

A energia total pode ser escrita como:

$$E_T(\vartheta, J) = \tilde{\nu}_{el} + G(\vartheta) + F(J) = \tilde{\nu}_e \left(\vartheta + \frac{1}{2} \right) - \tilde{x}_e \tilde{\nu}_e \left(\vartheta + \frac{1}{2} \right)^2 + \tilde{B}_e J(J+1) - \tilde{D}_e J^2(J+1)^2 - \alpha_e \left(\vartheta + \frac{1}{2} \right) J(J+1)$$



Energia no mínimo da curva de energia potencial eletrônica

Regra de seleção para as transições vibrônicas (eletrônicas + vibracionais) $\rightarrow \Delta v =$  Geralmente parte de $v=0$ (+ populado) qualquer número inteiro

$$E_T(\vartheta, J) = \tilde{\nu}_{el} + G(\vartheta) = \tilde{\nu}_{el} + \tilde{\nu}_e \left(\vartheta + \frac{1}{2} \right) - \tilde{x}_e \tilde{\nu}_e \left(\vartheta + \frac{1}{2} \right)^2$$

Desconsiderando os termos rotacionais, muito menos energéticos

$$\tilde{\nu}_{obs} = \tilde{T}_e + \left(\frac{1}{2} \tilde{\nu}'_e - \frac{1}{4} \tilde{x}'_e \tilde{\nu}'_e \right) - \left(\frac{1}{2} \tilde{\nu}''_e - \frac{1}{4} \tilde{x}''_e \tilde{\nu}''_e \right) + \tilde{\nu}'_e \vartheta' - \tilde{x}'_e \tilde{\nu}'_e \vartheta' (\vartheta' + 1)$$

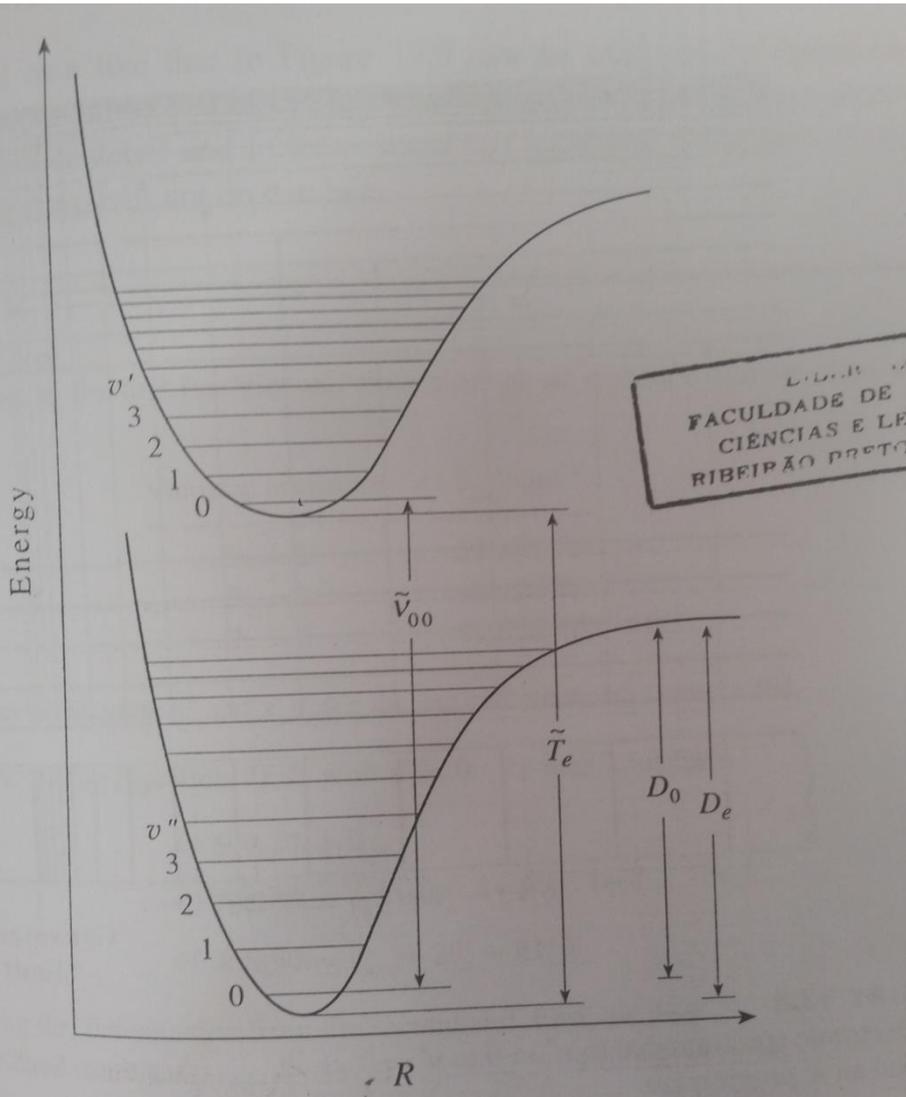
Para transição $v=0 \rightarrow v=v'$

$$\tilde{\nu}_{0,0} = \tilde{T}_e + \left(\frac{1}{2} \tilde{\nu}'_e - \frac{1}{4} \tilde{x}'_e \tilde{\nu}'_e \right) - \left(\frac{1}{2} \tilde{\nu}''_e - \frac{1}{4} \tilde{x}''_e \tilde{\nu}''_e \right)$$

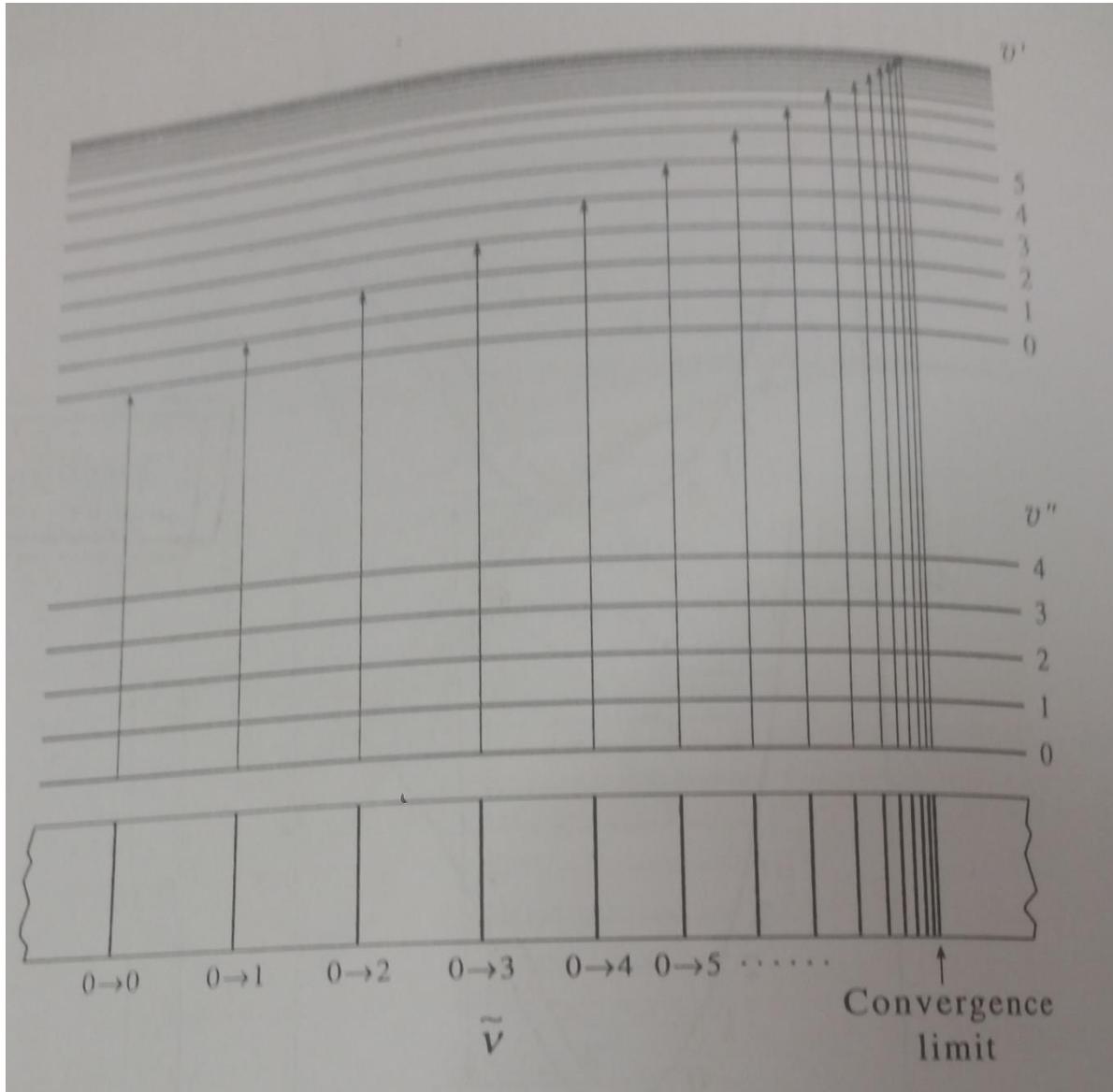
Portanto:

$$\tilde{\nu}_{obs} = \tilde{\nu}_{0,0} + \tilde{\nu}'_e \vartheta' - \tilde{x}'_e \tilde{\nu}'_e \vartheta' (\vartheta' + 1)$$

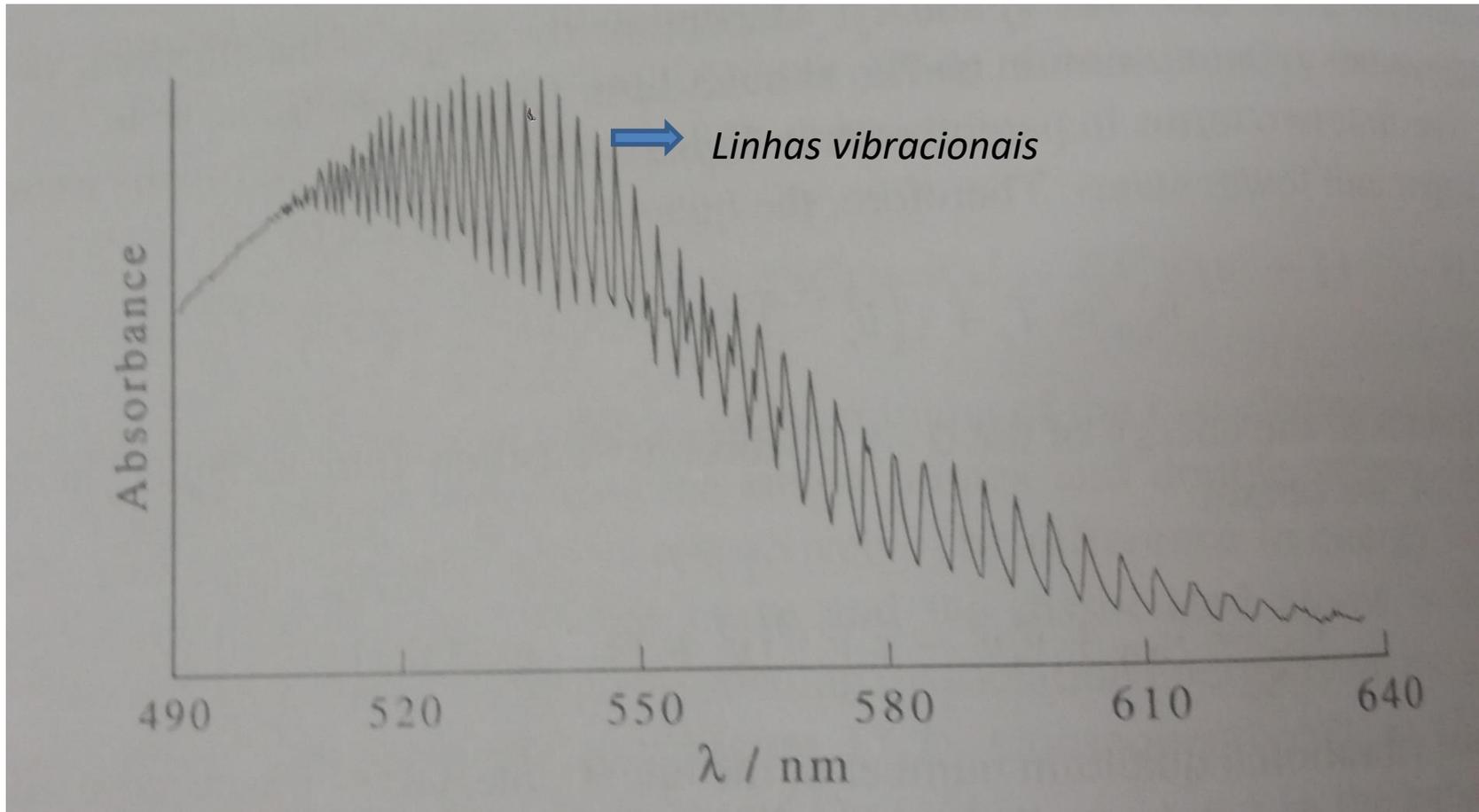
$$\vartheta = 0, 1, 2, \dots$$



Espectro eletrônico atribuindo as transições vibracionais partindo de $v=0$



Espectro de absorção para $I_2(g)$ na região visível



Exercício: As frequências das primeiras transições vibrônicas para um estado excitado de PN são:

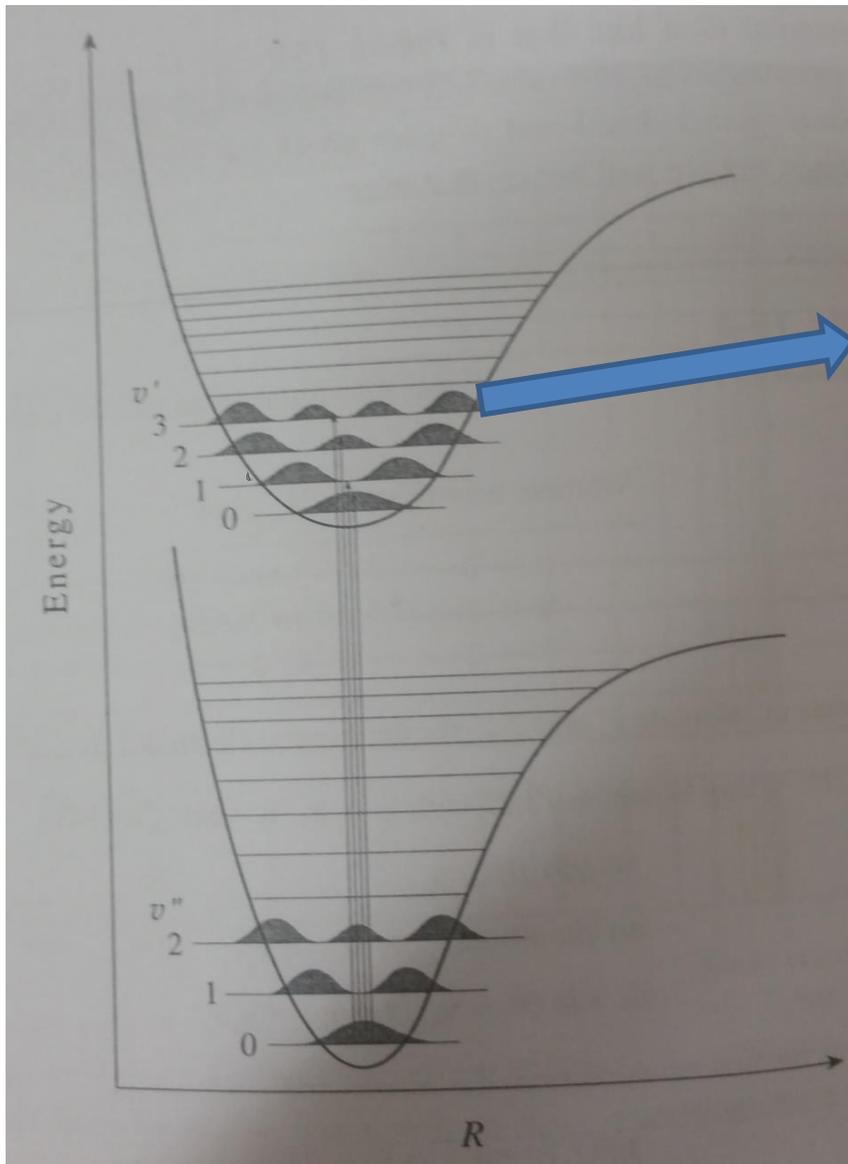
Transição vibrônica	ν_{obs} (cm ⁻¹)
0→0	39699,10
0→1	40786,80
0→2	41858,90

Use estes dados para calcular: \tilde{x}'_e

$$\tilde{x}'_e \tilde{\nu}'_e$$

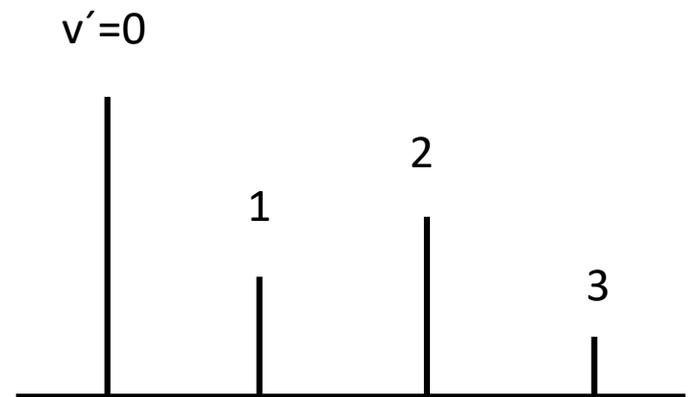
$$\tilde{\nu}_{obs} = \tilde{\nu}_{0,0} + \tilde{\nu}'_e \mathcal{G}' - \tilde{x}'_e \tilde{\nu}'_e \mathcal{G}' (\mathcal{G}' + 1)$$

O princípio de Franck-Condon prediz a intensidade relativa das transições vibrônicas



curvas de densidade de probabilidade
(oscilador harmônico)

Intensidade das linhas



Mínimo da curva de energia potencial do estado excitado localizado em maior distância internuclear

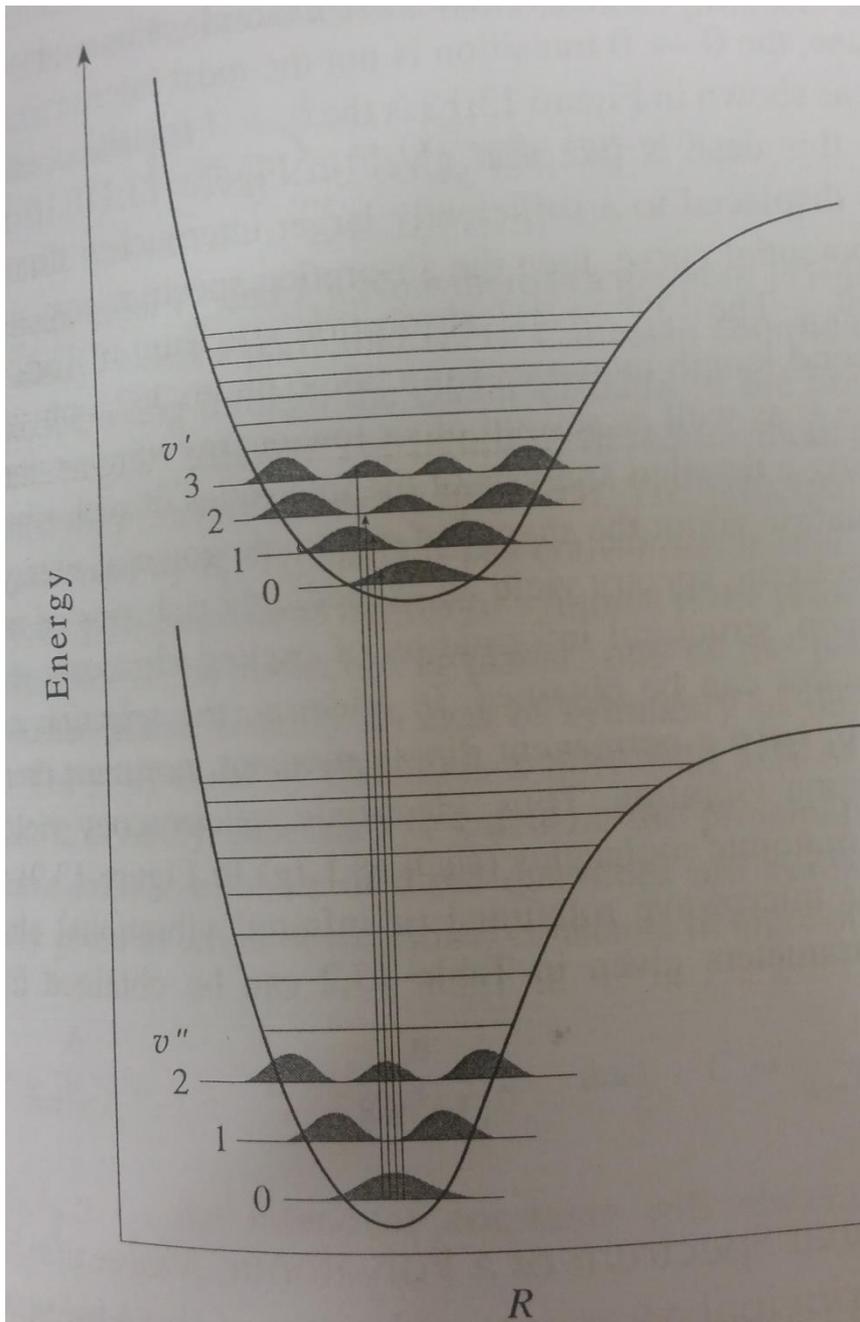
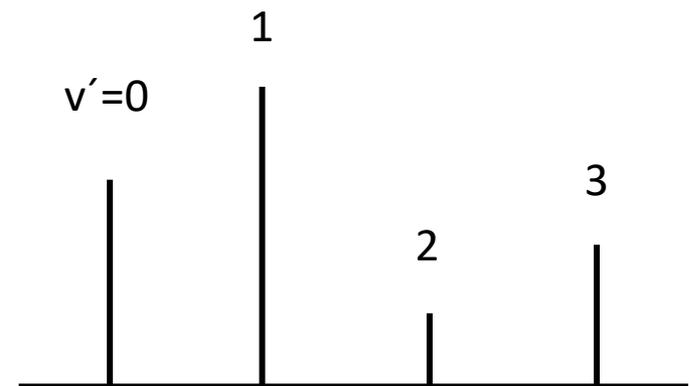


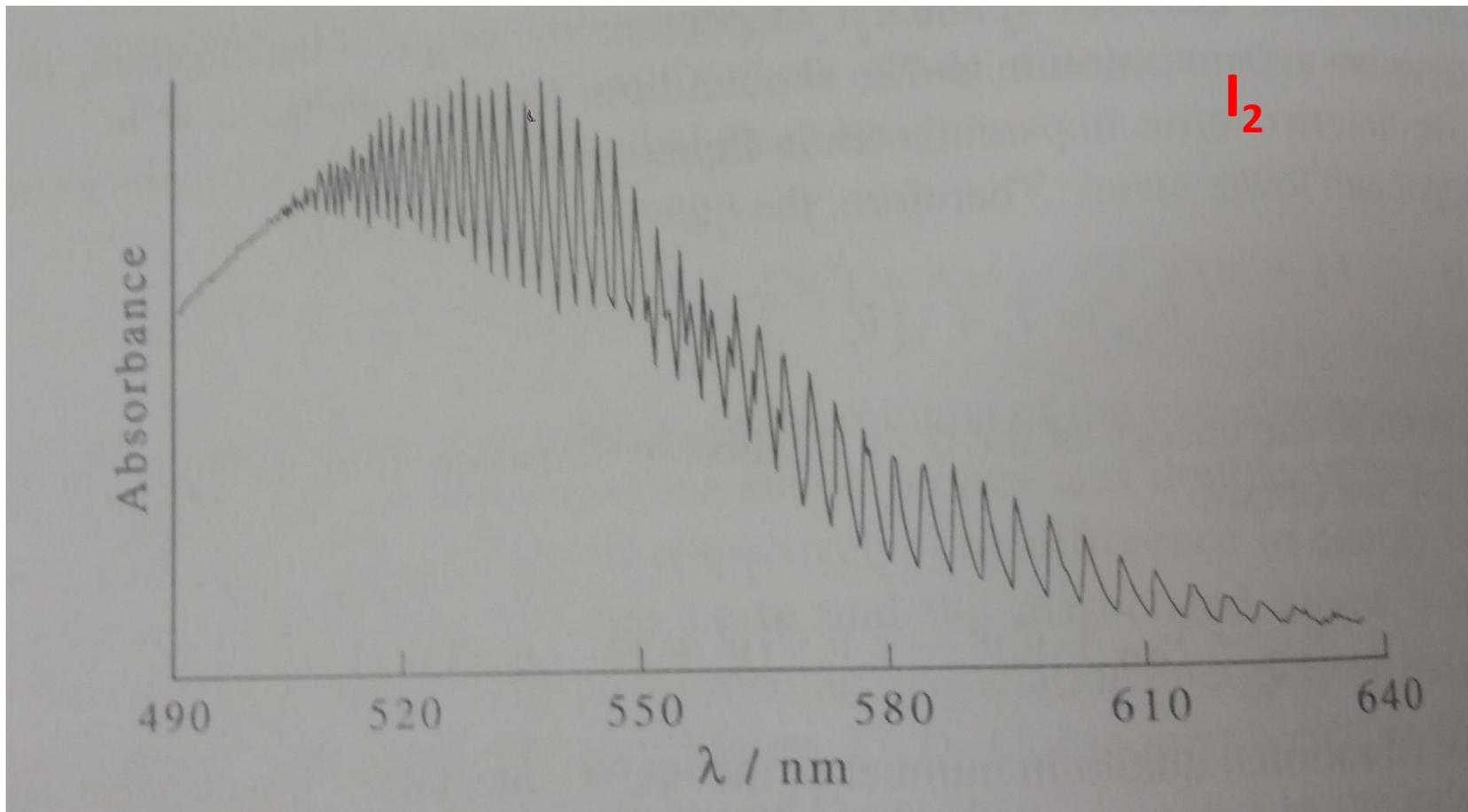
TABLE 13.5

The equilibrium bond lengths for various electronic states of O_2 .

Electronic state	$\tilde{T}_e/\text{cm}^{-1}$	R_e/pm
$^3\Sigma_g^-$	0	120.74
$^1\Delta_g$	7 918.1	121.55
$^1\Sigma_g^+$	13 195.2	122.67
$^3\Sigma_u^+$	36 096	142
$^3\Sigma_u^-$	49 802	160

Intensidade das linhas





Para I₂ → aumento do comprimento de ligação de 266,6 para 302,5 pm do estado fundamental para o primeiro estado eletrônico excitado: transição 0 → 0 e outras transições vibrônicas de baixa energia não são observadas.

- **As vibrações de moléculas poliatômicas são representadas por coordenadas normais**

Coordenadas Normais e Graus de Liberdade

Molécula com N núcleos \rightarrow são necessárias $3N$ coordenadas para descrevê-la no espaço ($3N$ graus de liberdade)

	Linear	Não Linear
Graus de liberdade translacionais	3	3
Graus de liberdade rotacionais	2	3
Graus de liberdade vibracionais	$3N-5$	$3N-6$

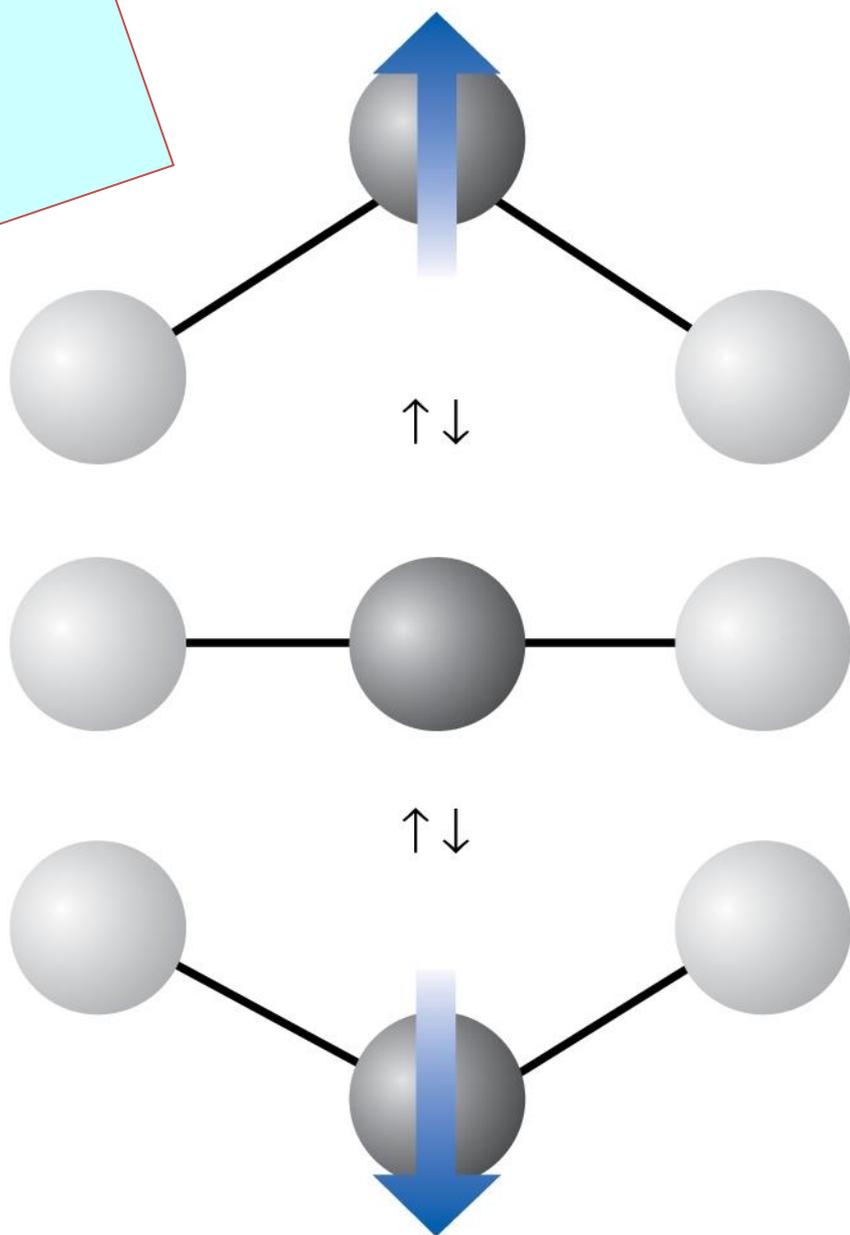
Exemplos

	Translacional	Rotacional	Vibracional	Total
CO_2	3	2	4	9
H_2O	3	3	3	9
CH_4	3	3	9	15

Exercício: Determine os números de graus de liberdade para HCl e NH_3

Vibração de **deformação** da molécula de CO_2 (apolar) provocando **variação no momento de dipolo elétrico**.

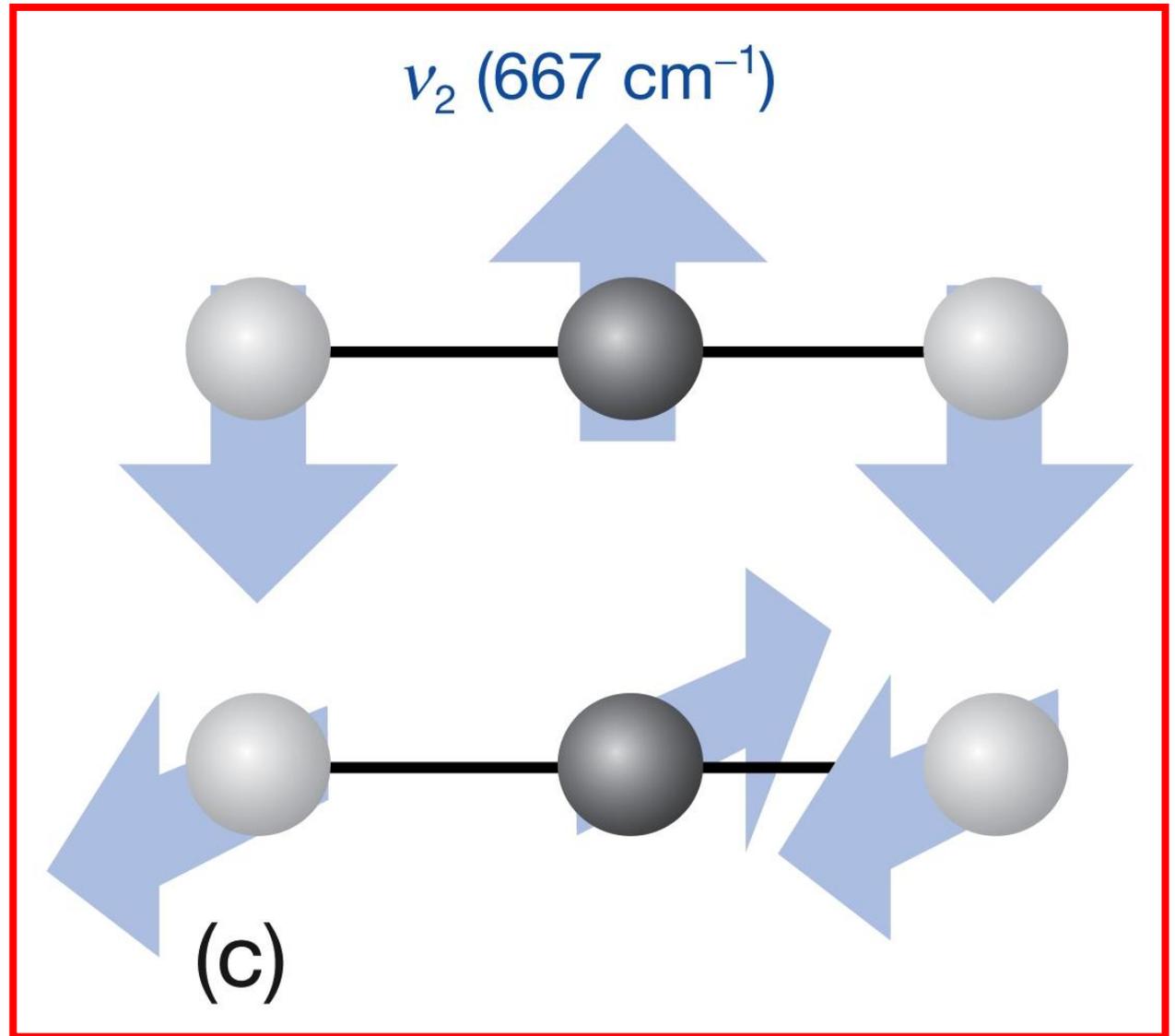
Deformação Angular

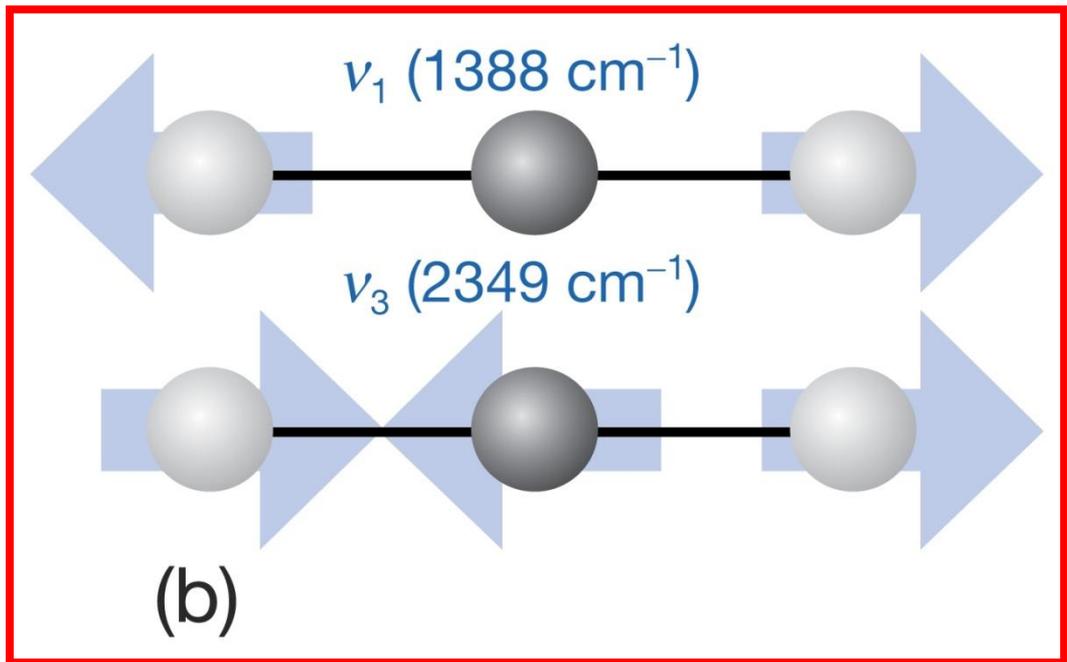
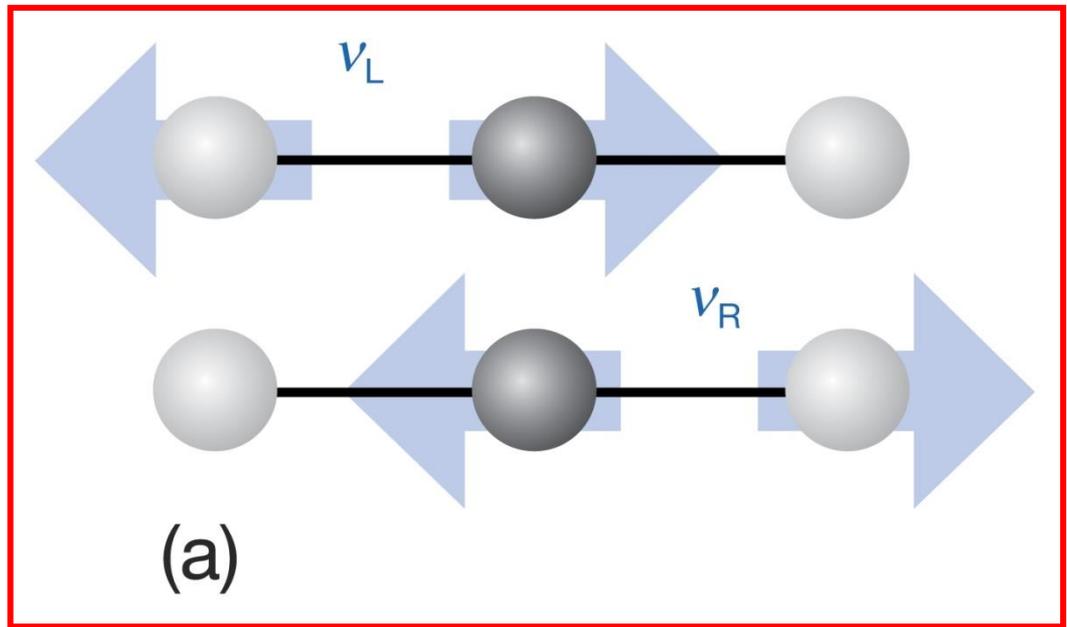


Deformação
(angular)
simétrica



vibrações
degeneradas



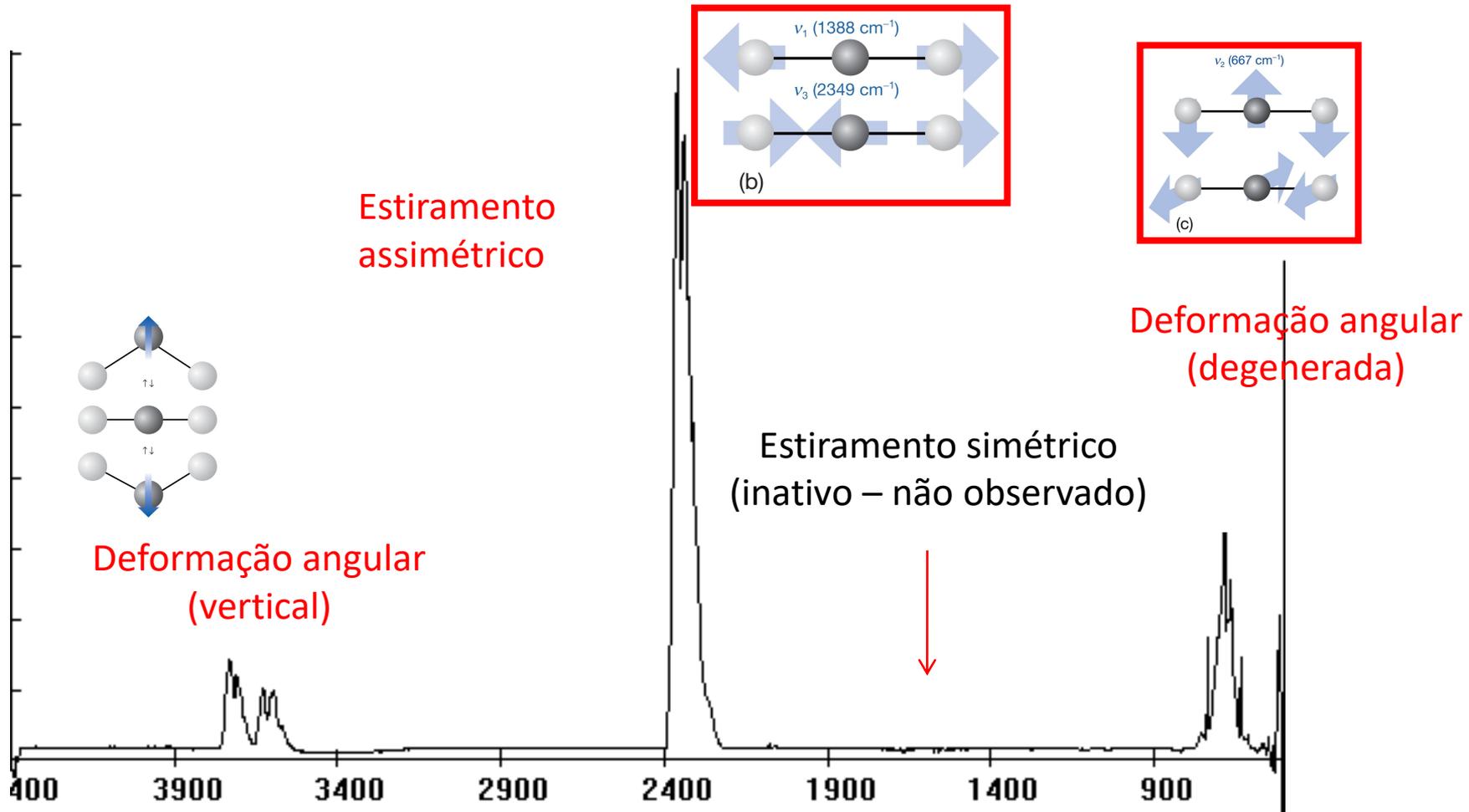


não ativo

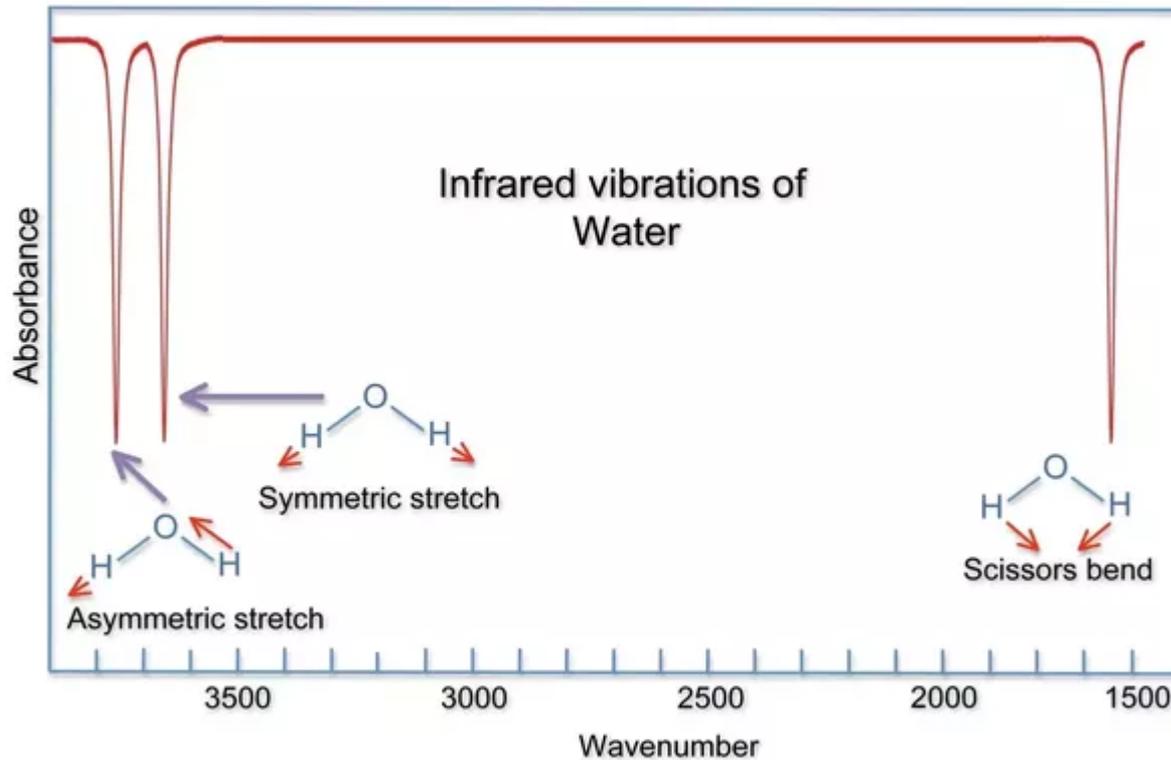
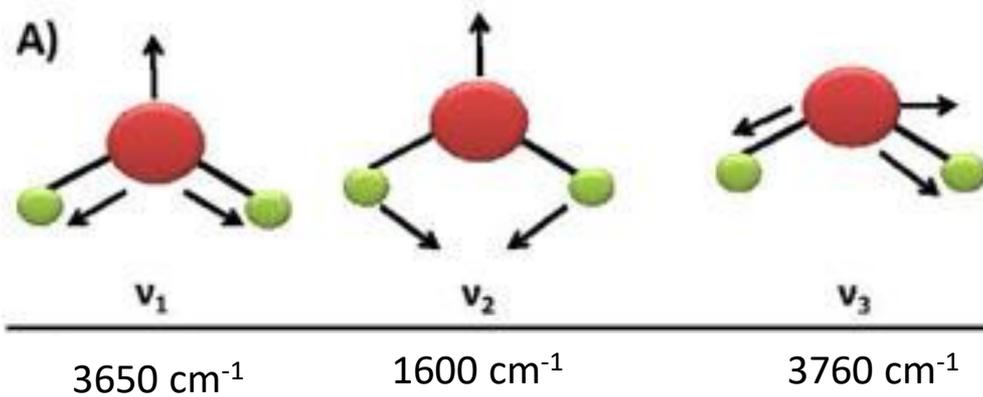
Estiramento simétrico

Estiramento assimétrico

Espectro do CO₂ - Infravermelho



Para molécula de água (Qual (is) modos são ativos no infravermelho?)



Características dos espectros

1. Como é realizada a aquisição de sinal?
 - a) Interferômetros de Michelson- análise de frequência de 2 feixes (passando ou não pela amostra)
 - b) Detectores: converte radiação incidente em sinal elétrico- semicondutores
 - c) Amostra: gasosa- maior resolução
Líquidas e sólidas: uso de KBr (4000 a 400 cm^{-1})

Intensidade das linhas espectrais

Transmitância

$$T = \frac{I}{I_0}$$

$$I = I_0 10^{-\epsilon[J]l}$$



*encontrado
empiricamente*

Absorbância

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad \text{or} \quad A = -\log T$$

**como determinar a
intensidade de uma banda?*

$$A = \epsilon[J]l$$



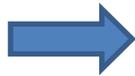
Lei de Lambert-Beer

- Intensidade de absorção

a) População dos estados

b) Absorção estimulada- depende da intensidade do campo eletromagnético incidente

$$w = B\rho$$



Taxa de transição

B- coeficiente de absorção
 ρ - densidade de energia

$$B = \frac{|\mu_{fi}|^2}{6\epsilon_0\hbar^2}$$

**O que ocorre se B for zero?
- REGRA DE SELEÇÃO!!!**

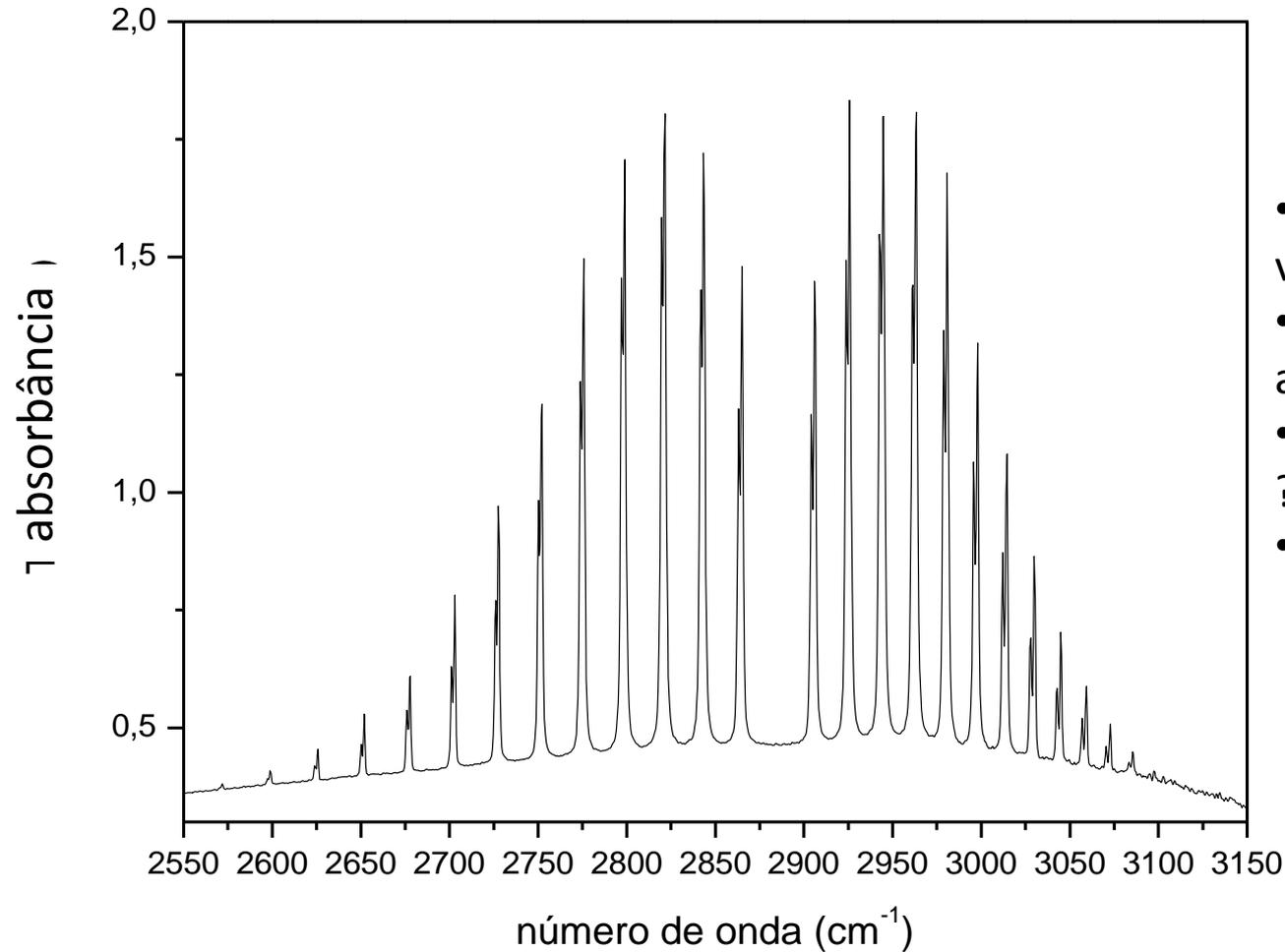
$$\mu_{fi} = \int \psi_f^* \hat{\mu} \psi_i d\tau$$

Alargamento das linhas espectrais: alargamento Doppler

$$\nu = \nu_0 [1 + (U_x/c)]$$

- Alargamento dos espectros de emissão devido ao movimento de átomos/moléculas que emitem radiação
- $\nu_0 \rightarrow$ frequência da radiação emitida
- $\nu \rightarrow$ frequência observada

Exercício:



- Indexar as linhas com os valores de J
- A qual isótopo corresponde as linhas mais intensas?
- Qual valor aproximado de B_e ?
- Calcular I e R

Tipos Específicos de Transições

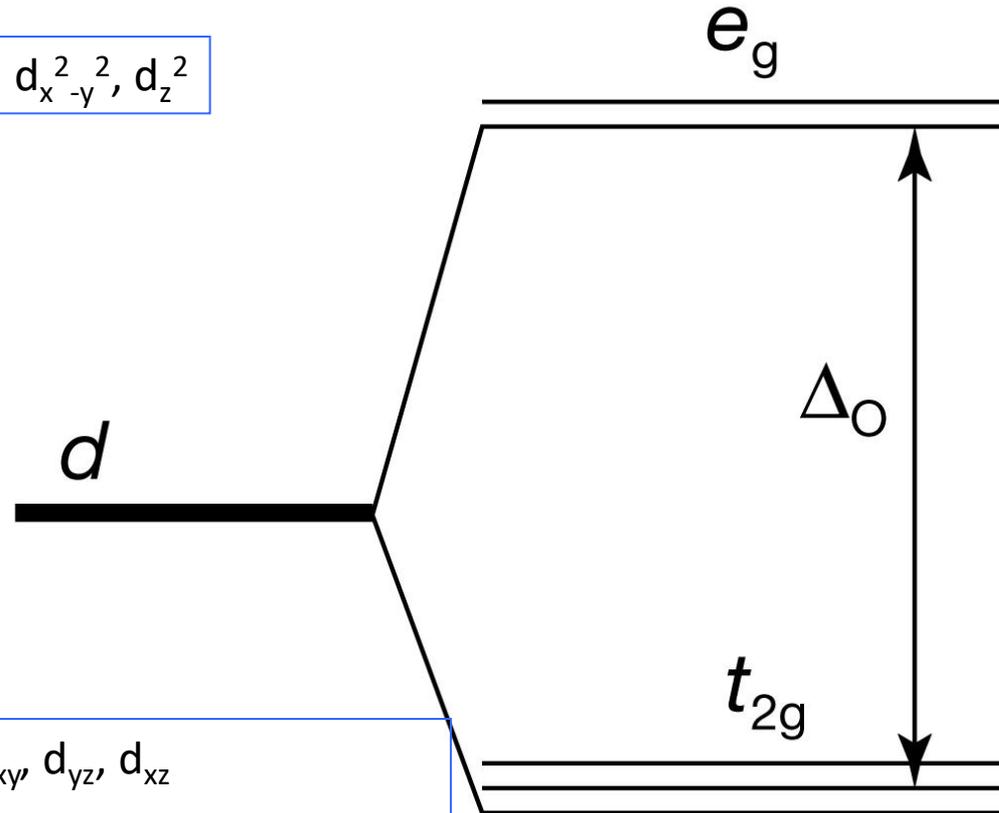
metais de transição

d-d :

$d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$

d

d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}



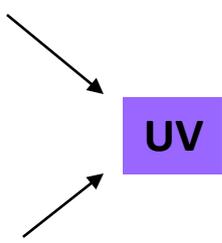
Apenas sais de cátions com camada **d** incompleta são coloridos.

Exceção: VO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , MnO_4^- : **transferência de carga**

Cromóforo:
grupo de átomos que absorve
a radiação

Transição $n \rightarrow \pi^*$ carbonila C=O
par de elétrons isolado

Transição $\pi \rightarrow \pi^*$ ligação dupla
C=C

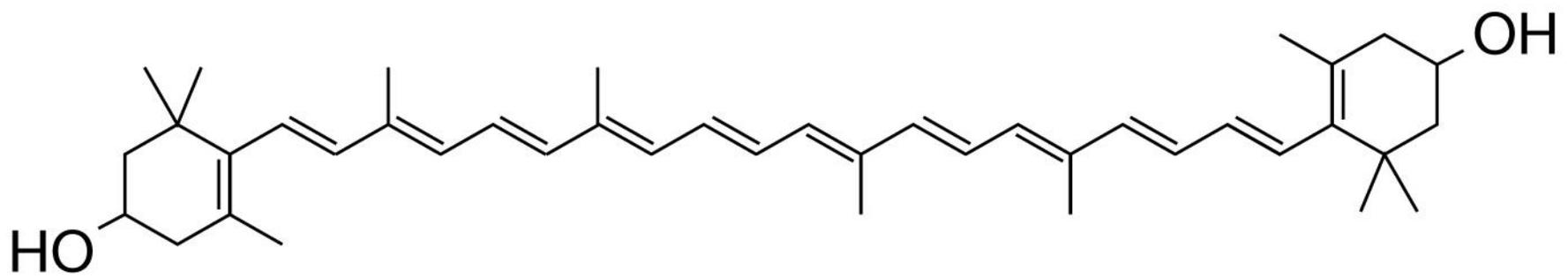


UV

Duplas conjugadas :
modelo partícula na caixa

Separação de E dos
O.Ms.diminui

$$E_n = h^2 n^2 / 8ma^2$$



2 A xanthophyll

visível

Transição $\pi \rightarrow \pi^*$

Para molécula de butadieno:



Movendo ao longo do eixo de duas ligações C=C (2×135 pm), uma ligação C-C (154 pm), mais o raio de 2 átomos de carbono (2×77 pm) = 578 pm.

$$\Delta E_n = (h^2/8m_e a^2) (3^2 - 2^2) = 9,02 \times 10^{-19} \text{ J}$$

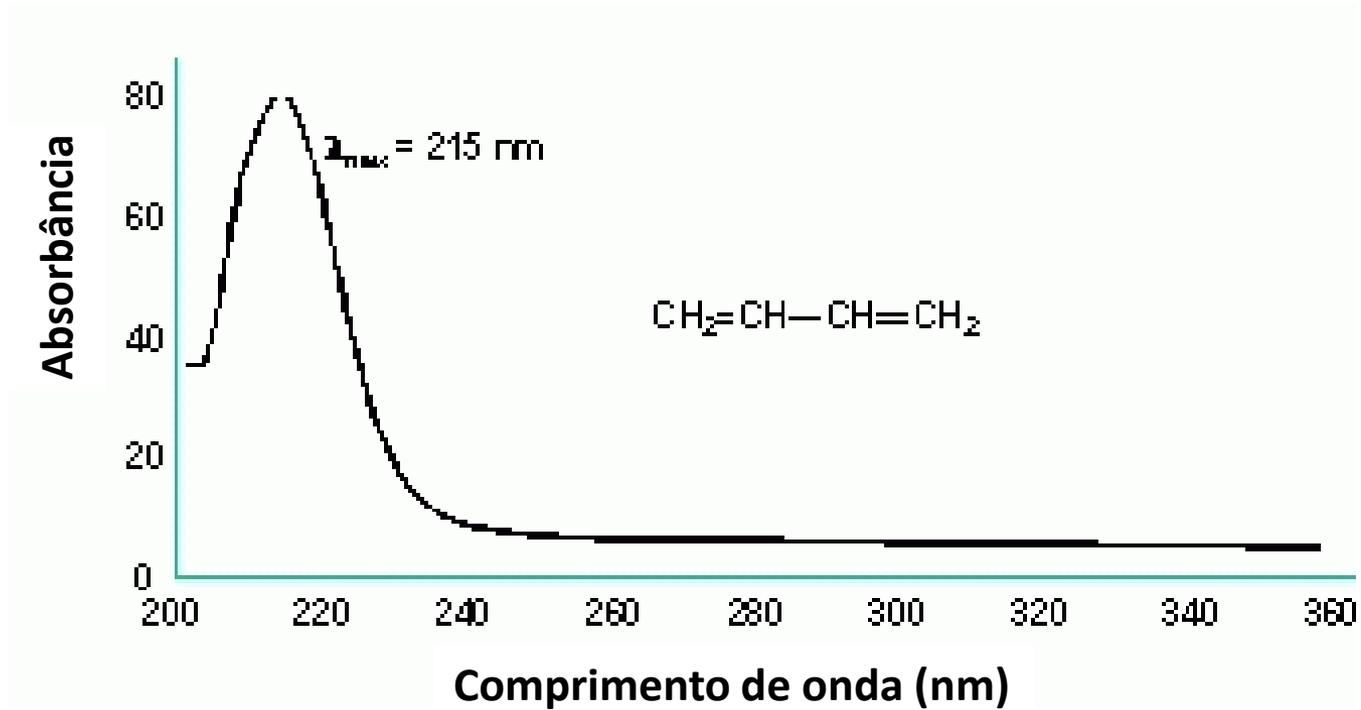
$$m_e = 9,109 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

$$a = 578 \times 10^{-12} \text{ m}$$

$$h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J.s}$$

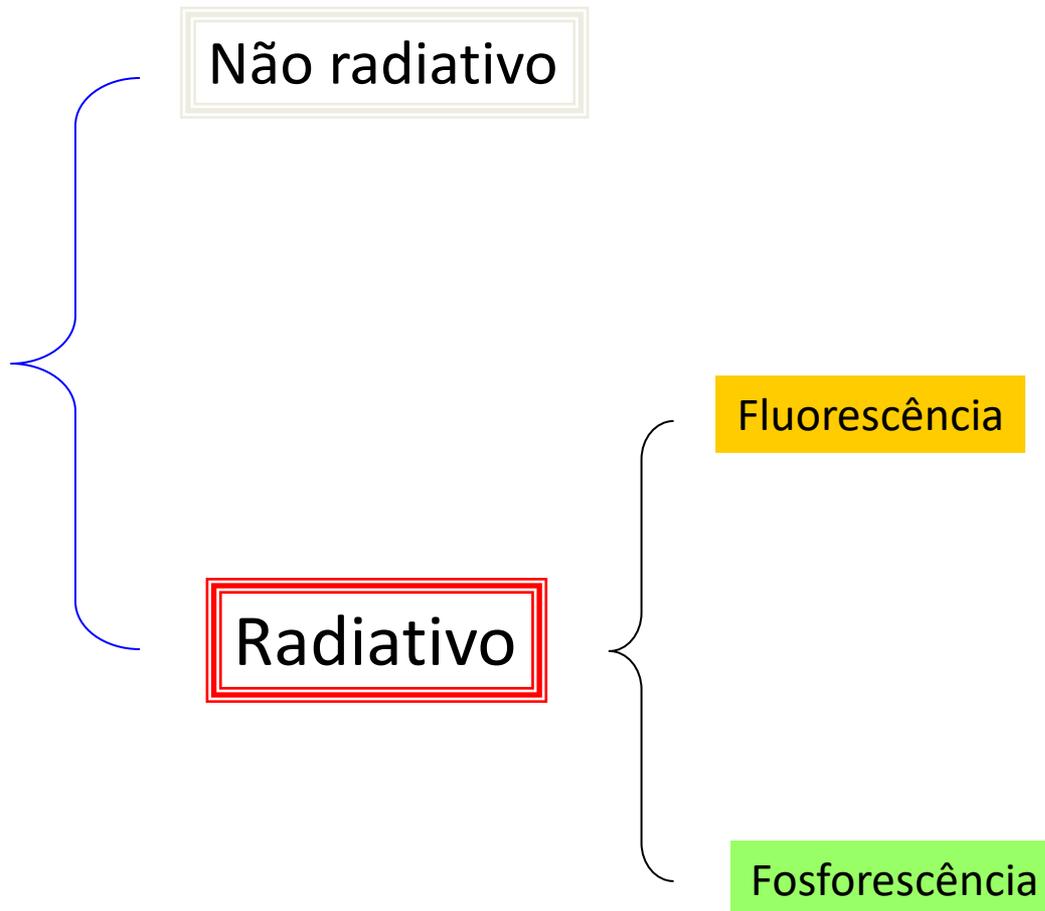
$$\lambda = 220 \text{ nm}$$

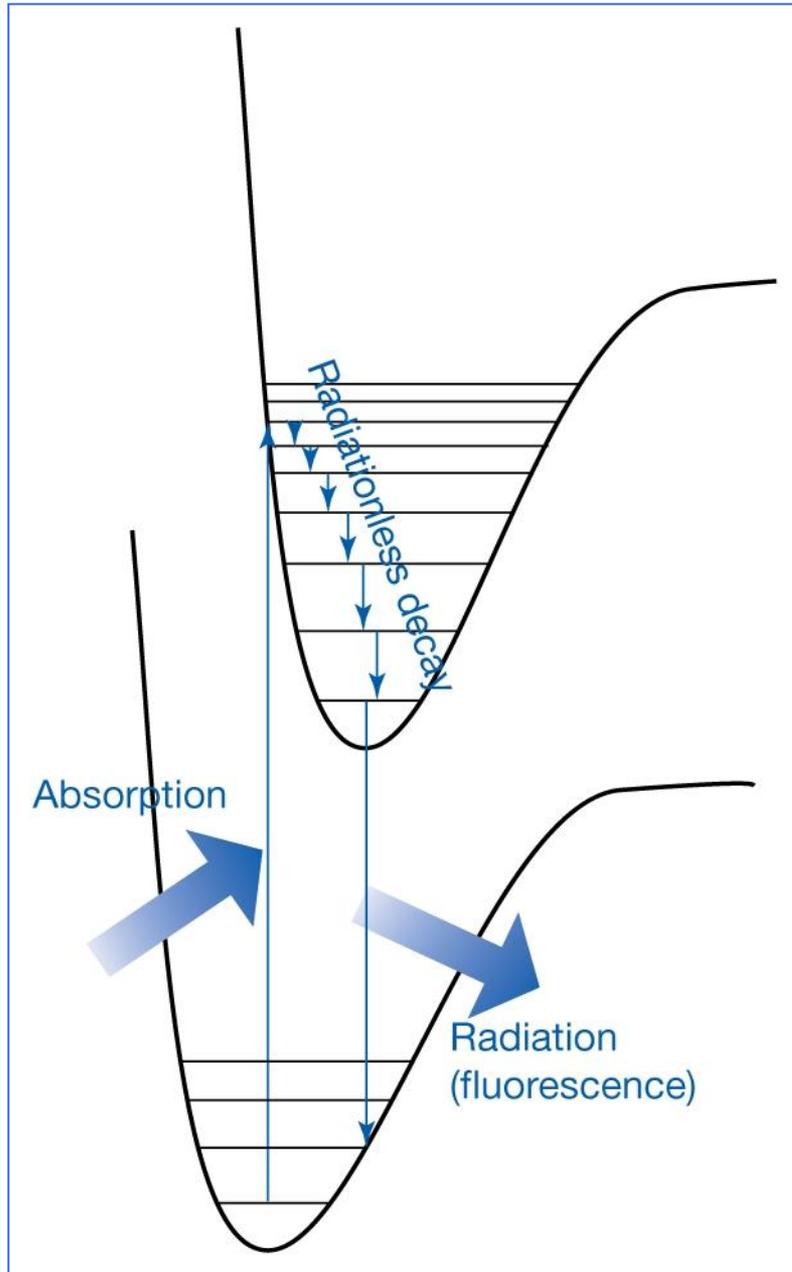
Espectro de Absorção (UV) do Butadieno

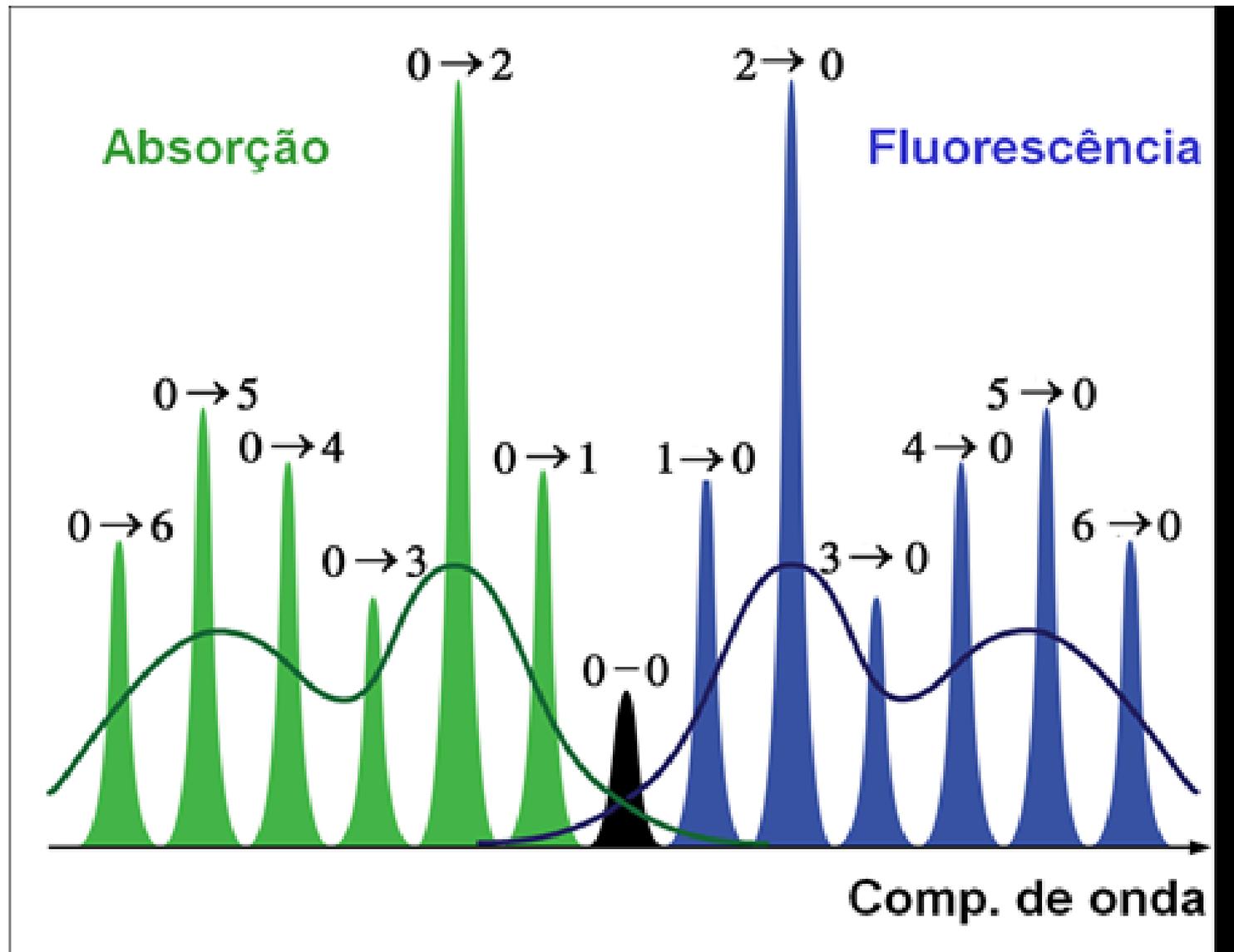


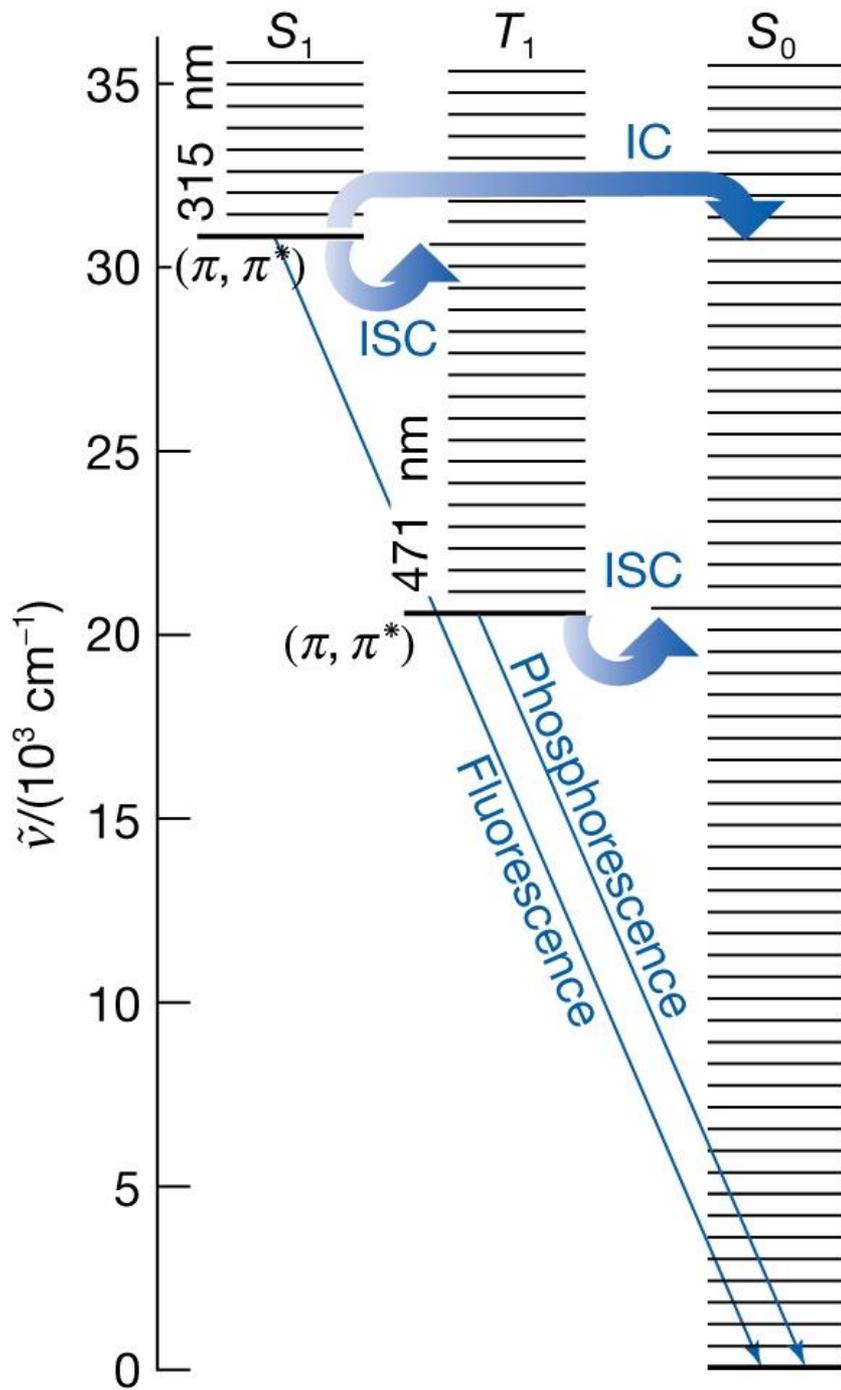
$$\lambda_{\text{calculado}} = 220 \text{ nm} \times \lambda_{\text{exp}} = 215 \text{ nm}$$

Processos de Decaimento









Processos Radiativos

Fluorescência
 $S_1 \rightarrow S_0$

Fosforescência
 $T_1 \rightarrow S_0$

Tempo de vida

τ

