

Luce e Molecole

1 INTRODUZIONE

La *spettroscopia* è uno dei settori della chimica. Il chimico spettroscopista indaga il comportamento delle molecole studiando la loro interazione con la *luce*. Qui di seguito introduciamo brevemente il concetto di luce e di come questa interagisce con le molecole. Proporranno quindi alcuni semplici esperimenti di spettroscopia:

- Esperienza 1: molecole e colore.
- Esperienza 2: molecole in movimento.

2 LA LUCE

Tutti noi abbiamo esperienza della luce visibile, cioè quella che siamo in grado di percepire con i nostri occhi, e conosciamo anche altri tipi di radiazioni: i raggi infrarossi (IR, in molti telecomandi), i raggi ultravioletti (UV, che ci abbronzano), i raggi X (in medicina), le onde radio, le microonde, etc. . Tutti questi “raggi” o “onde” hanno in realtà la stessa natura fisica della più familiare luce visibile. Parliamo quindi nel seguito di *radiazione elettromagnetica* per indicare questi tipi diversi di fenomeni ma useremo (forse un po’ impropriamente) anche il termine *luce* per indicare in generale la radiazione elettromagnetica al di fuori del campo visibile.

Il comportamento della luce è strano e non può essere ricondotto a nessun altro fenomeno della vita quotidiana. Conosciamo il comportamento delle particelle (per esempio un proiettile): sappiamo descrivere la sua traiettoria e sappiamo cosa accade se due proiettili si urtano. Conosciamo anche il comportamento delle onde, cioè di perturbazioni che si propagano all’interno di un mezzo materiale, per esempio le onde del mare, o le oscillazioni di una corda di chitarra. La luce non è fatta né di particelle né di onde; questo non ci deve però turbare. Anche se non possiamo ricondurre il comportamento della luce a nulla di familiare nel mondo macroscopico, è però possibile comprendere il comportamento delle onde elettromagnetiche; conosciamo infatti le leggi fisiche fondamentali che governano il fenomeno *luce*. Descrivere nel dettaglio tali leggi non è certo possibile in questo ambito e allora ci accontenteremo di descrivere in modo pittorico, ma fondamentalmente corretto, il comportamento della radiazione elettromagnetica.

Per gli scopi pratici la luce si comporta, a seconda di quale esperimento compiamo, o come un'onda o come una particella. Si parla talvolta della doppia natura ondulatoria e particellare della luce, ma, ribadiamo, la luce non è fatta né di particelle né di onde.

Natura ondulatoria

La luce può essere descritta come un campo elettrico e un campo magnetico fra loro ortogonali e oscillanti nel tempo e nello spazio. Dal momento che il campo magnetico è sempre ortogonale al campo elettrico e proporzionale ad esso in ogni istante, disegneremo solo il campo elettrico. In Fig. 1 riportiamo il campo elettrico misurato ad un certo istante in funzione della posizione x . La luce si propaga lungo la direzione x .

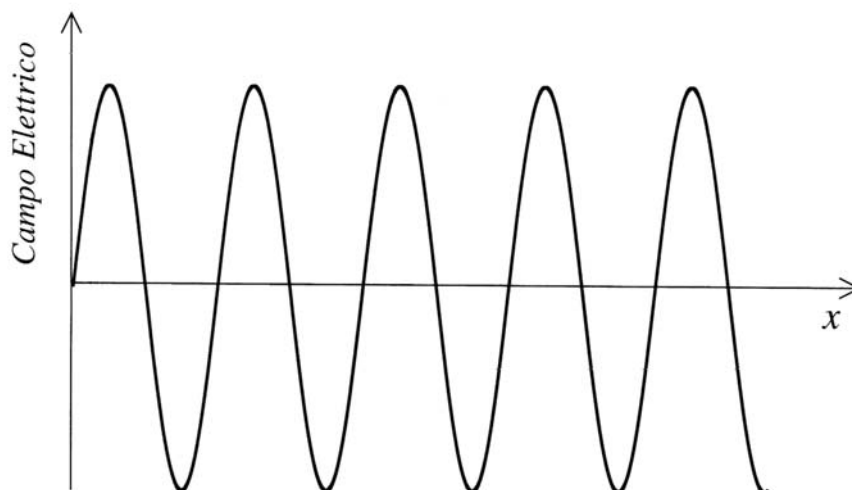


Fig. 1 Campo elettrico in funzione della posizione x , all'istante $t = 0$.

La luce si propaga nello spazio vuoto (che strana onda!!!) ad una velocità costante, $c \cong 300000$ km/s. Questo significa che, se osserviamo l'onda dopo un intervallo di tempo Δt , essa avrà percorso uno spazio $x = c \cdot \Delta t$ e ci troveremo qualcosa così:

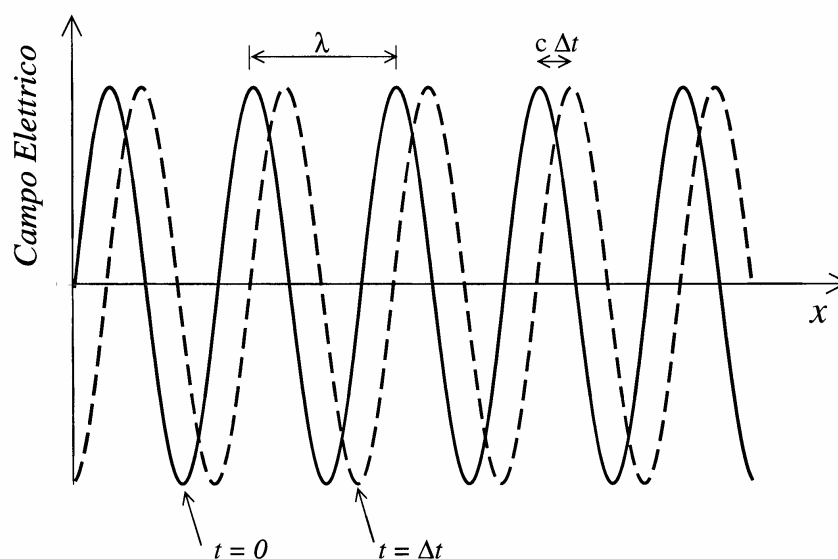


Fig. 2 Campo elettrico in funzione della posizione x , all'istante $t = 0$ e all'istante $t = \Delta t$.

La radiazione è caratterizzata, oltre che dalla velocità di propagazione (che è comunque costante ed uguale a c per ogni tipo di radiazione che si propaghi nel vuoto), dalla *lunghezza d'onda*, λ , che, a tempo fisso, è la distanza che devo percorrere per ritrovare l'onda nella stessa situazione del punto di partenza. In altre parole, la lunghezza d'onda corrisponde alla distanza tra due punti consecutivi dell'onda che si trovino nelle stesse condizioni. Per semplicità si possono scegliere due massimi (o due minimi) consecutivi (vedi Fig. 2). λ è una lunghezza e quindi si misura in metri, m (o multipli o sottomultipli).

Posso osservare l'onda anche in un altro modo: stando fermo in una posizione x_0 , posso guardare l'onda oscillare e misurare quanto tempo passa prima di rivedere l'onda nelle stesse condizioni di partenza. È facile: questo tempo, detto *periodo*, vale $T = \lambda/c$. Il periodo è un tempo e si misura in secondi, s (o multipli o sottomultipli). Spesso si preferisce fare riferimento, piuttosto che al periodo, alla *frequenza temporale*, ν , che misura quante volte nell'unità di tempo vedrò l'onda nelle stesse condizioni. Ad esempio posso contare i massimi dell'onda che vedo passare nell'unità di tempo. Un po' di riflessione ci fa concludere che $\nu = 1/T = c/\lambda$. ν è l'inverso di un tempo, si misura in s^{-1} = Hertz (Hz), o multipli o sottomultipli. Un'altra utile grandezza è definita come $\tilde{\nu} = 1/\lambda = \nu/c$ (*numero d'onda*), che misura la frequenza spaziale dell'onda. Si esprime in cm^{-1} , contando i massimi presenti in un cm.

Natura particellare

La luce può essere descritta come un insieme di particelle senza massa (che strane particelle!!!), dette *fotoni*, che si propagano nello spazio vuoto alla velocità c . Ogni particella trasporta una quantità precisa di energia:

$$E = h\nu \quad (\text{Eq. 1})$$

dove $h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ è la costante di Planck. Chiamiamo i fotoni particelle perché essi sono sempre in numero intero e possono essere creati o distrutti solo come entità intere. In particolare, se un raggio di luce interagisce con un materiale, uno o più fotoni possono essere *assorbiti* o *emessi*. Naturalmente il fotone può anche “rimbalzare”, in un fenomeno detto di *diffusione* (o *scattering*).

Lo spettro elettromagnetico

Tutti i tipi di radiazione elettromagnetica di cui abbiamo parlato all’inizio differiscono solo per le lunghezze d’onda, λ , o, in modo equivalente, per la loro frequenza, ν , quindi, secondo la relazione di Planck (Eq. 1), per l’energia trasportata dal singolo fotone. In Fig. 3 riportiamo lo spettro elettromagnetico. Si può notare che la luce visibile copre una porzione molto limitata dello spettro e a seconda della lunghezza d’onda ci dà la sensazione dei diversi colori.

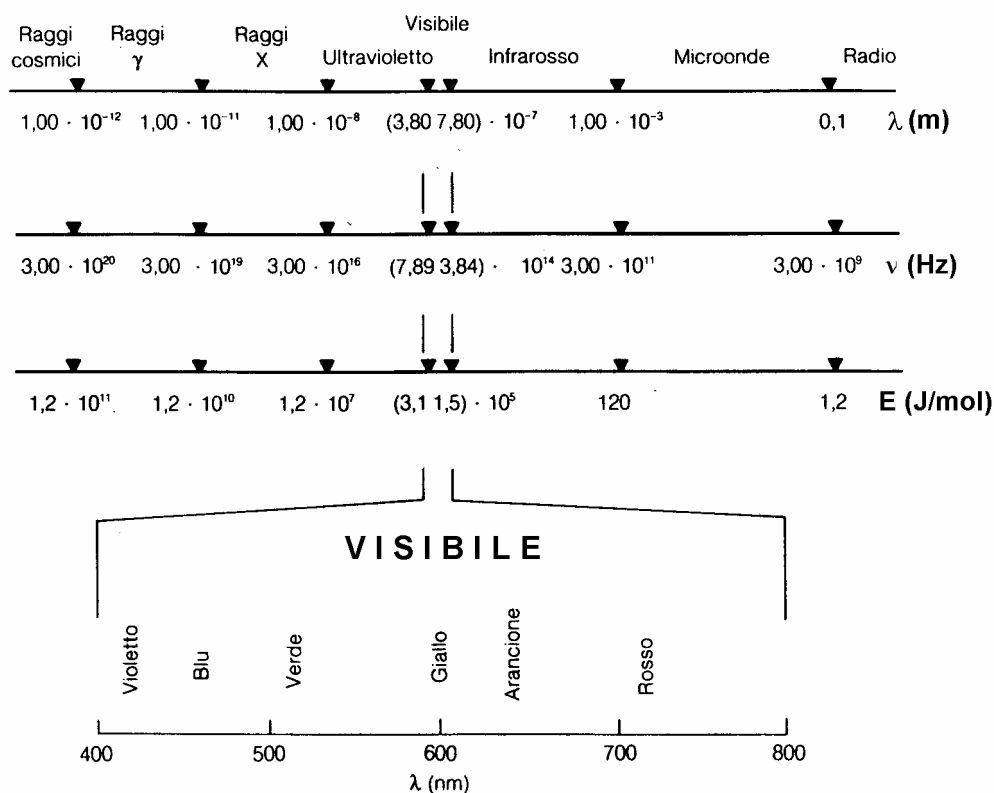


Fig. 3 Spettro elettromagnetico. In basso: ingrandimento della regione visibile.

3 LE MOLECOLE E LA LUCE

Definiamo una molecola come un gruppo di atomi fra loro legati. Mentre sappiamo che nella molecola gli elettroni si muovono velocemente attorno ai nuclei, dobbiamo considerare che anche i nuclei, seppure molto più pesanti e, quindi, più lenti, si muovono. Il complicato movimento dei nuclei e degli elettroni può essere scomposto in diversi *gradi di libertà*, cioè tipi di moto possibili:

- elettronici;
- vibrazionali;
- rotazionali (solo per molecole in fase gas).

Questi tipi di moto possono essere indagati dalla spettroscopia utilizzando radiazioni di lunghezza d'onda opportuna.

I *moti elettronici* sono i più veloci, con frequenze caratteristiche di circa $10^{14} - 10^{15}$ Hz, e lunghezze d'onda dell'ordine dei 100 nm ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). Tali frequenze cadono all'interno della regione UV-visibile dello spettro elettromagnetico.

Il *moto vibrazionale* descrive le vibrazioni dei nuclei attorno alle loro posizioni di equilibrio. I moti vibrazionali hanno frequenze caratteristiche di circa $10^{13} - 10^{14}$ Hz (numeri d'onda compresi tra 300 e 3000 cm^{-1}), che corrispondono alla regione della radiazione IR.

Il *moto rotazionale* descrive le rotazioni della molecola; è il moto più lento, caratterizzato da frequenze di circa $10^{11} - 10^{12}$ Hz, e quindi corrispondenti alla regione delle microonde.

Quando una radiazione elettromagnetica di frequenza ν incontra una molecola, un fotone (di energia $E = h\nu$) può essere *assorbito*. Se questo avviene, il fotone viene distrutto, cedendo la sua energia alla molecola. Dal momento che l'energia si deve conservare, solo i moti molecolari che corrispondono alla stessa frequenza, ν , della radiazione elettromagnetica incidente possono assorbire tale energia.

L'utilizzo di radiazione in diverse regioni dello spettro elettromagnetico consente quindi di indagare i diversi tipi di moti molecolari:

- UV-visibile \rightarrow moti elettronici;
- infrarosso \rightarrow moti vibrazionali;
- microonde \rightarrow moti rotazionali.

➤ ESPERIENZA 1: MOLECOLE E COLORE

I moti elettronici delle molecole vengono studiati attraverso la radiazione UV-visibile. Mentre tutte le molecole assorbono radiazione UV, solo alcune assorbono anche radiazione visibile. Queste molecole vengono dette coloranti o pigmenti.

Durante questa esperienza impareremo a separare le componenti monocromatiche della luce bianca e osserveremo l'azione che un vetro colorato ha sulla luce bianca che lo attraversi (esperienza 1a); studieremo inoltre alcune soluzioni di coloranti (esperienza 1b). Per tutte queste prove utilizzeremo quindi radiazione visibile (λ compresa tra 400 e 800 nm) (vedi Fig. 3).

La luce visibile solare, o quella emessa dalle normali lampade a incandescenza, è luce "bianca" cioè essa è una radiazione policromatica. Questo significa che la luce bianca è data dalla somma di tutte le radiazioni di lunghezza d'onda compresa nell'intervallo del visibile, che compaiono con circa la stessa intensità. Se eliminiamo dalla luce bianca una di queste

componenti, il nostro occhio percepisce il colore complementare. Ci sono tre coppie fondamentali di colori complementari:

- rosso – verde;
- giallo – viola;
- blu – arancio.

La Tab. 1 riporta uno schema più dettagliato delle coppie di colori complementari, con le relative lunghezze d'onda.

Possiamo allora facilmente capire perché gli oggetti hanno vari colori: una sostanza che assorba, ad esempio, una radiazione elettromagnetica con lunghezza d'onda di circa 650 nm, cioè nella regione del rosso, rifletterà luce bianca privata della componente rossa. Questo corrisponde al colore verde, colore complementare del rosso. Vedremo quindi tale sostanza verde.

Lunghezza d'onda del colore assorbito (nm)	Colore assorbito	Colore osservato
380-420	violetto	verde-giallo
430-440	violetto-blu	giallo
440-470	blu	arancio
470-500	blu-verde	rosso
500-520	verde	porpora
520-550	giallo-verde	violetto
550-580	giallo	violetto-blu
580-620	arancio	blu
620-680	rosso	blu-verde
680-780	porpora	verde

Tab. 1

Allora se vogliamo “colorare” un oggetto possiamo pensare di utilizzare una molecola (che sarà detta colorante o pigmento) che abbia una struttura elettronica tale da assorbire luce di opportuna lunghezza d'onda all'interno dell'intervallo del visibile, complementare rispetto al colore che vogliamo osservare.

✓ ***Esperienza 1a: Scomposizione della luce bianca nelle sue componenti monocromatiche e studio dell'effetto di vetri colorati sulla luce bianca***

Utilizzeremo un reticolo di diffrazione per separare le componenti monocromatiche della luce bianca (solare se sarà una bella giornata; artificiale in caso contrario), ottenendo un arcobaleno artificiale. Vedremo che l'effetto di un vetro colorato sulla luce bianca che lo attraversa è quello di sottrarre ad essa la componente corrispondente al colore complementare: il colore complementare rispetto a quello di cui ci appare il vetro sparirà infatti dall'"arcobaleno".

✓ ***Esperienza 1b: Misura dello spettro di assorbimento nel visibile di sali inorganici in soluzione***

Vogliamo trovare la relazione tra la struttura elettronica delle molecole e il loro colore. La radiazione da utilizzare deve essere nel visibile. Prepareremo soluzioni acquose di KMnO_4 (soluzione viola) e K_2CrO_4 (soluzione gialla, colore complementare al viola). Misureremo quindi il loro spettro di assorbimento, cioè registreremo la *trasmissione* in funzione della lunghezza d'onda della radiazione che colpisce la soluzione. La trasmissione, T , viene definita come:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (\text{Eq. 2})$$

dove I_0 è l'intensità¹ della radiazione incidente sul campione, mentre I è l'intensità della luce trasmessa dal campione stesso, cioè che lo ha attraversato. La trasmissione ovviamente è un numero adimensionale, che va da 0 a 1. Se il valore di trasmissione è vicino a 1 vuol dire che la soluzione lascia passare molta luce; se invece il valore si avvicina a zero, la soluzione assorbe molto la radiazione.

¹ L'intensità della radiazione elettromagnetica è proporzionale al numero dei fotoni che attraversano nell'unità di tempo una sezione unitaria.

Verificheremo che la soluzione di KMnO_4 presenta un forte assorbimento nella regione del giallo (λ circa 560 nm): questo giustifica la sua colorazione viola.

A quale lunghezza d'onda vi aspettate il massimo di assorbimento della soluzione gialla di K_2CrO_4 ?

➤ **ESPERIENZA 2: MOLECOLE IN MOVIMENTO**

✓ *Misura dello spettro di assorbimento IR di vaselina e fluorolube*

Misuriamo ancora uno spettro di assorbimento. Se prima eravamo interessati alla struttura elettronica delle molecole, ora vogliamo indagare come i nuclei vibrano all'interno di una molecola. I moti vibrazionali dei nuclei hanno frequenze che cadono nella regione dell'infrarosso, quindi non utilizzeremo più la luce visibile, ma radiazioni elettromagnetiche IR.

In primo luogo occorre trovare un supporto per il campione, adeguato alla misura, cioè trasparente alla radiazione IR. Per l'esperienza 1b abbiamo utilizzato contenitori (cuvette) di vetro o plastica trasparente alla radiazione visibile. Il vetro, benché trasparente alla luce visibile, non è trasparente all'IR (lo verificheremo in laboratorio). Per misure nell'IR si utilizzano quindi supporti costituiti dai sali NaCl o KBr (noi useremo quest'ultimo) che, nonostante l'aspetto lattiginoso e quindi la non perfetta trasparenza alla luce visibile, sono perfettamente trasparenti alla radiazione IR (verificheremo anche questo).

La vaselina e il fluorolube, essendo sostanze vischiose, vengono semplicemente spalmate sul supporto di KBr . I loro spettri di assorbimento IR presentano tipiche bande di assorbimento di cui descriveremo brevemente l'origine.

➤ STRUMENTAZIONE UTILIZZATA NELLE ESPERIENZE

✓ ESPERIENZA 1A

L'unica strumentazione di cui ci serviamo per l'esperienza 1a è un *reticolo di diffrazione* (o di riflessione). I reticoli di diffrazione sono costruiti in modo tale da presentare una struttura fine di dimensioni confrontabili a quella della lunghezza d'onda della radiazione che si vuole utilizzare. Quando la luce bianca incide su un tale materiale si osserva il fenomeno della diffrazione, per cui la radiazione a diversa lunghezza d'onda viene riflessa ad angoli diversi. Ogni componente colorata viene così separata spazialmente dalle altre.

Un reticolo di diffrazione del tutto analogo a quello utilizzato in questa esperienza, anche se di dimensioni non così ridotte, è presente anche nello spettrofotometro UV-visibile utilizzato per l'esperienza 1b (vedi sotto).

✓ ESPERIENZA 1B

Lo strumento utilizzato per la misura degli spettri di assorbimento si chiama *spettrofotometro UV-visibile*, il cui schema è mostrato in Fig. 4.

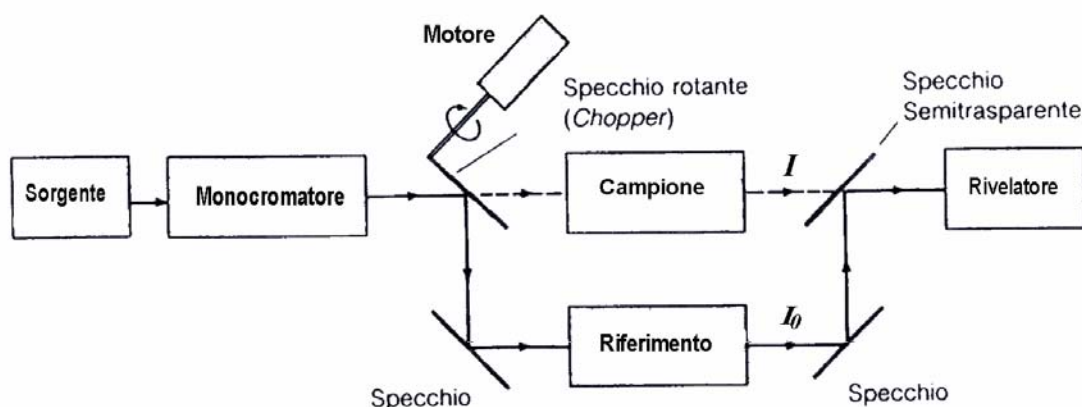


Fig. 4 Schema di uno spettrofotometro UV-visibile.

Esso è costituito dalle seguenti parti:

- *sorgente* di luce bianca: lampada ad incandescenza.
- *monocromatore*: dispositivo ottico che permette di separare spazialmente le componenti di diversa lunghezza d'onda che costituiscono la luce bianca e selezionare una sola delle componenti per volta. Esso è costituito da un reticolo più una fenditura, come schematizzato in Fig. 5. Ruotando la posizione del reticolo uscirà dalla fenditura luce di diversa lunghezza d'onda (diverso colore).

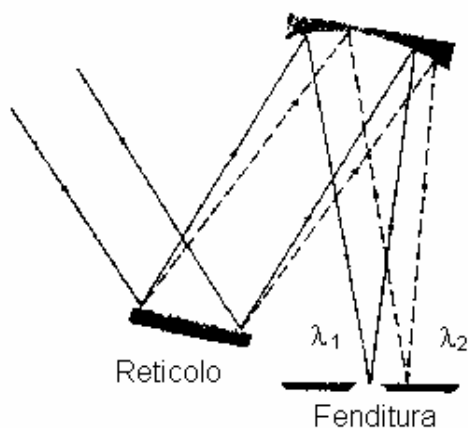


Fig. 5 Schema di funzionamento di un monocromatore a reticolo.

Negli strumenti più vecchi il reticolo era sostituito da un prisma, che separa le componenti a diversa λ sfruttando il fenomeno della rifrazione.

- *zona del campione*: il campione da analizzare viene posto sul cammino della radiazione selezionata dal monocromatore. Tale radiazione potrà essere assorbita o trasmessa, a seconda della struttura elettronica del campione.

Siccome la misura che vogliamo compiere richiede la conoscenza dell'intensità sia della luce incidente (I_0) sia della luce trasmessa dal campione (I), la radiazione viene sdoppiata su

due cammini diversi: uno sul quale viene posto il campione; l'altro sul quale non viene posto nulla oppure, nel nostro caso, il solvente in cui il campione è stato disciolto.

- *rivelatore*: elemento fotosensibile. Il rivelatore colpito dalla radiazione genera un segnale (di solito una differenza di potenziale) proporzionale all'intensità della radiazione che lo colpisce. Per ogni radiazione monocromatica selezionata dal monocromatore, il rivelatore misura in successione l'intensità I_0 e l'intensità I .

✓ ESPERIENZA 2

Lo strumento utilizzato per l'esperienza 2 è uno *spettrofotometro infrarosso a trasformata di Fourier* (FT-IR). In esso ci sono naturalmente una sorgente di radiazione IR policromatica e un rivelatore per la radiazione IR. Non contiene però un monocromatore, in quanto l'informazione sulle diverse frequenze è ottenuta attraverso l'uso di un interferometro, che modula la radiazione nel tempo e attraverso una successiva operazione matematica (trasformata di Fourier) sui dati.