



Universidade de São Paulo
Instituto de Química



QFL1345 – Fundamentos de Espectroscopia e Métodos Espectroscópicos - Apresentação

QFL1345 – 2023

Prof. Dr. Rômulo A. Ando

email: rando@usp.br

1

QFL1345 – Fundamentos de Espectroscopia e Métodos Espectroscópicos - 2023

QFL1345 – FUNDAMENTOS DE ESPECTROSCOPIA E MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS

Prof. Rômulo A. Ando (rando@usp.br) – PARTE 1 (13/03 a 10/05)

Prof. Massuo J. Kato (massuojorge@usp.br) – PARTE 2 (15/05 a 06/07)

Monitor: Pedro N. de Lima (pedrona1delima@usp.br)

Apresentação do curso

Nesta disciplina são abordadas as técnicas de espectroscopia vibracional (Raman e infravermelho) e eletrônica (UV-VIS), **PARTE 1 – Prof. Rômulo A. Ando**, e as técnicas de ressonância magnética nuclear (RMN) e espectrometria de massas, **PARTE 2 – Prof. Massuo J. Kato**. Consulte o **cronograma** da disciplina para mais detalhes.

A **avaliação** consistirá de listas de exercícios (peso 2) e provas (peso 8).

2

CALENDÁRIO QFL1345- 2023 - DIURNO

Março
Do Se Te Qu: Qu Sex Sab

			1	2	3	4
5	6	7	8	9	10	11
12	13	14	15	16	17	18
19	20	21	22	23	24	25
26	27	28	29	30	31	

13 e 15	Teoria de Grupo
20 e 22	Esp. Vibracional - Raman e IR
27 e 29	Esp. Vibracional - Mol. Poliatômicas

Abril
Do Se Te Qu: Qu Sex Sab

						1
2	3	4	5	6	7	8
9	10	11	12	13	14	15
16	17	18	19	20	21	22
23	24	25	26	27	28	29

3 e 5	Semana Santa	
10 e 12	Análise de Espectros	
17 e 19	Estados eletrônicos	TOM
24 e 26	Transições eletrônicas	

Maio
Do Se Te Qu: Qu Sex Sab

30	1	2	3	4	5	6
7	8	9	10	11	12	13

1 e 3	Dia do trabalho	Esp. Eletrônica
8 e 10	Exercícios	Prova 1

Prof. Rômulo A. Ando
rando@usp.br
Monitor: Pedro N. de Lima
pedrona1delima@usp.br

Sala 609 - Bloco 6 inferior
Segundas-feiras - 08:00 - 09:40h
Quartas-feiras - 16:00 - 17:40h

Avaliação
Listas (0.2) + Provas (0.8)

3



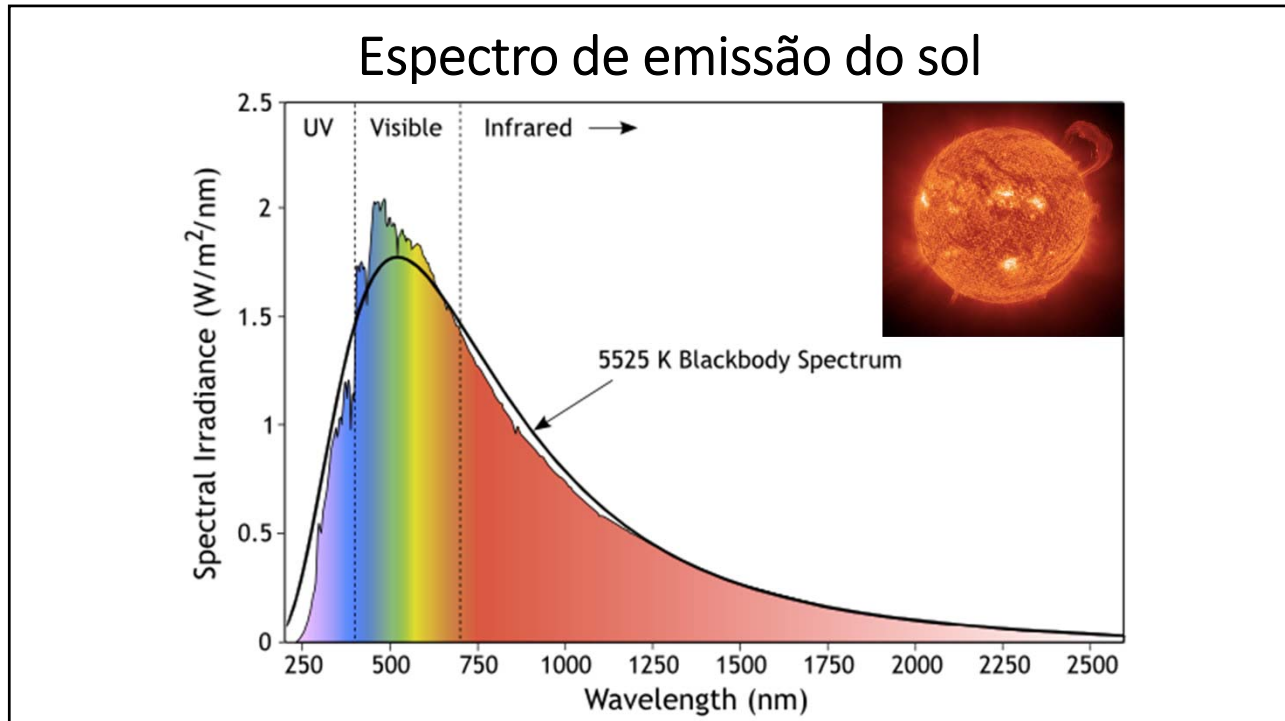
Universidade de São Paulo
Instituto de Química



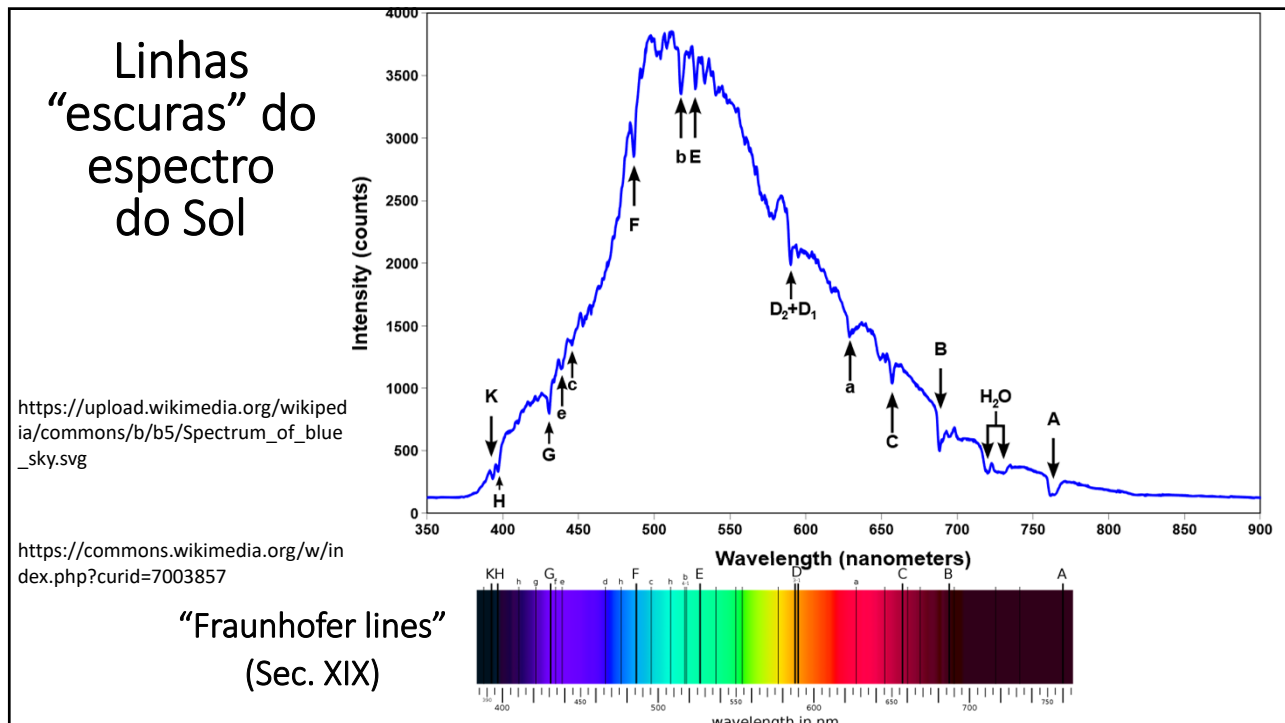
QFL1345 – Fundamentos de Espectroscopia e Métodos Espectroscópicos - Apresentação

QFL1345 – 2023
Prof. Rômulo A. Ando
email: rando@usp.br

4

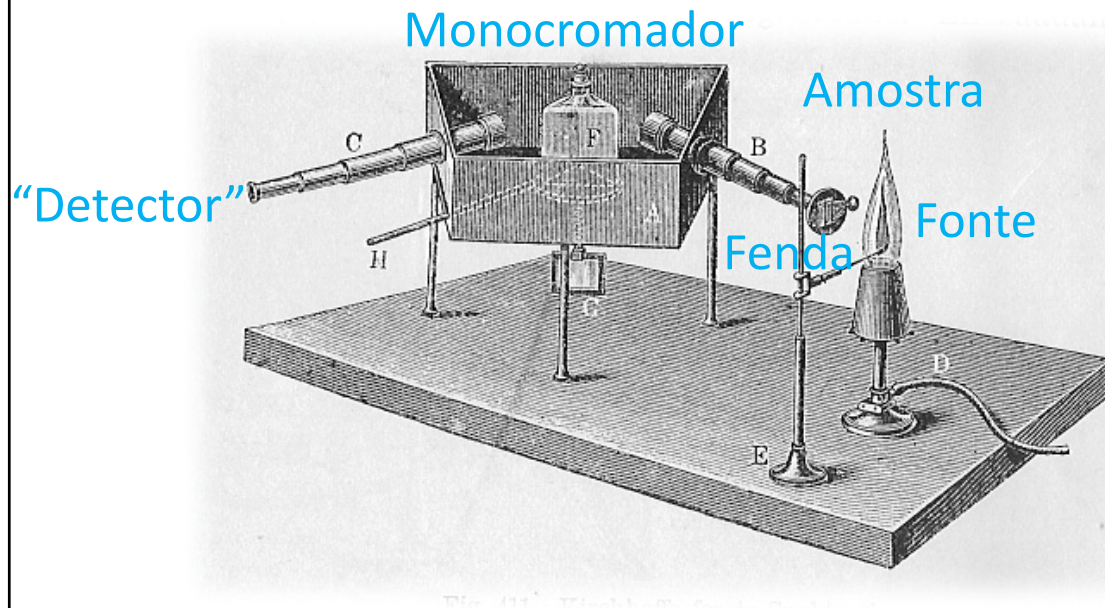


5



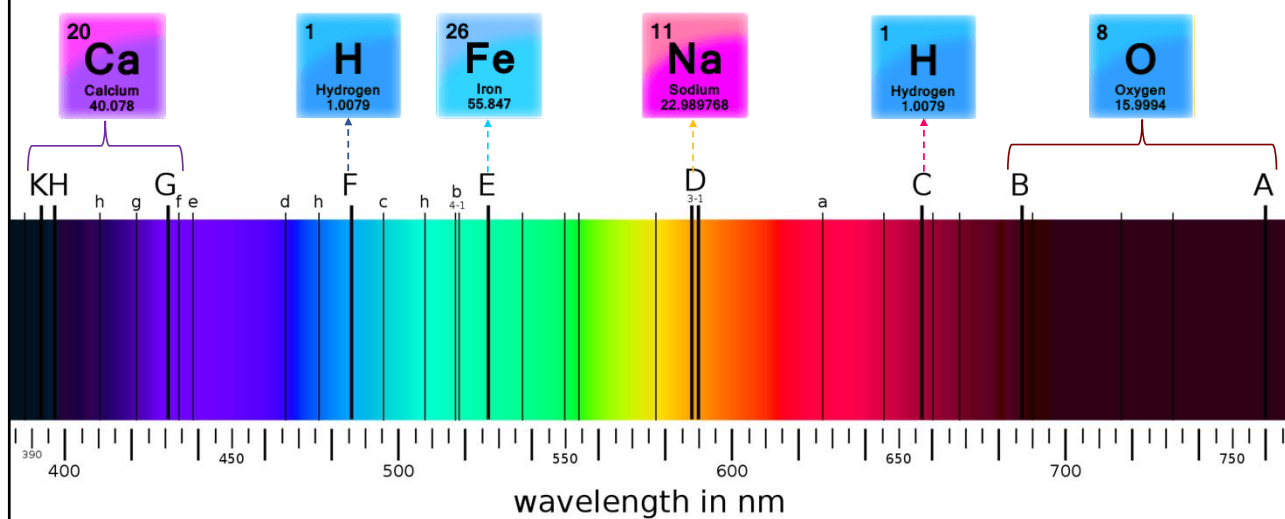
6

Espectroscópio de Kirchhoff e Bunsen (1860s)



7

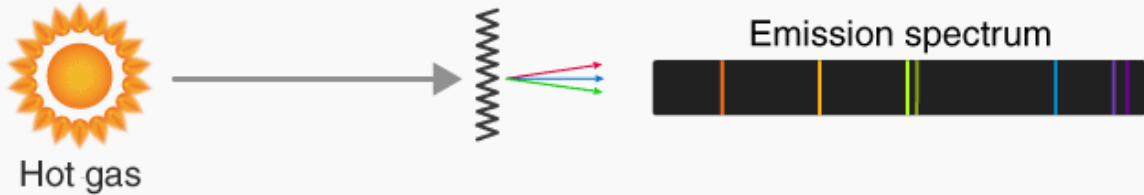
Linhas de Fraunhofer – Elementos identificados



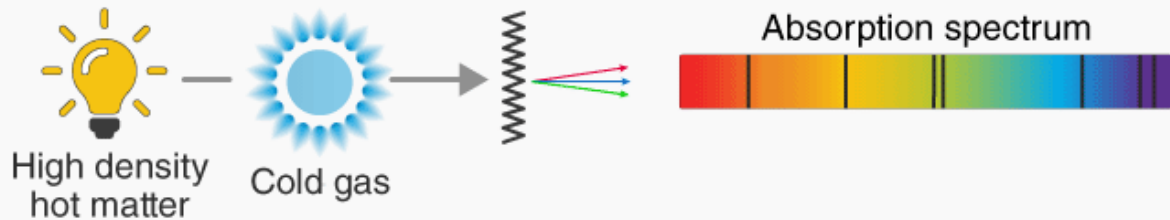
8

Espectro de emissão vs. absorção

(a) Emission Spectra



(b) Absorption Spectra



9

Espectros de emissão de diferentes elementos

CARBON



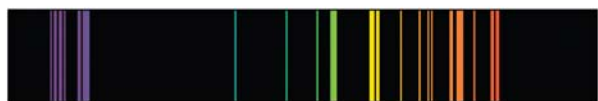
OXYGEN



NITROGEN

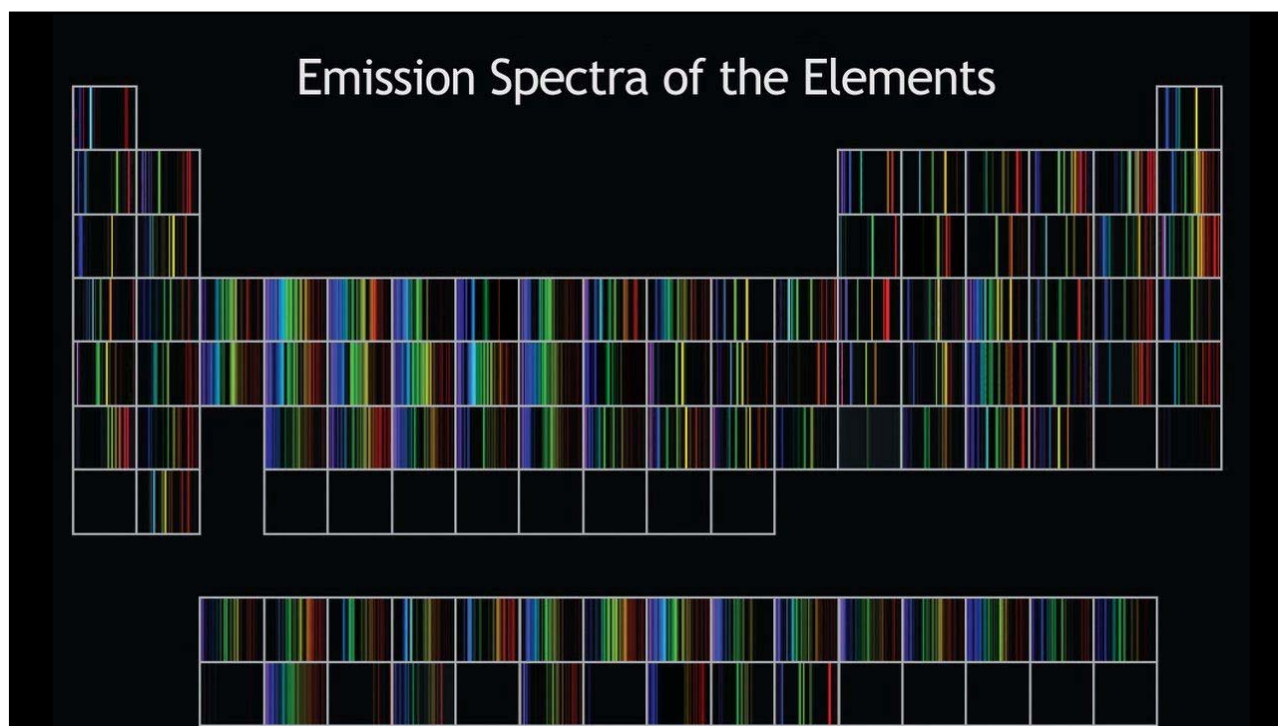


IRON



<https://hubblesite.org/contents/articles/spectroscopy-reading-the-rainbow>

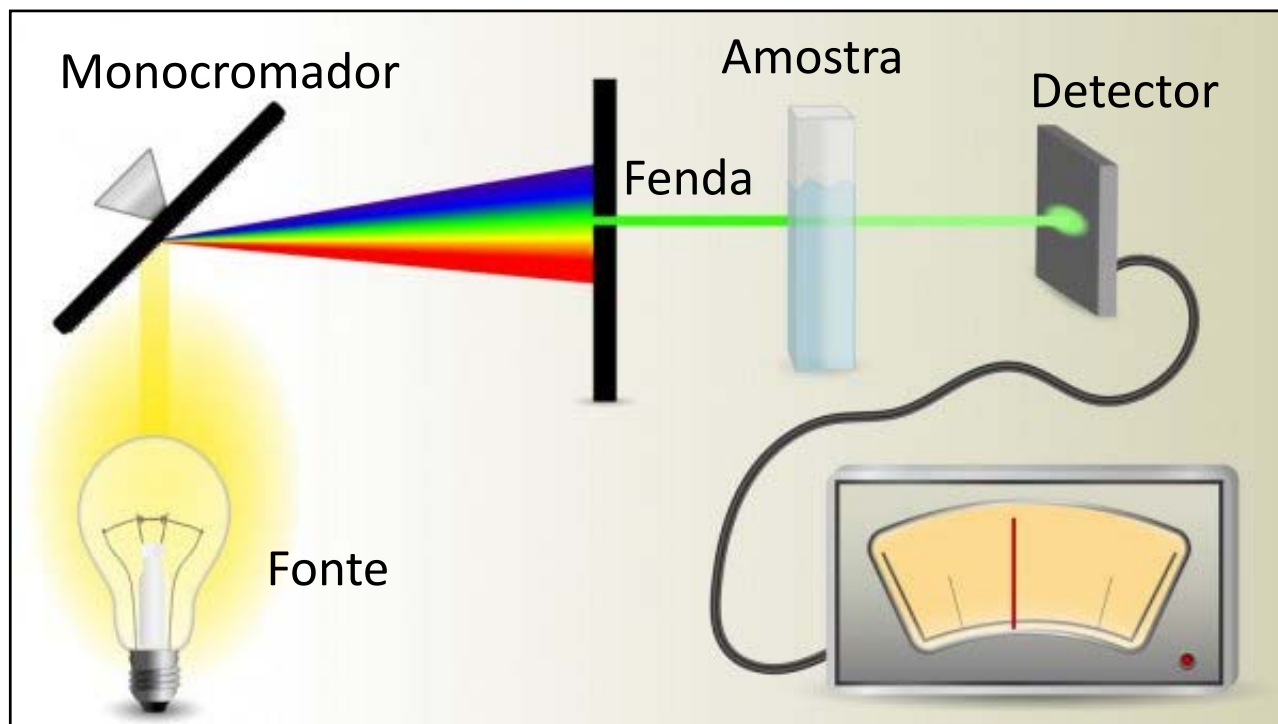
10



11

NESTE CURSO
NÃO SERÁ ABORDADA A
ESPECTROSCOPIA ATÔMICA*
(*QFL1313 – Química Analítica III)

12



13

Lei de Lambert-Beer

$$A = a b c$$

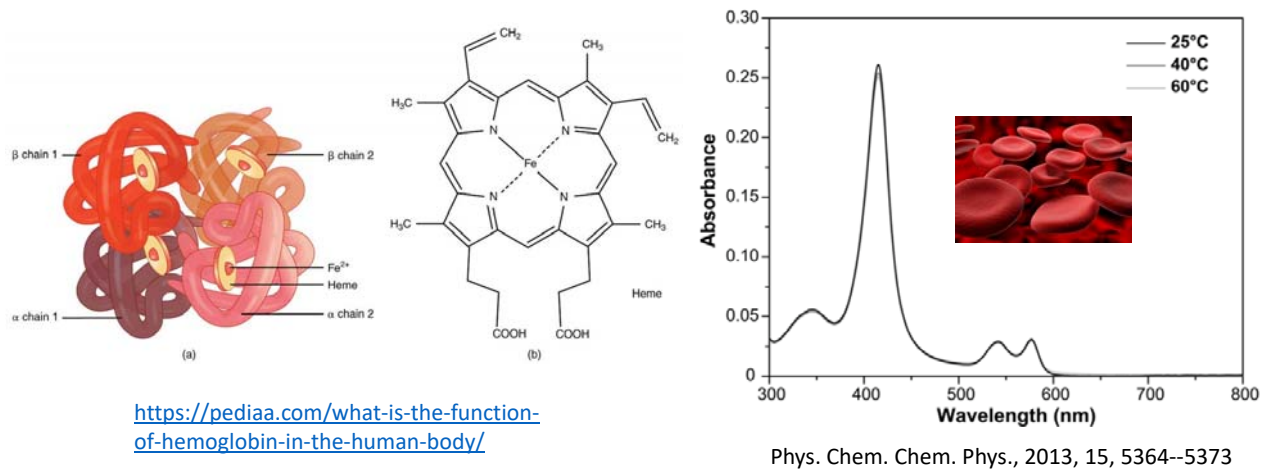
A	Absorbância	adimensional
a	Coef. de absorção molar	$M^{-1}cm^{-1}$
b	Caminho ótico	cm
c	Concentração molar	M

<https://www.edinst.com/blog/the-beer-lambert-law/>

14

Absorção UV-VIS

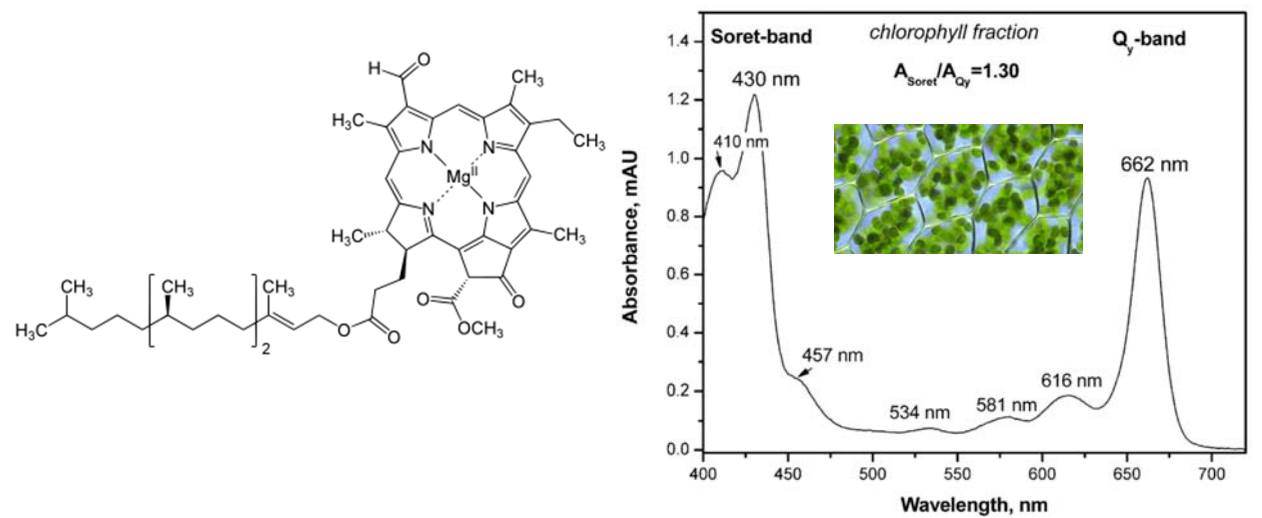
• Espectroscopia Eletrônica (UV-VIS) - Hemoglobina



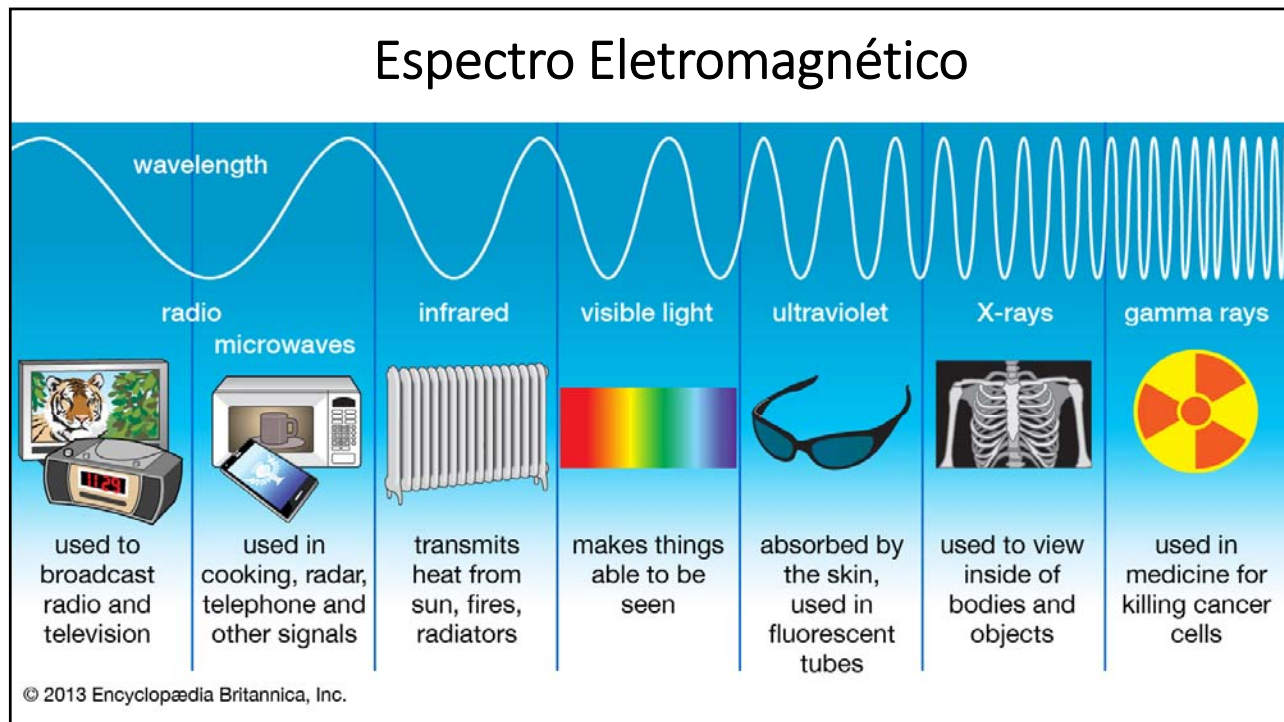
15

Absorção UV-VIS

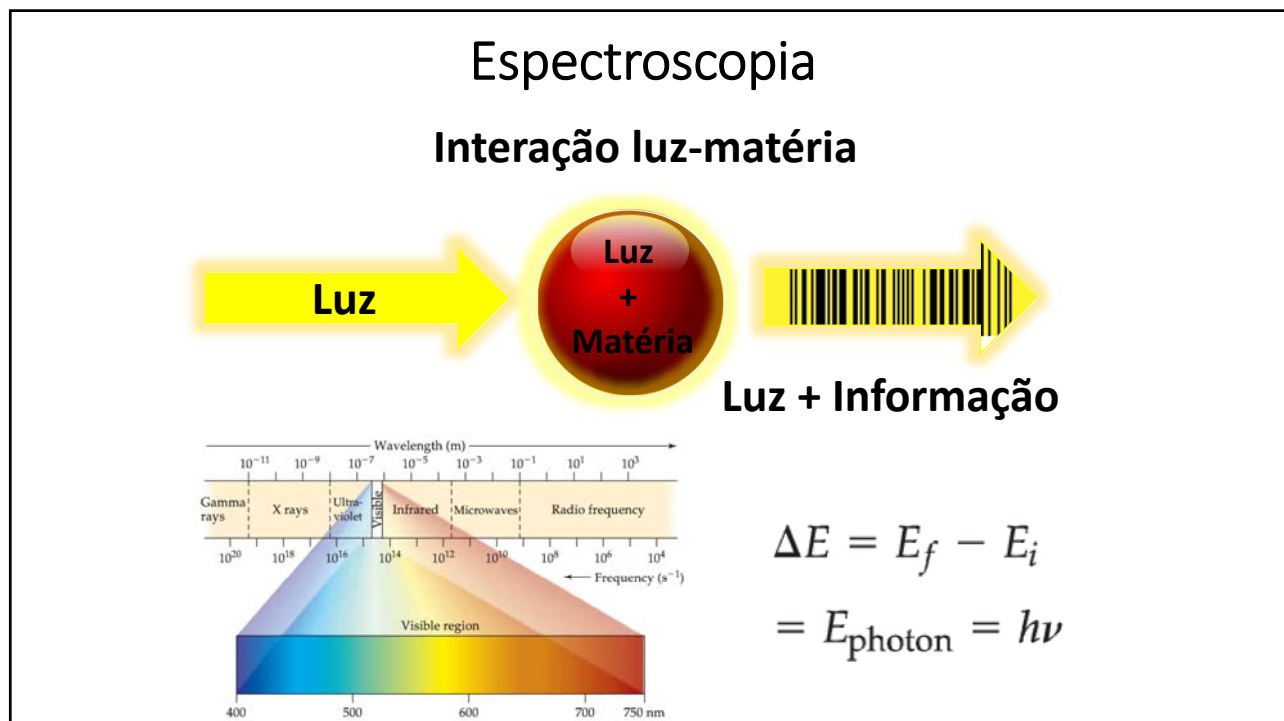
• Espectroscopia Eletrônica (UV-VIS) - Clorofila



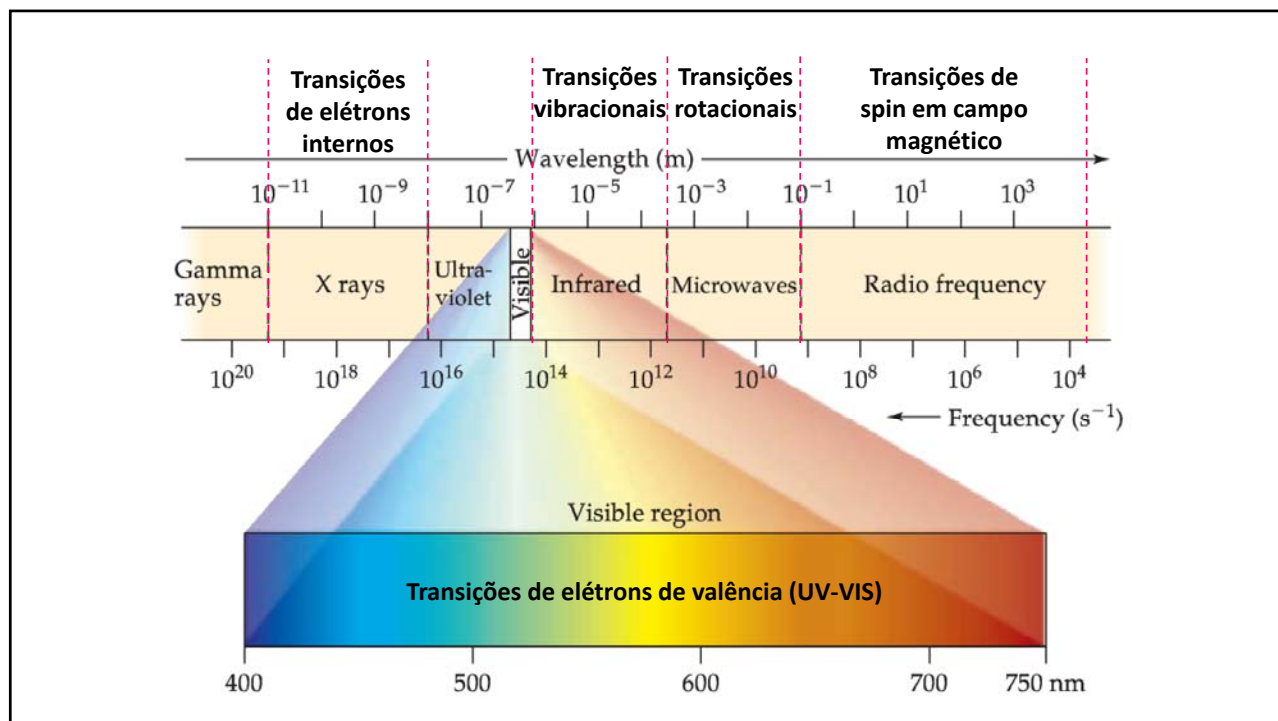
16



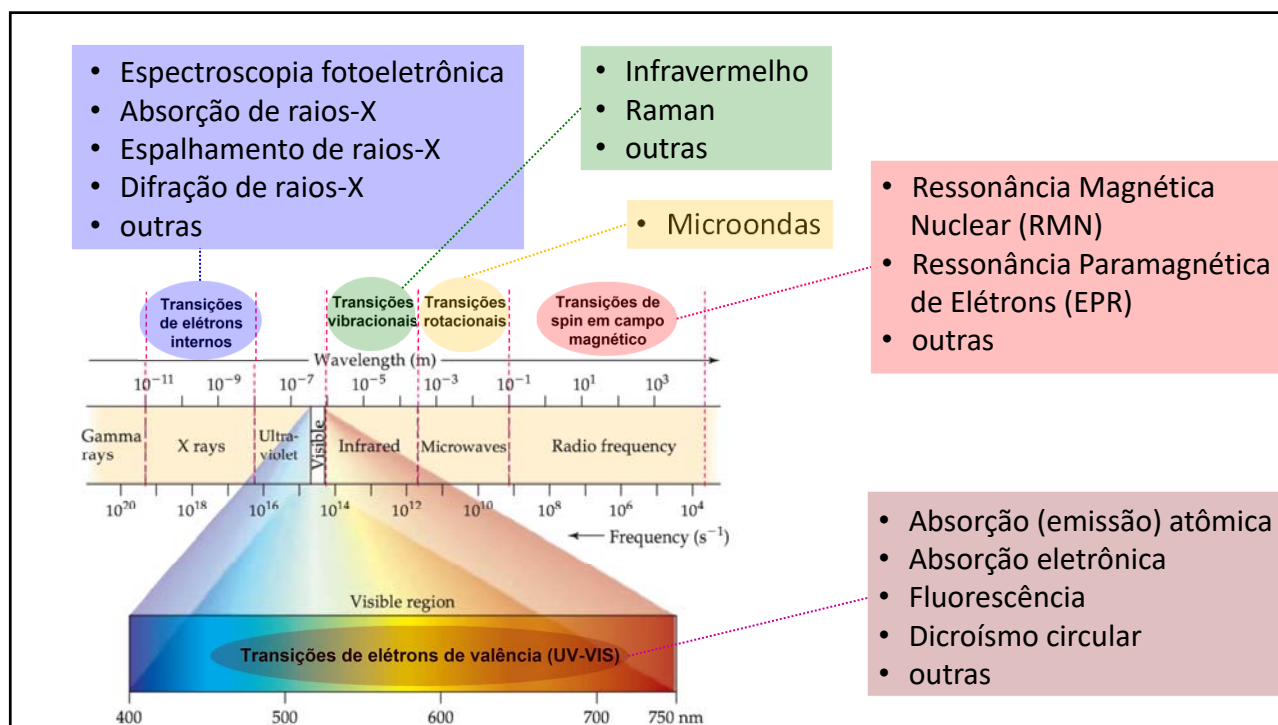
17



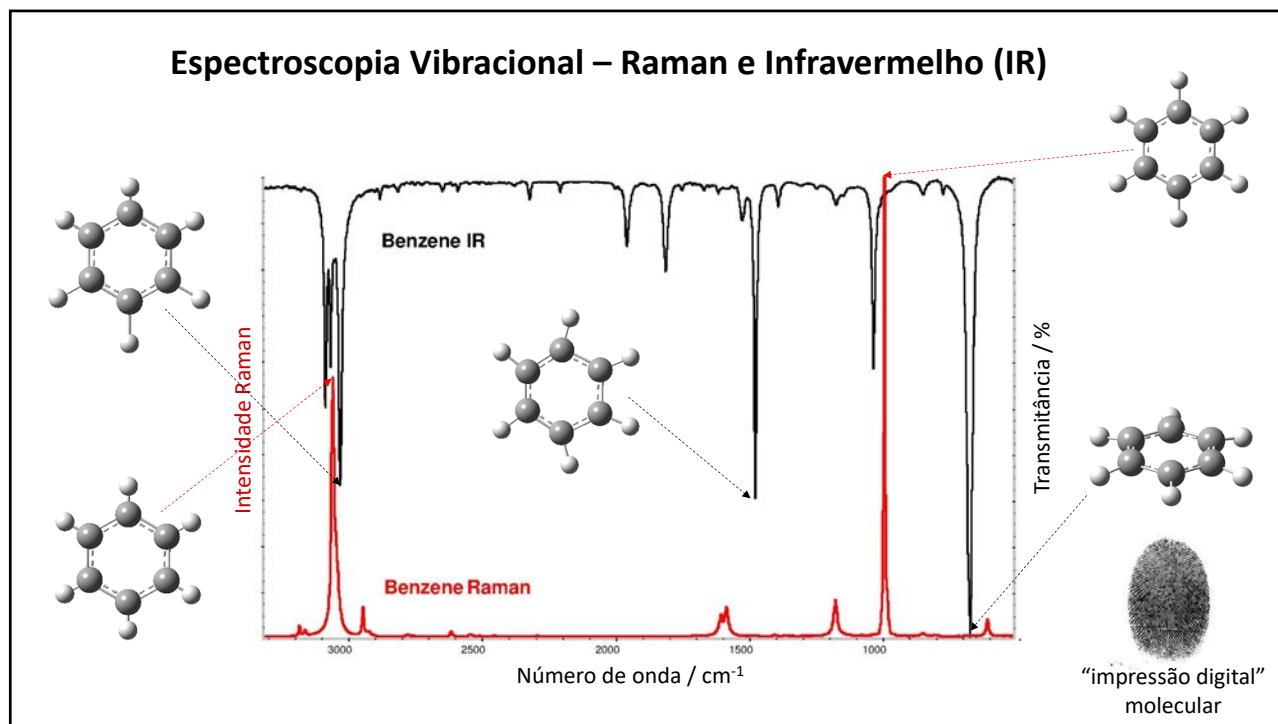
18



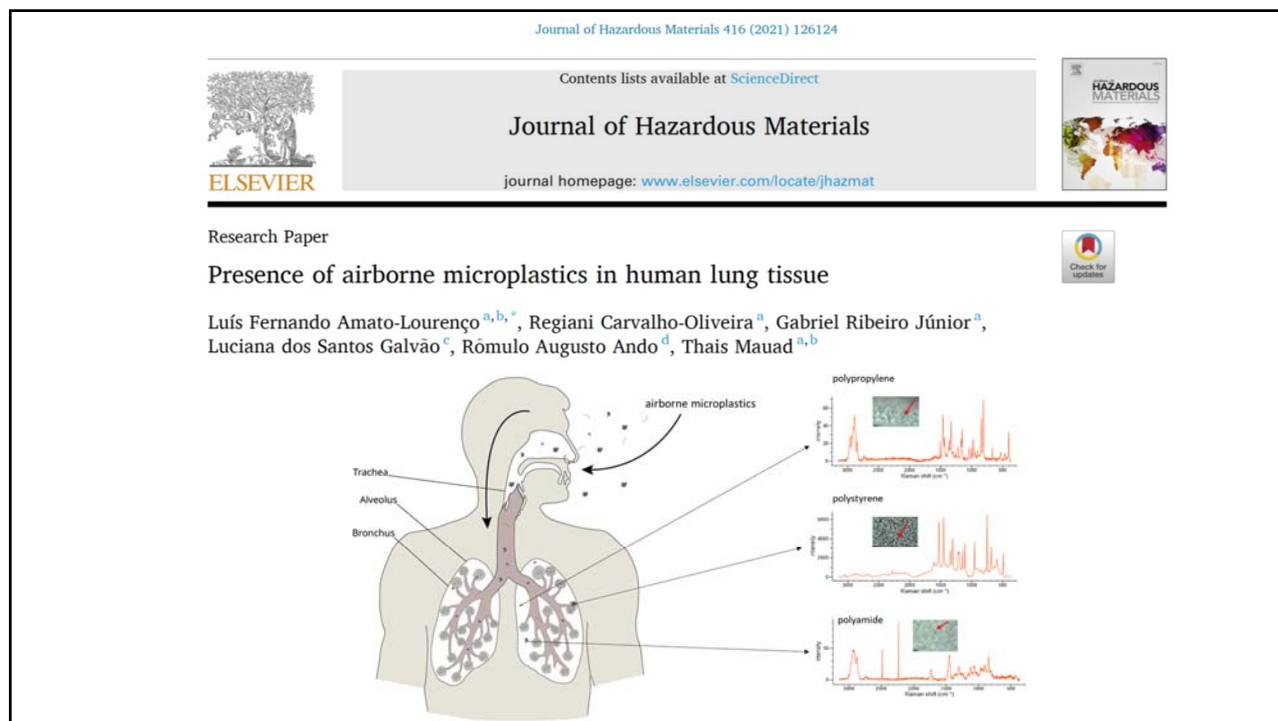
19



20



21



22

BATE-PAPO UOL MEU NEGÓCIO ESTUDE ONLINE UOL PLAY PAGBANK 31 de Agosto de 2021 EMAIL CONTA UOL SAC

uol Ainda não tem um email UOL? Assine Dólar \downarrow 5,17 Euro \uparrow 6,105 São Paulo 23°C 15°C

PRODUTOS NOTÍCIAS CARROS ECONOMIA FOLHA ESPORTE SPLASH TV E FAMOSOS UNIVERSA VIVABEM TILT ECOA MOV NOSSA TAB START

ECO A **MOV** **TAB**

POLUIÇÃO
Microplásticos: resíduo está nos mares e até nos pulmões humanos

ROMANCE NAS ESTRELAS
Any Borges parte pra cima e toma toco de crush: 'Envergonhada'

20 ANOS DE PARCERIA
'O fotógrafo do Lula': o que as lentes de Ricardo Stuckert já registraram

NO CEARÁ
Solidariedade une chefs e amigos para alimentar moradores de rua

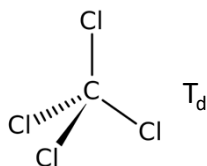
RIR PRA NÃO CHORAR
Foquinha 'fugiu' de cirurgia para andar de mototáxi

CULTURA POP JAPONESA
Otaku e racismo: 'Me mandaram voltar para a favela e aprender funk'

23

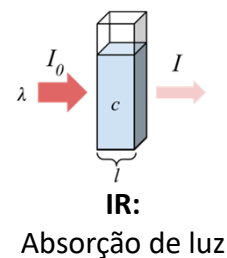
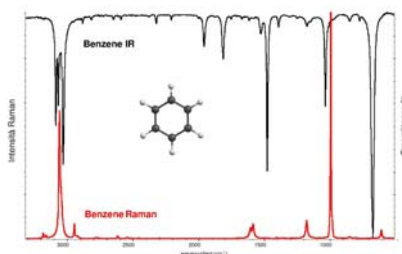
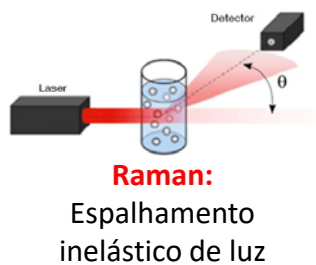
Organização – Parte 1: Prof. Rômulo A. Ando

• Teoria de grupo



		H—O—H C_{2v}					
C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$			
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2	
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy	
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz	
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz	

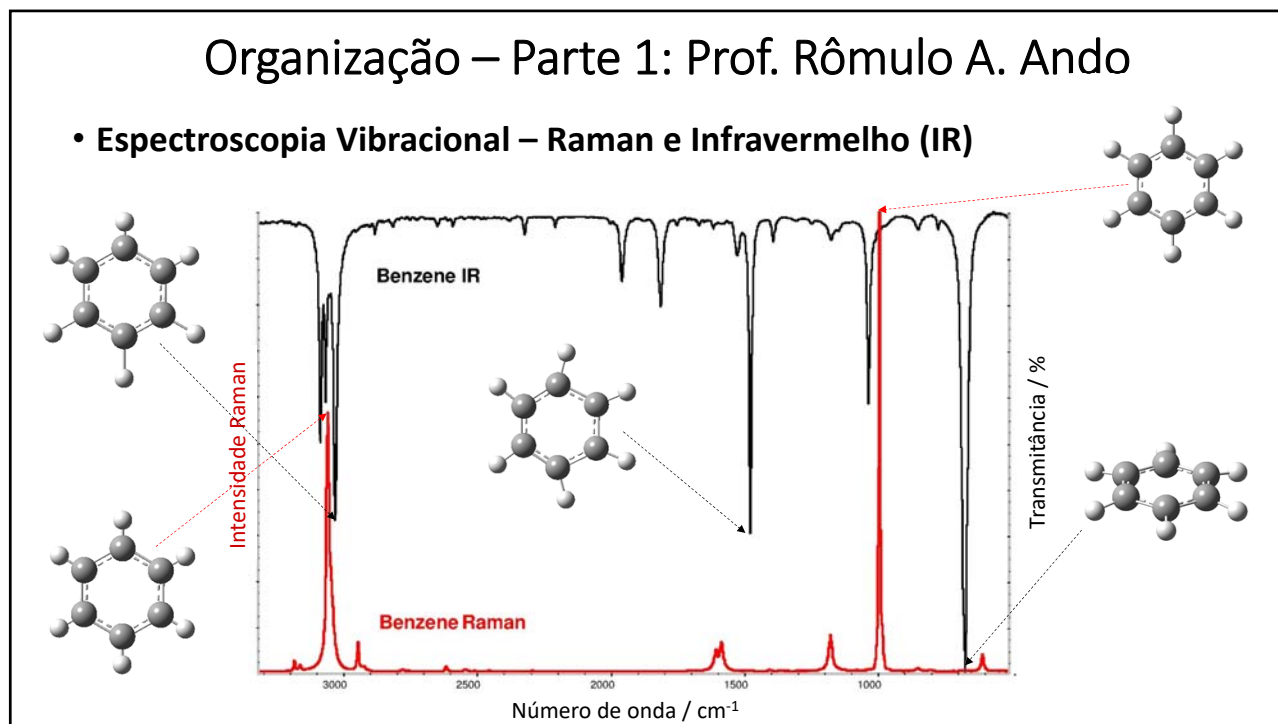
• Espectroscopia Vibracional – Raman e Infravermelho (IR)



24

Organização – Parte 1: Prof. Rômulo A. Ando

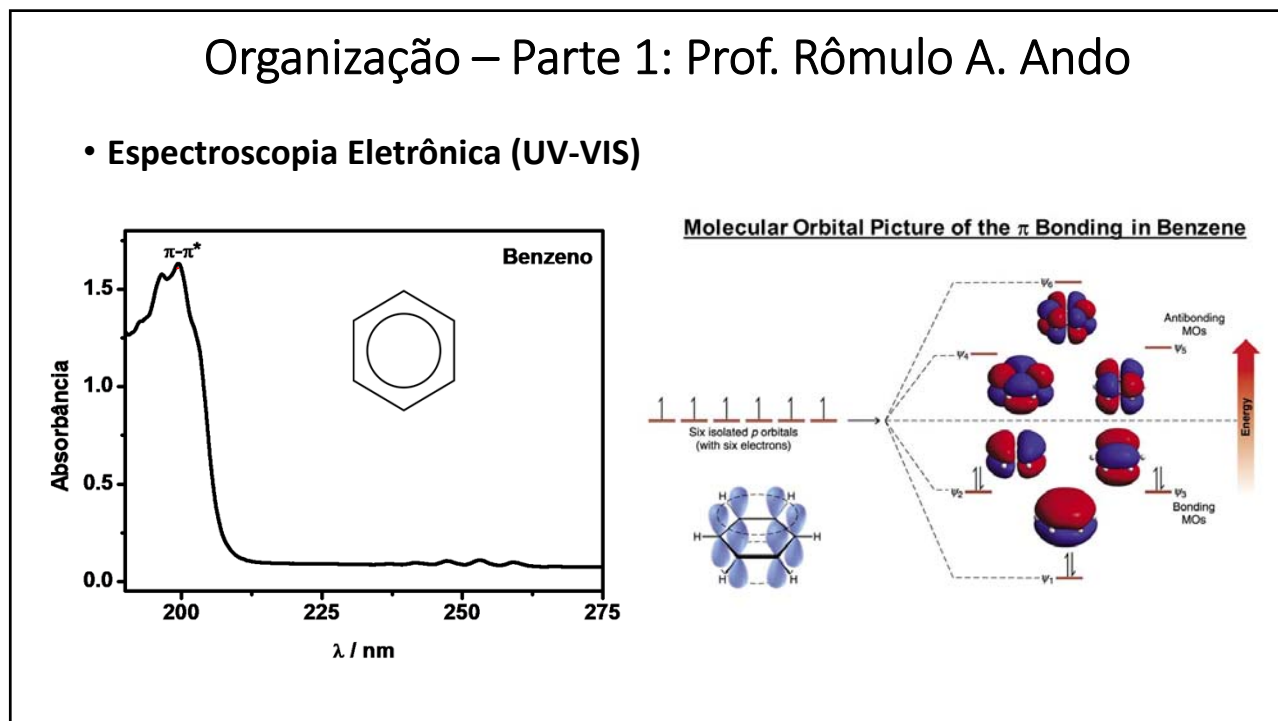
• Espectroscopia Vibracional – Raman e Infravermelho (IR)



25

Organização – Parte 1: Prof. Rômulo A. Ando

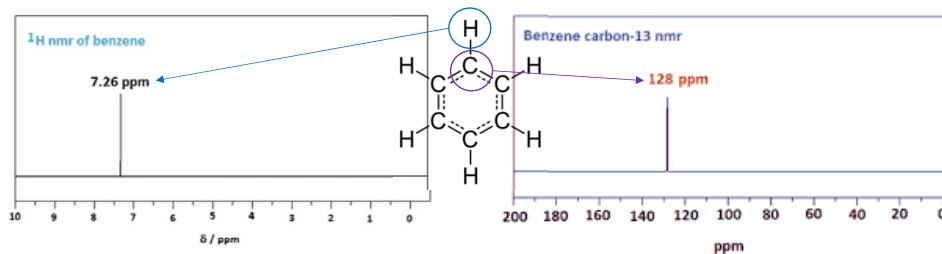
• Espectroscopia Eletrônica (UV-VIS)



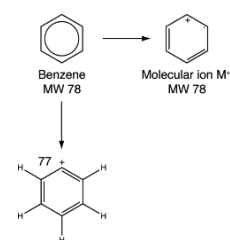
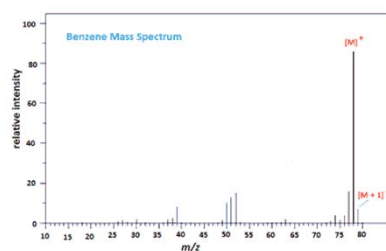
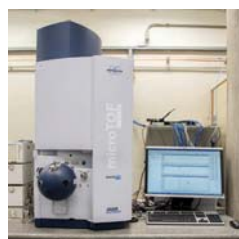
26

Organização – Parte 2: Prof. Massuo J. Kato

• Ressonância Magnética Nuclear (RMN)



• Espectrometria de Massas



27

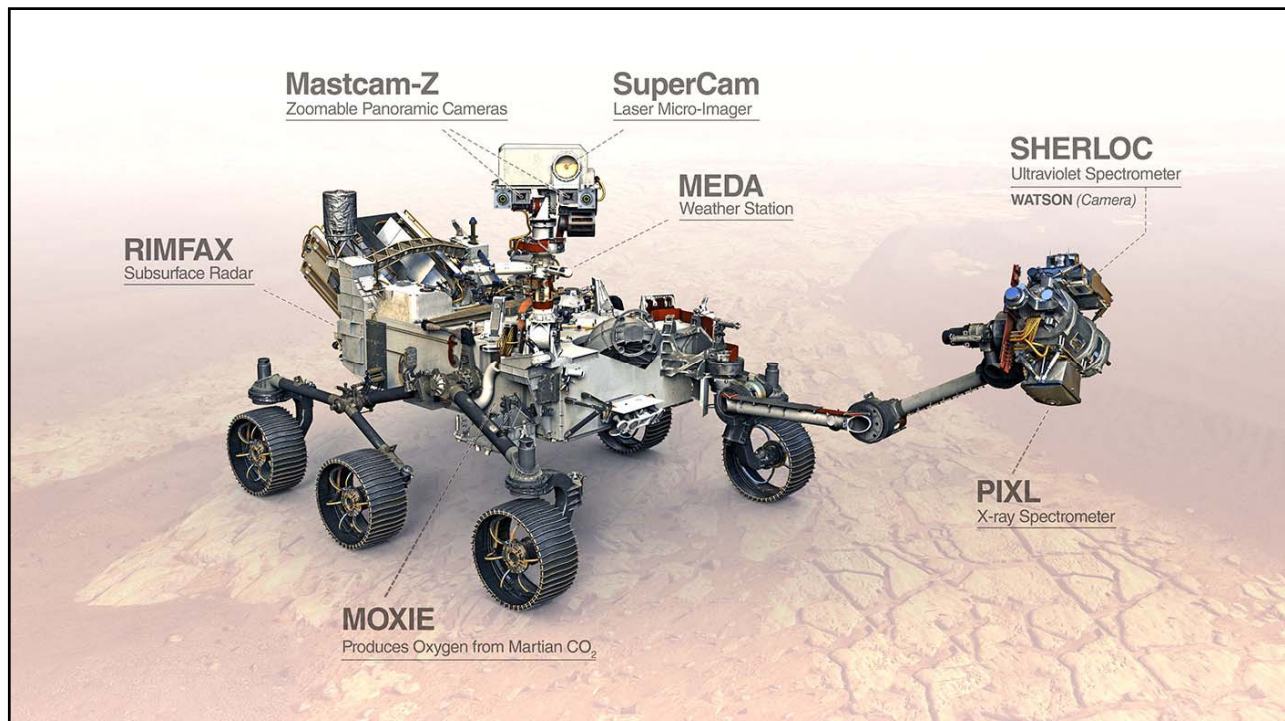


Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

28

The screenshot shows the NASA Mars Perseverance Rover website. At the top left is the NASA logo and the text "NASA Science MARS 2020 MISSION PERSEVERANCE ROVER". A navigation menu at the top right includes "Mission", "Timeline", "Spacecraft", "News", "Multimedia", "Participate", and "All Mars" with a search icon. The main visual is a large image of the rover on the Martian surface. A central text box reads "Perseverance Rover Begins Third Year in Jezero Crater" and "After completing the first sample depot on another world, the rover continues its hunt for Mars rocks worthy of study on Earth." Below this is a "READ MORE" button. At the bottom, there are four interactive sections: "RAW IMAGES" (653 New | 415,024 Total), "SOLS ON MARS" (729 : 15 : 12 : 41 SOL HRS MINS SECS), "BLOG" (Rover Update), and "SAMPLES" (15 Rock Cores, 2 Regolith | 1 Atmospheric).

29



30

FORNECEDORES SAU ONLINE CONTATO SALA DE IMPRENSA COMO CHEGAR OPORTUNIDADES BUSCAR

<https://lnls.cnpem.br/sirius/>

SOBRE ORGANIZAÇÃO USUÁRIOS LINHAS DE LUZ ACELERADORES CIÊNCIA NOTÍCIAS EVENTOS

Sirius
Acelerando o Futuro da Ciência Brasileira

31

SIRIUS: ACELERANDO O FUTURO DA CIÊNCIA BRASILEIRA

- LUZ PARA O CONHECIMENTO
- A LUZ SÍNCROTRON E SEUS BENEFÍCIOS
- COMO FUNCIONA O SIRIUS?
- ONDE A CIÊNCIA ACONTECE
- UMA CONSTRUÇÃO ÚNICA
- PARCERIAS TECNOLÓGICAS
- HISTÓRIA DE PIONERISMO
- SAIBA MAIS

◀ VOLTAR

SIRIUS: ACELERANDO O FUTURO DA CIÊNCIA BRASILEIRA

Sirius, a nova fonte de luz síncrotron brasileira, é a maior e mais complexa infraestrutura científica já construída no País. Este equipamento de grande porte usa aceleradores de partículas para produzir um tipo especial de luz, chamada, luz síncrotron. Essa luz é utilizada para investigar a composição e a estrutura da matéria em suas mais variadas formas, com aplicações em praticamente todas as áreas do conhecimento.

Sirius é uma infraestrutura aberta, à disposição da comunidade científica brasileira e internacional, desenvolvida no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) – Organização Social supervisionada pelo Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações (MCTI). Sirius é financiado com recursos do MCTI e projetado por pesquisadores e engenheiros do CNPEM, em parceria com a indústria nacional.

Sirius permitirá que centenas de pesquisas acadêmicas e industriais sejam realizadas anualmente, por milhares de pesquisadores, contribuindo para a solução de grandes desafios científicos e tecnológicos, como novos medicamentos e tratamentos para doenças, novos fertilizantes, espécies vegetais mais resistentes e adaptáveis e novas tecnologias para agricultura, fontes renováveis de energia, entre muitas outras potenciais aplicações, com fortes impactos econômicos e sociais.

Abaixo, apresentamos um pouco dos desafios envolvidos no desenvolvimento desta infraestrutura que promete inaugurar um novo capítulo da história da ciência brasileira, trazendo benefícios para toda a sociedade.

◀



EPISÓDIO 1: LUZ PARA O CONHECIMENTO



EPISÓDIO 2: UMA EDIFICAÇÃO SEM PRECEDENTES



EPISÓDIO 3: O DESAFIO DA ESTABILIDADE



EPISÓDIO 4: COMO É FEITO UM ACELERADOR DE ELÉTRONS

▶

32

Sirius - LNLS

TRANSPARÊNCIA | CONTATO | SALA DE IMPRENSA | COMO CHEGAR | MAPA DO SITE | SAU ONLINE | WEBMAIL | VPN | BUSCAR

L N L S Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

INÍCIO | O LNLS | ATUAÇÃO | CIÊNCIA | NOTÍCIAS | EVENTOS | OPORTUNIDADES

	TÉCNICA PRINCIPAL	FAIXA DE ENERGIA	FONTE	DISPONIBILIDADE	
CARNAÚBA	NANOSCOPIA DE RAIOS X	2 a 14 keV	ID	Fase 1-A	+
CATERETÉ	ESPALHAMENTO COERENTE DE RAIOS X	3 a 12 keV	ID	Fase 1-A	+
EMA	ESPECTROSCOPIA E DIFRAÇÃO DE RAIOS X EM CONDIÇÕES EXTREMAS	2,7 a 30 keV	ID	Fase 1-A	+
IMBUÍIA	MICRO E NANOSPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO	0,7 a 20 μm	BM	Fase 1-B	+
INGÁ	ESPALHAMENTO INELÁSTICO DE RAIOS X	TBA	TBA	Fase 1-B	+
IPÉ	ESPECTROSCOPIA DE UV E RAIOS X MOLES DE ALTA RESOLUÇÃO	100 a 1400 eV	ID	Fase 1-B	+
JATOBÁ	TOMOGRAFIA E DIFRAÇÃO DE RAIOS X DE ALTA ENERGIA	TBA	TBA	Fase 1-B	+
MANACÁ	MICRO E NANOCRISTALOGRAFIA MACROMOLECULAR	5 a 24 keV	ID	Fase 1-A	+
MOGNO	MICROTOMOGRAFIA DE RAIOS X	TBA	BM	Fase 1-A	+
PAINEIRA	DIFRAÇÃO DE RAIOS X EM POLICRISTAIS	TBA	TBA	Fase 1-B	+
QUATI	ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X COM RESOLUÇÃO TEMPORAL	3,5 a 35 keV	BM	Fase 1-B	+
SABIÁ	ESPECTROSCOPIA DE FOTOEMIÇÃO E ABSORÇÃO DE RAIOS X MOLES DE ALTO FLUXO	TBA	TBA	Fase 1-B	+
SAPUCAIA	ESPALHAMENTO DE RAIOS X A BAIXOS ÂNGULOS	4 a 24 keV	TBA	Fase 1-B	+

≈ R\$ 2 bi
Objetivo: 38 estações

33

<https://pages.cnpem.br/wp-content/uploads/sites/141/tour/>

Vista Aérea CNPEM

CNPEM 360
Ciência ao alcance das mãos

Bem-vindos
Sirius
Biotecnologias
Biorrenováveis
Nanotecnologia

Configurações

Explore

34

Central Analítica - IQUSP

Central Analítica
Instituto de Química - USP
Centro Analítico de Instrumentação da Universidade de São Paulo

Acesso ao sistema
Esqueci a senha Cadastre-se

INÍCIO INSTITUCIONAL SERVIÇOS ATENDIMENTO ANÁLISES LOCALIZAÇÃO

- Análise elementar - CHN
- Análise térmica - TGA, DSC e DMA
- Citometria de fluxo
- Difração de raios X
- Dicroísmo circular - CD
- Espalhamento de luz e potencial zeta
- Espectrometria de massas - EM
- Espectrometria de emissão óptica com plasma - ICP DES
- Espectroscopia de infravermelho - IV
- Fluorimetria
- Microscopia confocal
- Microscopia eletrônica: varredura e transmissão - MEV e MET
- Ressonância magnética nuclear - RMN
- Sequenciamento de DNA

O Centro Analítico de Instrumentação da Universidade de São Paulo é um laboratório de prestadores de serviços localizados dentro do Instituto de Química, localizado dentro do Instituto de Química.

<http://ca.iq.usp.br/novo/>

35

rando@usp.br'. In the bottom right corner, there is a blue geometric logo and the text 'Universidade de São Paulo Instituto de Química'."/>

USP

QFL1345 – Teoria de grupo

QFL1345 – 2023

Prof. Rômulo A. Ando

email: rando@usp.br

Universidade de São Paulo
Instituto de Química

36

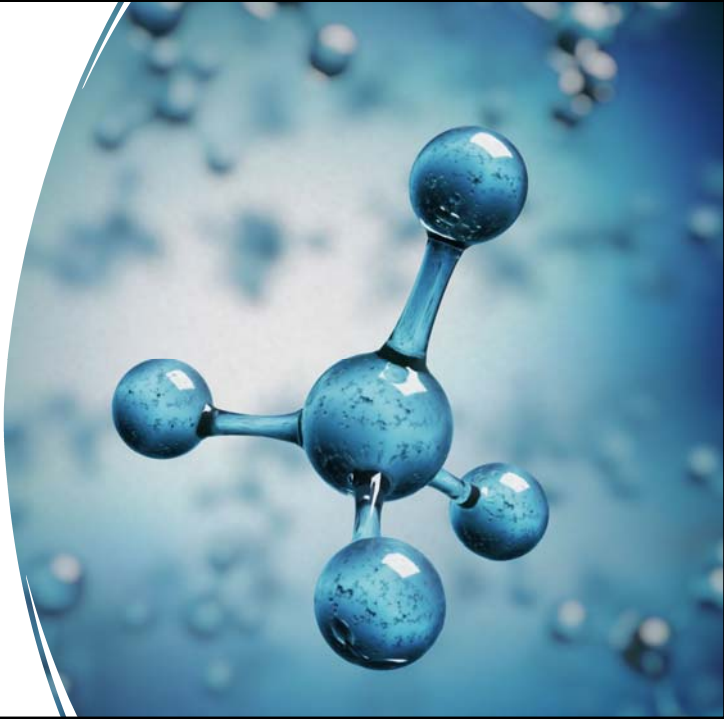
Teoria de grupo (algumas aplicações)

- Utilizada para classificar partículas fundamentais
- Para discutir regras de seleção que governam transições espectroscópicas
- Para construir orbitais moleculares

37

Simetria e Espectroscopia

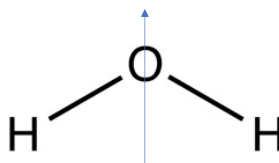
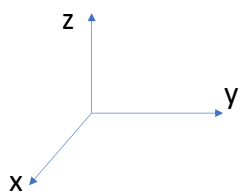
- The number and kinds of energy levels that an atom or molecule may have are rigorously and precisely determined by the symmetry of the molecule or of the environment of the atom



38

Simetria

- **Operações de simetria:** operação que deixa a molécula com orientação indistinguível da original.



Ex: Rotação de 180°;
Plano de reflexão xz (ou yz)

- **Elementos de simetria:** ponto, linha ou plano no qual a operação de simetria será realizada (E, C_n, σ, i, S_n)

39

Operações de Simetria

- **Identidade (E):** operação que deixa a molécula na configuração original.
- **Eixo de rotação (C_n):** operação de rotação $2\pi/n$ sobre um eixo de simetria
- **Reflexão (σ):** operação de reflexão em um plano
- **Inversão (i):** operação de inversão (centro de simetria)
- **Eixo de rotação impróprio (S_n):** operação de rotação seguido de uma reflexão

40

Grupo de ponto

- **Grupo de ponto:** conjunto de operações de simetria definem um grupo

Character tables for chemically important point groups

Nonaxial groups	C₁	C_s	C_i	-	-	-	-
C _n groups	C₂	C₃	C₄	C₅	C₆	C₇	C₈
D _n groups	D₂	D₃	D₄	D₅	D₆	D₇	D₈
C _{nv} groups	C_{2v}	C_{3v}	C_{4v}	C_{5v}	C_{6v}	C_{7v}	C_{8v}
C _{nh} groups	C_{2h}	C_{3h}	C_{4h}	C_{5h}	C_{6h}	-	-
D _{nh} groups	D_{2h}	D_{3h}	D_{4h}	D_{5h}	D_{6h}	D_{7h}	D_{8h}
D _{nd} groups	D_{2d}	D_{3d}	D_{4d}	D_{5d}	D_{6d}	D_{7d}	D_{8d}
S _n groups	S₂	S₄	S₆	S₈	S₁₀	S₁₂	-
Cubic groups	T	T_h	T_d	O	O_h	I	I_h
Linear groups	C_{∞v}	D_{∞h}	-	-	-	-	-

41

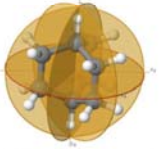
Sites úteis

Symmetry@Otterbein Home

Symmetry Resources at Otterbein University

Welcome to the world of symmetry! The resources contained within this web site are designed to help students *learn* concepts of molecular symmetry and to help faculty *teach* concepts of molecular symmetry. The materials are designed for a variety of levels, so look around and see what we have to offer. Choose from the following pages:

- [Symmetry Tutorial](#) - An interactive point group symmetry tutorial. Guides students through all of the symmetry elements and operations, with interactive displays and animations.
- [The Symmetry Gallery](#) - A collection of over 120 unique molecules and polyhedra with interactive display of all symmetry elements and animation of all operations. The molecules are organized by point group, so you can select examples to demonstrate particular symmetry elements. Includes links to the chemical literature when available.
- [The Symmetry Challenge](#) - Using the same set of molecules from the Gallery, the Challenge includes a [flow chart](#) that details the process of determining the point group of each molecule. A great way to practice the point group determination process.



<https://symotter.org/>

<http://symmetry.jacobs-university.de/>

Character tables for chemically important point groups

Nonaxial groups	C₁	C_s	C_i	-	-	-	-
C _n groups	C₂	C₃	C₄	C₅	C₆	C₇	C₈
D _n groups	D₂	D₃	D₄	D₅	D₆	D₇	D₈
C _{nv} groups	C_{2v}	C_{3v}	C_{4v}	C_{5v}	C_{6v}	C_{7v}	C_{8v}
C _{nh} groups	C_{2h}	C_{3h}	C_{4h}	C_{5h}	C_{6h}	-	-
D _{nh} groups	D_{2h}	D_{3h}	D_{4h}	D_{5h}	D_{6h}	D_{7h}	D_{8h}
D _{nd} groups	D_{2d}	D_{3d}	D_{4d}	D_{5d}	D_{6d}	D_{7d}	D_{8d}
S _n groups	S₂	S₄	S₆	S₈	S₁₀	S₁₂	-
Cubic groups	T	T_h	T_d	O	O_h	I	I_h
Linear groups	C_{∞v}	D_{∞h}	-	-	-	-	-

42

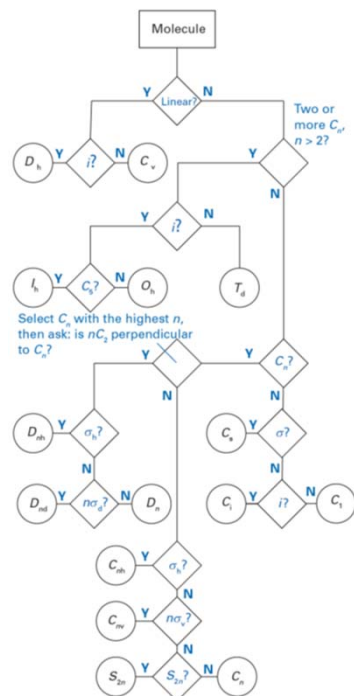
Table 1-5. Summary of Point Groups

Point Group	Important Symmetry Elements	Order of the Group
C_1	E	1
C_i	i	2
C_s	σ	2
C_n	C_n	n
S_n^\dagger	S_n	n
C_{nv}	C_n, σ_v	$2n$
C_{nh}	C_n, σ_h	$2n$
D_n	$C_n, \perp C_2$	$2n$
D_{nd}	$C_n, \perp C_2, \sigma_d$	$4n$
D_{nh}	$C_n, \perp C_2, \sigma_h$	$4n$
$C_{\infty v}$	linear molecules without center of inversion	∞
$D_{\infty h}$	linear molecules with center of inversion	∞
T_d	tetrahedral symmetry	24
T_h	tetrahedral symmetry, σ_h	24
O_h	octahedral symmetry	48
I_h	icosahedral symmetry	120
K_h	spherical symmetry	∞

[†] n must be even, or else $S_n = C_{nh}$.

43

Fluxograma



Referências

- Modern Spectroscopy, J. M. Hollas, Wiley
- Symmetry and Spectroscopy – An Introduction fo Vibrational and Electronic Spectroscopy, D. C. Harris and M. D. Bertolucci
- Chemical Applications of Group Theory, F. A. Cotton, 3rd ed
- Atkins` Physical Chemistry, 9th ed, P. W. Atkins
- Molecular Quantum Mechanics, P. W. Atkins, 5th ed