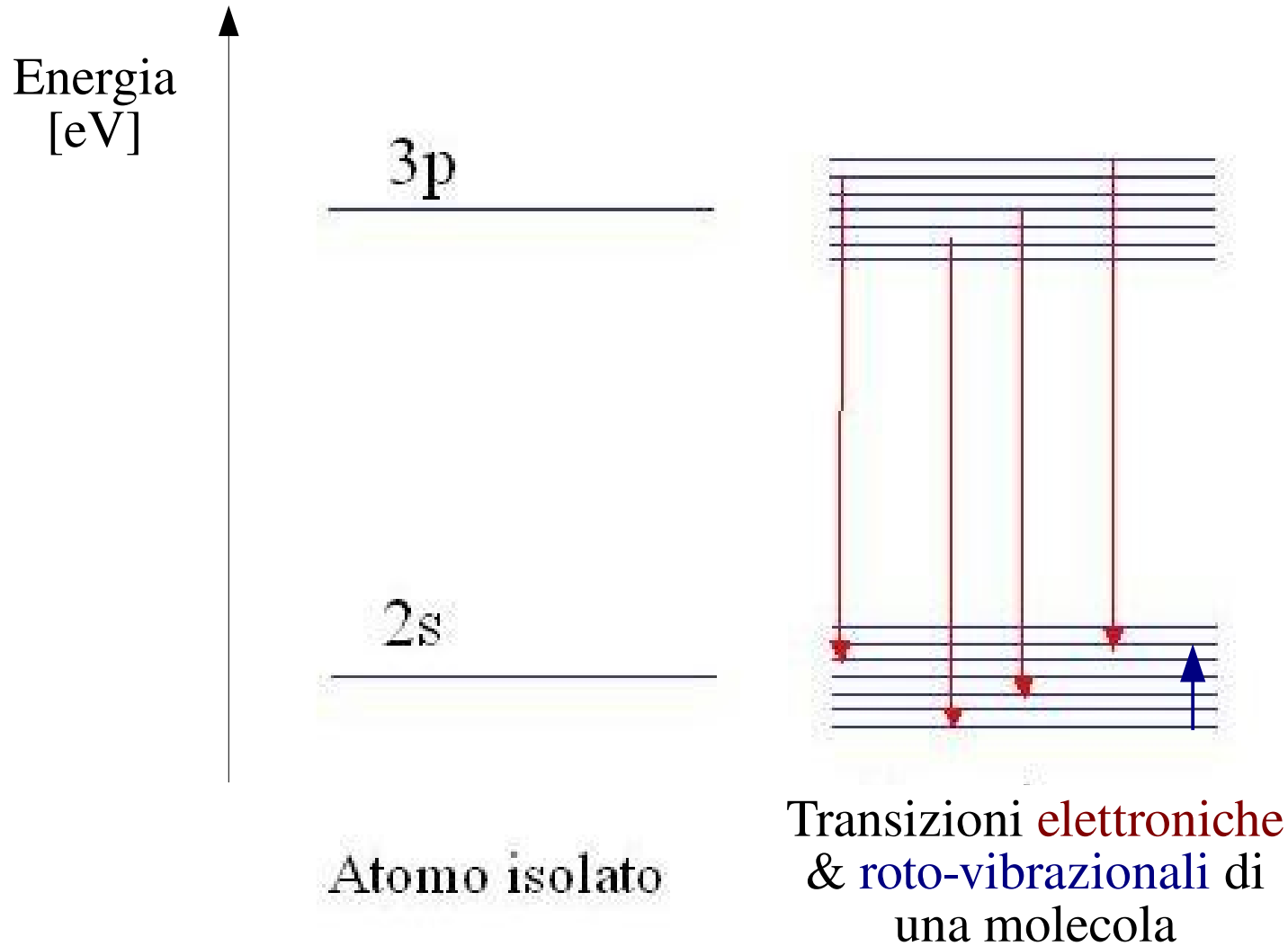
I calcoli per fare queste previsioni sono molto complicati (“quantum chemistry”)

Le regole di selezione sono meno (= più transizioni consentite) che negli atomi

Gli **spettri** risultanti sono generalmente **più complicati che quelli degli atomi**

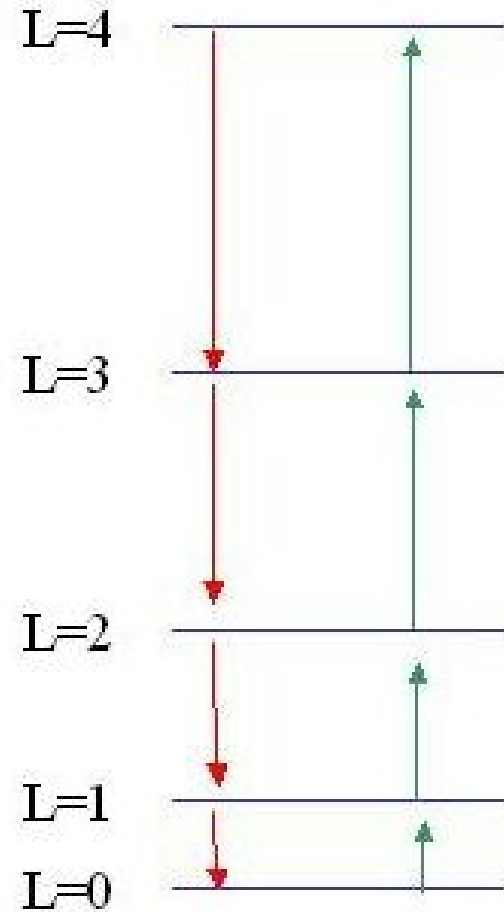
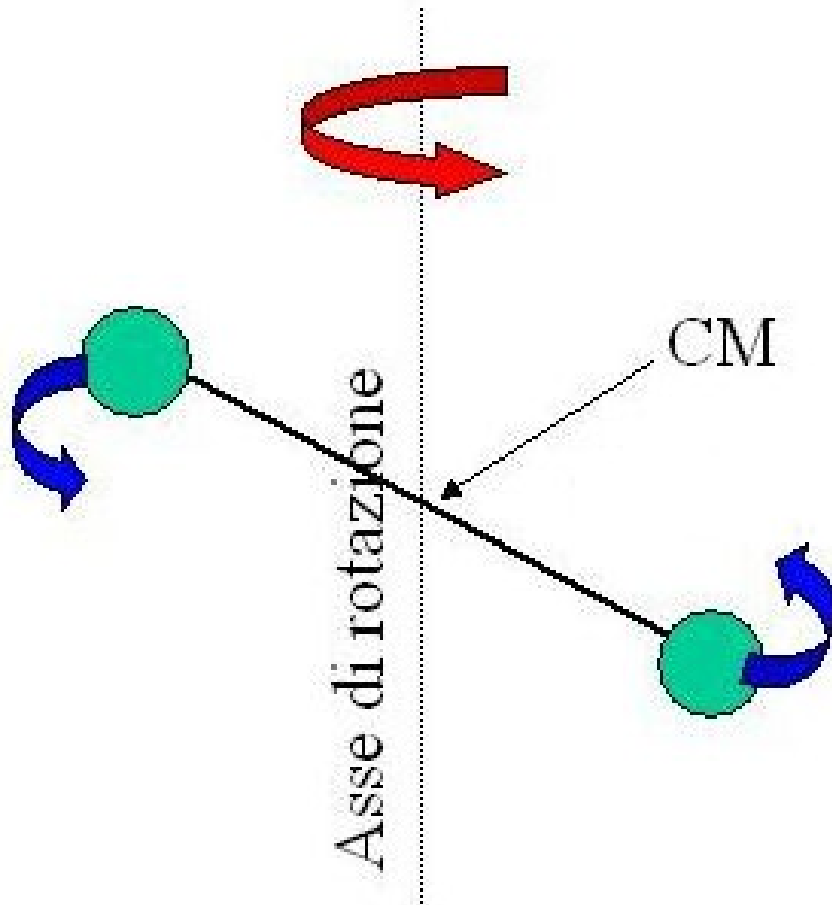
Si distinguono spettroscopie **vibrazionali/rotovibrazionali** (IR e Raman) ed **elettroniche** (assorbimento visibile/UV e fluorescenza)

Spettri molecolari



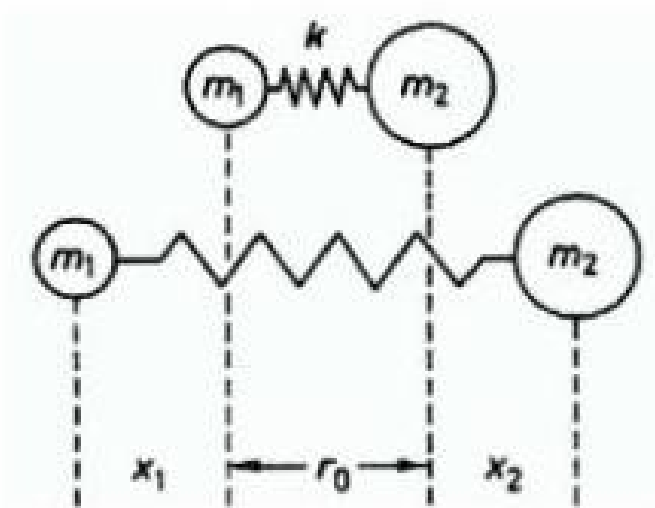
Rotazioni molecolari

sono attive in fase gassosa

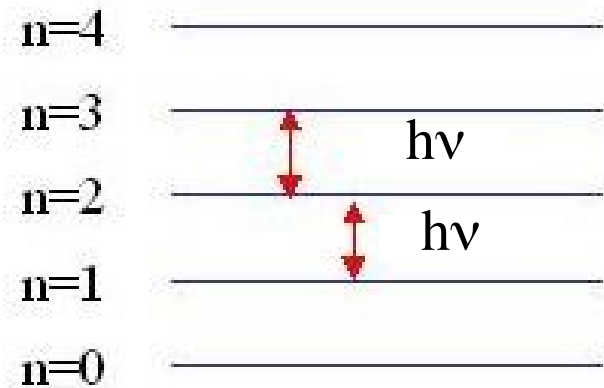


Le rotazioni delle molecole poliatomiche sono + complicate

Vibrazioni molecolari



(a)



(b)

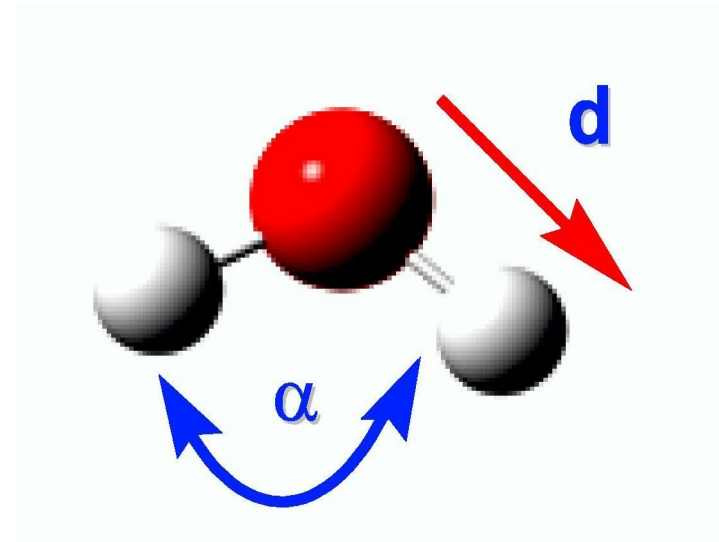
Le vibrazioni delle molecole poliatomiche sono + complicate

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

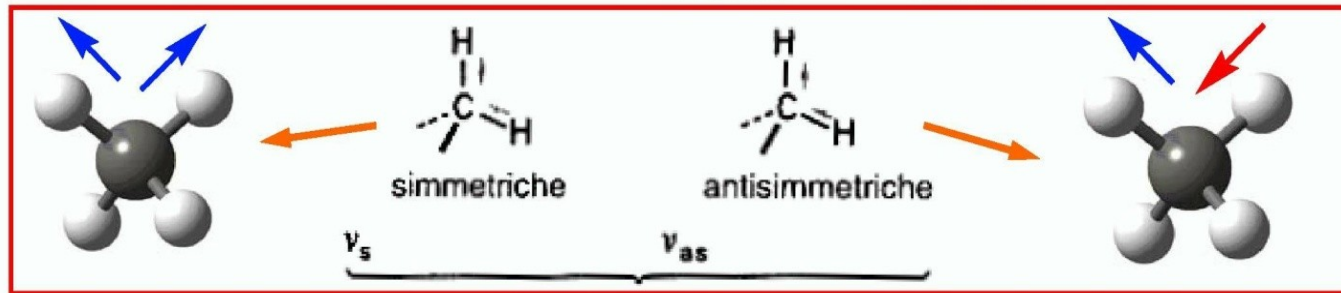
vibrazioni di **bending** (piegamento): i legami interatomici si piegano gli uni verso gli altri

Assorbimento di radiazione IR per determinata frequenza (eccitazione risonante dei livelli vibrazionali molecola)

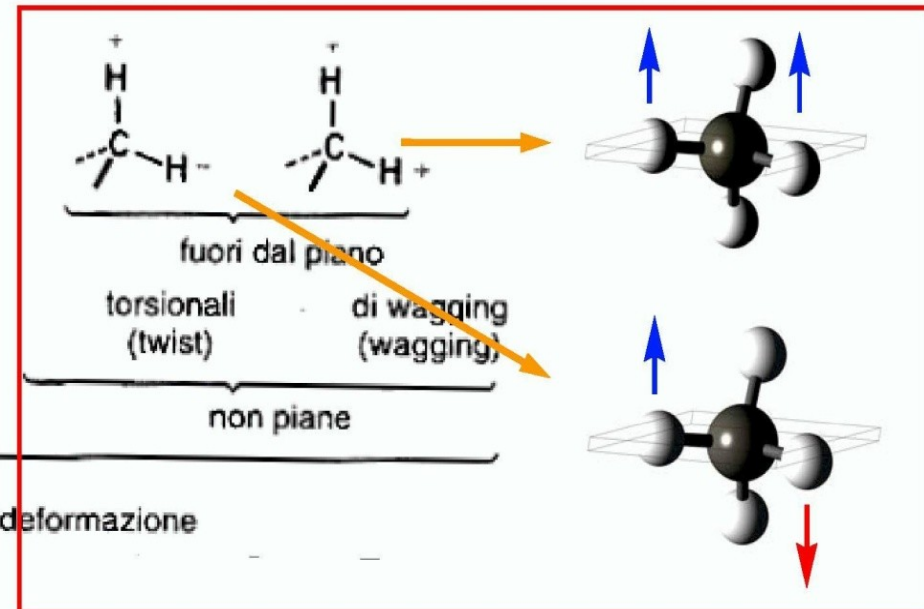
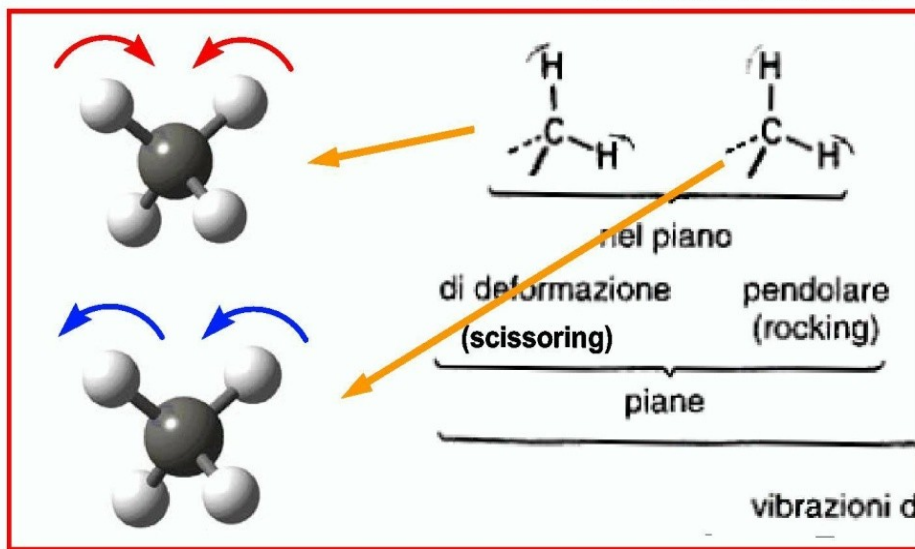
Nelle transizioni di solito sono coinvolte contemporaneamente vibrazioni e rotazioni della molecola

Stretching / Bending

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



Vibrazioni di valenza



vibrazioni di deformazione

Analisi di uno spettro IR

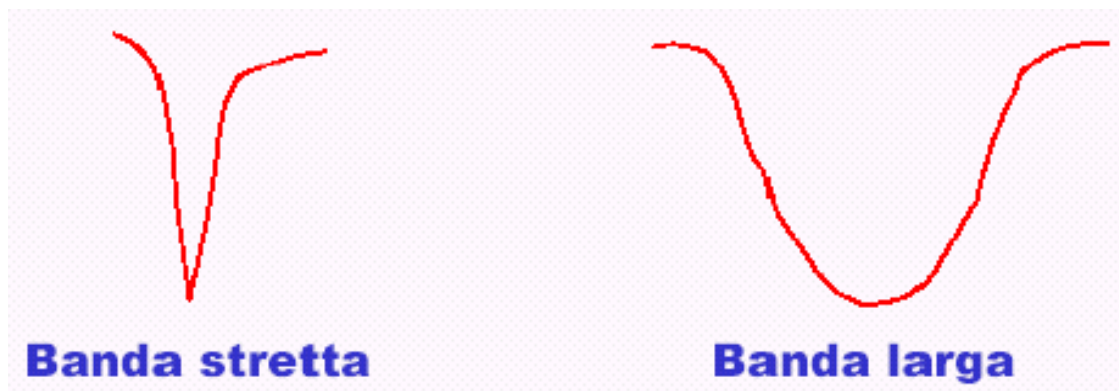
La posizione (frequenza [THz] o numero d'onda [cm^{-1}]) della riga (o "banda") di assorbimento è legata all'energia della vibrazione (differenza di energia tra due livelli vibrazionali, tipicamente $h\nu$)

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

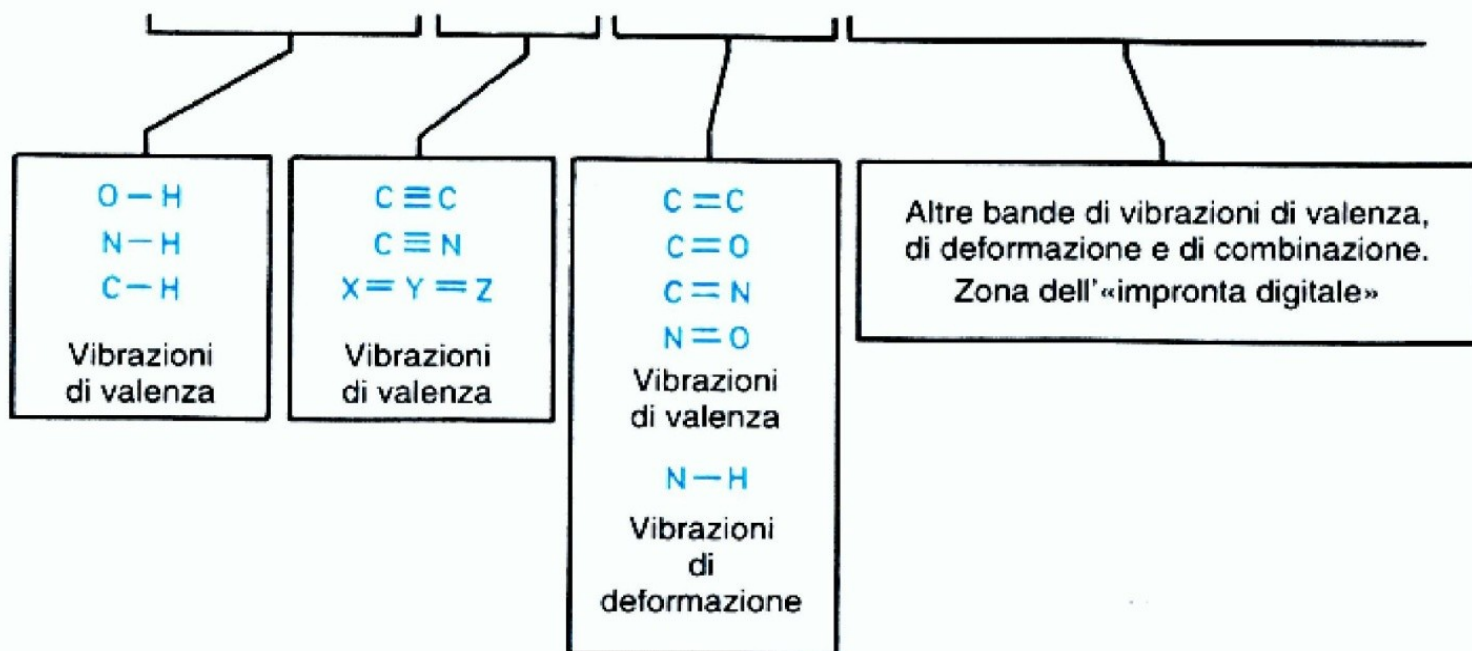
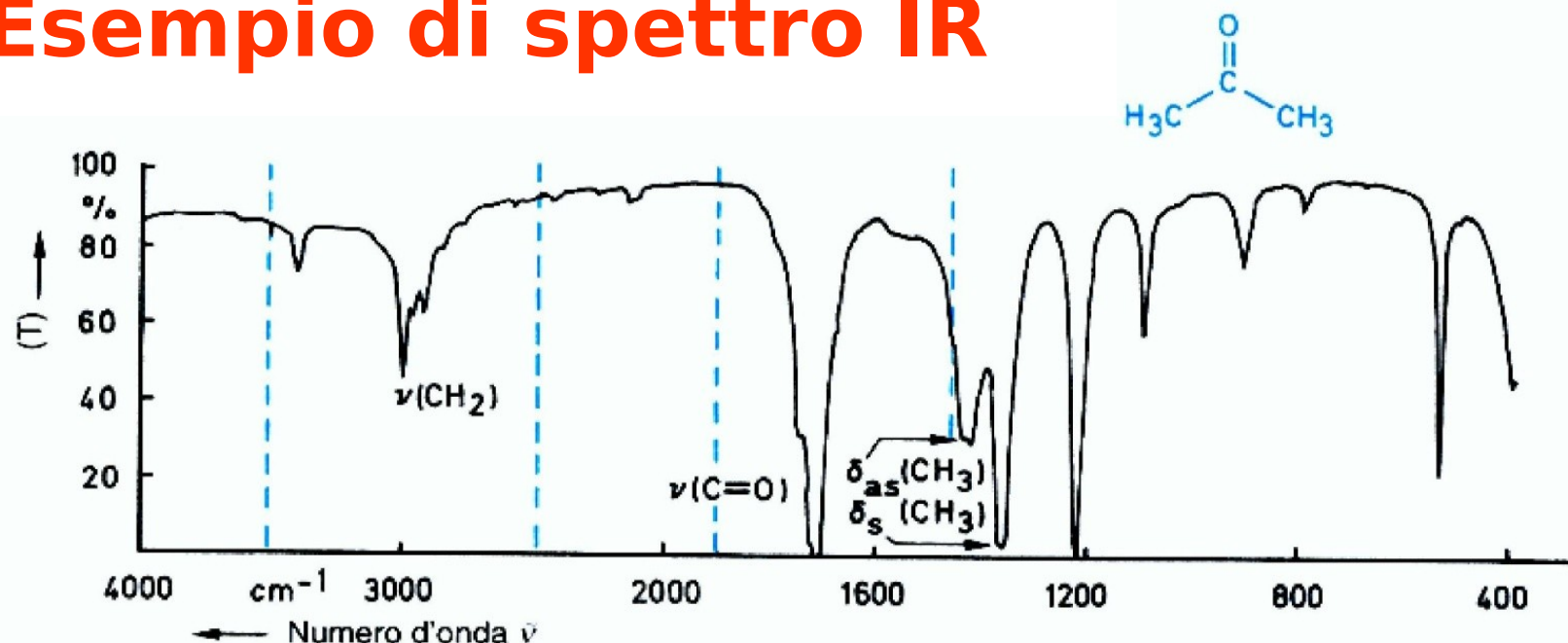
La forma dipende da interazione del gruppo funzionale con l'intorno
gruppo funzionale "isolato" = banda stretta

gruppo funzionale con forti interazioni = banda larga

La riga è generalmente più larga nel liquido che nel gas

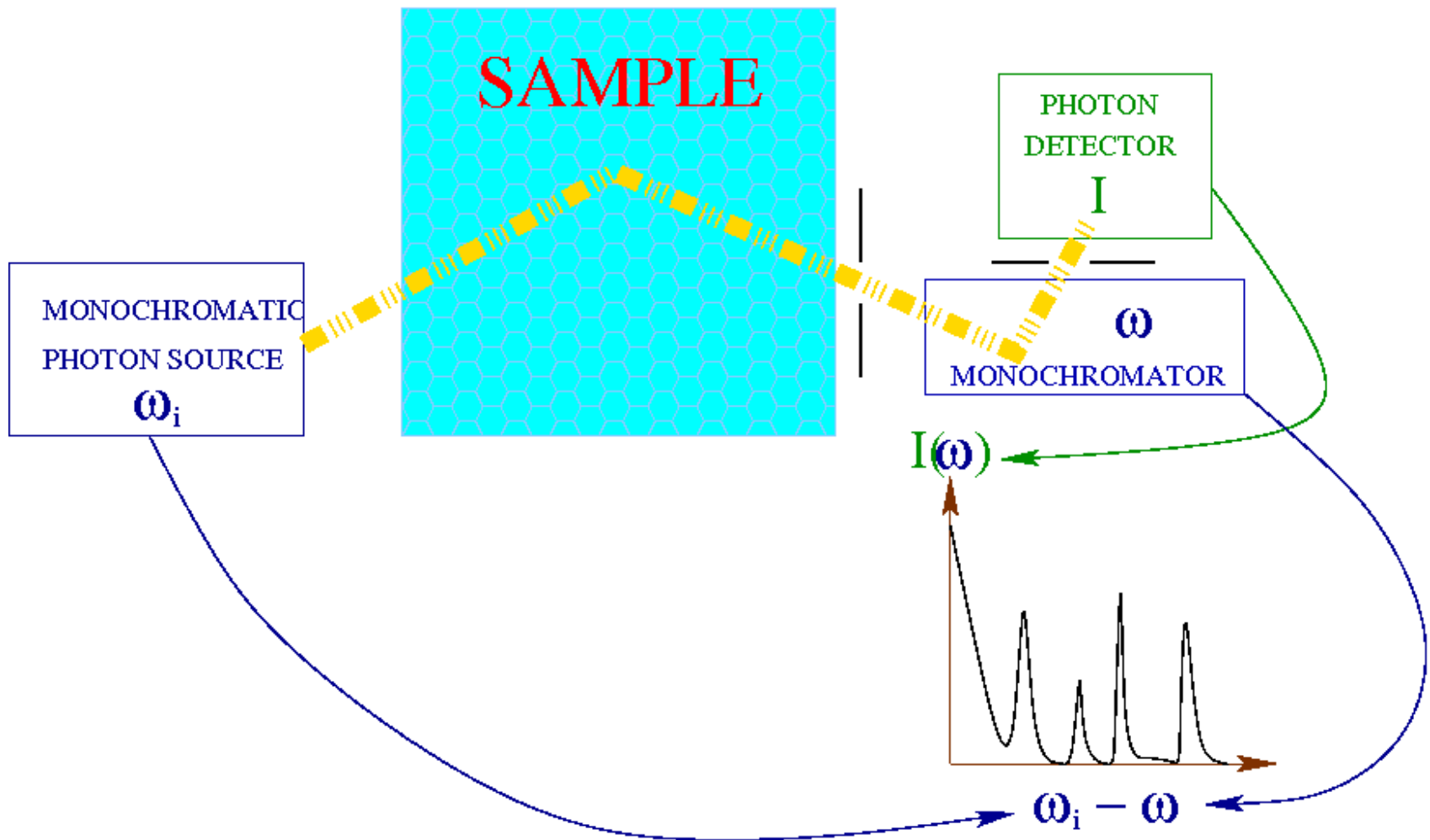


Esempio di spettro IR



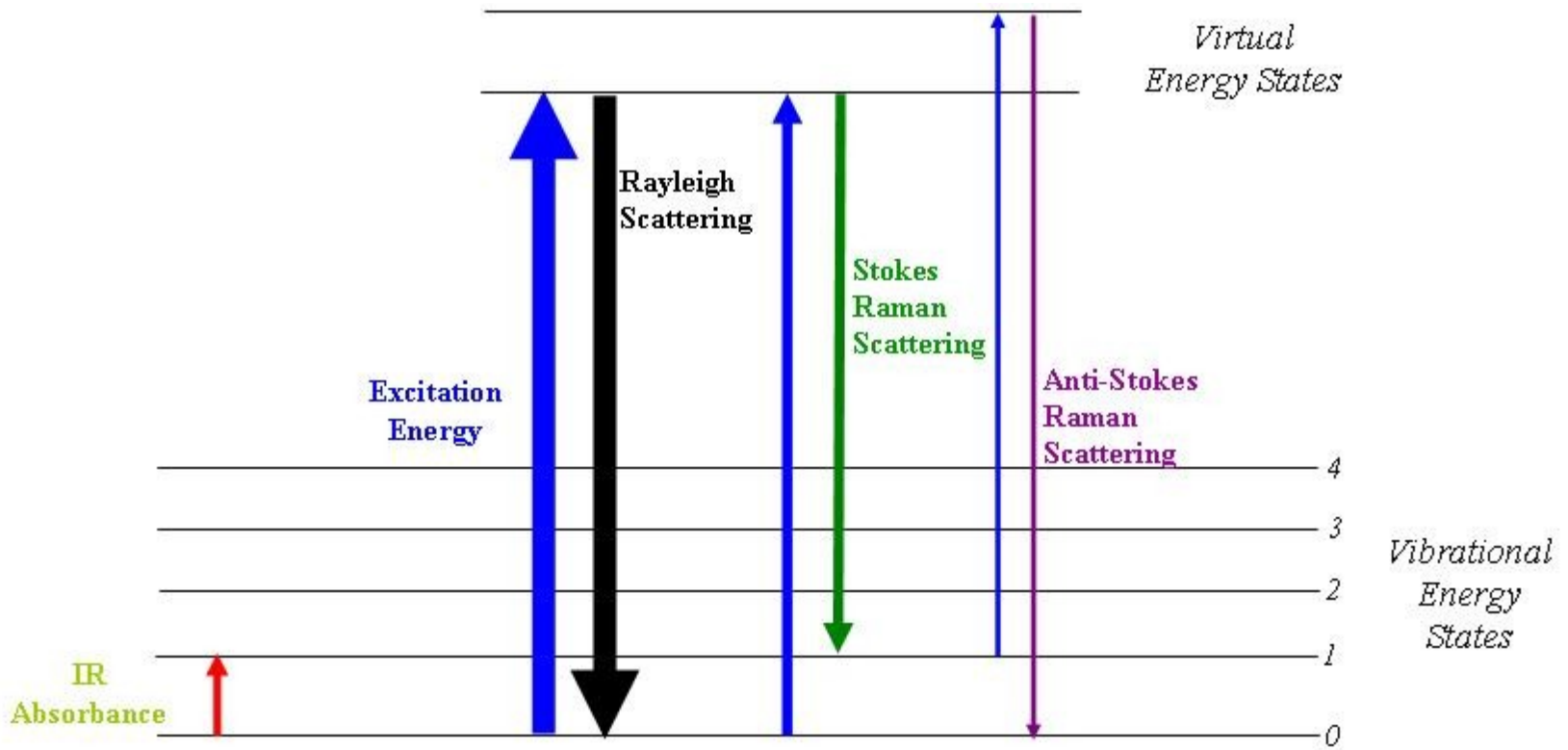
Spettroscopia Raman

Schema di principio del setup sperimentale



Spettroscopia Raman

Schema dei livelli coinvolti

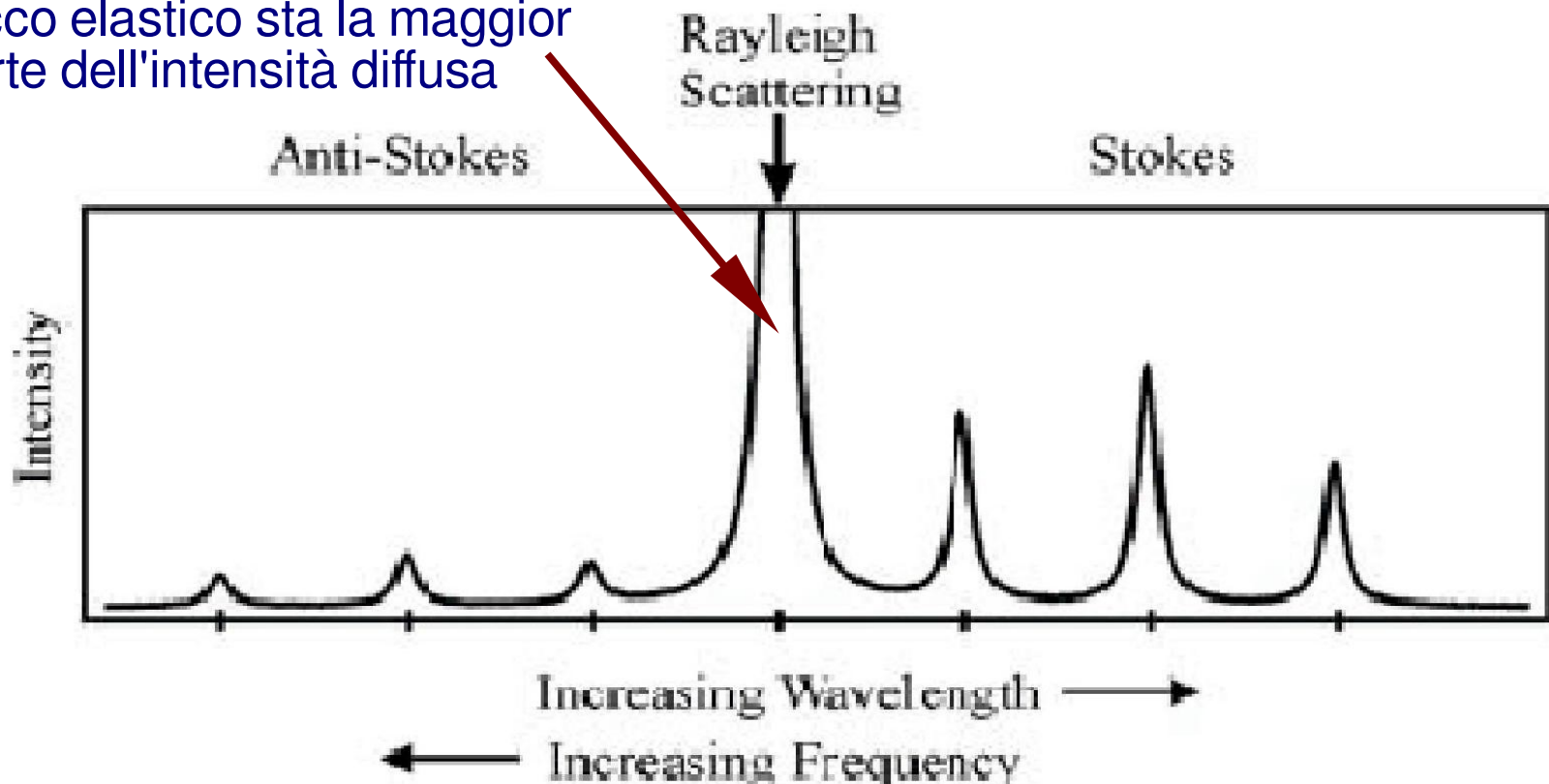


Spettroscopia Raman

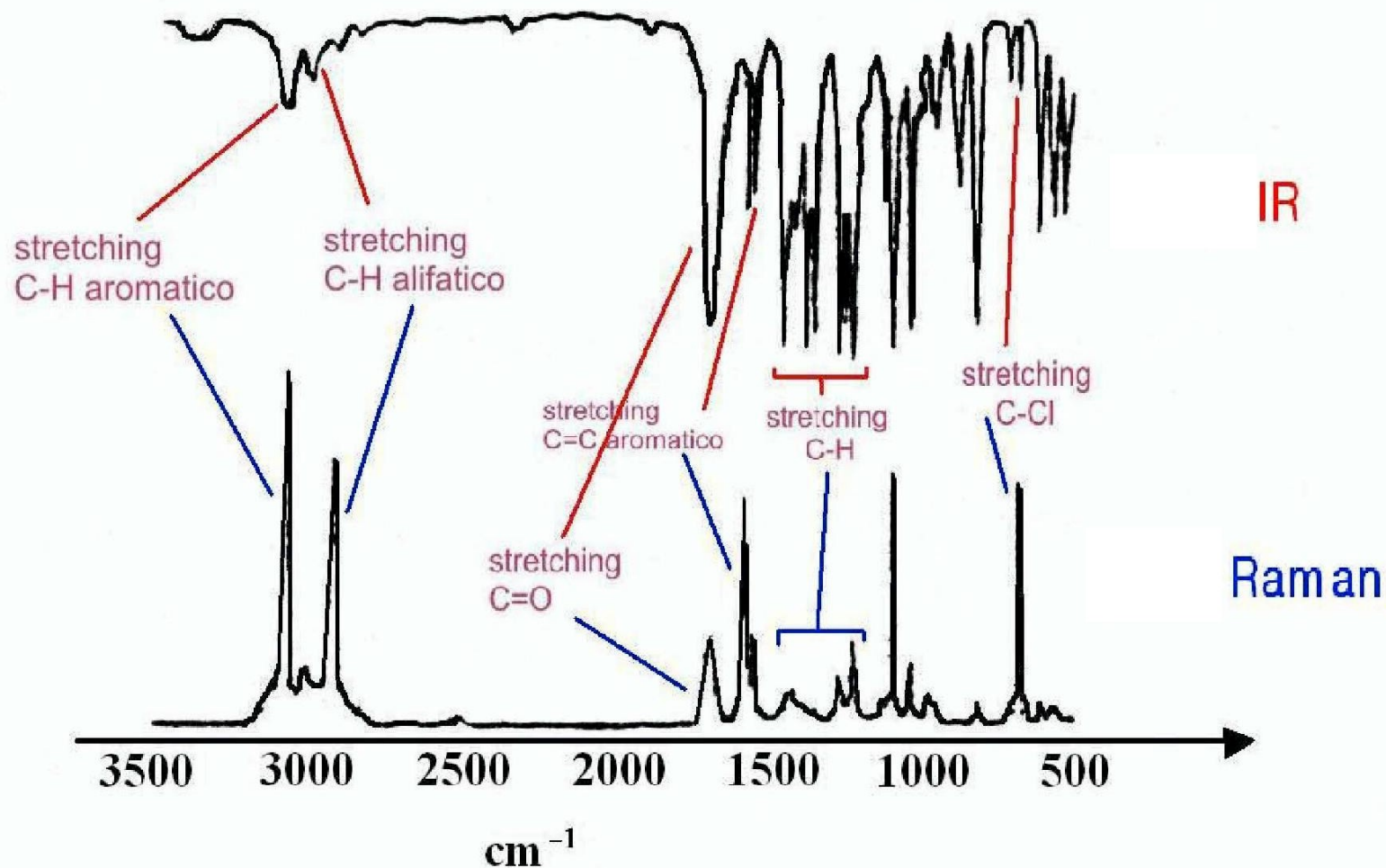
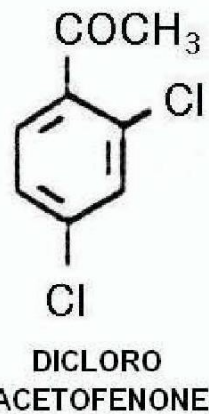
Diffusione inelastica della radiazione visibile/UV

L'energia assorbita viene rilasciata in forma di radiazione di frequenza diversa $E_{\text{shift}} = E_{\text{vib}}$.

nel picco elastico sta la maggior parte dell'intensità diffusa

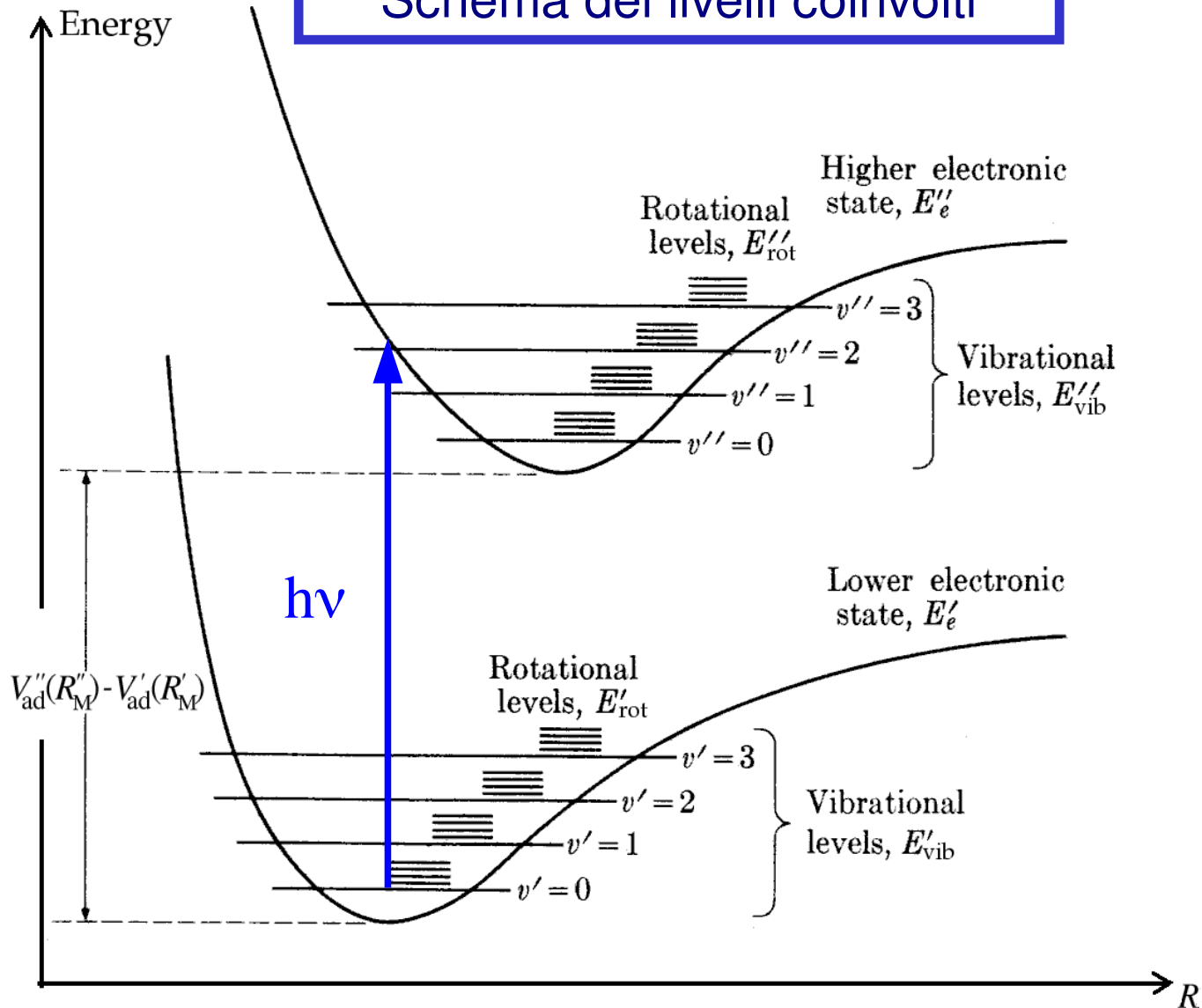


Confronto spettro Raman e IR

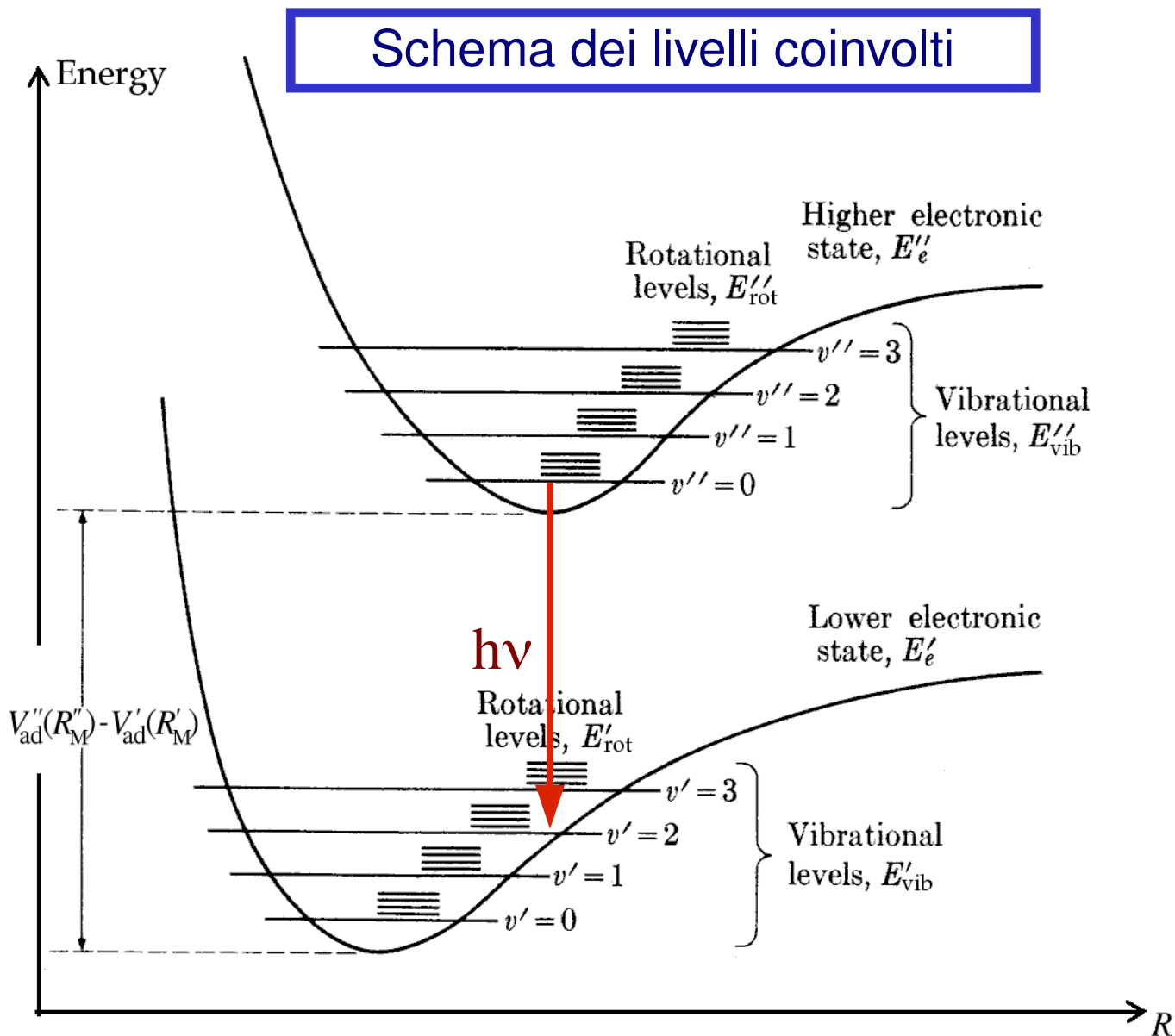


Spettroscopia di assorbimento ottico

Schema dei livelli coinvolti



Spettroscopia di fluorescenza



Spettroscopia di fluorescenza

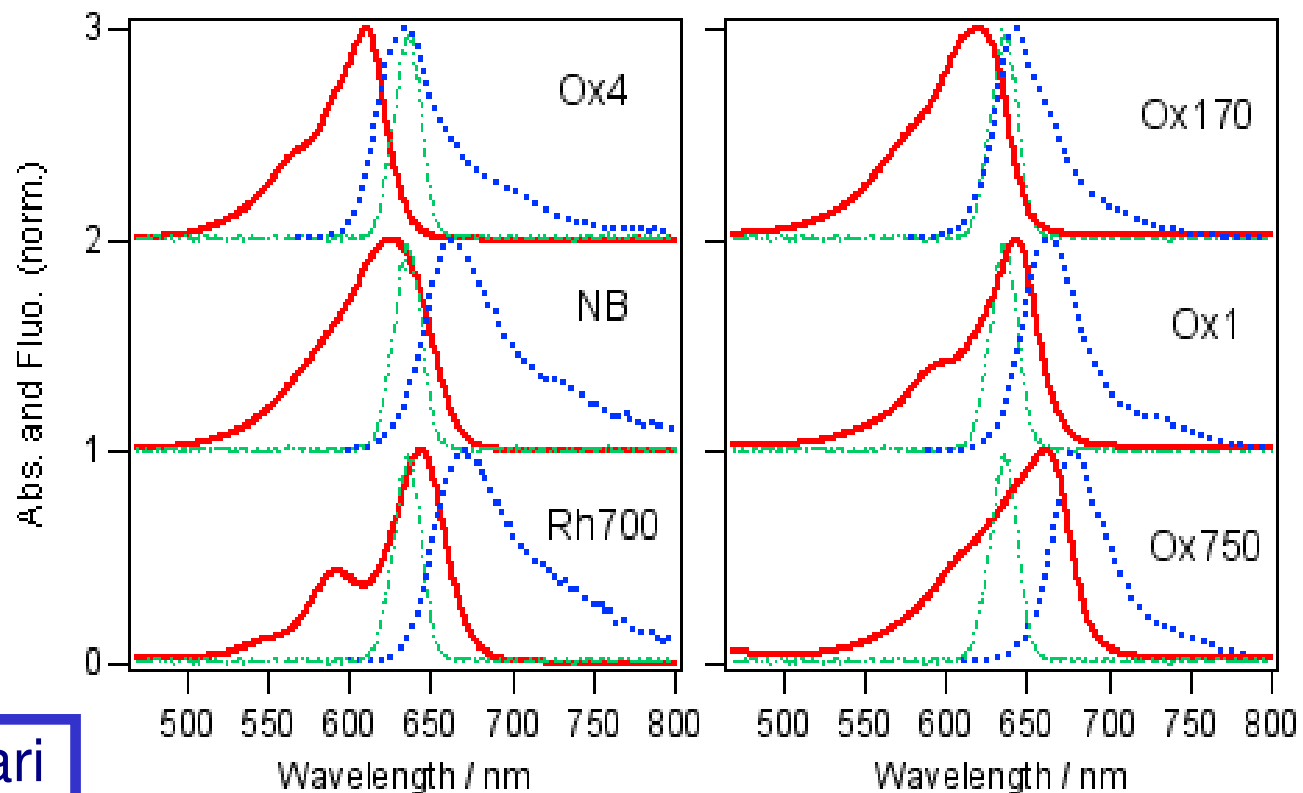
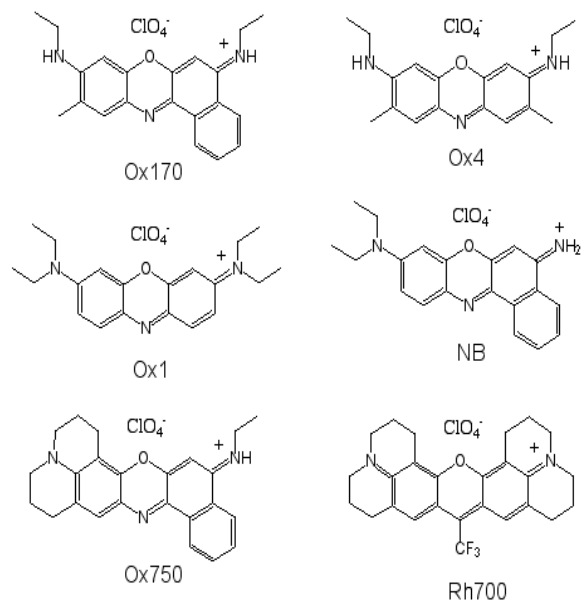
La luce fluorescente è emessa a frequenza (energia) significativamente più bassa della luce stimolante.

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:

(numero di fotoni emessi) / (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

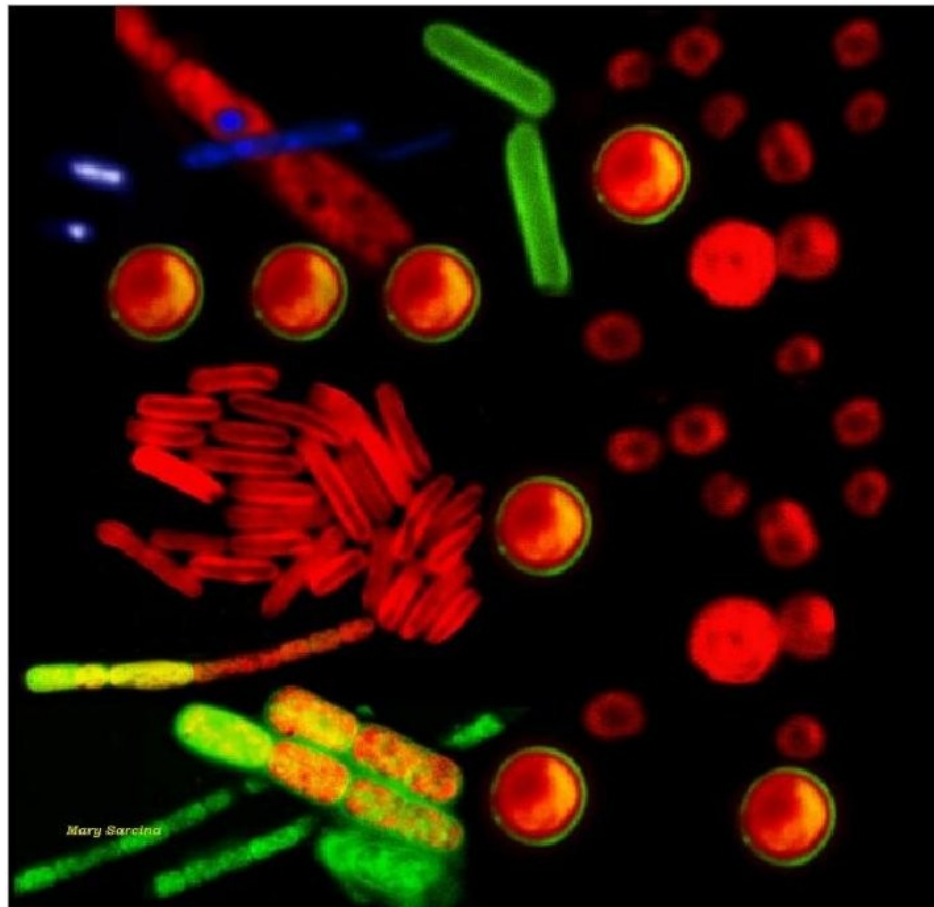
Imaging di fluorescenza

Immagine di fluorescenza di un picnogonide. Il suo cefalotorace è coperto di cianobatteri fluorescenti arancione-rosso. Circa 1 cm di diametro.



Imaging di fluorescenza

Micro-immagini di fluorescenza di cellule di cianobatteri di varie speci. Rosso: autofluorescenza dei pigmenti fotosintetici; altri colori sono fluorescenza da vari coloranti “marker dyes”.



Imaging di fluorescenza

La microscopia di fluorescenza viene comunemente utilizzata anche per evidenziare strutture cellulari:

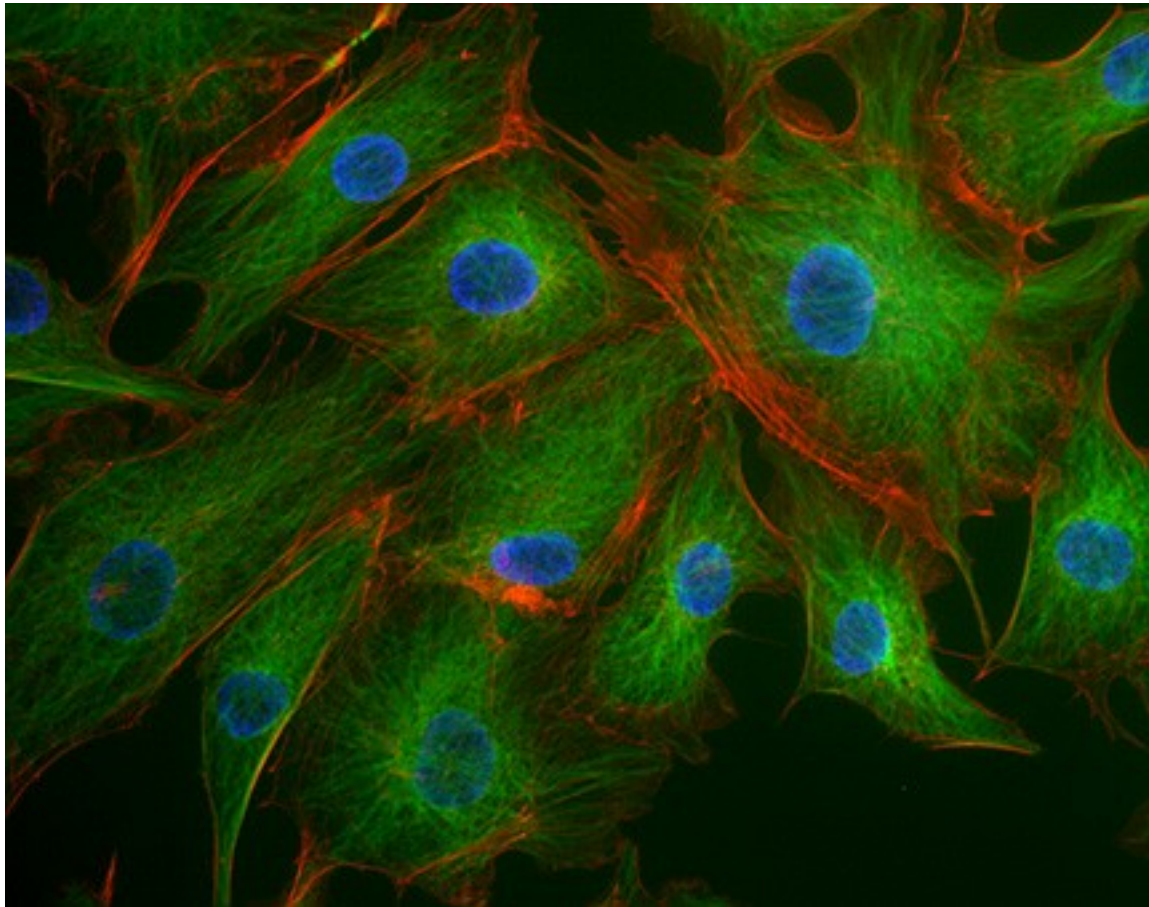


Immagine a 3 colori di cellule polmonari bovine ottenuta sovrapponendo le microimmagini di diversi dyes “**fluorofori**”