


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

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

Desconsiderando os termos rotacionais, muito menos energéticos

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

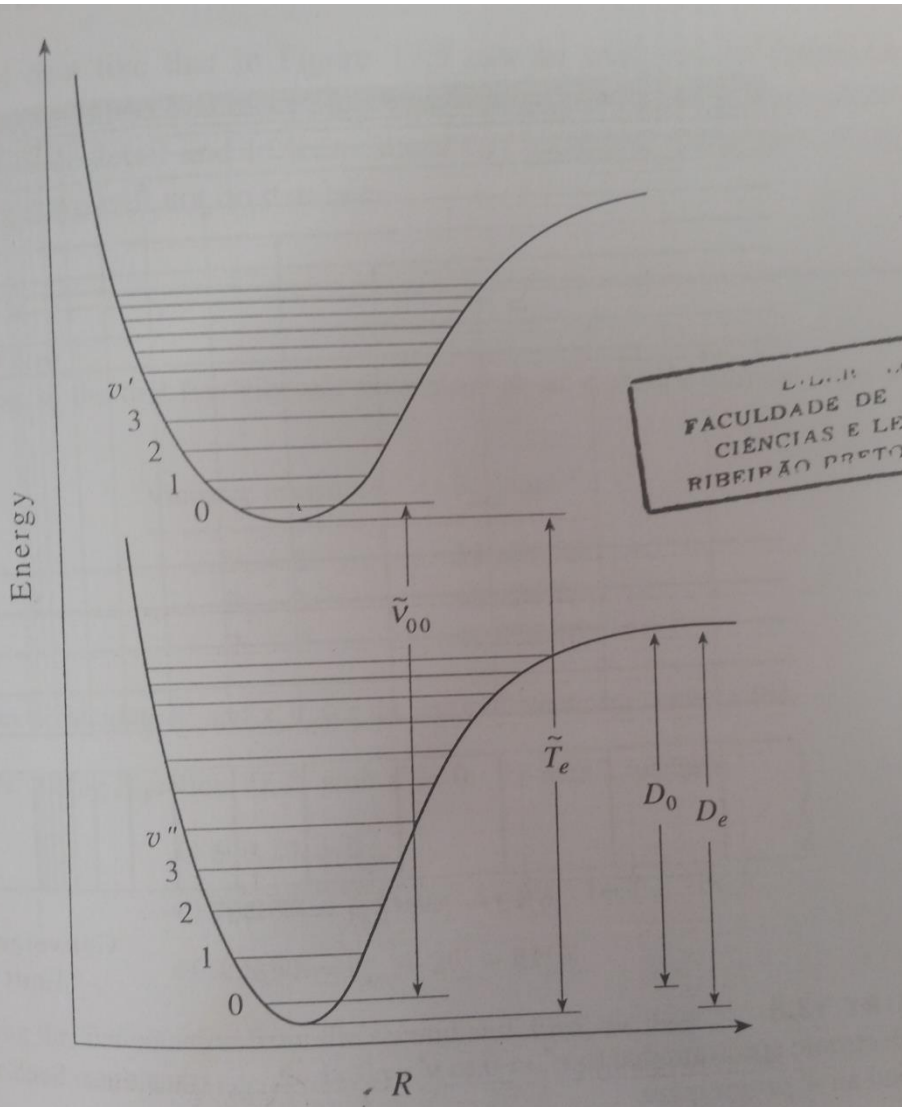
Para transição $v=0 \rightarrow v=v'$

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

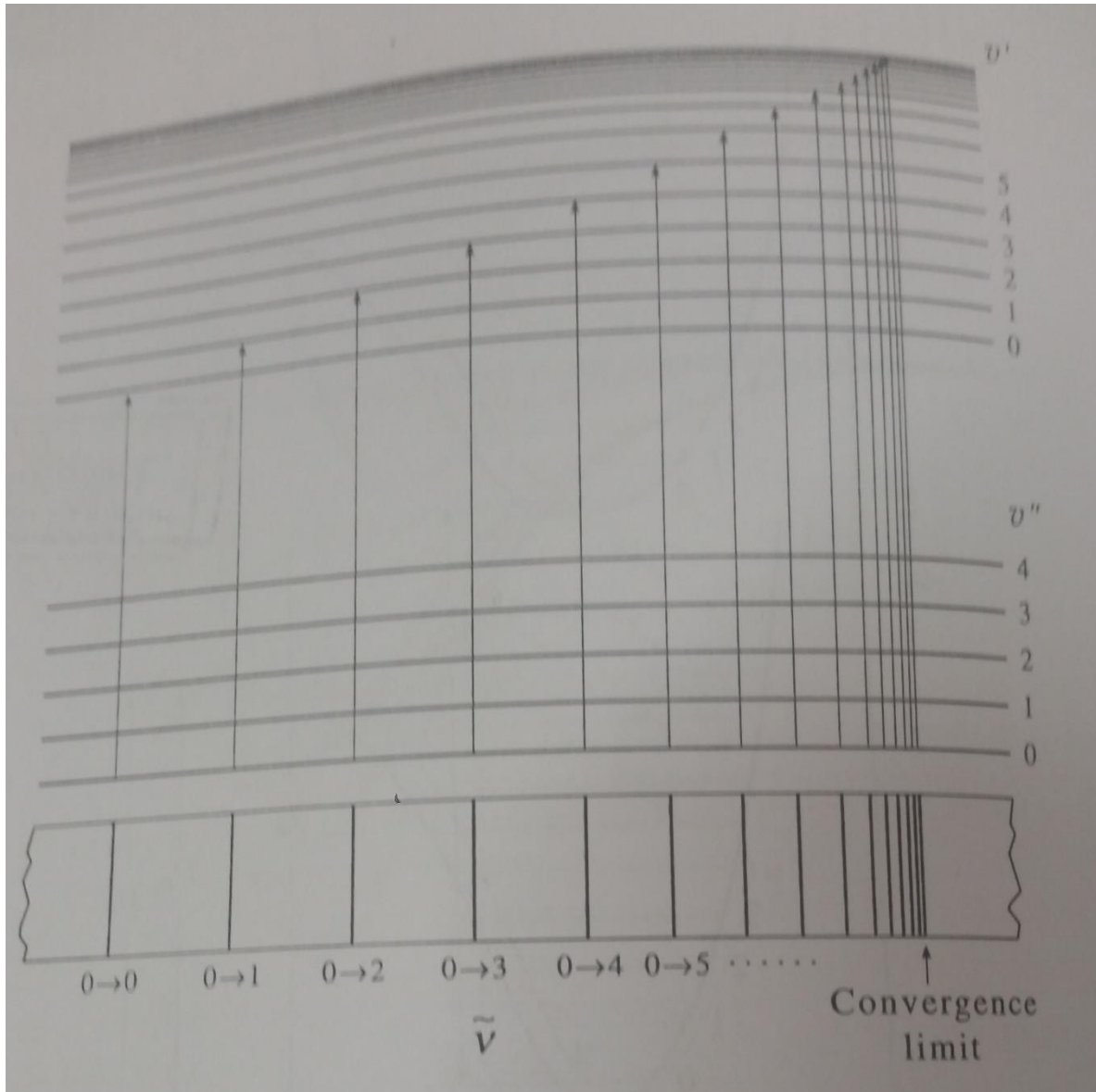
Portanto:

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

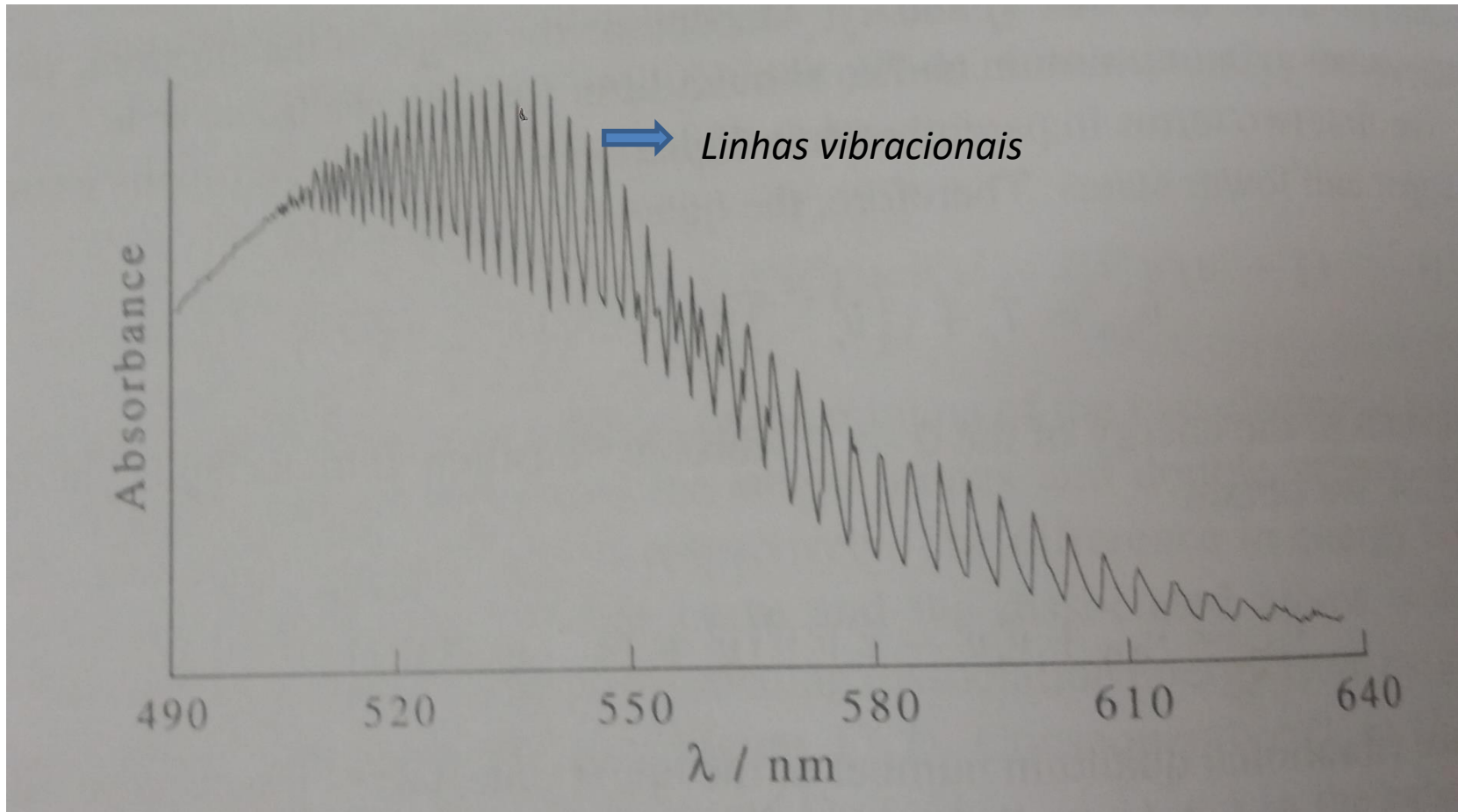
$$\vartheta = 0, 1, 2, \dots$$



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:

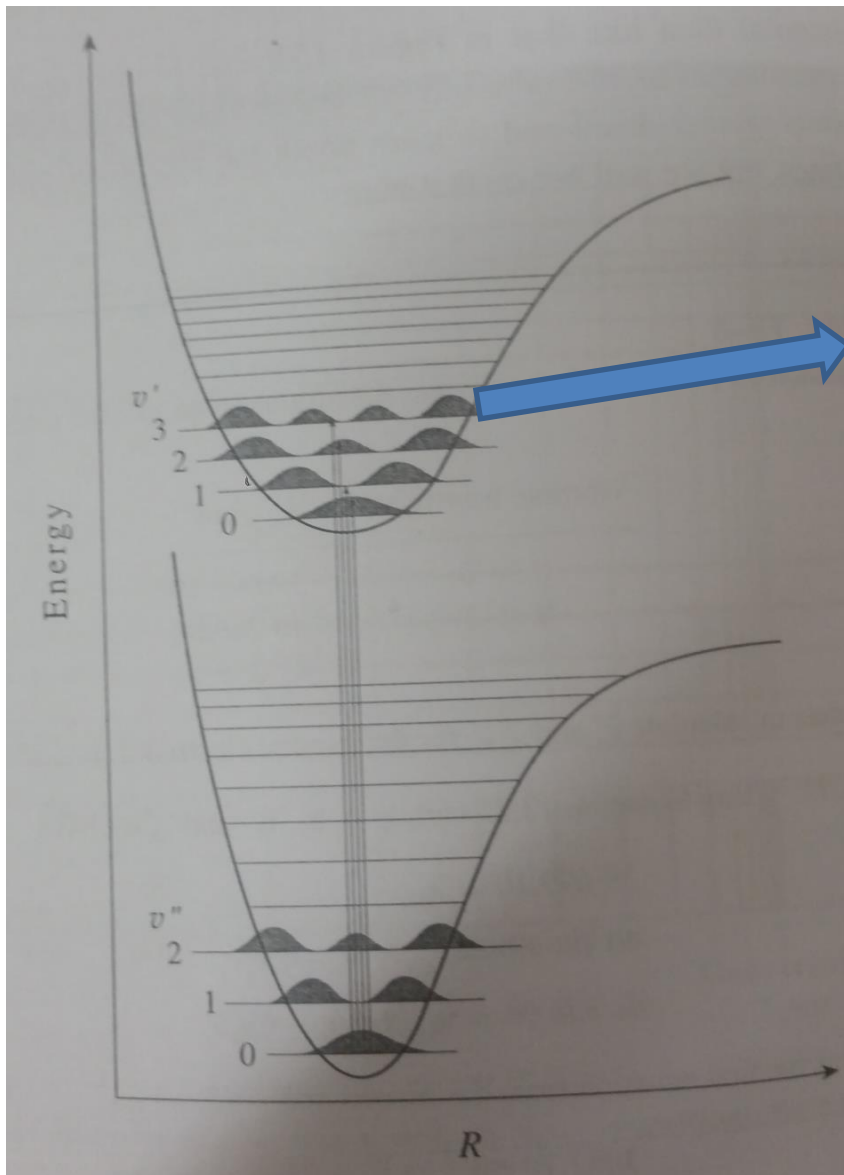
Transição vibrônica	ν_{obs} (cm ⁻¹)
0→0	39699,10
0→1	40786,80
0→2	41858,90

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

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

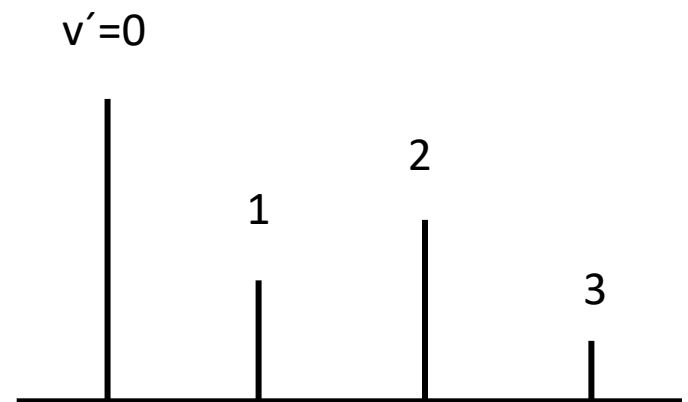
$$\tilde{\nu}_{obs} = \tilde{\nu}_{0,0} + \tilde{\nu}'_e \mathcal{G}' - \tilde{x}'_e \tilde{\nu}'_e \mathcal{G}' (\mathcal{G}' + 1)$$

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

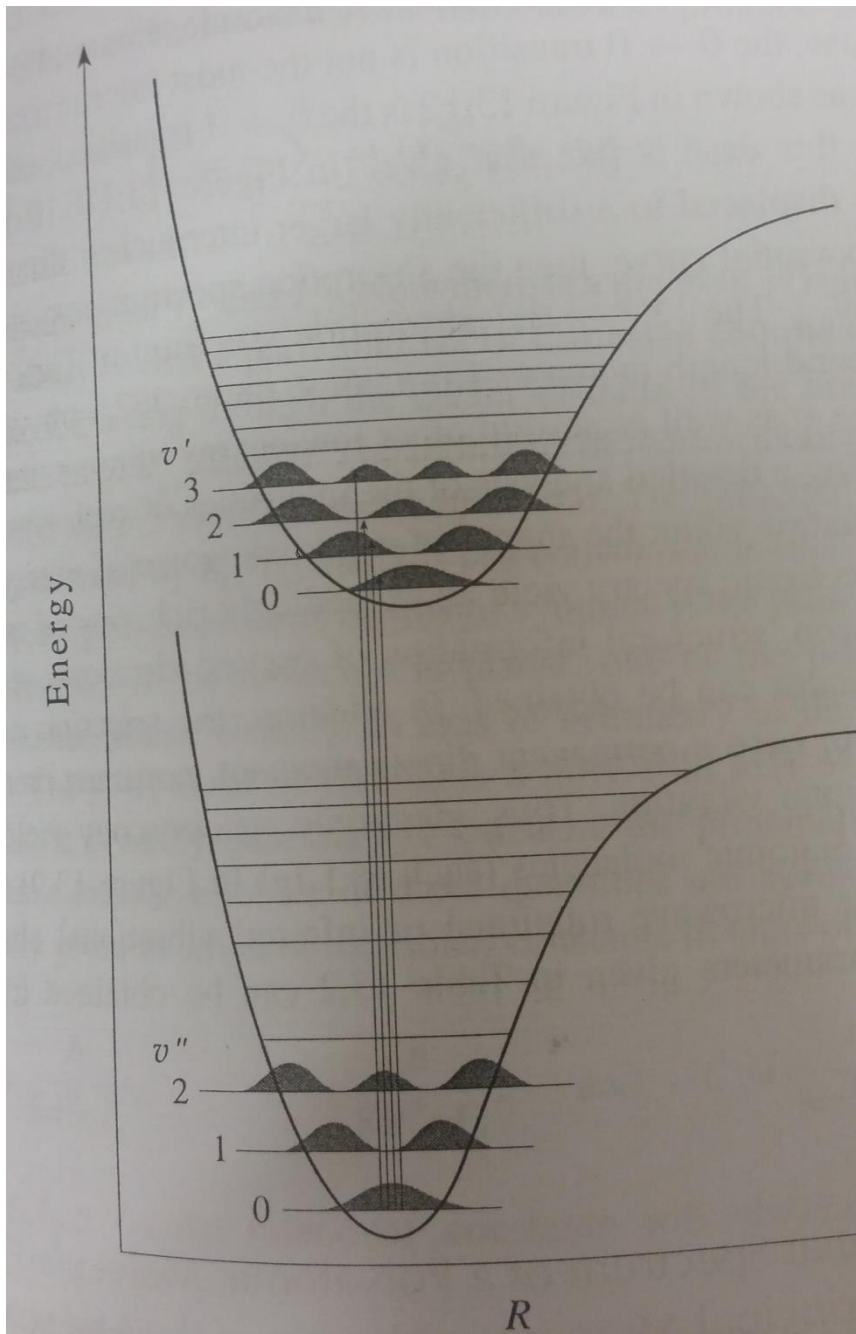
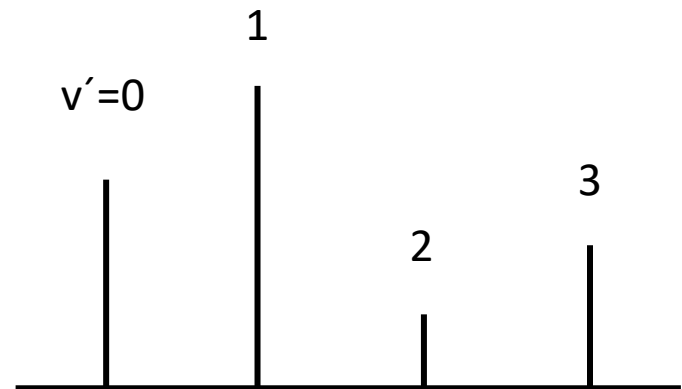


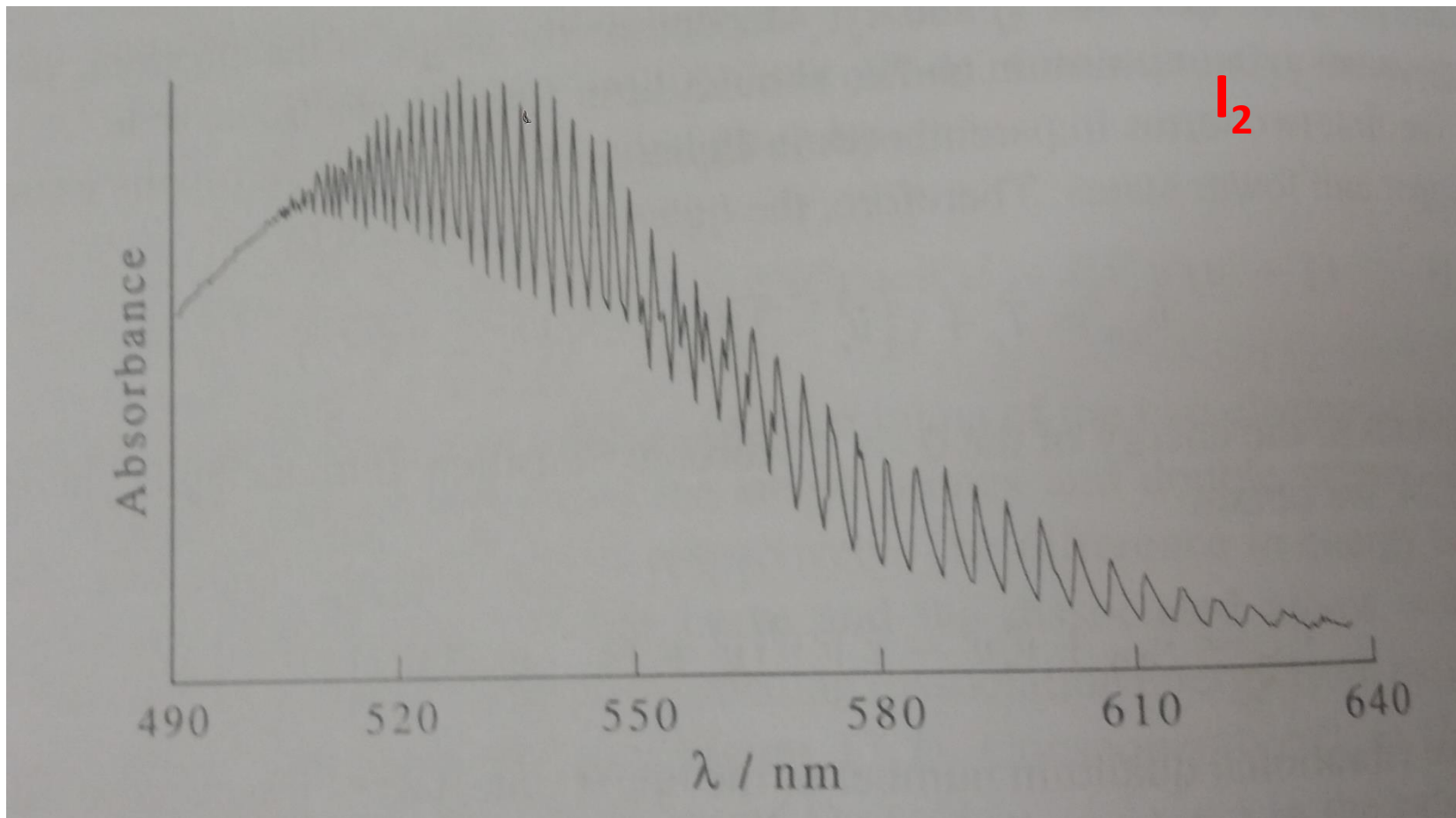
TABLE 13.5

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 $I_2 \rightarrow$ aumento do comprimento de ligação de 266,6 para 302,5 pm do estado fundamental para o primeiro estado eletrônico excitado: transição $0 \rightarrow 0$ 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	$3N-5$	$3N-6$

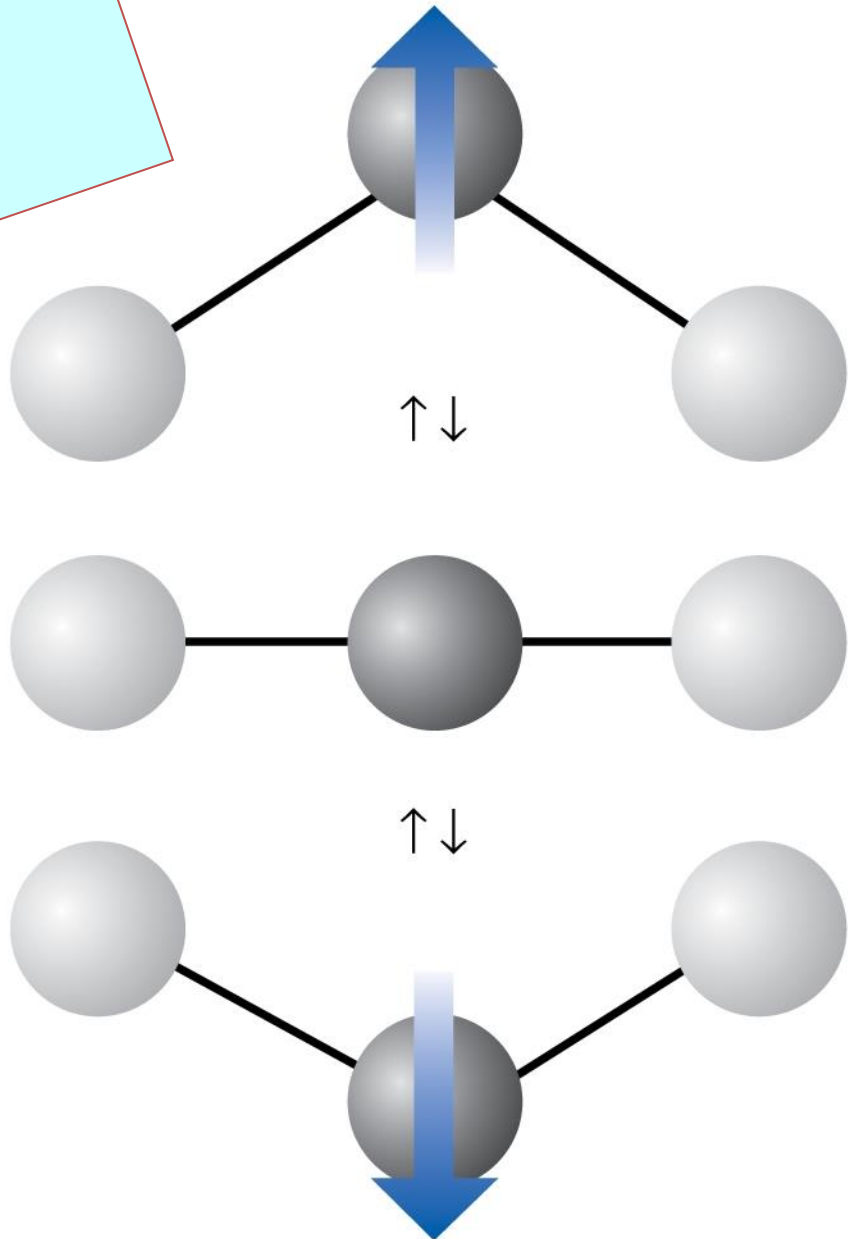
Exemplos

	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**.

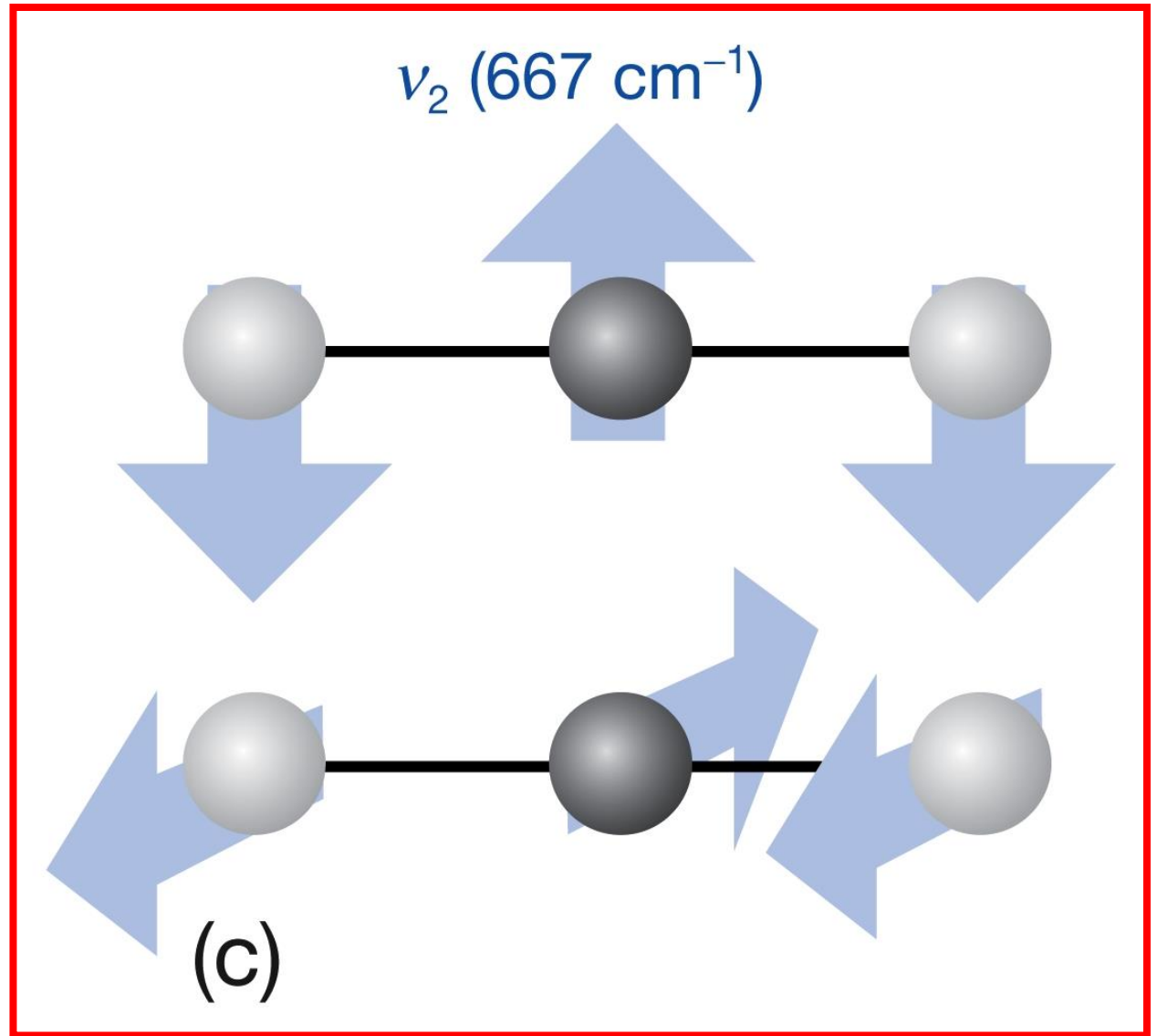
Deformação Angular

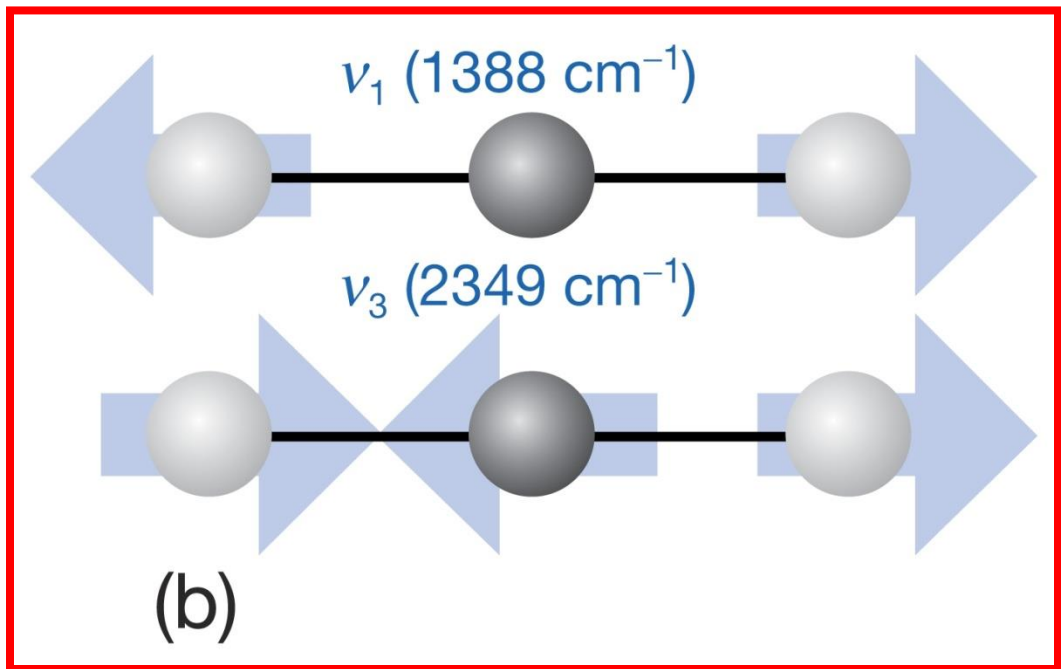
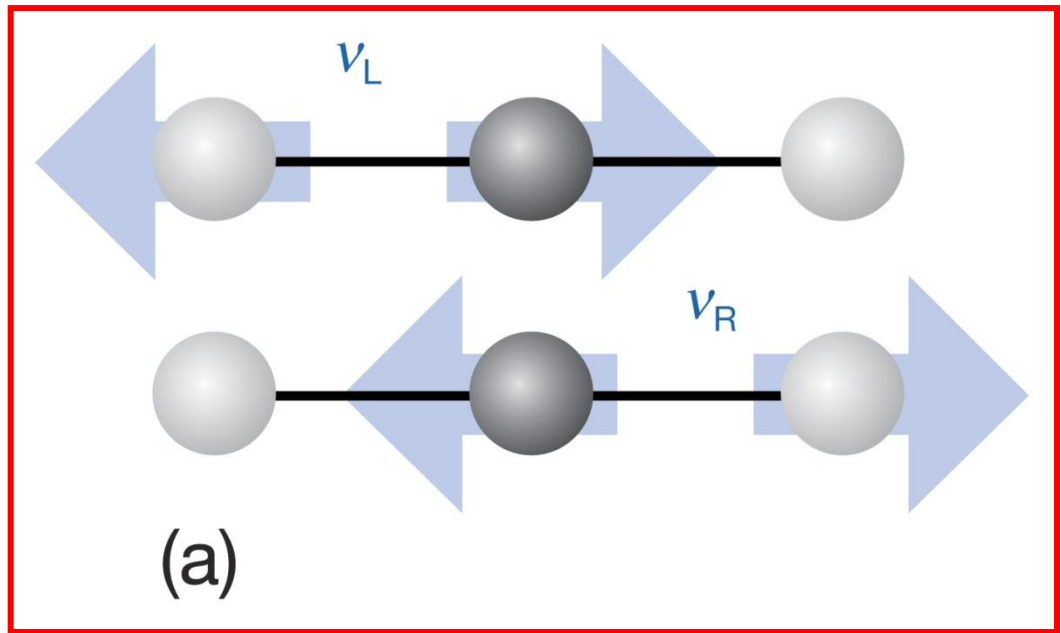


Deformação
(angular)
simétrica



vibrações
degeneradas



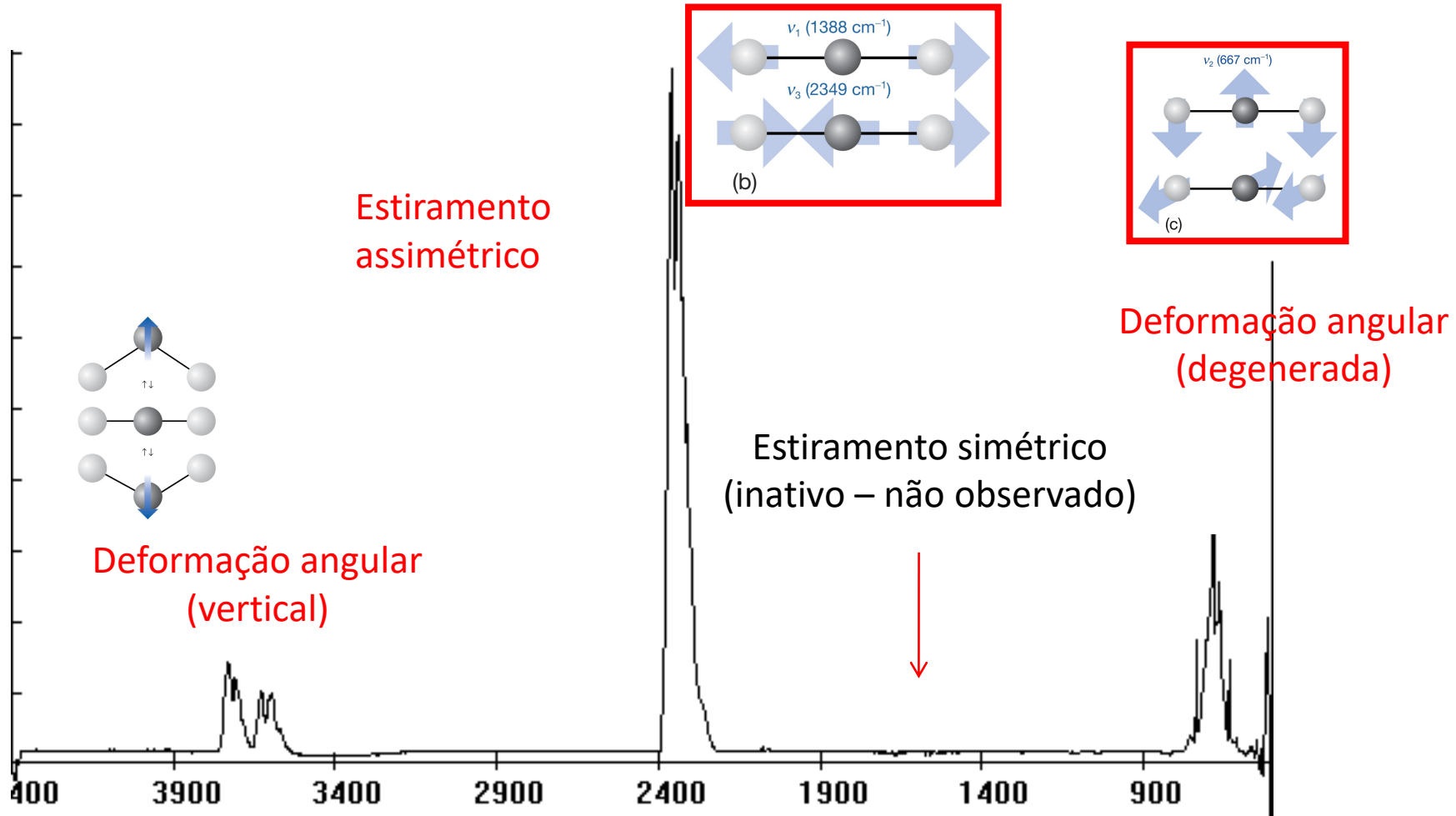


não ativo

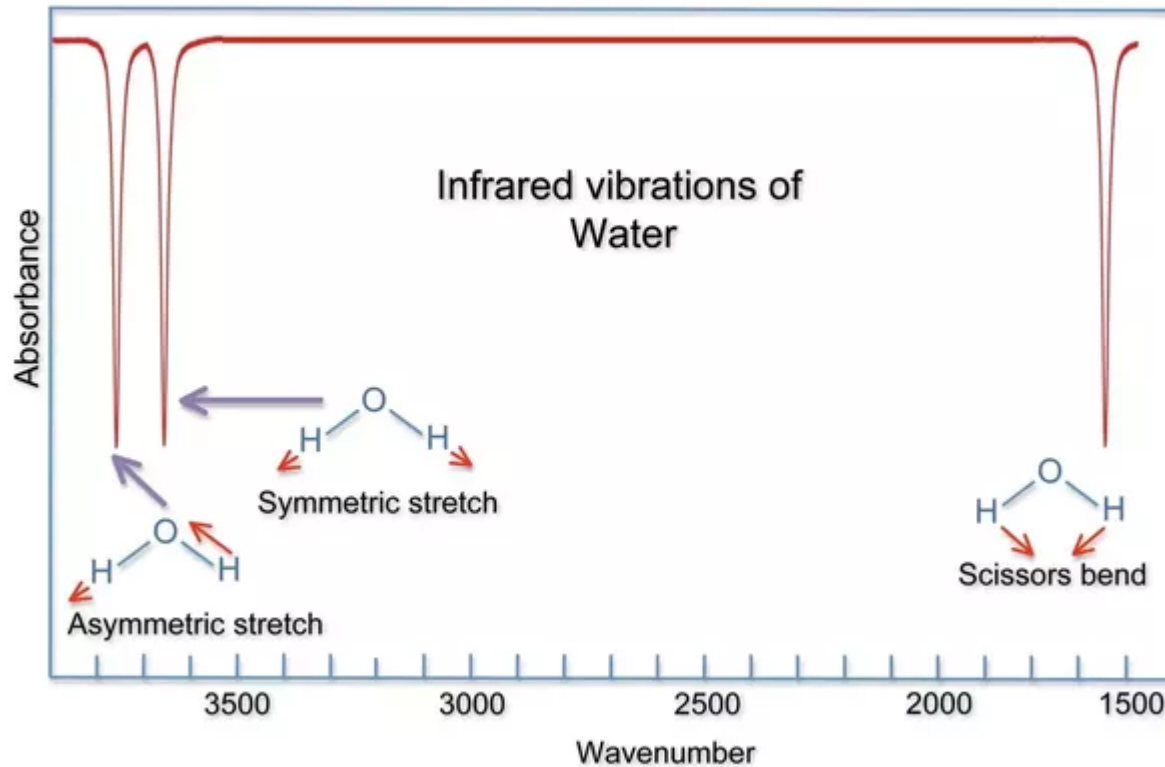
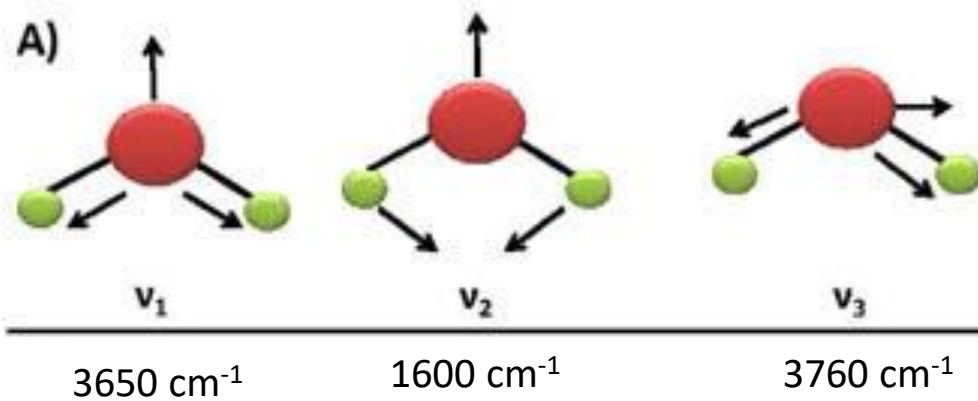
Estiramento
simétrico

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!!!**

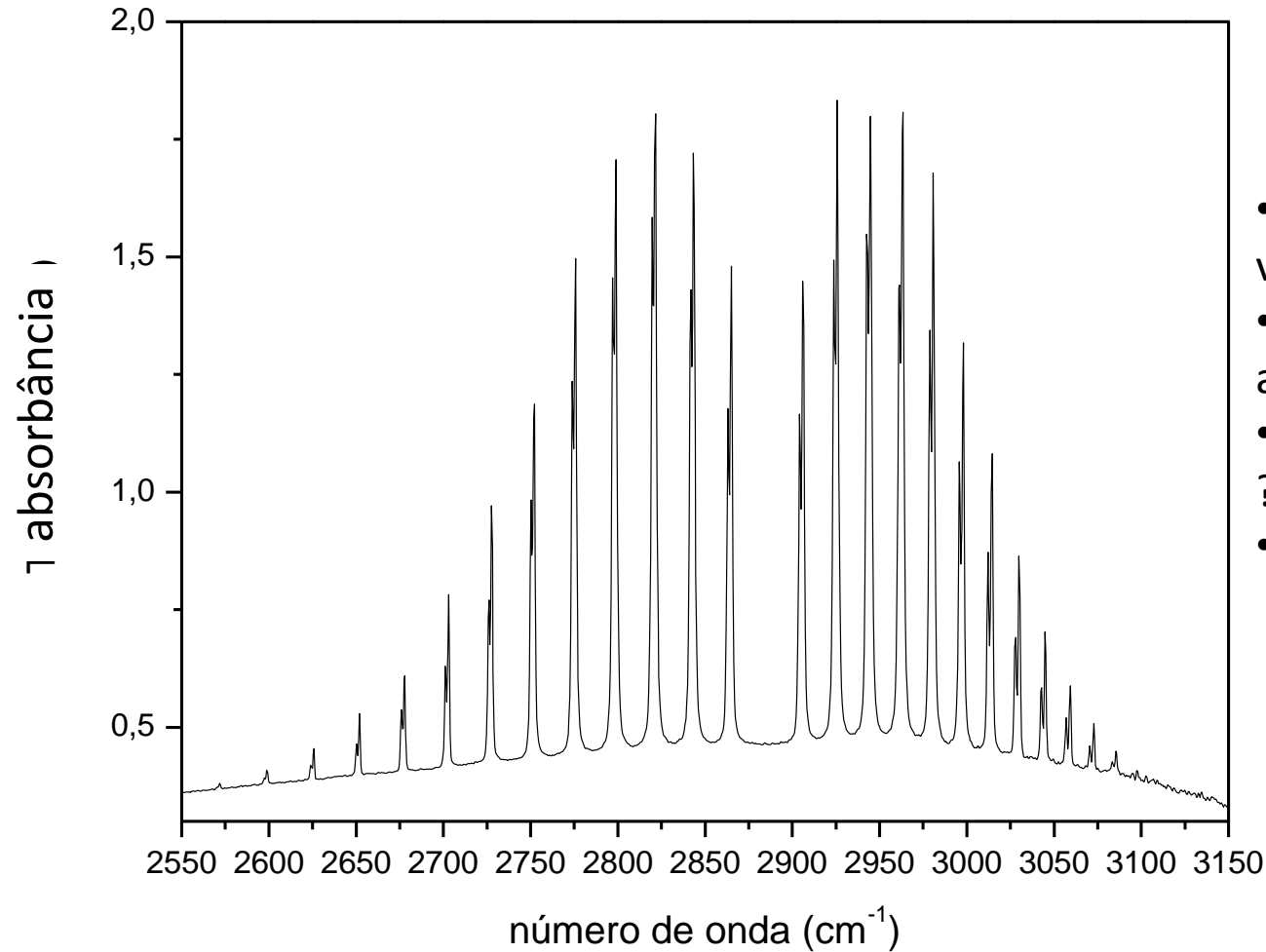
$$\mu_{fi} = \int \psi_f^* \hat{\mu} \psi_i d\tau$$

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

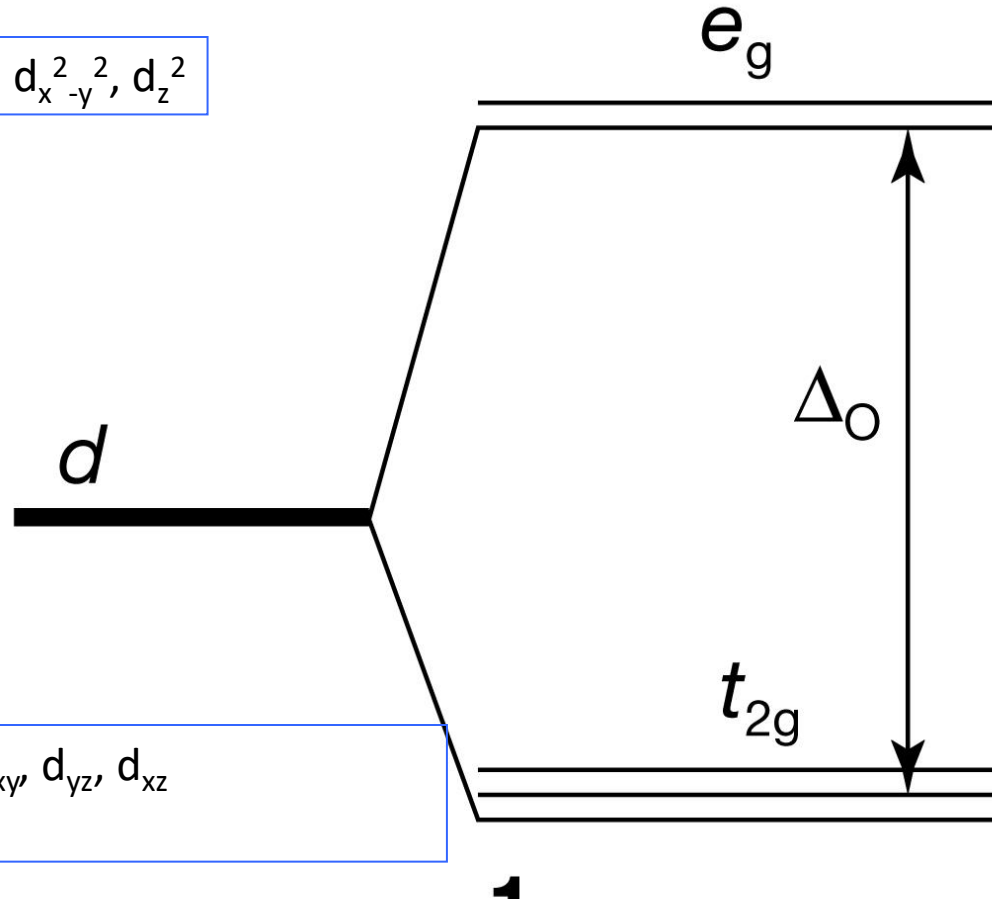
Tipos Específicos de Transições

metais de transição

d-d :

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

d_{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

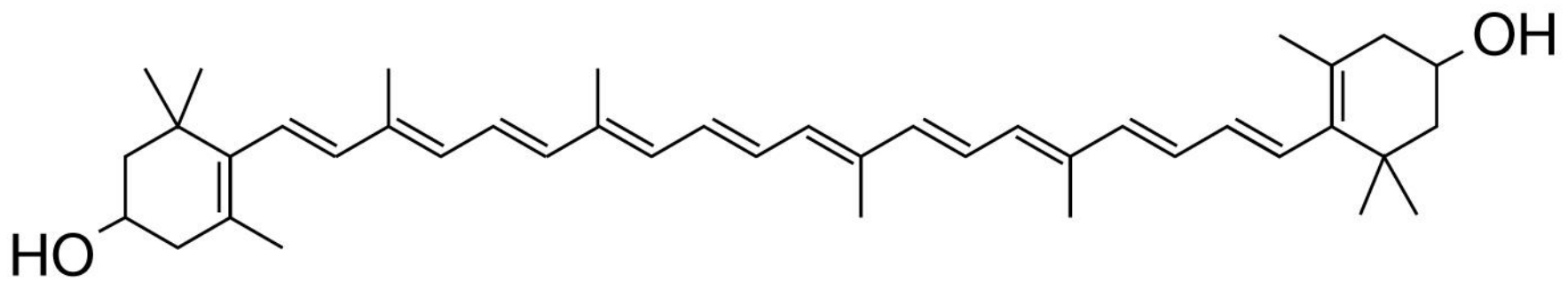


UV

Duplas conjugadas :
modelo partícula na caixa

Separação de E dos
O.Ms.diminui

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

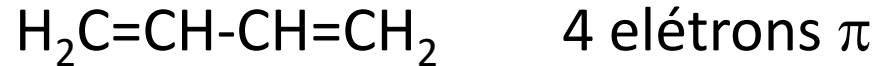


2 A xanthophyll

visível

Transição $\pi \rightarrow \pi^*$

Para molécula de butadieno:



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

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

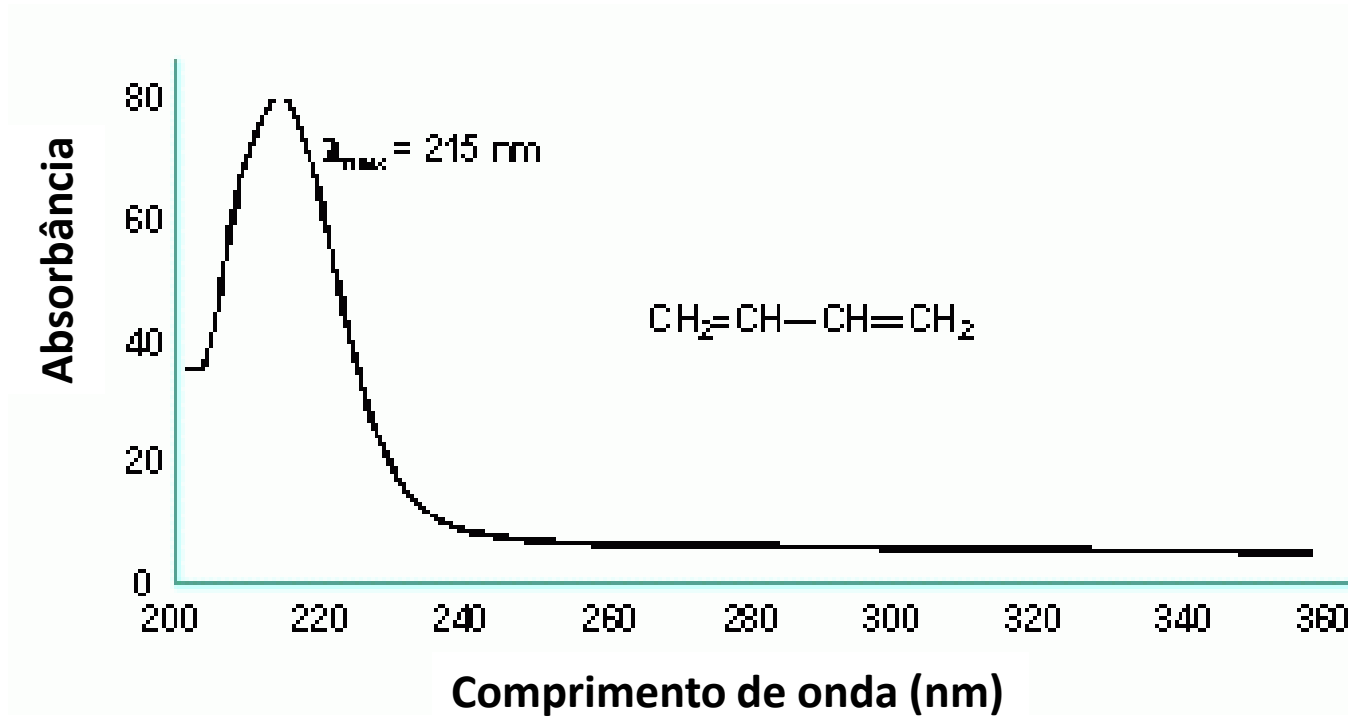
$$m_e = 9,109 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

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

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

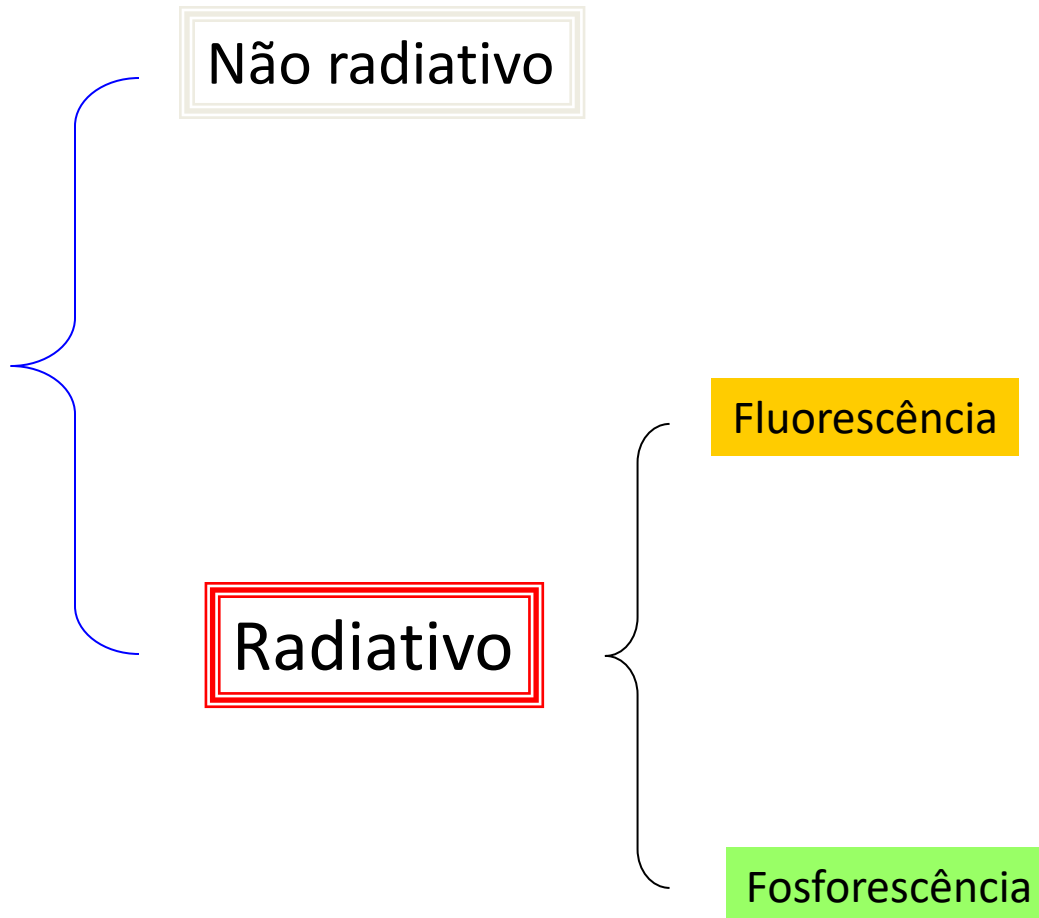
$$\lambda = 220 \text{ nm}$$

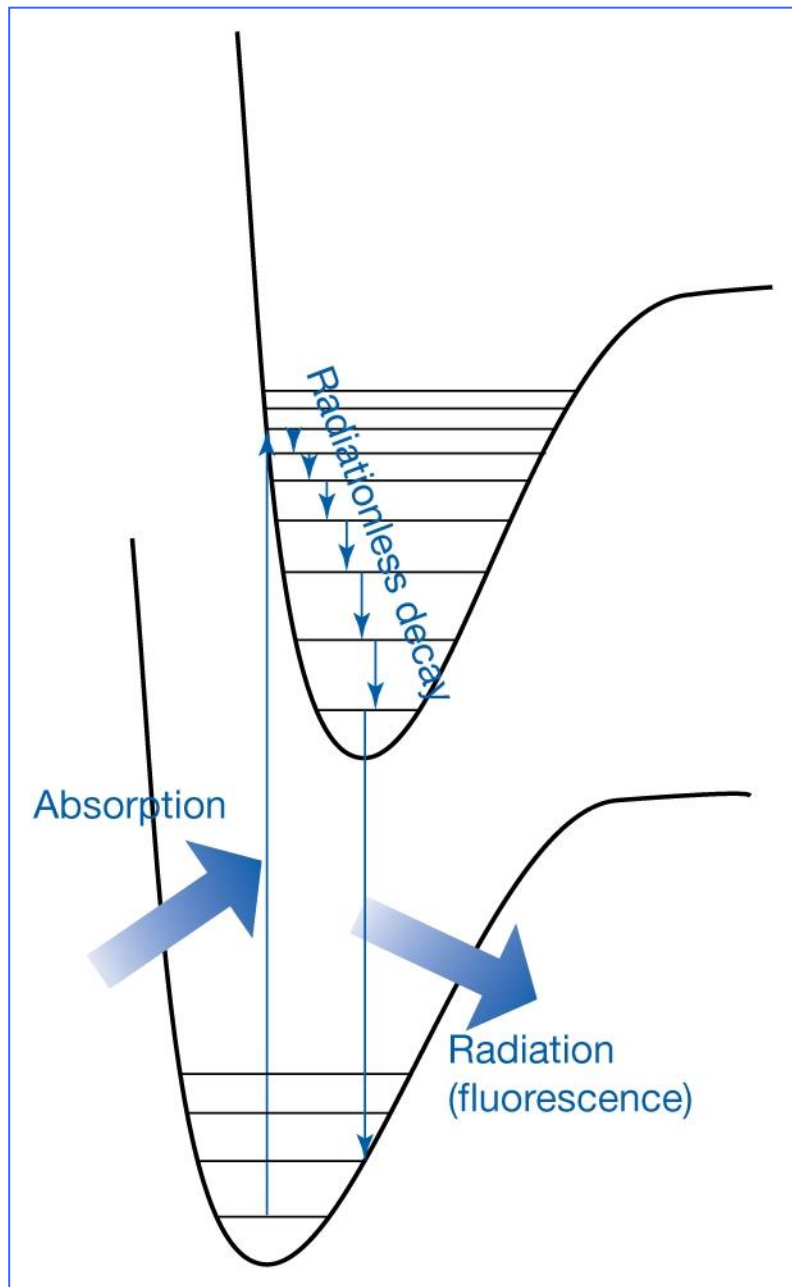
Espectro de Absorção (UV) do Butadieno

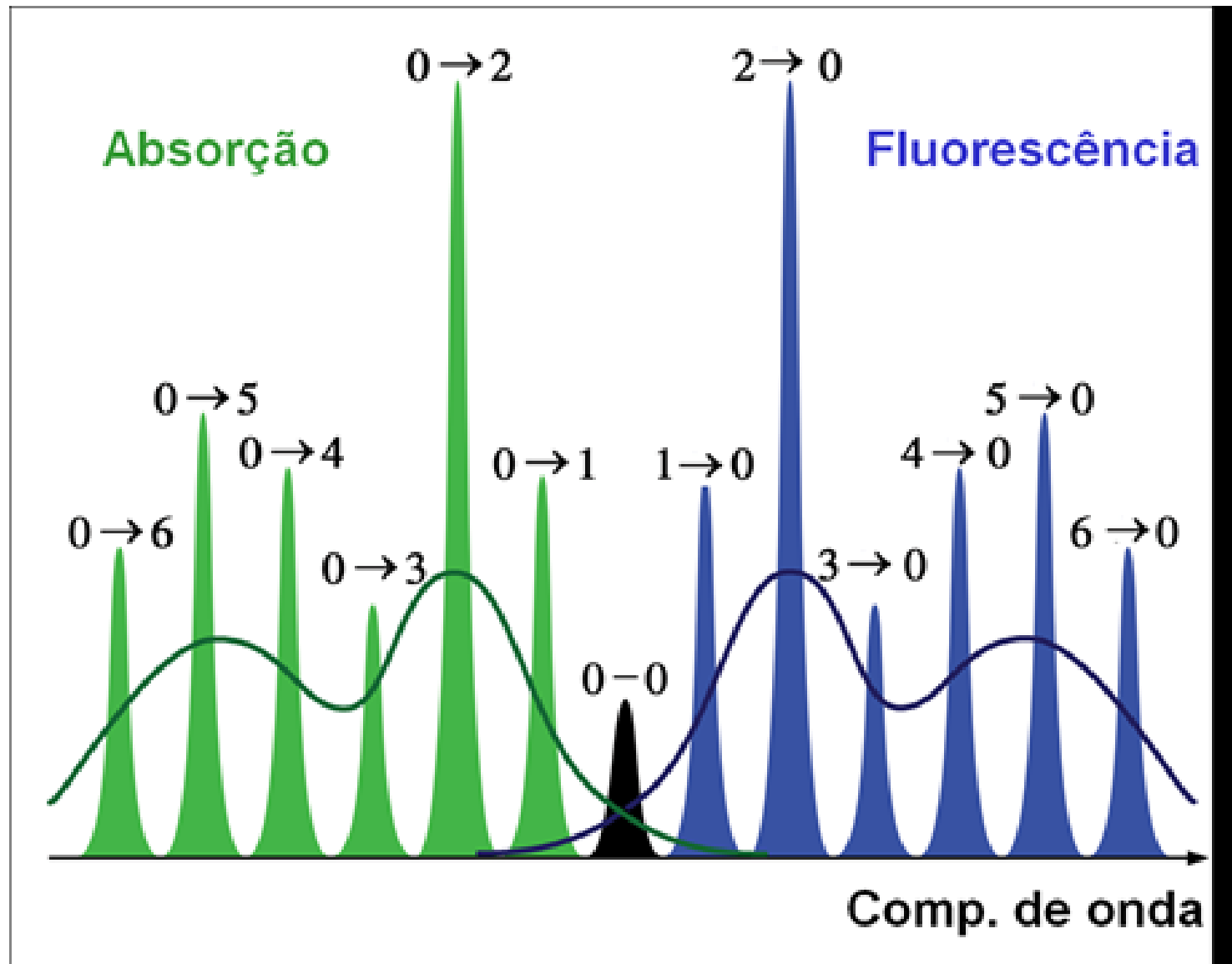


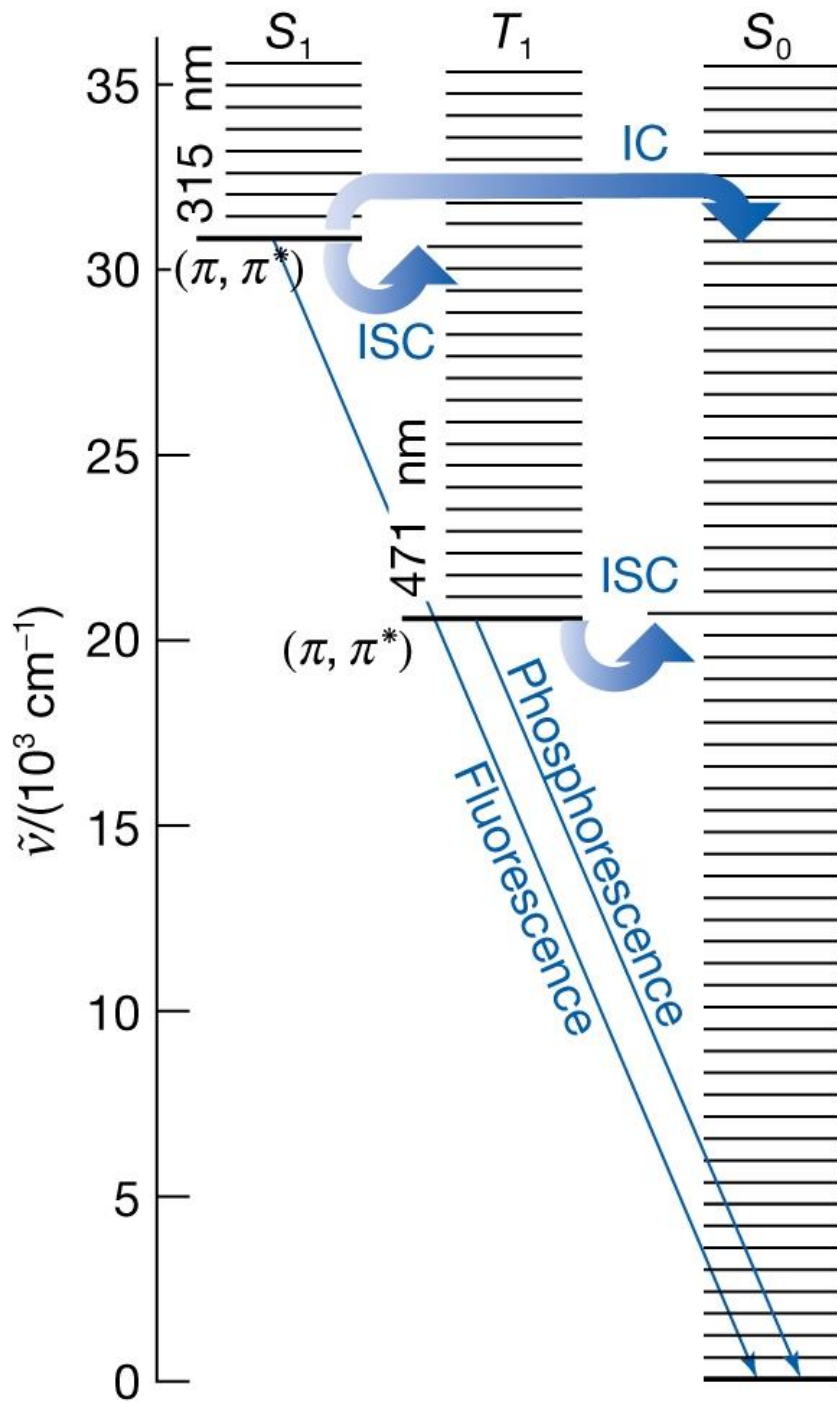
$$\lambda_{\text{calculado}} = 220 \text{ nm} \times \lambda_{\text{exp}} = 215 \text{ nm}$$

Processos de Decaimento









Processos Radiativos

Fluorescência
 $S_1 \rightarrow S_0$

Fosforescência
 $T_1 \rightarrow S_0$

Tempo de vida

τ

