

Universidade de São Paulo
Instituto de Física de São Carlos - IFSC

Espectroscopia Infravermelha: Moléculas

Prof. Dr. José Pedro Donoso

Espectroscopia Infravermelha

Infravermelho “próximo”

12.800 - 4.000 cm^{-1}

Fonte: filamento tungstênio ou globalar (bastão de SiC)

Meio dispersivo: prismas

Detetor: PbS (material fotocondutor)

Infravermelho “medio”

4.000 - 300 cm^{-1}

Fonte: filamento tungstênio ou globalar (bastão de SiC)

Meio dispersivo: rêdes

Detetor: termopares, bolômetros, golay.

Infravermelho distante (FIR)

300 - 10 cm^{-1}

Fonte: lâmpada Hg

Meio dispersivo: rêdes ou interferômetro

Detetor: golay

Vibrações moleculares:

Em uma molécula de N átomos há $3N$ graus de liberdade (3 de traslação do CG, e 3 de rotação) \Rightarrow $(3N - 6)$ graus de liberdade vibracional

As moléculas lineares tem apenas 2 graus de liberdade rotacional, por tanto elas têm $(3N - 5)$ graus de liberdade vibracional

Regra de seleção:

A vibração deve provocar mudanças no momento dipolar elétrico. Um dipolo oscilante gera um campo elétrico o qual interage com a componente elétrica da radiação eletromagnética.

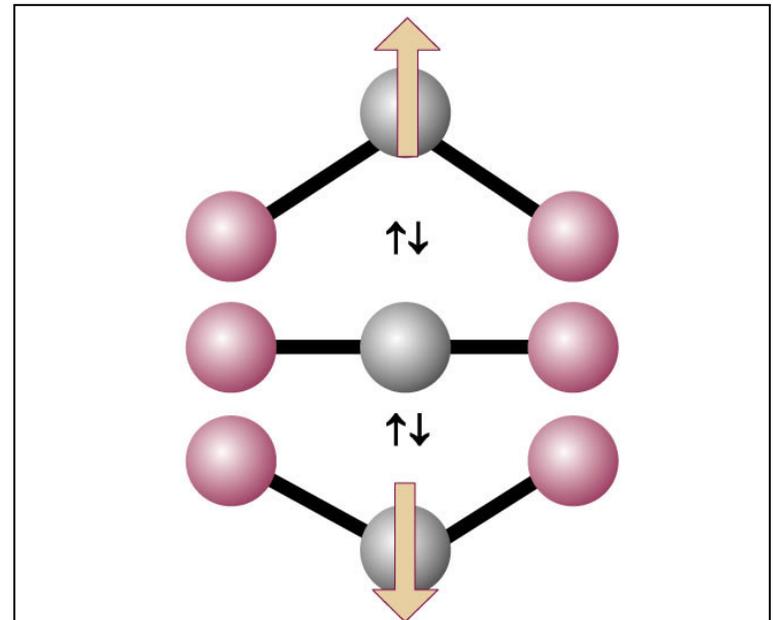
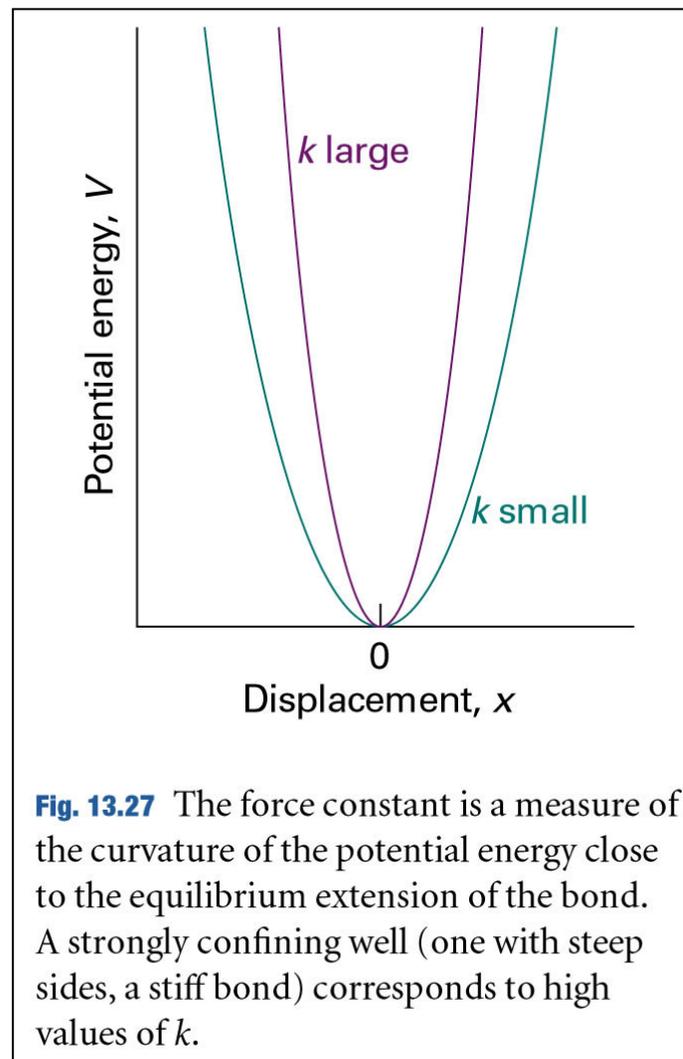
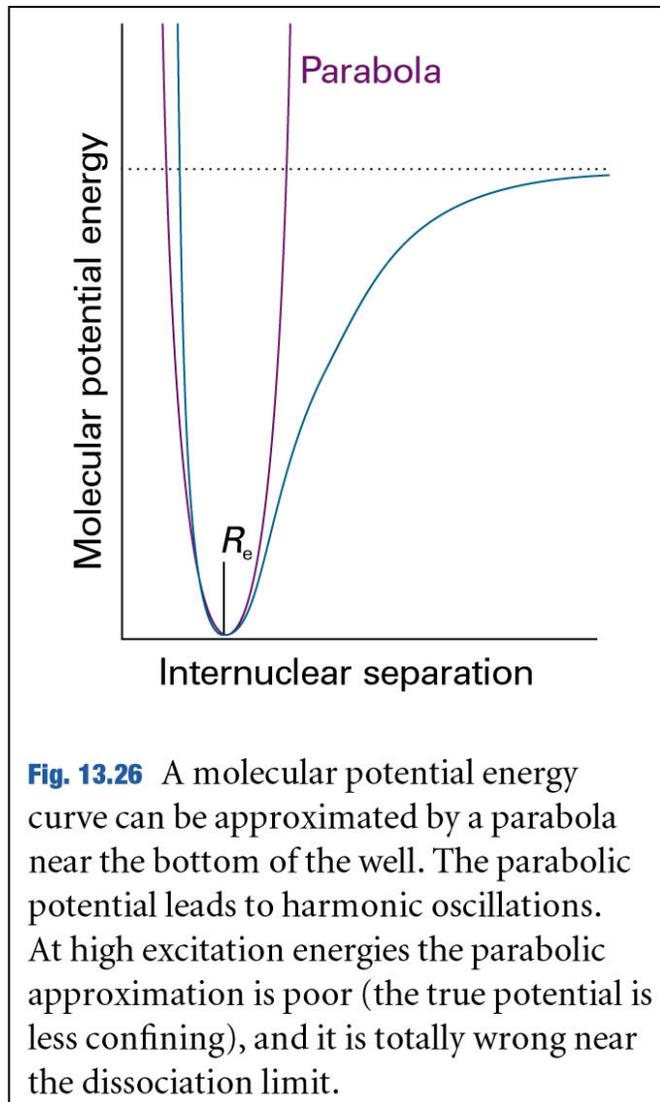


Fig. 13.28 The oscillation of a molecule, even if it is nonpolar, may result in an oscillating dipole that can interact with the electromagnetic field.

Curvas de potencial



Aproximação de oscilador harmônico

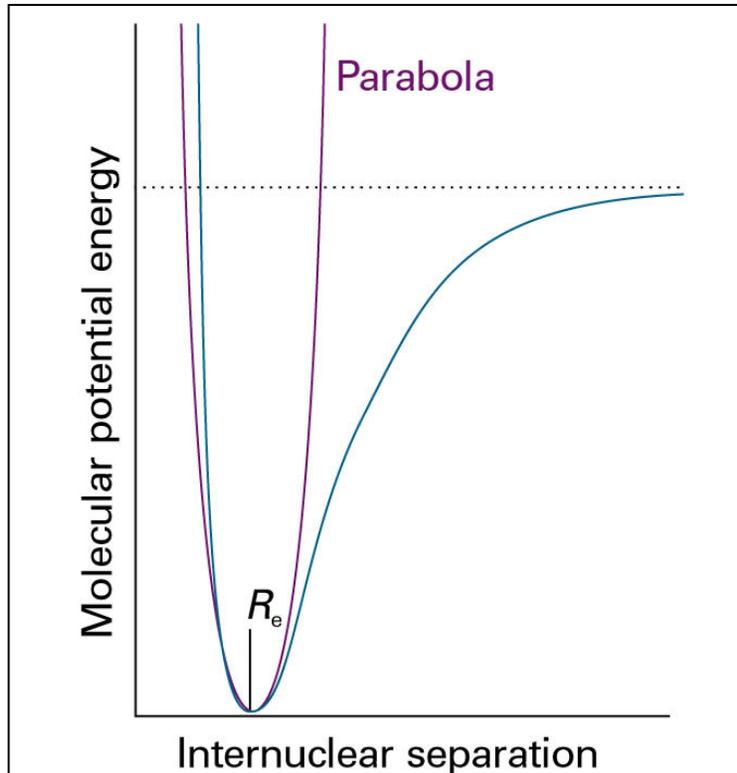


Fig. 13.26 A molecular potential energy curve can be approximated by a parabola near the bottom of the well. The parabolic potential leads to harmonic oscillations. At high excitation energies the parabolic approximation is poor (the true potential is less confining), and it is totally wrong near the dissociation limit.

Nas regiões próximas a R_e : $V = \frac{1}{2} kx^2$

$X = R - R_e$. k é a constante de força da ligação
Expandindo o potencial em torno do mínimo:

$$V(x) = V(0) + \left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)_0 x + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \right)_0 x^2 + \dots$$

A primeira derivada de V vale 0 no mínimo

$$V(x) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \right)_0 x^2$$

A curva de energia potêncial é a de um potencial parabólico. A constante de força é identificada por

$$k = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \right)_0$$

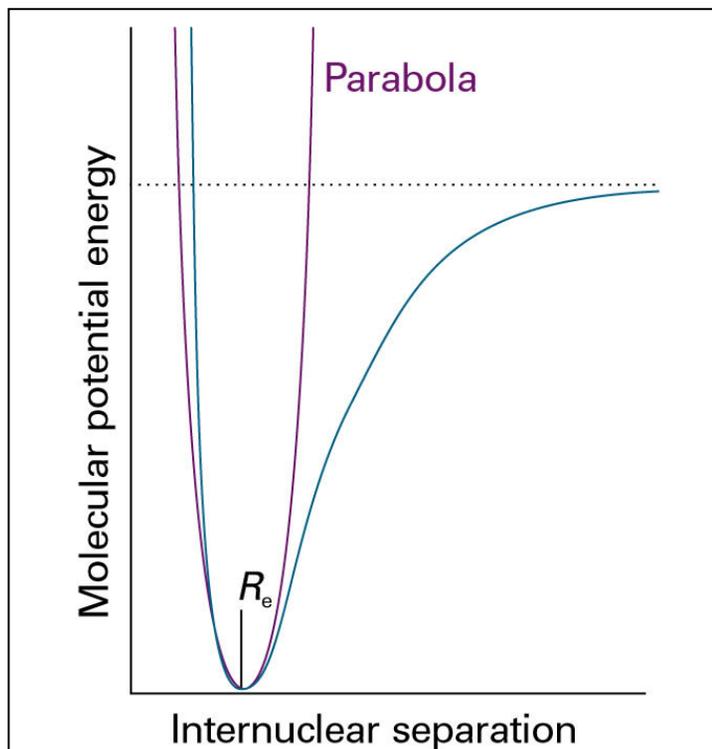


Fig. 13.26 A molecular potential energy curve can be approximated by a parabola near the bottom of the well. The parabolic potential leads to harmonic oscillations. At high excitation energies the parabolic approximation is poor (the true potential is less confining), and it is totally wrong near the dissociation limit.

Físico Química. Atkins & de Paula

Equação de Schrödinger:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{1}{2} kx^2 \psi = E \psi$$

Massa efetiva:
$$\mu \equiv \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

Níveis de energia:
$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega$$

$v = 0, 1, 2, 3 \dots$

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Os termos vibracionais da molécula expressos em números de onda:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

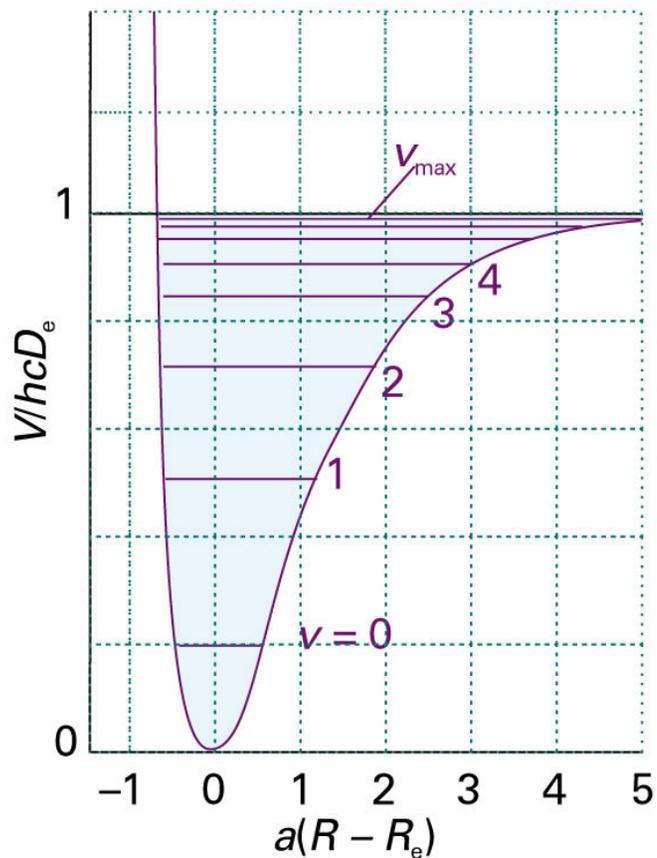


Fig. 13.30 The Morse potential energy curve reproduces the general shape of a molecular potential energy curve. The corresponding Schrödinger equation can be solved, and the values of the energies obtained. The number of bound levels is finite.

Potencial de Morse

$$V = D_e \left(1 - e^{-a(R-R_e)} \right)^2$$

$$a = \sqrt{\frac{\mu}{2D_e}} \omega$$

Constante de anharmonicidade:

$$X_e = a^2 \hbar / 2\mu\omega$$

Energia de dissociação e profundidade do poço

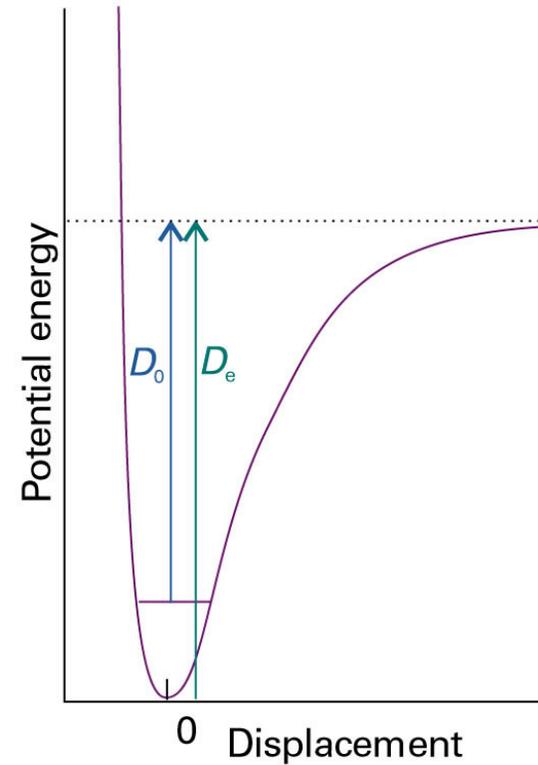
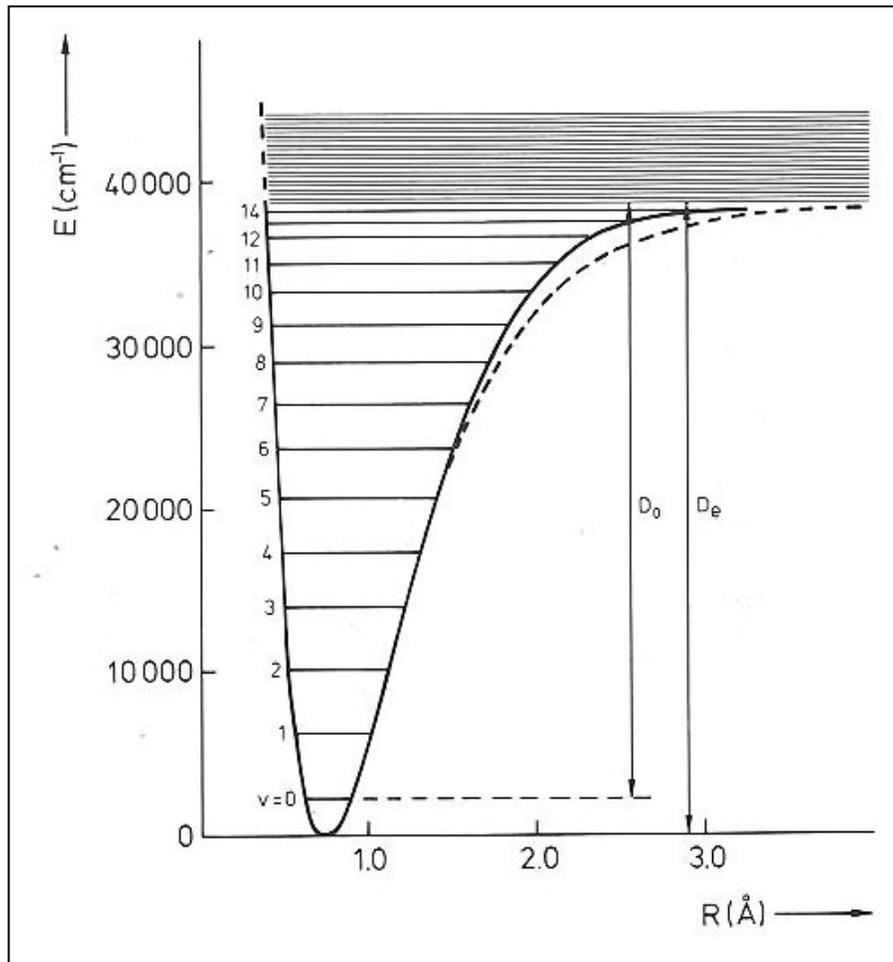


Fig. 13.29 The dissociation energy of a molecule, D_0 , differs from the depth of the potential well, D_e , on account of the zero-point energy of the vibrations of the bond.

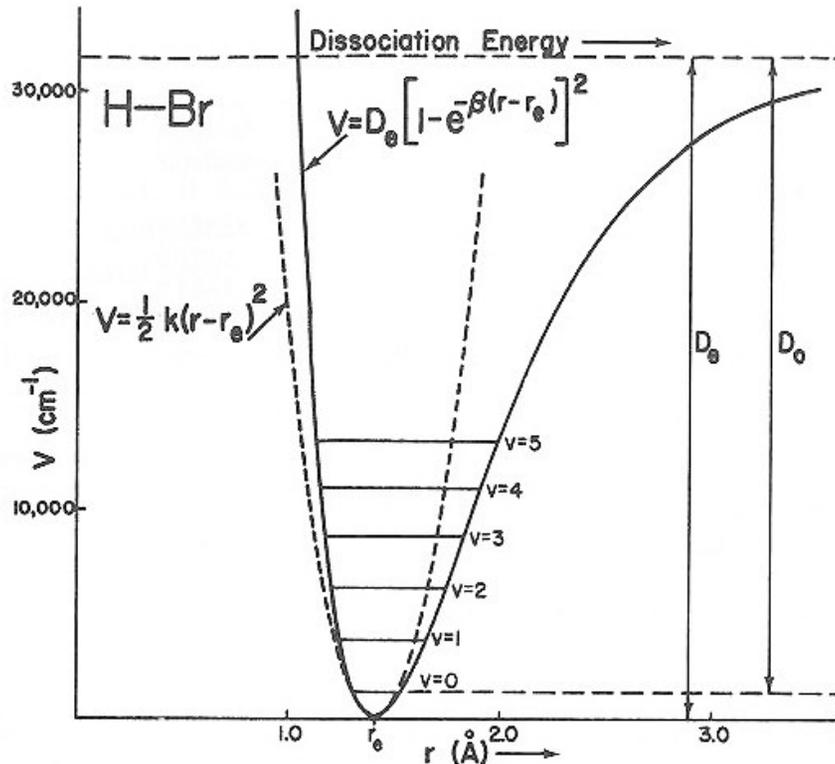


Fig. 3-10. The Morse potential (solid line) and harmonic oscillator potential (dashed line) which best describe the vibrational states of HBr. The parameters used are: $D_e = 31,590 \text{ cm}^{-1}$, $\beta = 1.811 \text{ \AA}^{-1}$, $k = 103,600 \text{ cm}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$, $r_e = 1.414 \text{ \AA}$, $\bar{\omega}_e = 2649.67 \text{ cm}^{-1}$, and $\bar{\omega}_e x_e = 45.21 \text{ cm}^{-1}$.

Symmetry and Spectroscopy. Harris & Bertolucci

Potencial de Morse

$$V = D_e \left(1 - e^{-\beta R}\right)^2$$

Níveis de energia:

$$E_v = \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e X_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2$$

Parâmetros típicos (HBr)

$$D_e = 31590 \text{ cm}^{-1} = 3.92 \text{ eV}$$

$$\beta = 1.81 \text{ \AA}$$

$$k = 103600 \text{ cm}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$$

$$R_e = 1.41 \text{ \AA}$$

$$\omega_e = 2649.67 \text{ cm}^{-1}$$

$$\omega_e X_e = 45.2 \text{ cm}^{-1}$$

Potencial de Morse

$$V = D_e \left(1 - e^{-a(R-R_e)}\right)^2$$

$$a = \sqrt{\frac{\mu}{2D_e}} \omega$$

Níveis de energia:

$$E_v = (v + \frac{1}{2})h\omega - (v + \frac{1}{2})^2 X_e h\omega$$

$$\tilde{\nu} = \frac{\omega}{2\pi c}$$

$$\frac{E_v}{hc} = (v + \frac{1}{2})\tilde{\nu} - (v + \frac{1}{2})^2 X_e \tilde{\nu}$$

Transição $v \rightarrow v + 1$:

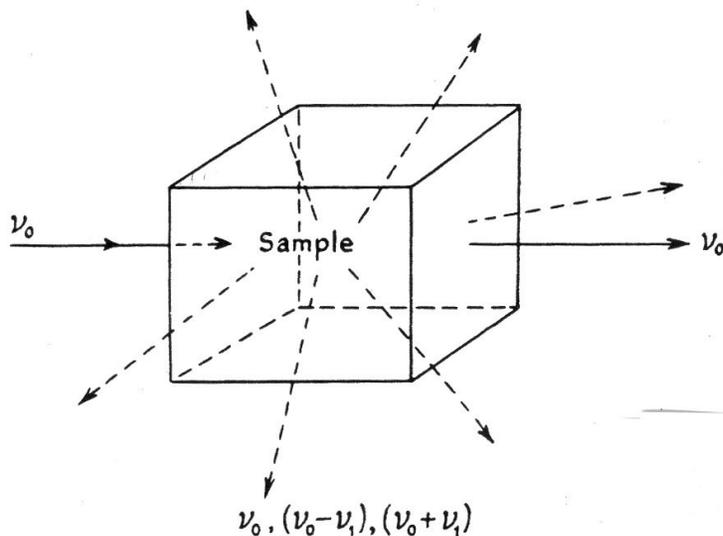
$$\frac{(E_{v+1} - E_v)}{hc} = \tilde{\nu} - 2(v+1)X_e \tilde{\nu} = (1 - 2X_e)\tilde{\nu} - 2vX_e \tilde{\nu}$$

Um gráfico de ΔE vs v permite determinar os coeficientes da reta ($a - bv$) e determinar a profundidade do mínimo do potencial D_e , o *zero point energy level* e a energia de dissociação da molécula.

Exemplo: níveis vibracionais do HCl (Ref: *Físico Química*. Atkins & de Paula)

Espectroscopia Raman

Técnica relacionada com a luz espalhada pelas moléculas quando estas executam rotações ou vibrações. Ao incidir luz monocromática sobre o sistema molecular, uma parte da luz passa sem ser afetada e uma pequena parte (0.1%) da luz é espalhada em todas as direções.



A **radiação espalhada** contém fons da mesma frequência da luz incidente (ν_0) e fons de frequências ($\nu_0 + \nu_1$) e ($\nu_0 - \nu_1$).

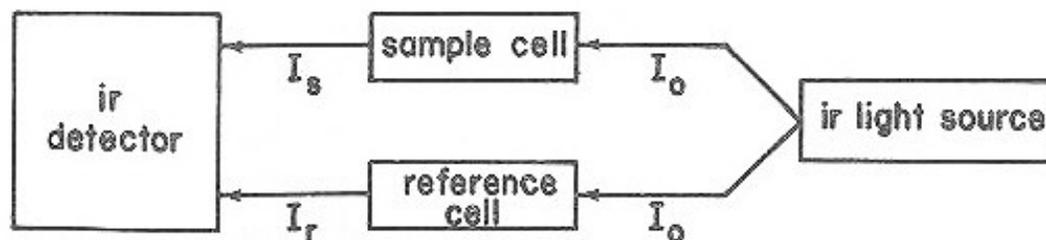
Espectroscopia Raman

Este fenômeno foi predito por Smekal em 1923 e foi observado por Raman em 1928.

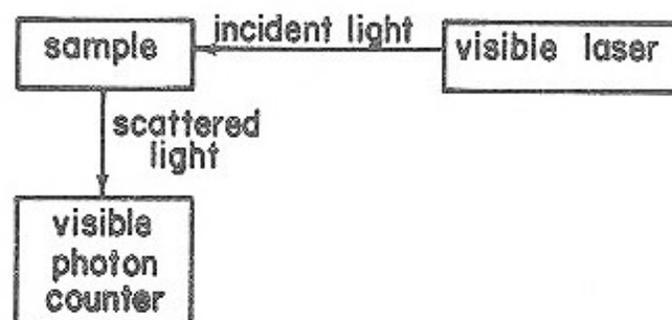
Fontes de luz: lâmpadas de Hg (4358 Å) até 1960
lasers de He-Ne (6328 Å), de Argônio (4880 e 5145 Å) e
de kryptônio (5681 e 6471 Å)

A fonte de luz deve ser monocromática, intensa, direcionável, coerente e polarizável.

Espectroscopia infravermelha e Espectroscopia Raman



An Infrared Experiment



A Raman Experiment

Diagrama esquemático de um espectrômetro infravermelho e de um espectrômetro Raman. Neste último não se observa a luz transmitida senão a luz espalhada.

Symmetry and Spectroscopy. Harris & Bertolucci

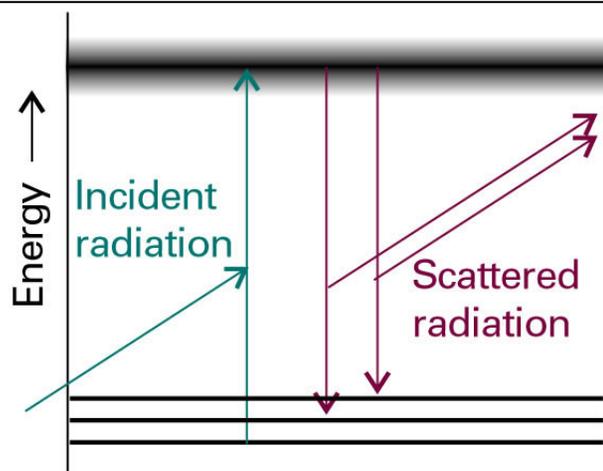


Fig. 13.1 In Raman spectroscopy, an incident photon is scattered from a molecule with either an increase in frequency (if the radiation collects energy from the molecule) or—as shown here for the case of scattered Stokes radiation—with a lower frequency if it loses energy to the molecule. The process can be regarded as taking place by an excitation of the molecule to a wide range of states (represented by the shaded band), and the subsequent return of the molecule to a lower state; the net energy change is then carried away by the photon.

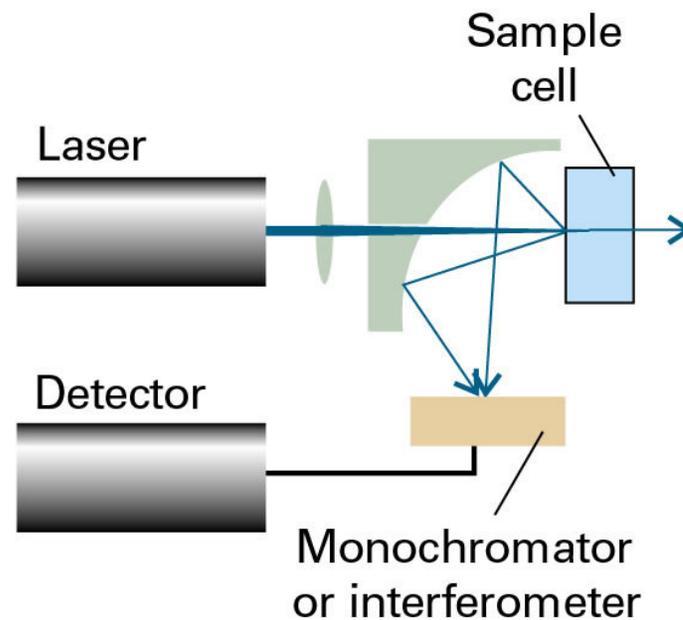


Fig. 13.3 A common arrangement adopted in Raman spectroscopy. A laser beam first passes through a lens and then through a small hole in a mirror with a curved reflecting surface. The focused beam strikes the sample and scattered light is both deflected and focused by the mirror. The spectrum is analysed by a monochromator or an interferometer.

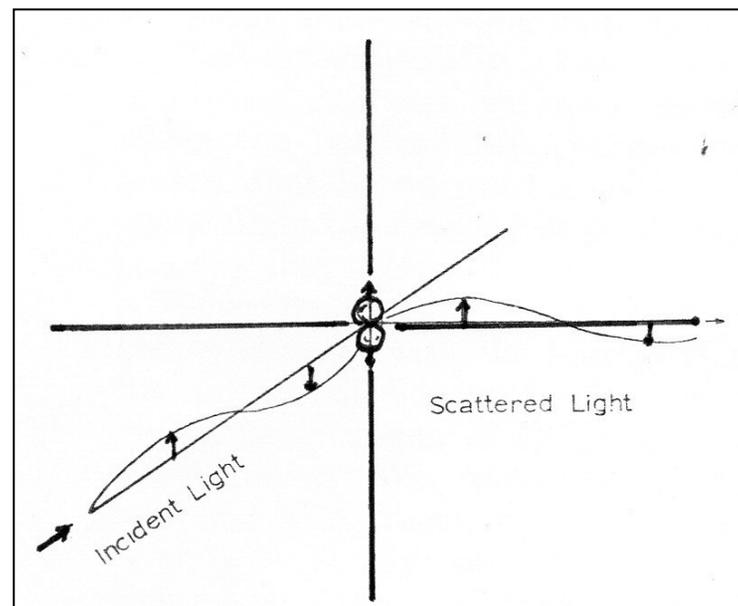
Mecanismo da Espectroscopia Raman

Consideremos a interação entre a radiação incidente e uma molécula diatômica.

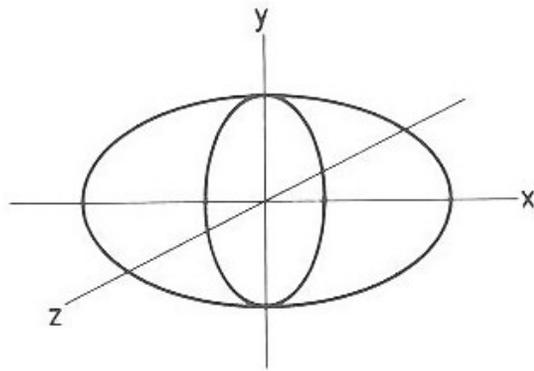
A molécula sofre a ação da componente elétrica da luz incidente (v_0). O espalhamento do **efeito Raman** se deve ao deslocamento dos eletrons sob a influência deste campo oscilante, o qual induz um dipolo oscilante na molécula. Este dipolo vai emitir radiação em todas as direções, menos na linha de ação do dipolo.

A figura mostra a detecção da luz espalhada numa direção a 90° da radiação incidente.

Raman spectroscopy in inorganic chemistry
R.S. Tobias. J. Chem. Educ. **44**, 2 (1967)



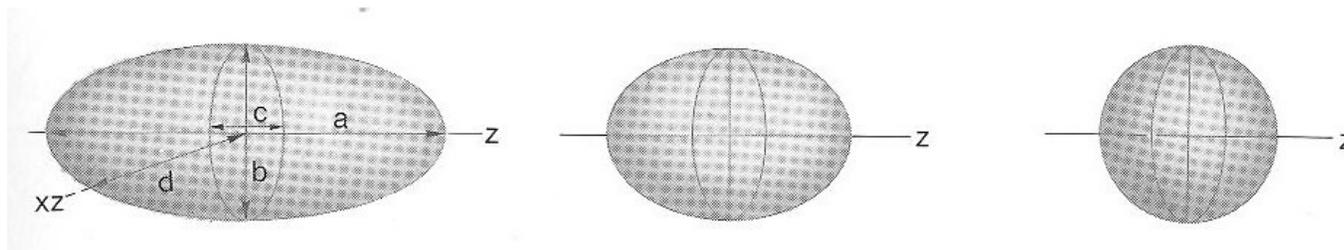
O momento dipolar induzido (**M**) depende da amplitude da componente elétrica da radiação (**E**) e a **polarizabilidade** (α) da molécula: **M** = α **E**



$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix}$$

Figure 5.14 The polarizability ellipsoid.

O **efeito Raman** se baseia na mudança da **polarizabilidade** molecular quando a molécula executa vibrações e/ou rotações. A espectroscopia **infravermelha** baseia-se na mudança do **momento dipolar** quando a molécula executa vibrações.



Regras de seleção da atividade Raman e infravermelha

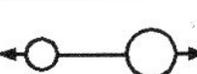
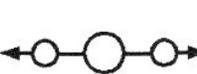
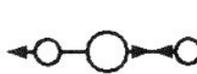
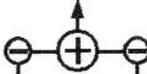
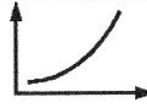
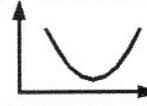
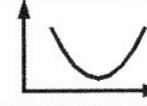
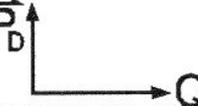
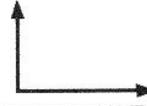
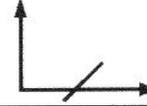
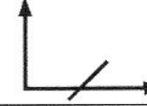
molecule					
vibration					
change of α with Q					
$\frac{d\alpha}{dQ}$	$\neq 0$	$\neq 0$	$\neq 0$	$= 0$	$= 0$
Raman active	yes	yes	yes	no	no
change of \vec{P}_D with Q					
$\frac{d\vec{P}_D}{dQ}$	$= 0$	$\neq 0$	$= 0$	$\neq 0$	$\neq 0$
infrared active	no	yes	no	yes	yes

Fig. 9.4. Selection rules for Raman activity and for infrared activity of vibrations.

O momento dipolar induzido (**M**) depende da amplitude da componente elétrica da radiação ($\mathbf{E} = E_0 \cos 2\pi \nu t$) e a **polarizabilidade** (α) da molécula:

$$M = \alpha E = \alpha E_0 \cos(2\pi \nu_0 t)$$

Numa molécula não isotrópica:
(analogamente para M_y e M_z)

$$M_x = \alpha_{xx} E_x + \alpha_{xy} E_y + \alpha_{xz} E_z$$

O coeficiente ($\alpha_{xy} E_y$) indica o **momento dipolar** induzido na direção x por um campo elétrico polarizado no eixo y . O **tensor** α tem apenas 6 componentes pois $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$. Se qualquer uma dessas componentes muda durante uma vibração ou rotação molecular, o critério para uma linha ou uma banda no **espectro Raman** é satisfeito.

No limite de pequenas vibrações da coordenada normal q_v :

$$\alpha = \alpha^0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_v} \right)_o q_v = \alpha^0 + \alpha' q_i$$

Componente elétrica da radiação: $E = E^0 \cos(2\pi\nu t)$

Modo normal de vibração: $q_i = q_{i0} \cos(2\pi\nu_i t)$

Momento dipolar induzido: $M = (\alpha + \alpha' q_i)E$

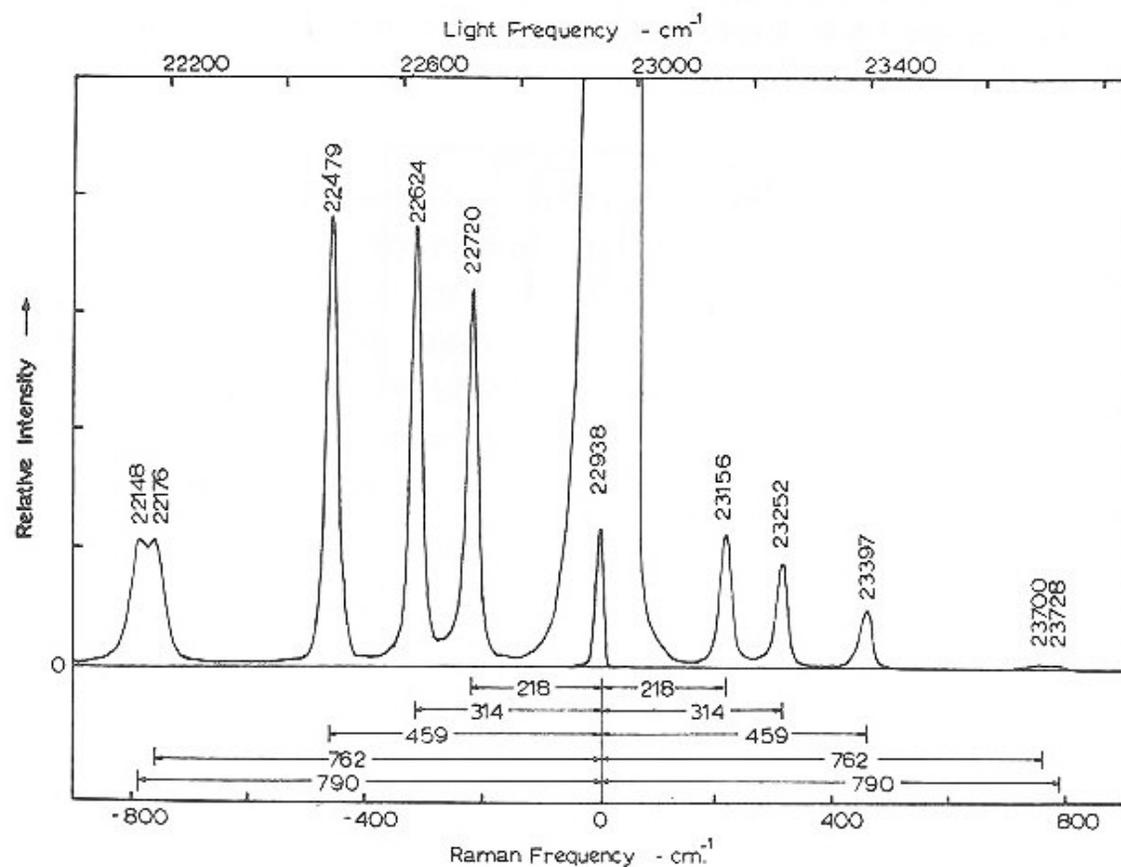
$$M = \alpha^0 E^0 \cos(2\pi\nu t) + \frac{1}{2} \alpha' q_i E^0 \cos(2\pi(\nu - \nu_i)t) + \frac{1}{2} \alpha' q_i E^0 \cos(2\pi(\nu + \nu_i)t)$$

Na descrição clássica do efeito Raman, a radiação espalhada contém três frequências (ν , $\nu - \nu_i$, $\nu + \nu_i$) nas quais o momento dipolar induzido vai oscilar. Estas frequências determinam as bandas Rayleigh, Stokes e anti Stokes

Observações:

- 1- Todas as moléculas lineares e diatómicas são Raman ativas, o que permite estudar moléculas proibidas por espectroscopia de microondas.
- 2- Moléculas esféricas (CH_4 , SF_6) são Raman e microondas inativas
- 3 – A regra de seleção para Raman rotacional é $\Delta J = \pm 2$
- 4 – A regra de seleção vibracional é $\Delta \nu = \pm 1$

Espectro Raman do CCl_4

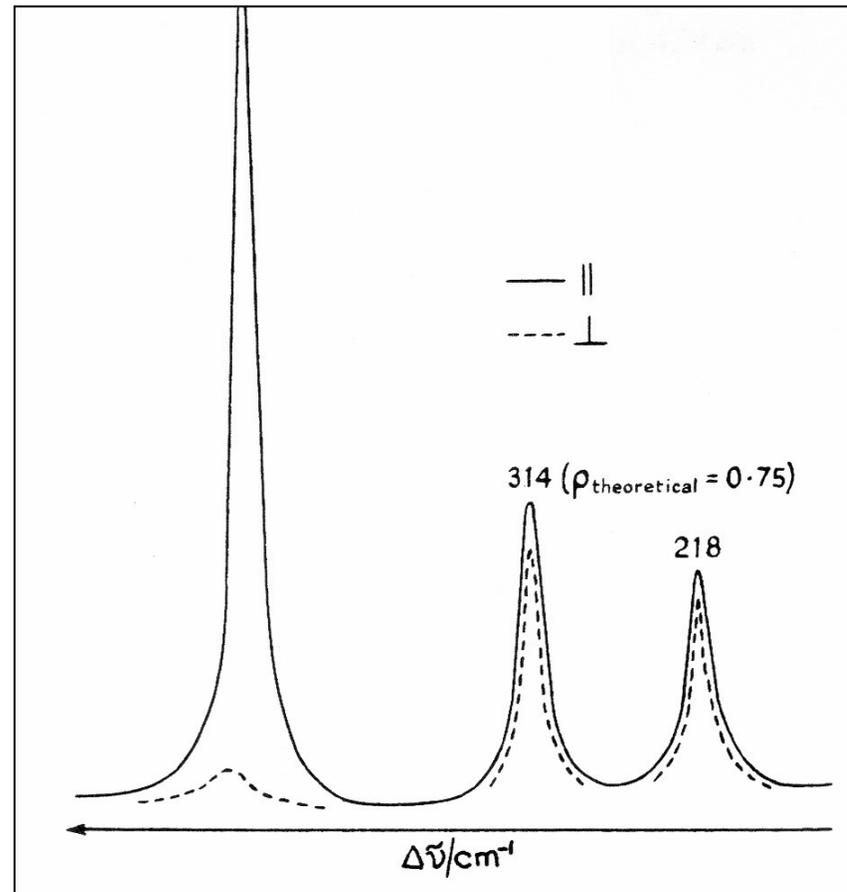


Neste espectro vibracional o espalhamento Rayleigh está centrado em $\nu_0 = 22938 \text{ cm}^{-1}$, a linha de emissão de uma lâmpada de Hg usada como fonte de luz. Os números indicam os desvios da posição das bandas, em cm^{-1} , em relação a radiação incidente.

Fig. 3-2. The Raman spectrum of carbon tetrachloride showing both the Stokes and anti-Stokes portions of the spectrum. Reproduced from R.S. Tobias, *J. Chem. Ed.*,

Symmetry and Spectroscopy
Harris & Bertolucci

Espectro Raman do CCl_4

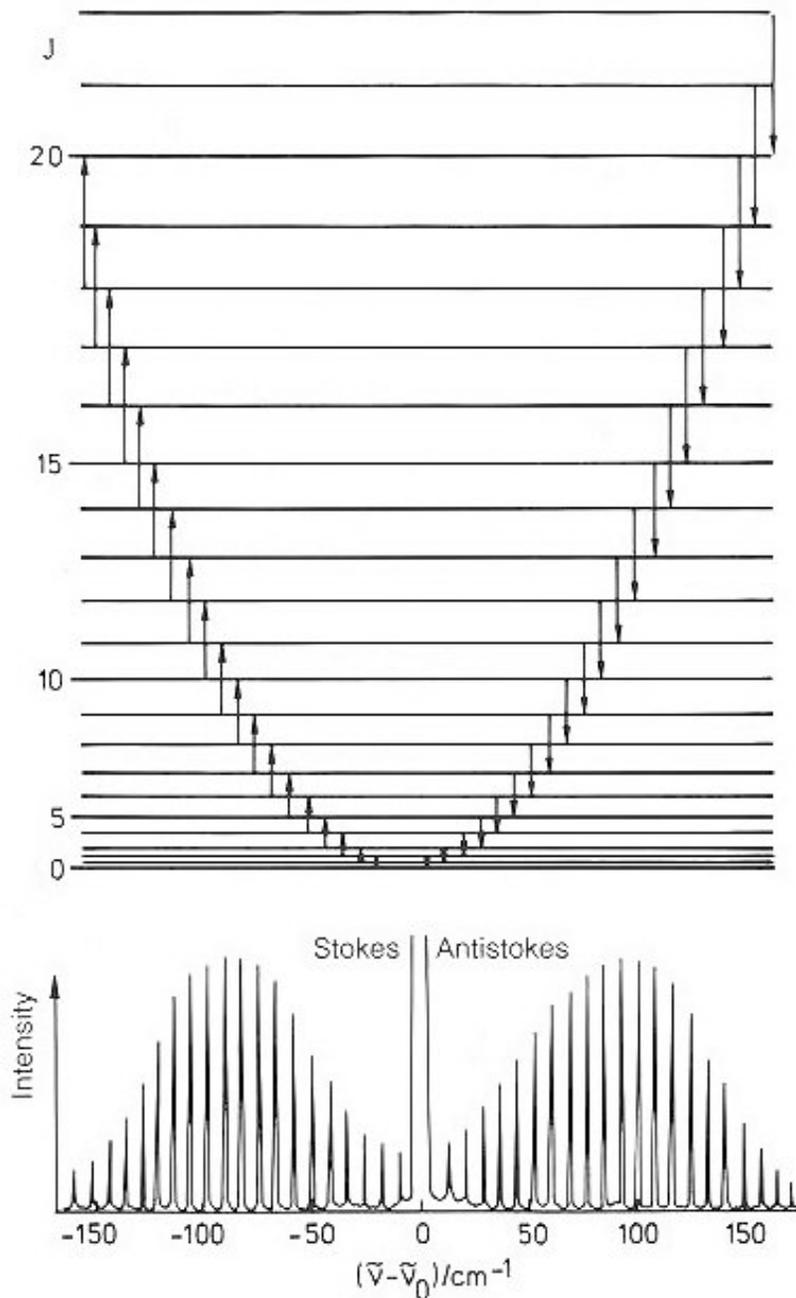


Espectro Raman rotacional

Espectro Raman rotacional de uma molécula diatômica. O espectro consiste de linhas igualmente espaçadas por uma distância $4B$

A regra de seleção é: $\Delta J = \pm 2$

O deslocamento (*Raman shift*) $\nu - \nu_1$ é negativo para as linhas Stokes e positivo para as anti-Stokes



Molecular Physics and Elements of Quantum Chemistry. Haken & Wolf

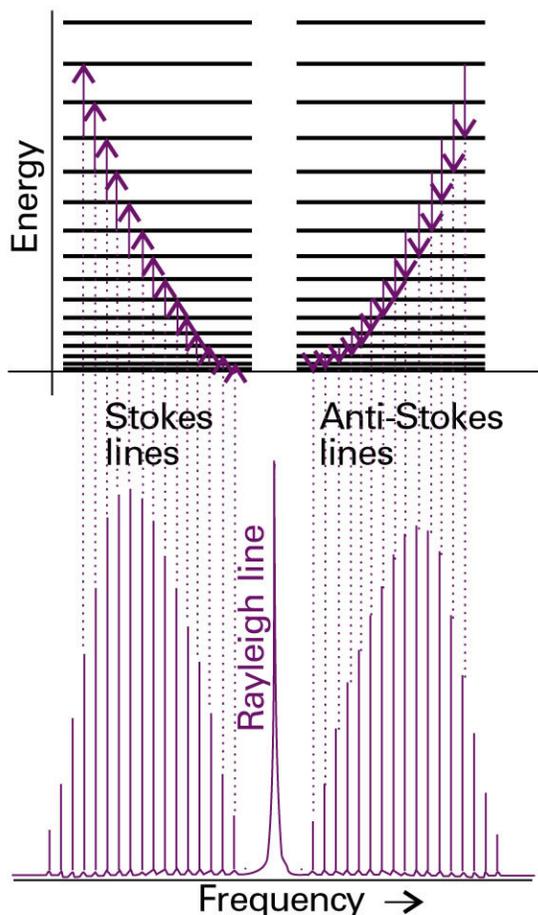


Fig. 13.21 The rotational energy levels of a linear rotor and the transitions allowed by the $\Delta J = \pm 2$ Raman selection rules. The form of a typical rotational Raman spectrum is also shown. The Rayleigh line is much stronger than depicted in the figure; it is shown as a weaker line to improve visualization of the Raman lines.

Espectro Raman Rotacional

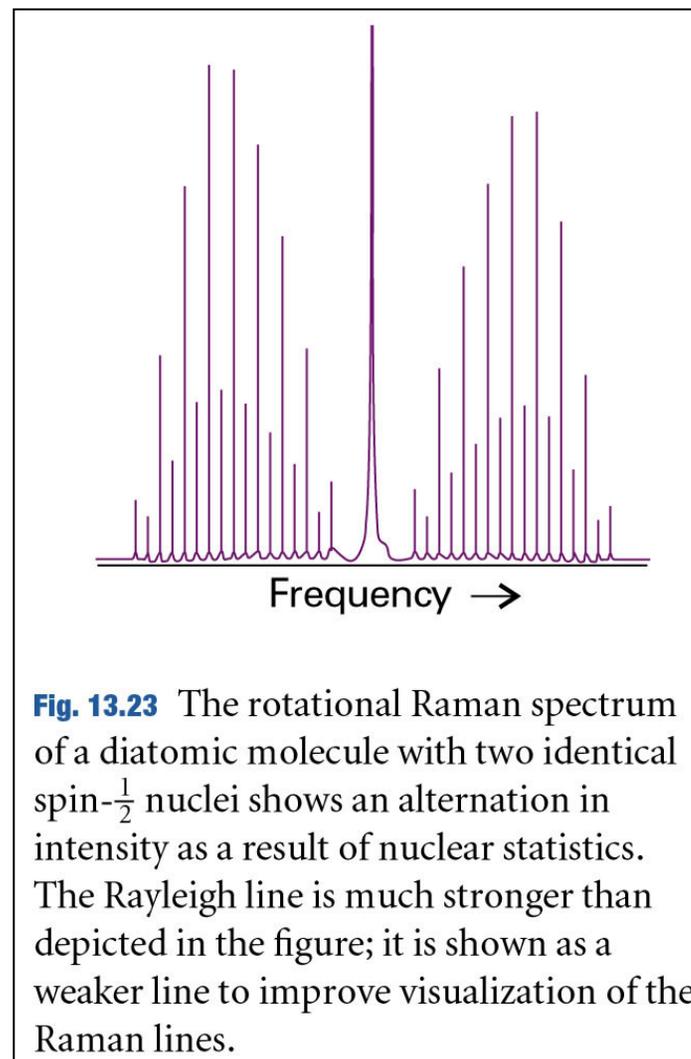
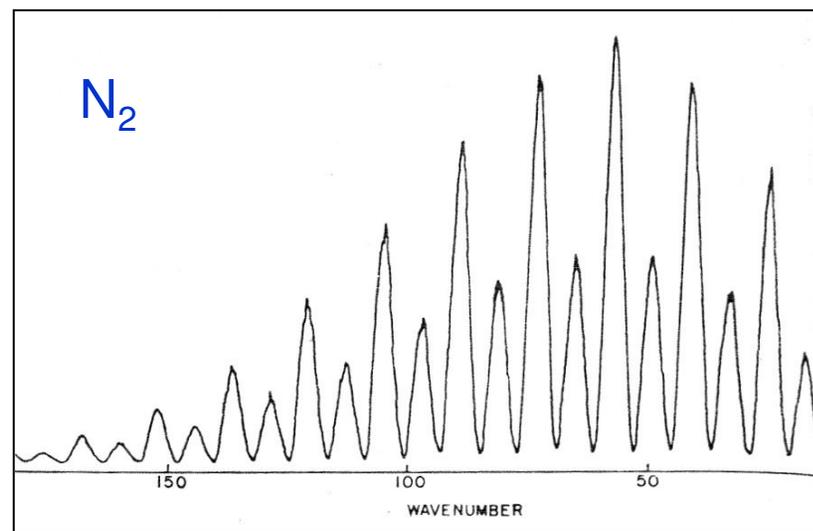
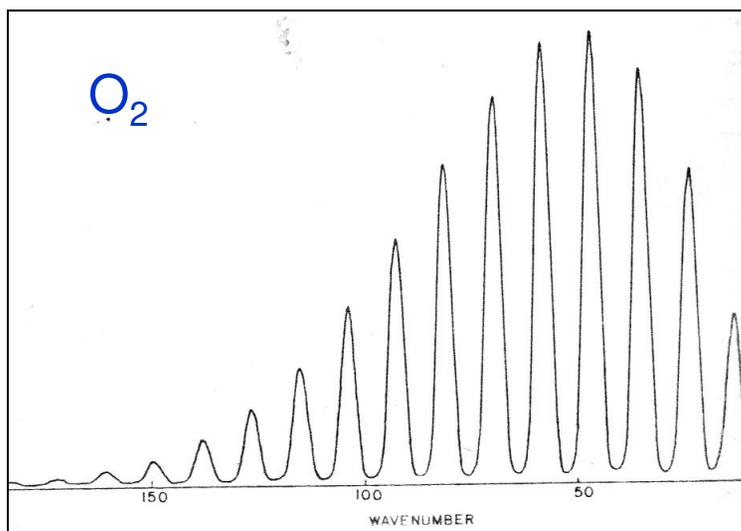


Fig. 13.23 The rotational Raman spectrum of a diatomic molecule with two identical spin- $\frac{1}{2}$ nuclei shows an alternation in intensity as a result of nuclear statistics. The Rayleigh line is much stronger than depicted in the figure; it is shown as a weaker line to improve visualization of the Raman lines.

Espectro Raman rotacional de moléculas diatômicas



Espectro Raman de rotação de moléculas diatômicas com dois núcleos idênticos de spin $I=1$ (^{14}N) e $I=0$ (^{16}O). A **degenerescência nuclear** provoca a **alternância** das Intensidades das linhas no primeiro caso. Esta degenerescência tem que ser levada em conta sempre que uma rotação provoca uma permuta (inversão) de núcleos equivalentes.

Atkins & de Paula, *Físico Química*
L.C. Hoskins, J. Chem. Educ. **52**, 568 (1975)

A intensidade das linhas no espectro rotacional é: $I(J) \cong g_n S_J \exp\left(\frac{E(J)}{k_B T}\right)$

onde g_n é o fator de degenerescência nuclear e

$$\left\{ \begin{array}{ll} S_J = \frac{(J+1)(J+2)}{(2J+3)} & \text{Stokes} \\ S_J = \frac{J(J-1)}{(2J-1)} & \text{Anti-Stokes} \end{array} \right.$$

Consideremos a função de onda total de uma molécula homonuclear, contendo as contribuições eletrônica, vibracional, rotacional e nuclear

$$\psi_{tot} = \psi_e \psi_v \psi_r \psi_n$$

Estamos interessados nas propriedades de inversão na função de onda total.

O operador inversão:

$$\hat{i}(x, y, z) \rightarrow (-x, -y, -z)$$

Aplicamos o operador inversão a cada função de onda

1 – os **estados eletrônicos** são simétricos frente a inversão de coordenadas:

$$\hat{i} \psi_e(\Sigma_g^+) \rightarrow \psi_e(\Sigma_g^+)$$

A única exceção é o O_2 , que tem um estado fundamental anti-simétrico frente a \hat{i}

2 – a **função de onda vibracional** de uma molécula diatômica depende apenas de r não sendo afetada pela operação de inversão:

$$\hat{i} \psi_v \rightarrow \psi_v$$

3 – no caso da **função de onda rotacional** – que é proporcional aos polinômios de Legendre - a operação de inversão provoca uma mudança de sinal se J é *ímpar*:

$$\hat{i} \psi_r(J \cdot \text{par}) \rightarrow \psi_r(J \cdot \text{par}) \qquad \hat{i} \psi_r(J \cdot \text{ímpar}) \rightarrow -\psi_r(J \cdot \text{ímpar})$$

4 - Aplicamos o operador inversão a **função de onda nuclear**.

Consideremos uma molécula com spin nuclear $\frac{1}{2}$. Sejam α e β as autofunções de S_z

As funções de onda nucleares são:

$$\psi_n^1 = \alpha(1)\alpha(2) \qquad \psi_n^3 = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)]$$

$$\psi_n^2 = \beta(1)\beta(2) \qquad \psi_n^4 = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$$

Os índices 1 e 2 se referem aos dois núcleos da molécula diatômica. Aplicamos o operador de inversão a estas quatro funções nucleares:

$$\hat{i}(\psi_n^1, \psi_n^2, \psi_n^3, \psi_n^4) \rightarrow (\psi_n^1, \psi_n^2, \psi_n^3, -\psi_n^4)$$

Ou seja, três funções de onda são simétricas frente a inversão e uma é assimétrica.

5 – Antes de construir as funções de onda total é necessário considerar o **Princípio de Exclusão** de Pauli, que exclui certos estados de rotação das moléculas

$$\hat{i} \psi_{tot} \rightarrow \psi_{tot} \quad \text{Bosones } l = 0, 1, 2, \dots$$

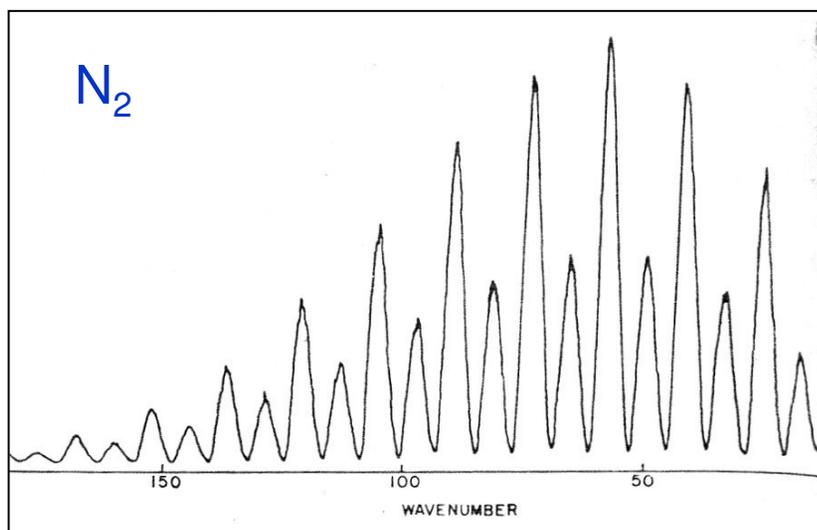
$$\hat{i} \psi_{tot} \rightarrow -\psi_{tot} \quad \text{Fermiones } l = 1/2, 3/2, \dots$$

A **função de onda total** pode ser construída de quatro formas:

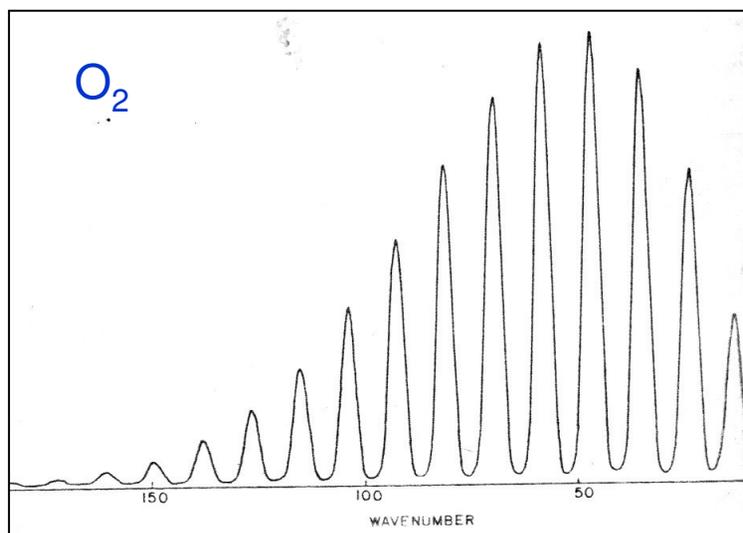
$$\psi_{tot} = \psi_e \psi_v \psi_r (J \cdot \textit{ímpar}) [(\psi_n^1, \psi_n^2, \psi_n^3)]$$

$$\psi_{tot} = \psi_e \psi_v \psi_r (J \cdot \textit{par}) [\psi_n^4]$$

Como consequência do spin nuclear, alguns níveis tem uma degenerescência alta.

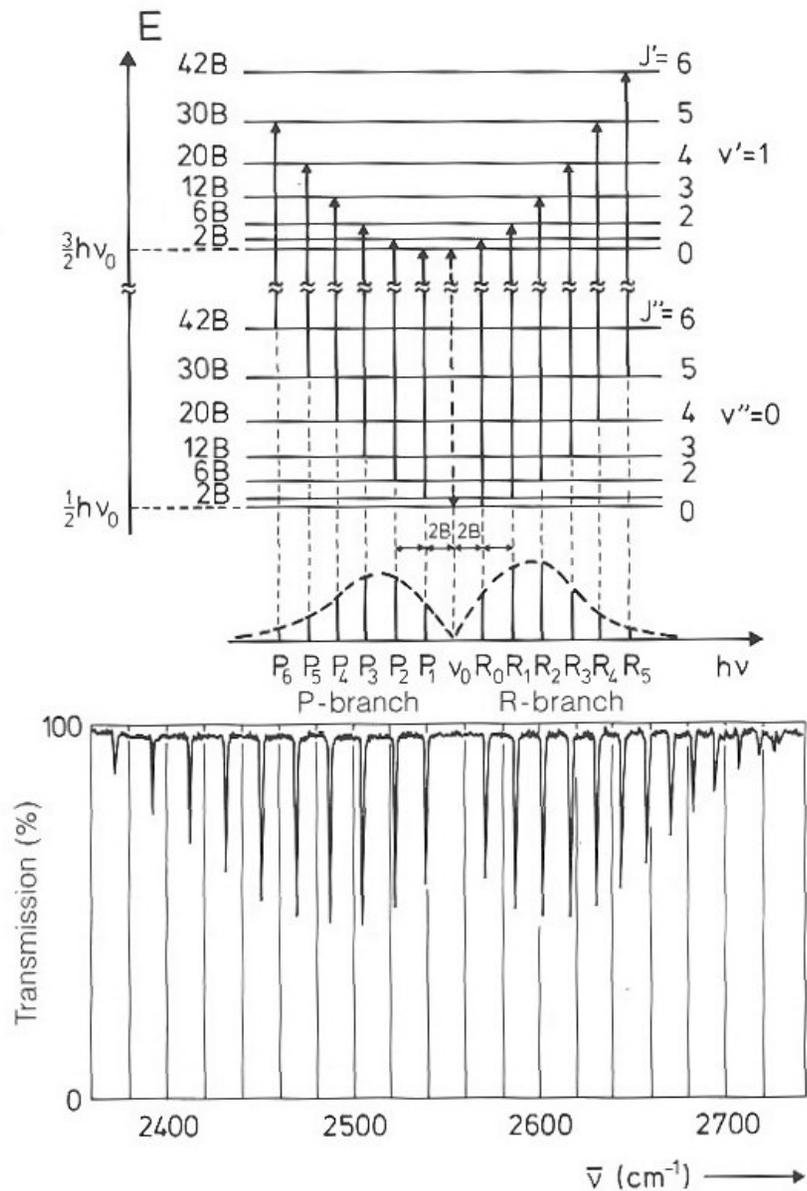


A amostra é preparada com ^{14}N cujo spin nuclear é $I = 1$. O espectro mostra uma série de linhas espaçadas por $\sim 8 \text{ cm}^{-1}$. O fator de **degenerescência nuclear**, $g_n = 6$ para J par, e $g_n = 3$ para J ímpar, provoca a **alternância** das Intensidades das linhas numa razão 1:2.



A amostra é preparada com ^{16}O ($I = 0$). O espectro mostra uma série de linhas espaçadas por $\sim 11.5 \text{ cm}^{-1}$. O espectro é típico de moléculas com $I = 0$ e não apresenta **alternância** das Intensidades das linhas. No espectro só estão presentes as linhas de J ímpar. As de J pas estão ausentes pelo Princípio de Pauli.

Espectros de vibração - rotação



Nos espectros vibracionais de alta resolução de moléculas diatômicas heteronucleares em fase gasosa se verifica que cada linha é constituída por um grande número de componentes, cuja separação é da ordem de 10 cm^{-1} . Esta estrutura é devida a transições rotacionais que acompanham a transição vibracional

Numa uma transição $v \rightarrow v + 1$, as absorções caem em três grupos denominados **ramo P** (transições $\Delta J = -1$), **ramo Q** (transições $\Delta J = 0$) e **ramo R** (linhas com $\Delta J = +1$). No espectro do HBr (figura) a rama Q não é permitida

Espectros de vibração - rotação

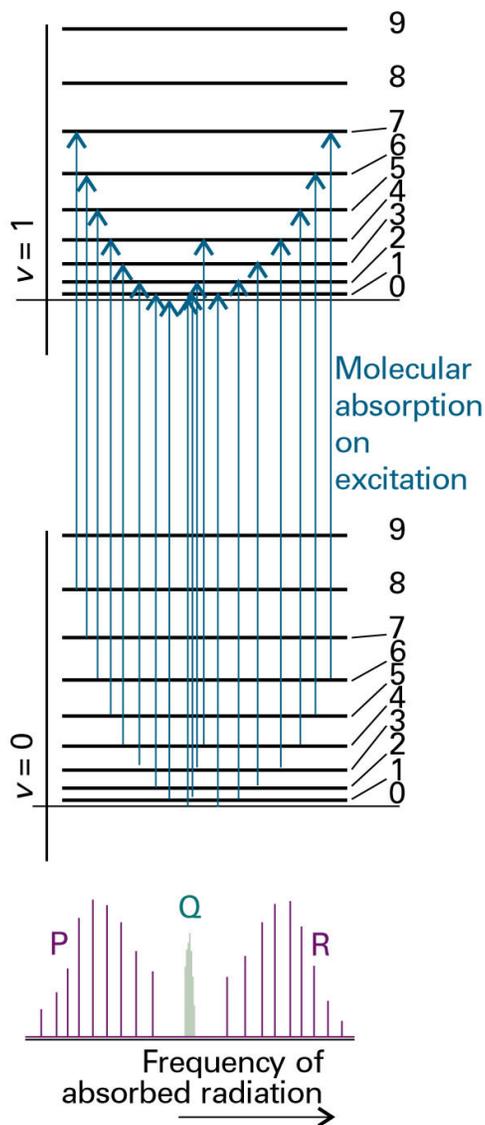


Fig. 13.35 The formation of P, Q, and R branches in a vibration–rotation spectrum. The intensities reflect the populations of the initial rotational levels.

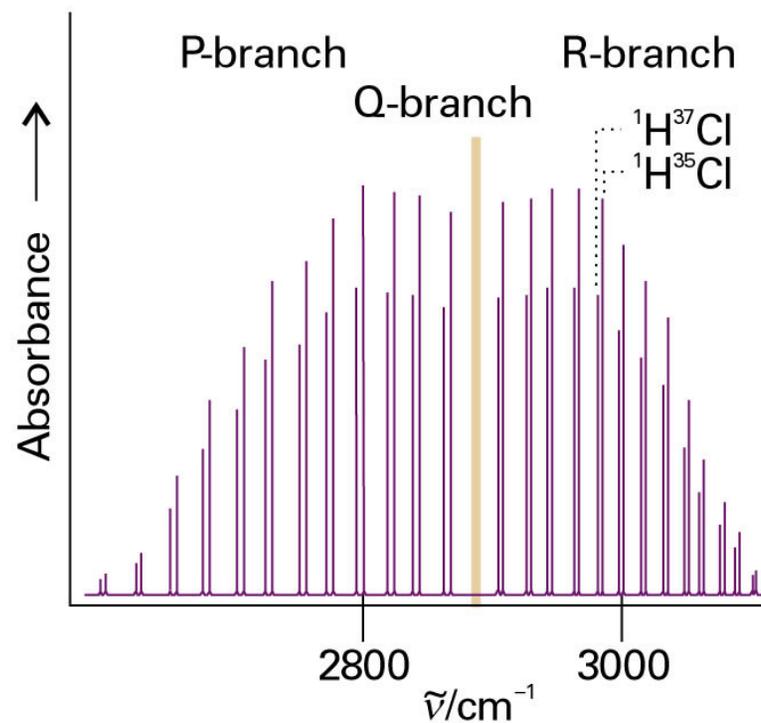


Fig. 13.34 A high-resolution vibration–rotation spectrum of HCl. The lines appear in pairs because H^{35}Cl and H^{37}Cl both contribute (their abundance ratio is 3:1). There is no Q branch, because $\Delta J = 0$ is forbidden for this molecule.

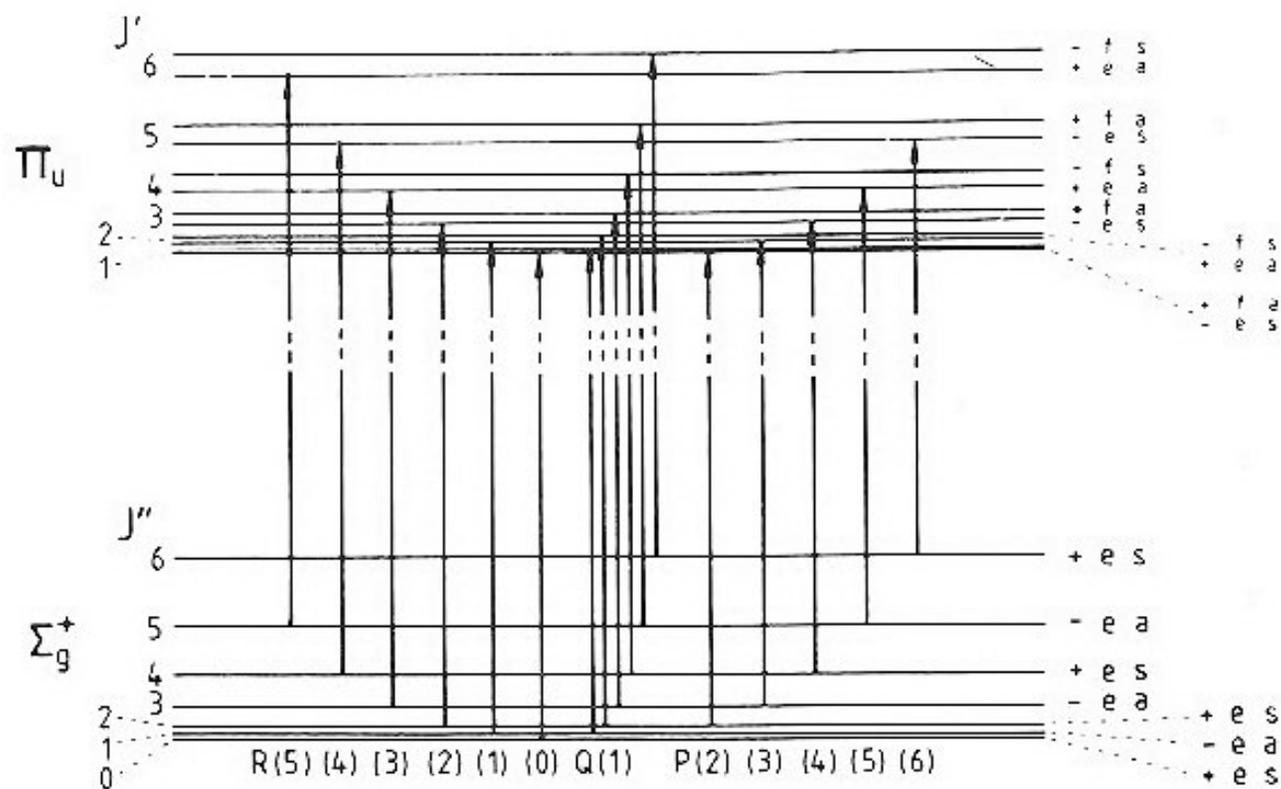


Figure 6.24 Rotational transitions accompanying a $\Pi_u - \Sigma_g^+$ infrared vibrational transition in a $D_{\infty h}$ linear polyatomic molecule. For $C_{\infty v}$ the g and u subscripts and s and a labels should be dropped.

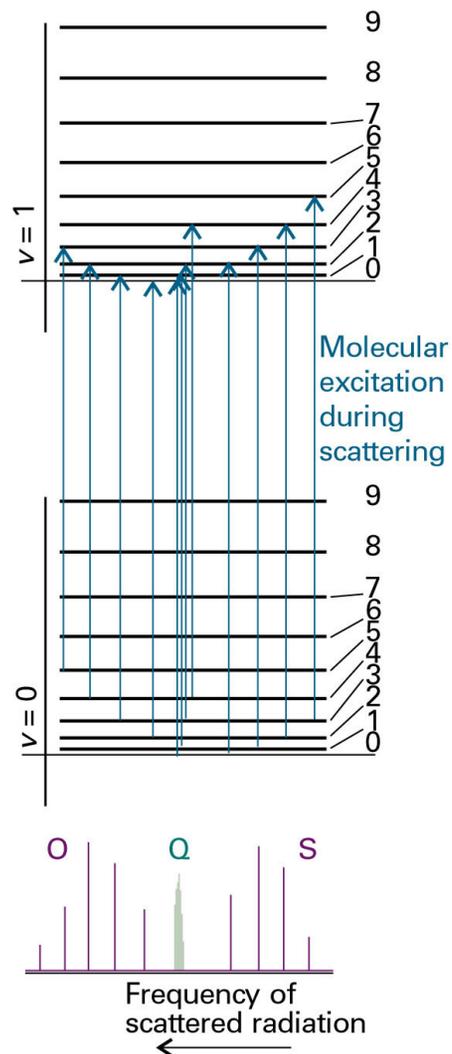


Fig. 13.37 The formation of O, Q, and S branches in a vibration–rotation Raman spectrum of a linear rotor. Note that the frequency scale runs in the opposite direction to that in Fig. 13.35, because the higher energy transitions (on the right) extract more energy from the incident beam and leave it at lower frequency.

Espectro Raman de vibração rotação

ramo O ($\Delta J = -2$), ramo Q ($\Delta J = 0$) e ramo S ($\Delta J = +2$)

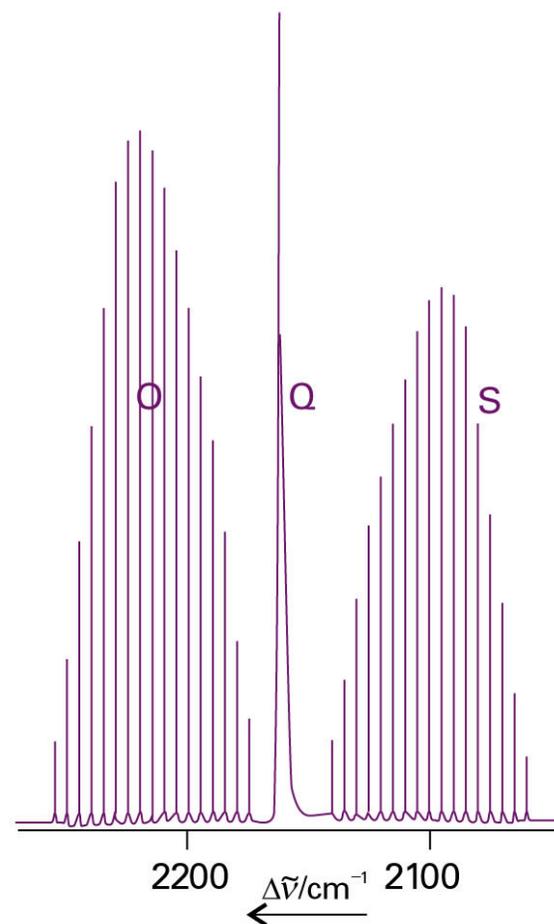
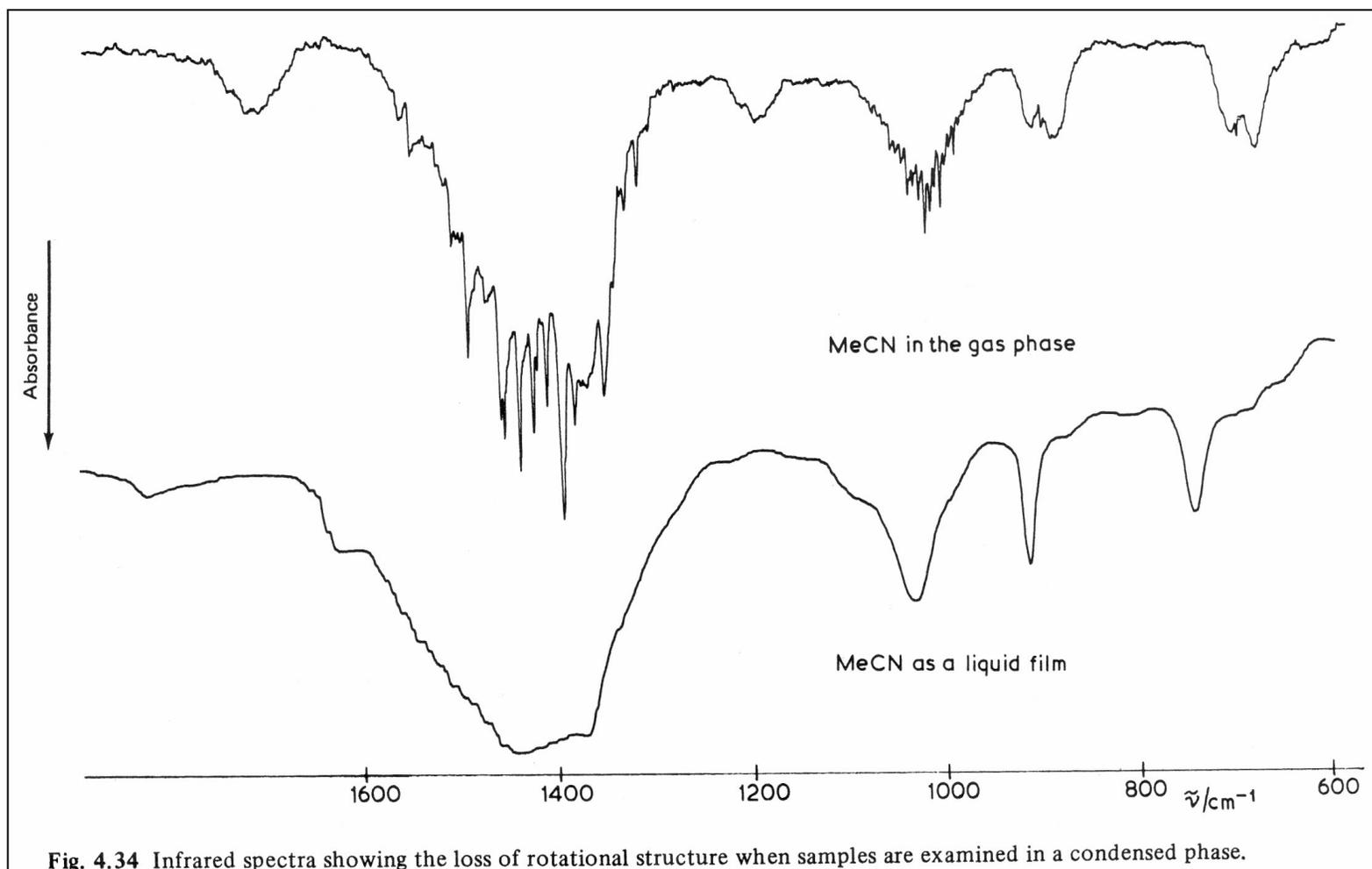


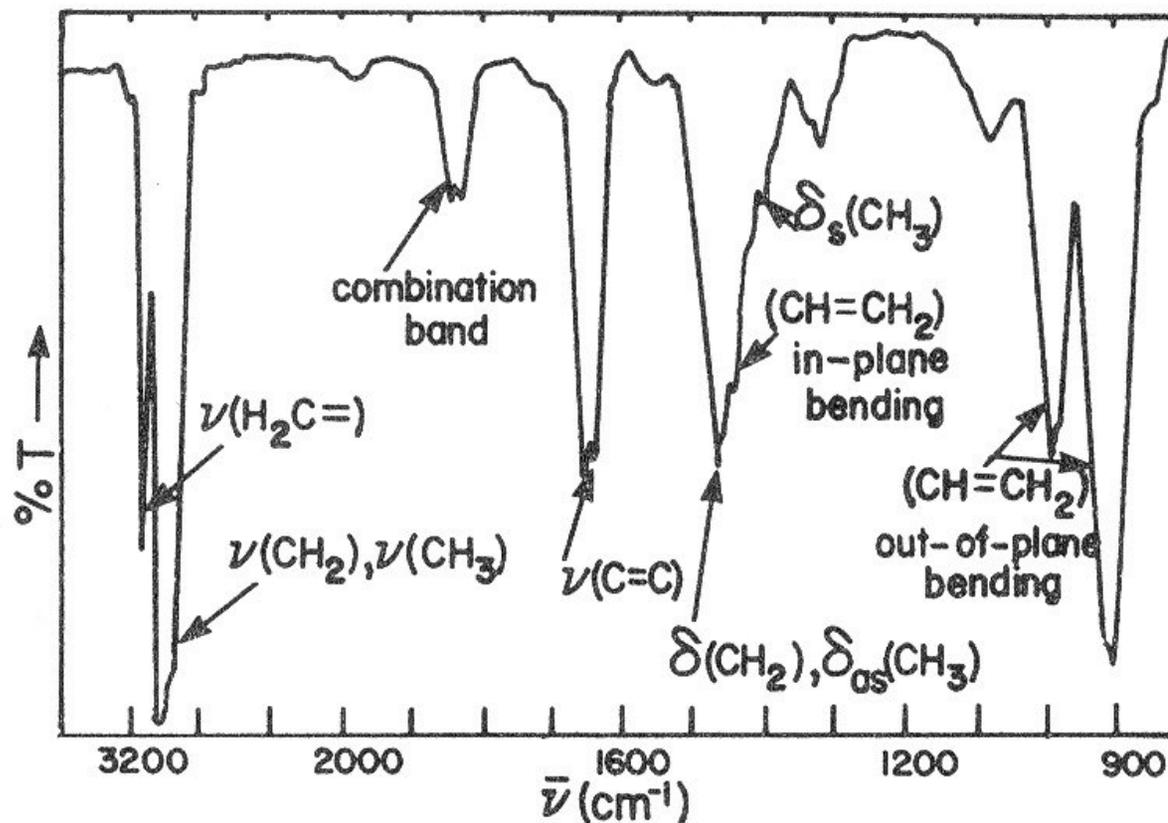
Fig. 13.38 The structure of a vibrational line in the vibrational Raman spectrum of carbon monoxide, showing the O, Q, and S branches.

Espectro infravermelho na fase líquida e na fase gasosa



Spectroscopy. Ed. Straugham & Walker (Chapman Hall, 1976)

A espectroscopia infravermelha como técnica de caracterização



Symmetry and Spectroscopy. Harris & Bertolucci

Table 13.3 Typical vibrational wavenumbers, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$

C—H stretch	2850–2960
C—H bend	1340–1465
C—C stretch, bend	700–1250
C=C stretch	1620–1680
C≡C stretch	2100–2260
O—H stretch	3590–3650
H-bonds	3200–3570
C=O stretch	1640–1780
C≡N stretch	2215–2275
N—H stretch	3200–3500
C—F stretch	1000–1400
C—Cl stretch	600–800
C—Br stretch	500–600
C—I stretch	500
CO ₃ ²⁻	1410–1450
NO ₃ ⁻	1350–1420
NO ₂ ⁻	1230–1250
SO ₄ ²⁻	1080–1130
Silicates	900–1100

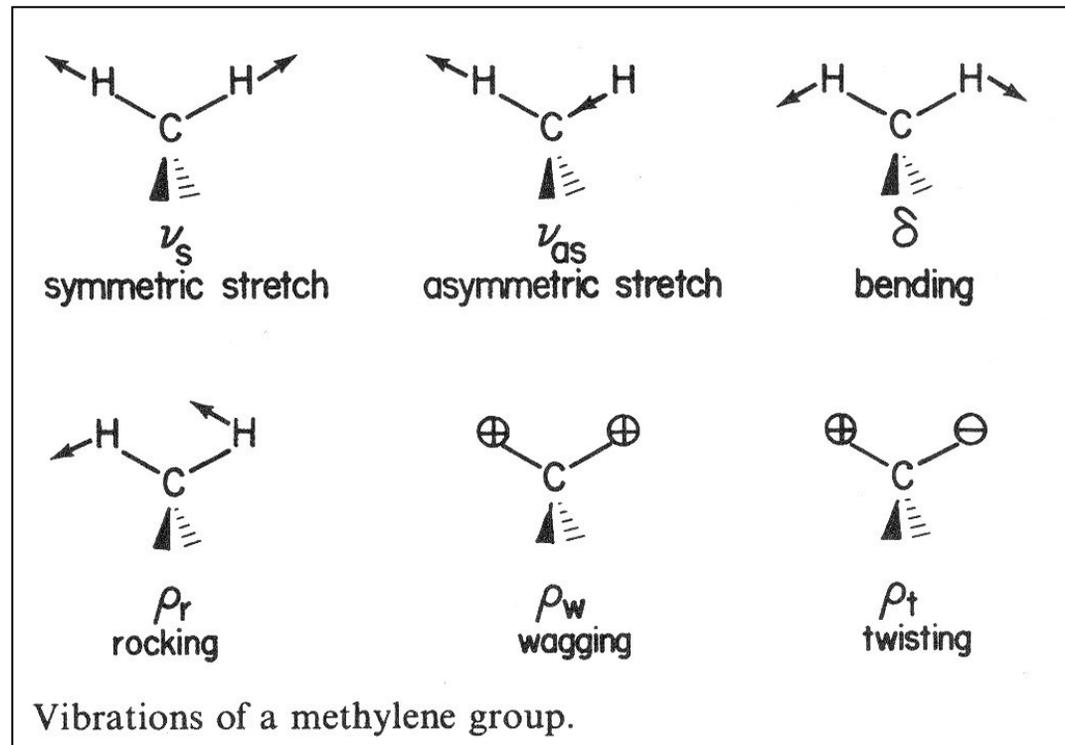
Data: L.J. Bellamy, *The infrared spectra of complex molecules* and *Advances in infrared group frequencies*. Chapman and Hall.

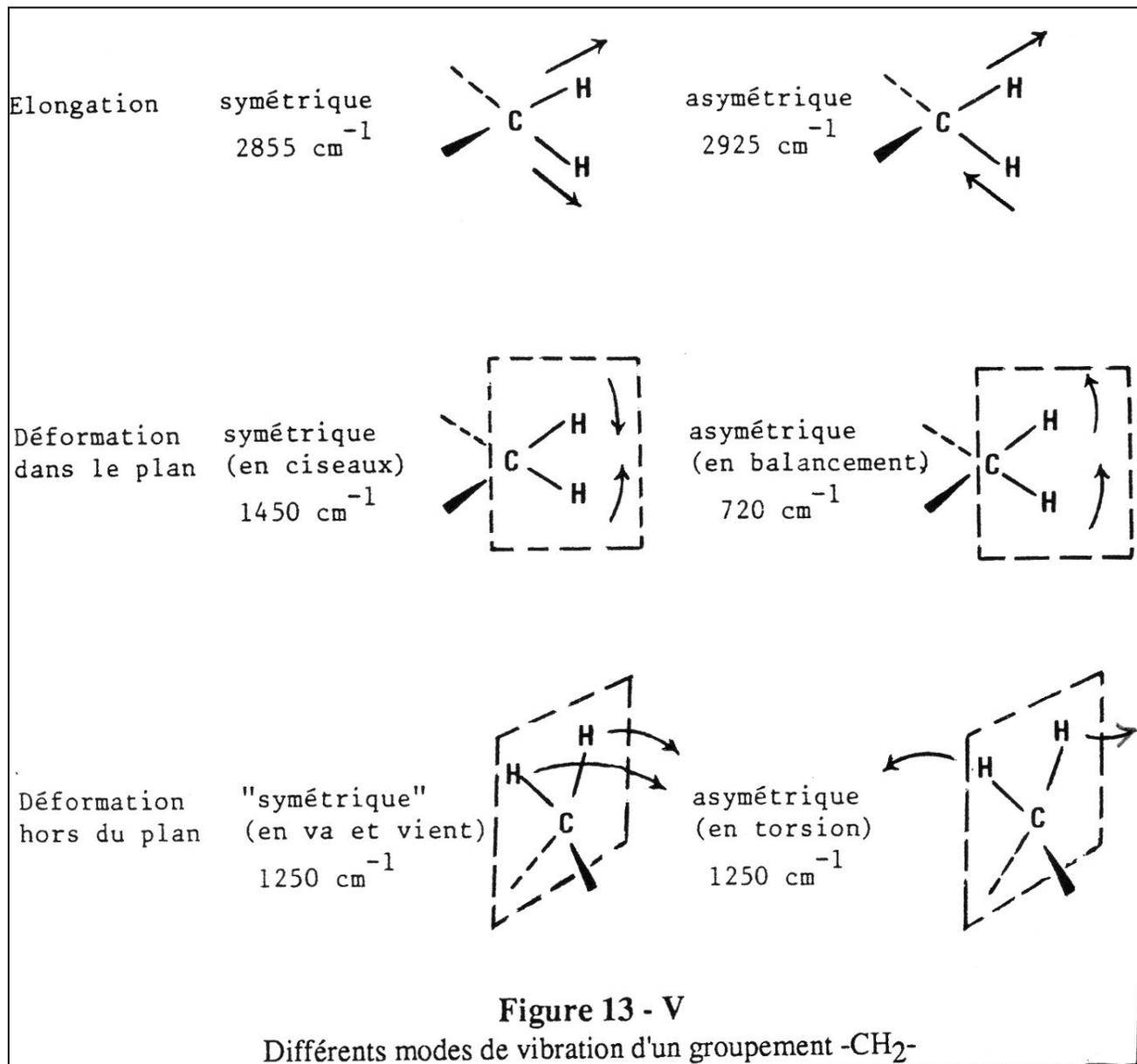
Descrição dos modos de vibração

Modos de estiramento simétrico

Modos de estiramento anti simétrico

Modos de flexão (deformação angular)





Efeito da massa dos átomos envolvidos na vibração

liaisons :	C - H	C - C	C - O	C - Cl	C - Br	C - I
fréquences en cm^{-1}	3 000	1 200	1 100	800	550	500

Tipo de ligação (simples, dupla ou tripla)

liaisons :	C - C	C = C	C \equiv C
fréquences en cm^{-1}	1 200	1 650	2 200

Table 6.3 Typical bond-stretching and angle-bending group vibration wavenumbers $\tilde{\nu}$.

Bond-stretching		Bond-stretching	
Group	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Group	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$
$\equiv\text{C}-\text{H}$	3300	$-\text{O}-\text{H}$	3600 [†]
$=\text{C}-\text{H}$	3020	$>\text{N}-\text{H}$	3350
except $\text{O}=\text{C}-\text{H}$	2800	$>\text{P}=\text{O}$	1295
$>\text{C}-\text{H}$	2960	$>\text{S}=\text{O}$	1310
$-\text{C}\equiv\text{C}-$	2050	Angle-bending	
$>\text{C}=\text{C}<$	1650	$\equiv\text{C}-\text{H}$	700
$>\text{C}-\text{C}<$	900	$=\text{C}-\text{H}$	1100
$>\text{Si}-\text{Si}<$	430	$-\text{C}-\text{H}$	1000
$>\text{C}=\text{O}$	1700	$>\text{C}-\text{H}$	1450
$-\text{C}\equiv\text{N}$	2100	$\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}$	300
$>\text{C}-\text{F}$	1100		
$>\text{C}-\text{Cl}$	650		
$>\text{C}-\text{Br}$	560		
$>\text{Cl}-\text{I}$	500		

Problemas e Exercícios

Espectroscopia infravermelha: moléculas

Atkins + de Paula, *Físico Química* (7^a ed) – Cap. 16, Exercícios 13 a 24;
Problemas 6 e 12

Harris + Bertolucci, *Symmetry and Spectroscopy* – Prob. 3.7, 16, 17 e 18.

Hollas, *Modern Spectroscopy* (2nd ed) – Prob. 5-8 e 6-1, 6-2 e 6-3

Griffiths + Thomes, *Calculations in Advanced Physical Chemistry* - 10.4 e 5

Tipler + Llewelyn, *Física Moderna* – Problemas 9.26 + 9.43 a 9.45

Karplus + Porter, *Atoms and molecules* – Chap 7