



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

SFI 5800 Espectroscopia Física

Espectroscopia eletrônica: moléculas

Prof. Dr. José Pedro Donoso

Espectroscopia Eletrônica

1 - Moléculas : estados eletrônicos: símbolos e termos. Regras de seleção.
Espectros do H_2 , O_2 e C_6H_6

2 - Complexos de metais de transição : Estados eletrônicos. Campo cristalino
Espectros $d - d$. Bandas de transferência de carga
Pedras preciosas e minerais.

3 - Cristais iônicos : Bandas de absorção num cristal (ex: NaCl)
Semicondutor UO_2 .
Centros de Cor
Bronzes

4 - Luminescência

Espectroscopia Eletrônica

As energias envolvidas nos processos de redistribuição de elétrons em moléculas e nas transições eletrônicas em cristais e semicondutores são da ordem de alguns eV ($1 \text{ eV} = 8065 \text{ cm}^{-1}$). Os fotons absorvidos (ou emitidos) estão nas regiões visível ou ultravioleta do espectro eletromagnético

	λ (nm)	ν ($\times 10^4 \text{ cm}^{-1}$)	E (eV)
Infravermelho	> 1000	< 1.00	< 1.24
Vermelho	700	1.43	1.77
Amarelo	580	1.72	2.14
Azul	470	2.13	2.64
Violeta	420	2.38	2.95
Ultravioleta	< 300	> 3.33	> 4.15

Absorção da clorofila no visível

A vegetação é verde devido a clorofila, que absorve fortemente nas regiões azul e vermelha do espectro, e refletindo a componente verde da luz branca incidente.

A clorofila *a* é uma porfirina contendo no seu centro um átomo de Mg. O sistema de anéis na cabeça de porfirina tem nove duplas ligações em um sistema conjugado, e estas ligações alternadamente simples e duplas suprem muitos elétrons que podem tomar parte na absorção de luz.

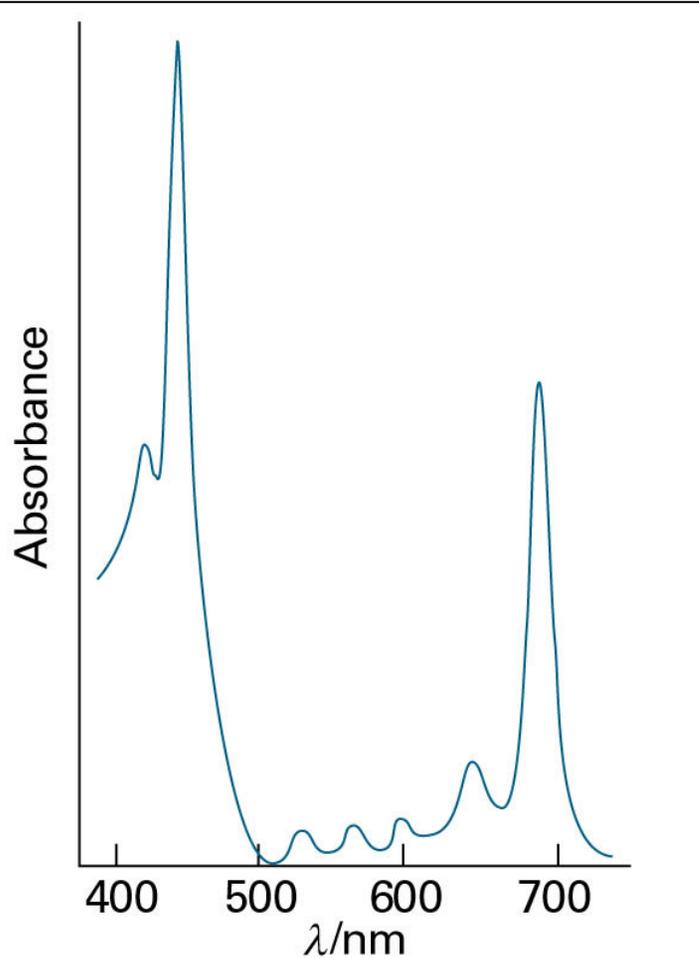
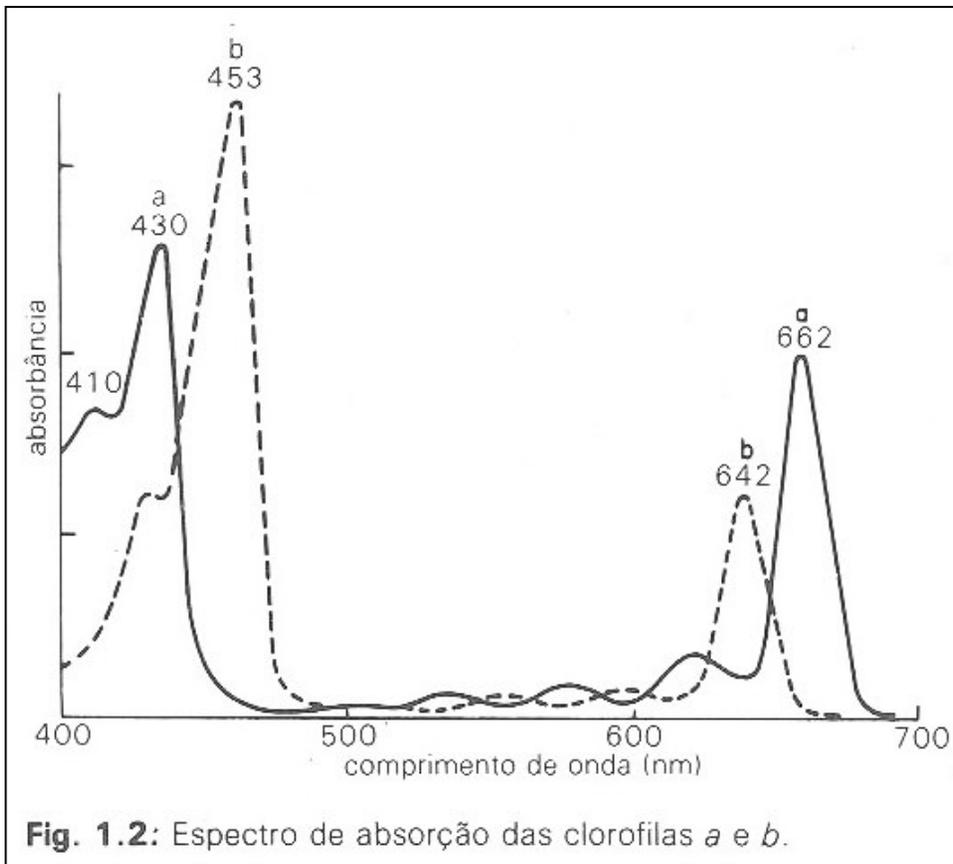


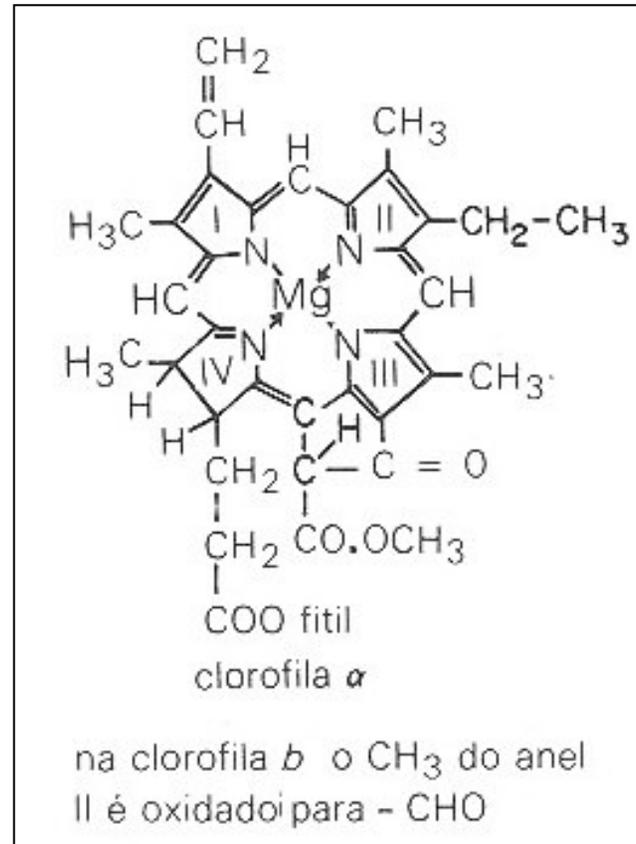
Fig. 14.1 The absorption spectrum of chlorophyll in the visible region. Note that it absorbs in the red and blue regions, and that green light is not absorbed.

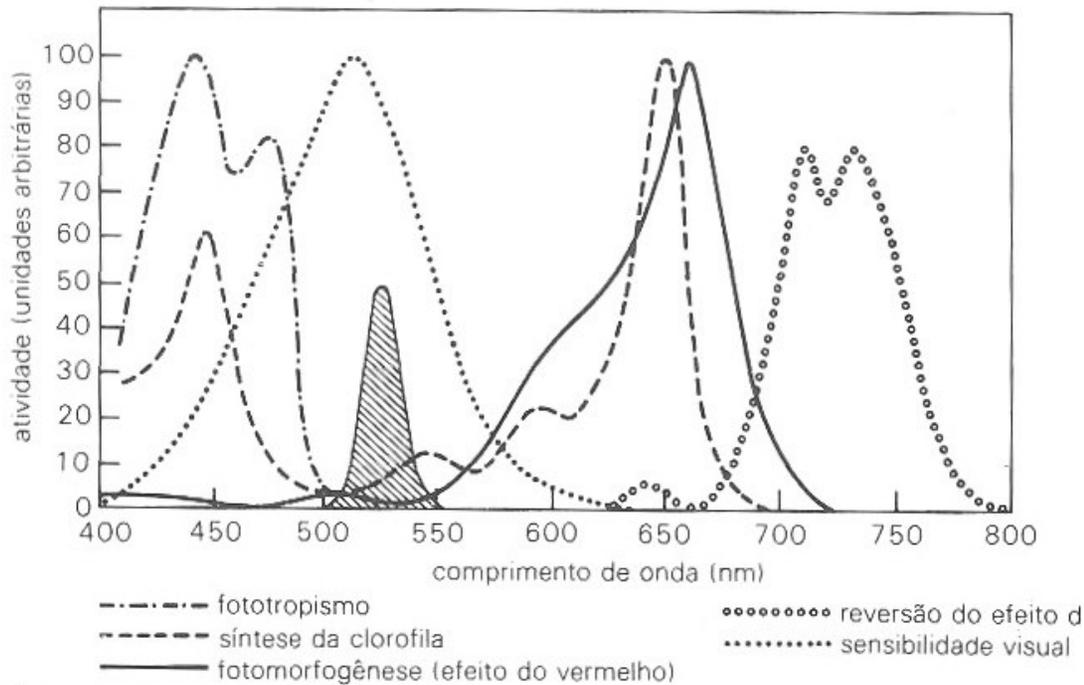
Atkins & de Paula, *Físico Química*
Moore, *Físico Química*, vol. 2 (Blucher + Edusp)



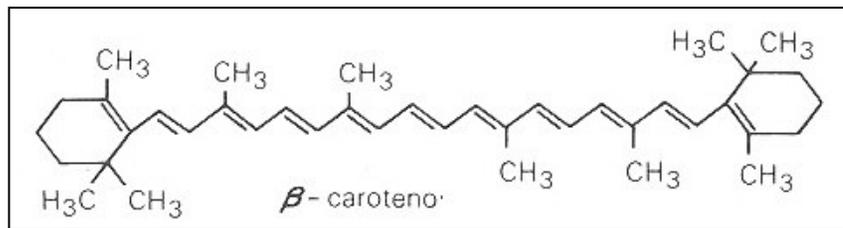
J.M. Whatley, F.R. Whatley, *A luz e a vida das plantas*. EPU / Edusp, 1982

As **clorofilas** *a* e *b* funcionam como pigmentos “antena” para capturar a energia luminosa necessária a fotossíntese. As estruturas delas são similares, exceto pela substituição de um grupo metil por um aldeído no anel II, o que altera ligeiramente a posição das bandas





A área hachurada (luz de segurança) corresponde à sensibilidade visual máxima e à sensibilidade mínima dos processos biológicos nos vegetais.



Pigmentos vegetais importantes na fotoquímica

Os três grupos de pigmentos associados as fotoresposta das plantas são:

1 – as clorofila (fotossíntese)
 2 – o fitocromo (mudanças morfogênicas)

3 – o β-caroteno ou flavinas, envolvidos com o fototropismo.

A síntese da clorofila tem picos no vermelho e no azul, com pequena atividade no verde. O fototropismo tem pico no azul, sendo ineficaz no vermelho. A figura mostra os espectros destes processos.

J.M. Whatley, F.R. Whatley, *A luz e a vida das plantas*. EPU / Edusp, 1982

Caraterísticas das transições eletrônicas

1 - Os núcleos em uma molécula, depois de uma transição eletrônica ter ocorrido, estão sujeitos a forças diferentes das que prevaleciam antes da transição. A molécula responderá colocando-se a vibrar. Superposta às transições eletrônicas aparece uma estrutura vibracional

2 - Se a molécula absorve muita energia, ela pode dissociar (fotodissociação)

Regras de seleção

Nas transições eletrônicas temos regras de seleção relacionadas a mudanças de **simetria** (*orbitally or symmetry allowed / forbidden*) e a mudanças na multiplicidade de **spin** (*spin allowed or forbidden*). Uma transição é proibida por spin se os estados inicial e final possuem multiplicidade de spin diferentes.

Regras de seleção para transições eletrônicas: $\int \psi_f^* \hat{\mu} \psi_i d\tau$

ψ_f e ψ_i são as funções de onda eletrônica dos estados inicial e final

μ : operador de momento de dipolo elétrico

Separamos a função de onda eletrônica numa parte **orbital** e uma de **spin**:

$$\int \psi_{ef}^* \hat{\mu} \psi_{ei} d\tau \int \psi_{sf}^* \psi_{si} d\tau_s$$

A condição de ortonormalidade da função de onda de spin estabelece:

$$\int \psi_s(\alpha) \psi_s(\alpha) = \int \psi_s(\beta) \psi_s(\beta) = 1$$

$$\int \psi_s(\alpha) \psi_s(\beta) = 0$$

Uma transição é proibida por spin (spin forbidden) se os estados inicial e final possuem multiplicidade de spin diferentes ($\Delta S \neq 0$: transição proibida por spin).

Exemplos:

1 - transição entre estados da mesma multiplicidade: singleto \rightarrow singleto: permitida

2 - transição estado singleto ($S = 0$) \rightarrow estado tripleto ($S = 1$): proibida por spin

Se houver **acoplamento spin – orbita**, a regra de seleção de spin pode ser parcialmente relaxada. O efeito do acoplamento *S.O.* é misturar os estados. Consideremos, por exemplo, uma transição singlete → triplete. O acoplamento *S.O.* mistura uma pequena parte do caráter triplete ($S = 1$) com o estado singlete ($S = 0$) do estado fundamental de forma que:

$$\psi_{iS} \rightarrow \psi_{iS} = a\psi_{\text{sin gl}} + b\psi_{\text{tripl}}$$

com $a \gg b$. Como a função de onda do estado final é um triplete: $b \int \psi_{\text{firpl}}^* \hat{\mu} \psi_{\text{itrip}} d\tau \neq 0$ e a transição fica parcialmente permitida ($\Delta S = 0$).

Intensidade das transições eletrônicas

Transição permitida por spin e por simetria: $\epsilon = 10^3$ a $10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$

Transição permitida por spin mais proibida por simetria: $\epsilon = 1 - 10^3$

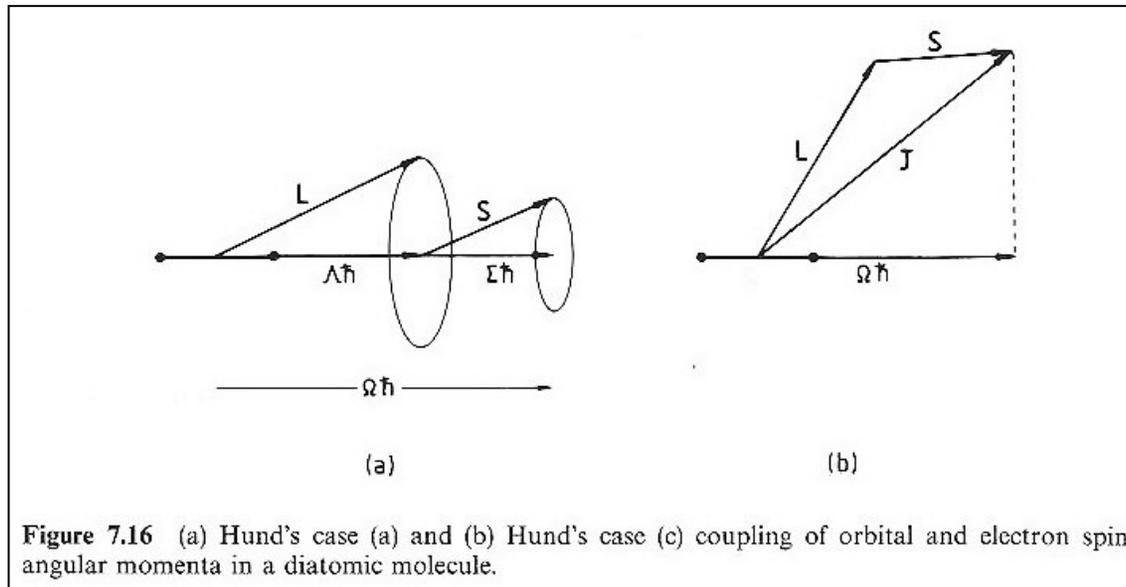
Transição spin proibida: $\epsilon = 10^{-5}$ a 1 (espectros de metais de transição: 10^2)

onde ϵ é o coeficiente de extinção, obtido das medidas de absorção.

Espectros eletrônicos de moléculas

Símbolos dos termos das moléculas lineares:

$$^{2S+1}\Lambda_{g,u}$$



$\Lambda\hbar$: componente do momento angular orbital total em torno do eixo internuclear

$$|\Lambda| = 0, 1, 2, 3, 4, \dots = \Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \Gamma, \dots$$

$(2S + 1)$: multiplicidade do termo

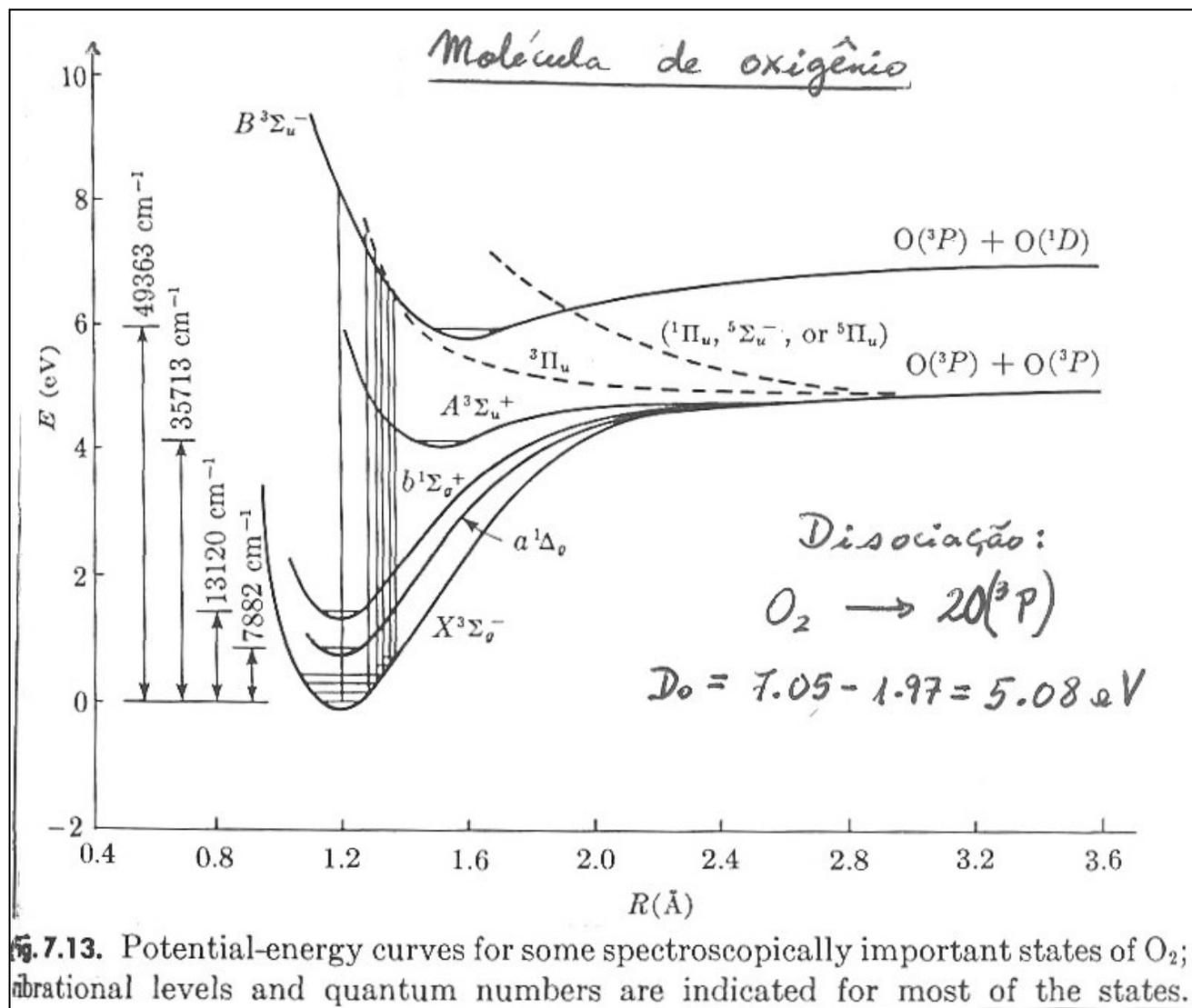
g e u : indicam a paridade do termo (simetria em relação à operação de inversão)

$+$ e $-$: indicam a simetria da função de onda em relação a σ_v

A letra X antes do termo indica o estado eletrônico fundamental. As letras A,B,C, ...

indicam estados com a mesma multiplicidade $(2S+1)$ no estado fundamental, e as letras

a,b,c, ... se usam para estados com multiplicidade diferente do fundamental.



Karpus & Porter, *Atoms and Molecules*

Resumo das regras de seleção para transições eletrônicas:

1 - $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$ $|\Lambda| = 0, 1, 2, 3, 4, \dots = \Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \Gamma, \dots$

Exemplos: transições permitidas: $\Sigma \rightarrow \Sigma, \Pi \rightarrow \Sigma, \Delta \rightarrow \Pi$

transições proibidas: $\Delta \rightarrow \Sigma, \Phi \rightarrow \Pi$

2 - $\Delta S = 0$ Exemplo: transição de estado triplete \rightarrow singlete é proibida

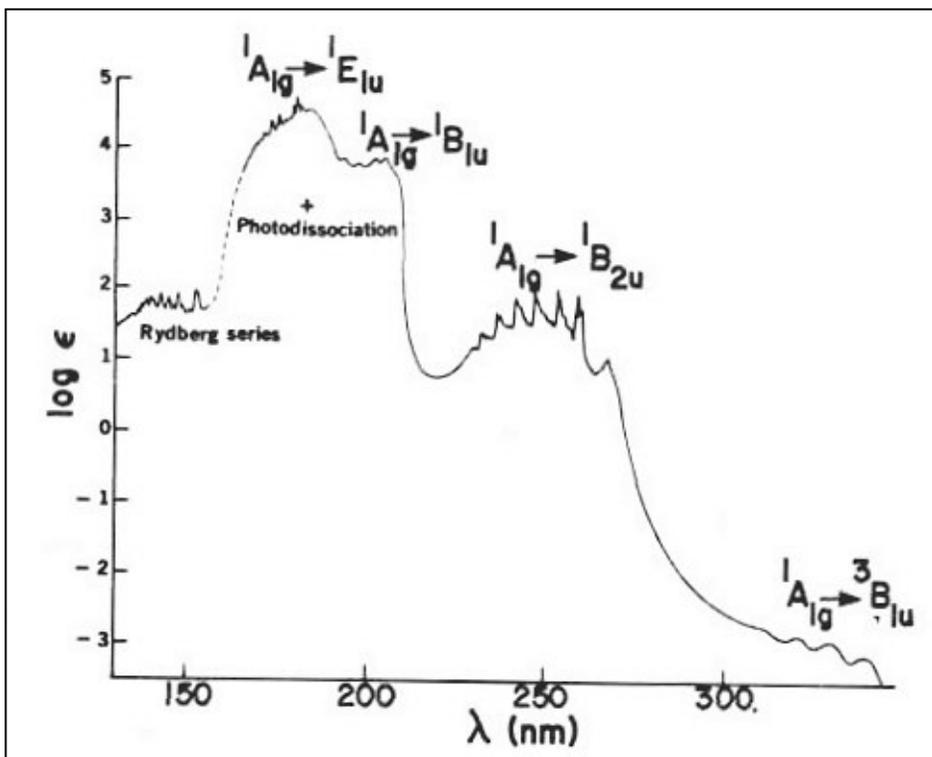
No CO, a transição ${}^3\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$ é observada fracamente

3 – Para os termos Σ , somente as transições $\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+$ e $\Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-$ são permitidas

4 – Regra de Laporte para moléculas centrossimétricas: as únicas transições permitidas são aquelas acompanhadas por uma mudança de paridade. Isto é transições $g \rightarrow u$ e $u \rightarrow g$ são permitidas. Porém, uma transição $g \rightarrow g$ proibida pode se tornar fracamente permitida se o centro de simetria é eliminado por uma vibração assimétrica. Essa transição é chamada *vibronicamente permitida*.

Hollas, Modern Spectroscopy; Atkins & de Paula, Físico Química

Espectro eletrônico da molécula de benzeno, C_6H_6



O espectro contém:

- uma banda muito intensa em 180 nm
- duas bandas fracas a 200 nm e 260 nm
- uma banda muito fraca em ~ 350 nm

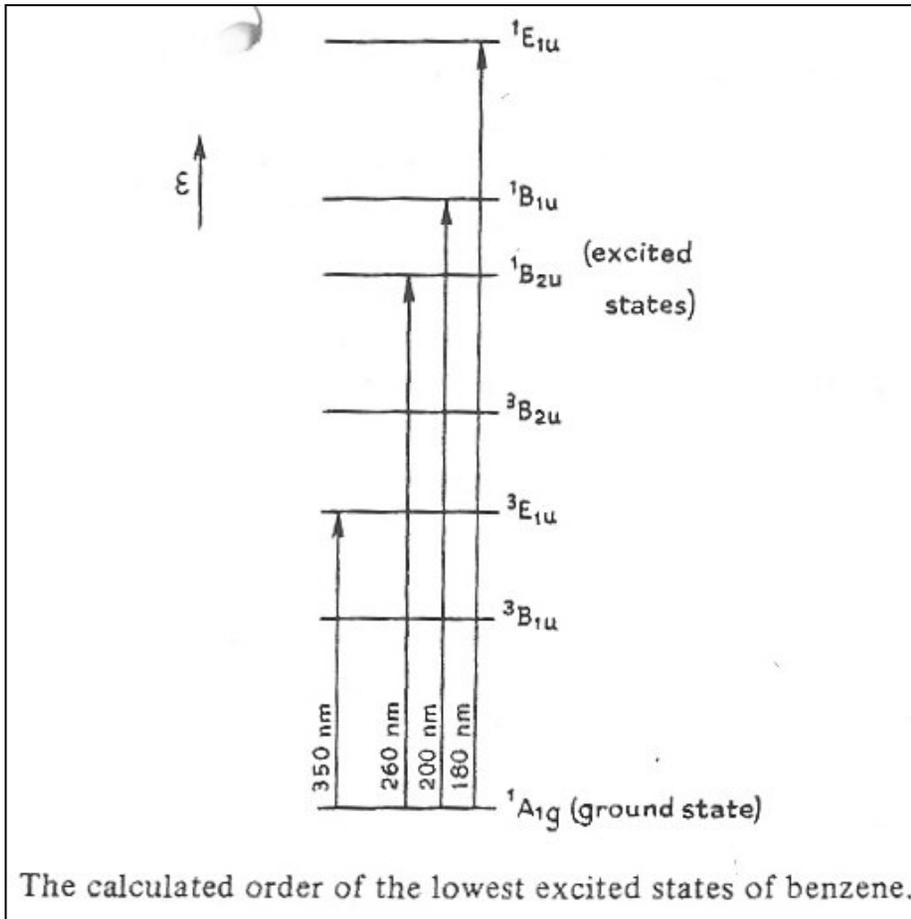
Grupo de simetria: D_{6h}

O momento de dipolo elétrico μ transforma como $(A_{2u} + E)$ em D_{6h}

Straugham & Walker (eds.) *Spectroscopy*. Vol. 3
Harris & Bertolucci *Symmetry and Spectroscopy*

D_{6h} ($6/mmm$)	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$	i	$2S_3$	$2S_6$	σ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
A_{2g}	1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1	R_z
B_{1g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	
B_{2g}	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1	
E_{1g}	2	1	-1	-2	0	0	2	1	-1	-2	0	0	$(R_x - R_y)$
E_{2g}	2	-1	-1	2	0	0	2	-1	-1	2	0	0	(xz, yz) $(x^2 - y^2, 2xy)$
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	z
B_{1u}	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	
E_{1u}	2	1	-1	-2	0	0	-2	-1	1	2	0	0	(x, y)
E_{2u}	2	-1	-1	2	0	0	-2	1	1	-2	0	0	

Transições entre estados da molécula de benzeno

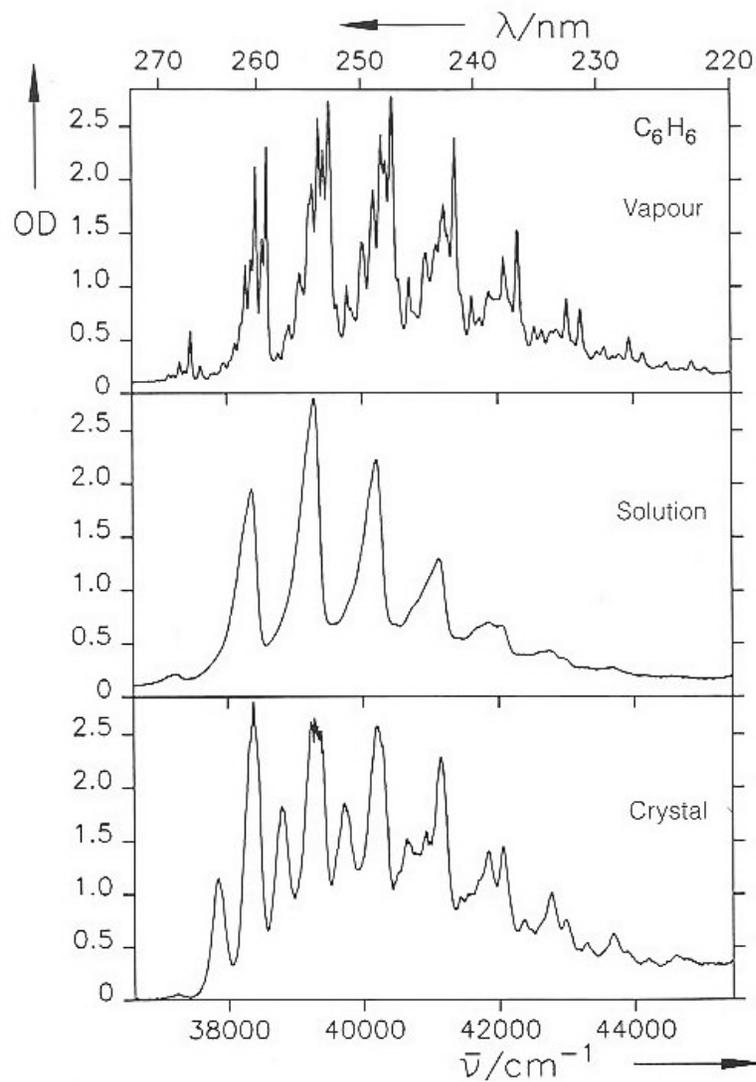


O estado fundamental é singlete: $^1A_{1g}$

1 – a transição $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_{1u}$ é permitida por simetria ($A_{1g} \otimes E_{1u} = E_{1u}$) e por spin, dando a banda mais intensa do espectro (180 nm)

2 – As transições $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1u}$ e $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{2u}$ são permitidas por spin, mas são proibidas por simetria: $B_{1u} \otimes A_{1g} = B_{1u}$ e $B_{2u} \otimes A_{1g} = B_{2u}$. Nenhuma componente de μ transforma como B_{1u} ou B_{2u} . Estas transições tornam-se *vibronicamente* permitidas (bandas em 200 nm e 260 nm)

3 – a transição $^1A_{1g} \rightarrow ^3E_{1u}$ é permitida por simetria ($A_{1g} \otimes E_{1u} = E_{1u}$), mas é proibida por spin. Esta transição resulta na banda fraca em ~ 350 nm.



As transições $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1u}$ e $^1B_{2u}$, permitidas por spin mas proibidas por simetria, tornam-se vibronicamente permitidas (bandas em 200 nm e 260 nm)

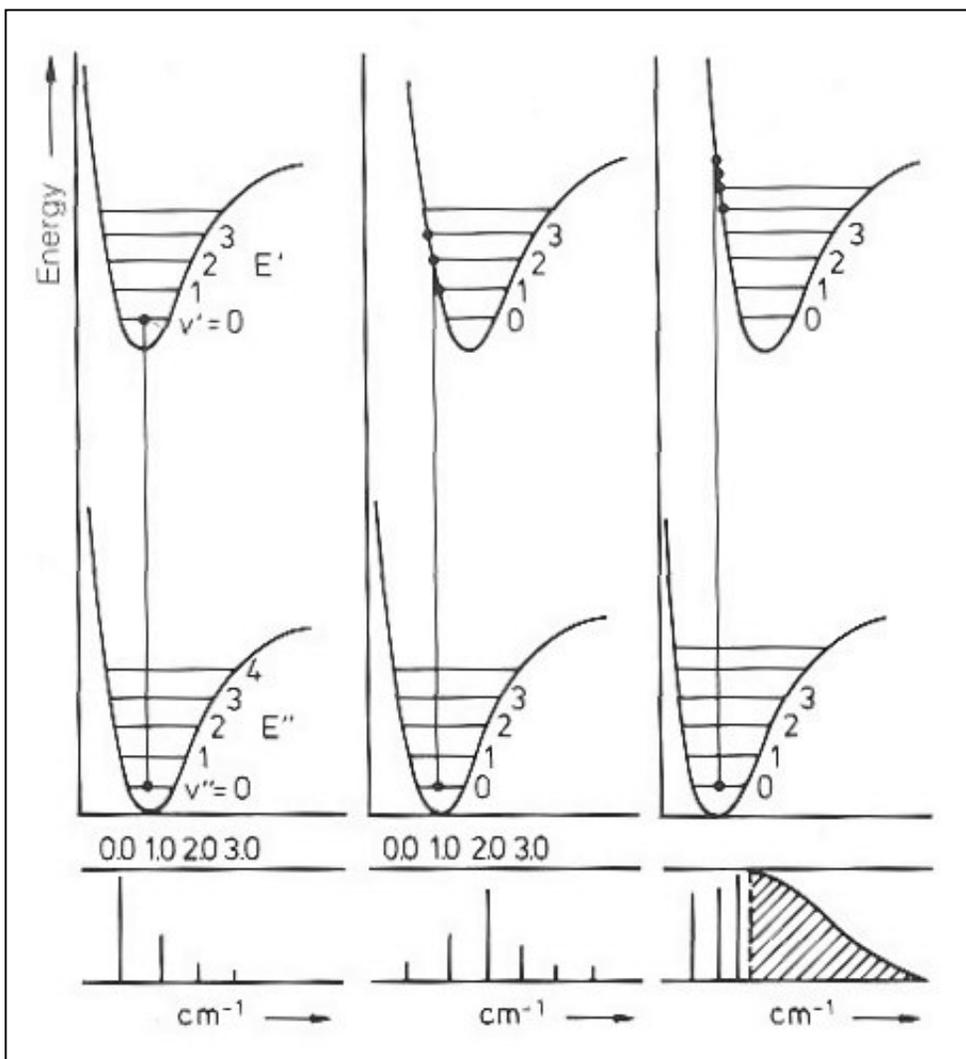
**Haken & Wolf, Molecular Physics and
Elements of Quantum Chemistry**

Resumo da atividade das transições eletrônicas do C_6H_6

O símbolo (+) indica “permitida” e (–) indica “proibida”

Transição	Simetria	Spin	Identificação
${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_{1u}$	+	+	180 nm
$\rightarrow {}^1B_{1u}$	-	+	260 nm
$\rightarrow {}^1B_{2u}$	-	+	200 nm
$\rightarrow {}^3E_{1u}$	+	-	350 nm
$\rightarrow {}^3B_{2u}, {}^3B_{1u}$	-	-	-----

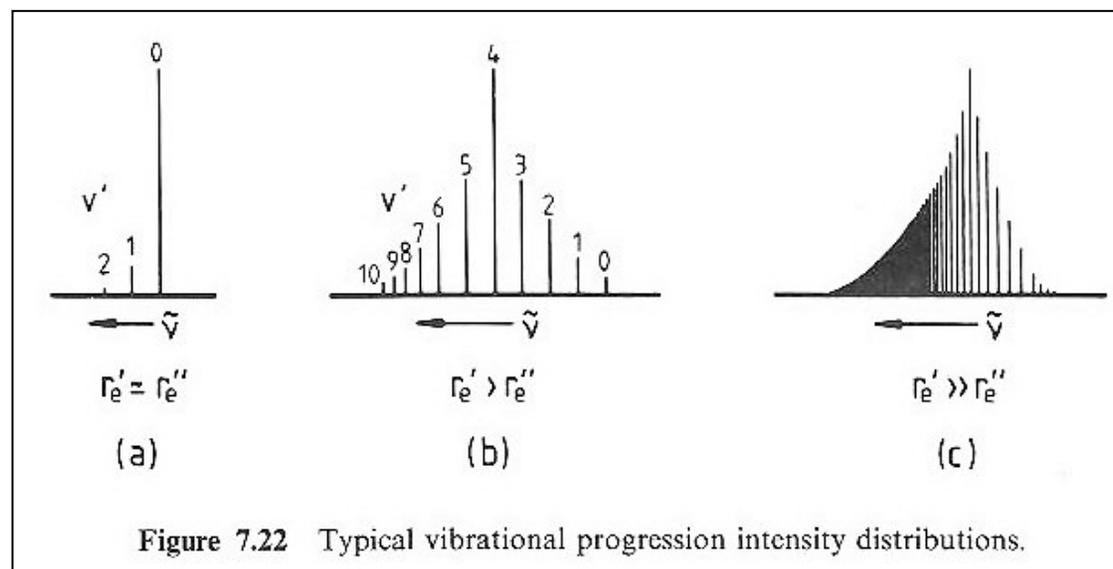
Estrutura vibracional no espectro eletrônico das moléculas



Em consequência da transição, a densidade eletrônica aumenta em certas regiões da molécula, diminui em outras e os núcleos sofrem a ação de campos de forças. Eles respondem começando a vibrar.

A transição vertical caracteriza as transições eletrônicas que ocorrem sem alteração da geometria nuclear.

A transição eletrônica ocorre com maior probabilidade quando os núcleos estão na separação de equilíbrio, r_e .

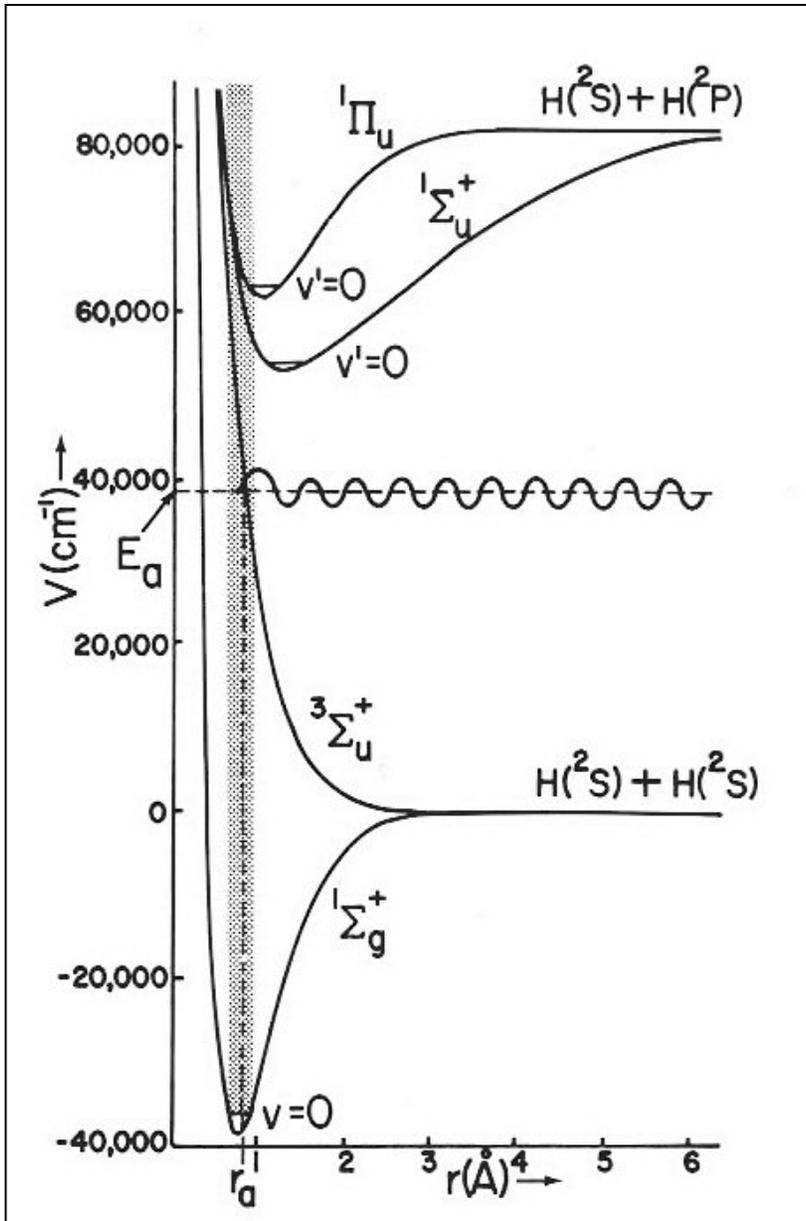


A transição vertical passa por diversos níveis de vibração do estado eletrônico superior. O nível em que os núcleos estão, com maior probabilidade, na mesma separação inicial, r_e , é o estado mais provável para o término da transição. As transições ocorrem para todos os estados vibracionais nessa região.

A estrutura vibracional do espectro depende da posição horizontal relativa das duas curvas de energia potencial. Se a curva do potencial do estado excitado estiver deslocada em relação à do estado fundamental, pode aparecer uma progressão vibracional.

Hollas, *Modern Spectroscopy*; Atkins & de Paula, *Físico Química*

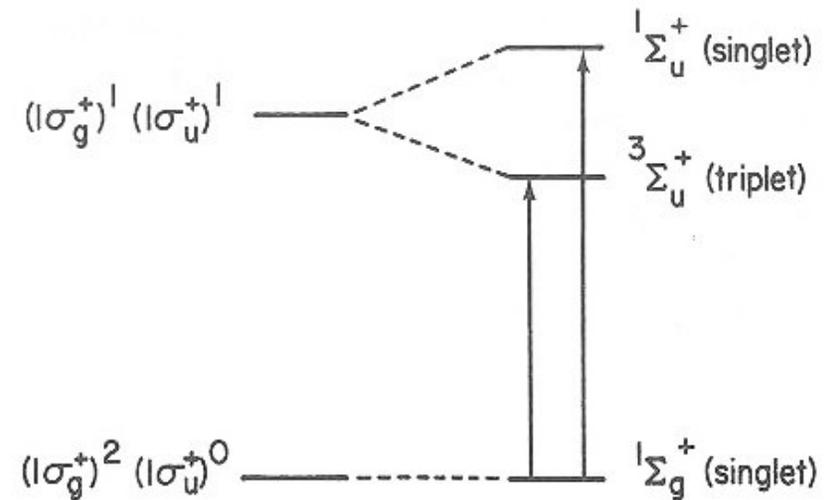
Espectro eletrônico da molécula H_2



Consideramos as transições eletrônicas desde o estado fundamental $1\Sigma_{1g}$ aos estados excitados

Grupo de simetria: $D_{\infty h}$

O momento de dipolo μ , transforma como $\Pi_u + \Sigma_u$ em $D_{\infty h}$ (ou seja, $A_{2u} + E_u$)



The three lowest energy electronic states of H_2 and two possib

1 - transição ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Sigma_u^+$

$$\int \psi_f^* \hat{\mu} \psi_i d\tau : \Sigma_g^+ \otimes \Sigma_u^+ \otimes \Sigma_u^+ = \Sigma_g^+$$

Esta transição é permitida por simetria e por spin: banda de 90196 cm^{-1} (110 nm)

2 - transição ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Sigma_g^+ \Rightarrow \Sigma_g^+ \otimes \Sigma_u^+ \otimes \Sigma_g^+ = \Sigma_u^+$

Esta transição é proibida por simetria. Mais como a molécula está vibrando, a regra de seleção pode ser relaxada. Numa vibração não totalmente simétrica, a transição pode ficar permitida durante o curto espaço de tempo em que a molécula está fora de sua posição de equilíbrio, dando lugar a bandas vibronicas (geralmente fracas).

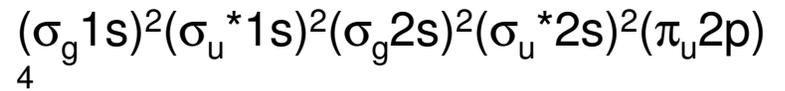
3 - transição ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^3\Sigma_g^+$: proibida por spin.

Se houver acoplamento spin – órbita, esta regra de seleção pode ser parcialmente relaxada, observando-se as transições $\Delta S = \pm 1$

Straugham & Walker (eds.) *Spectroscopy*. Vol. 3

Molécula C₂

Configuração eletrônica:



Estado fundamental: X¹Σ_g⁺

Os primeiros estados excitados no diagrama resultam da promoção de um elétron do orbital π_u2p ou σ_u^{*}2s para o orbital σ_g2p

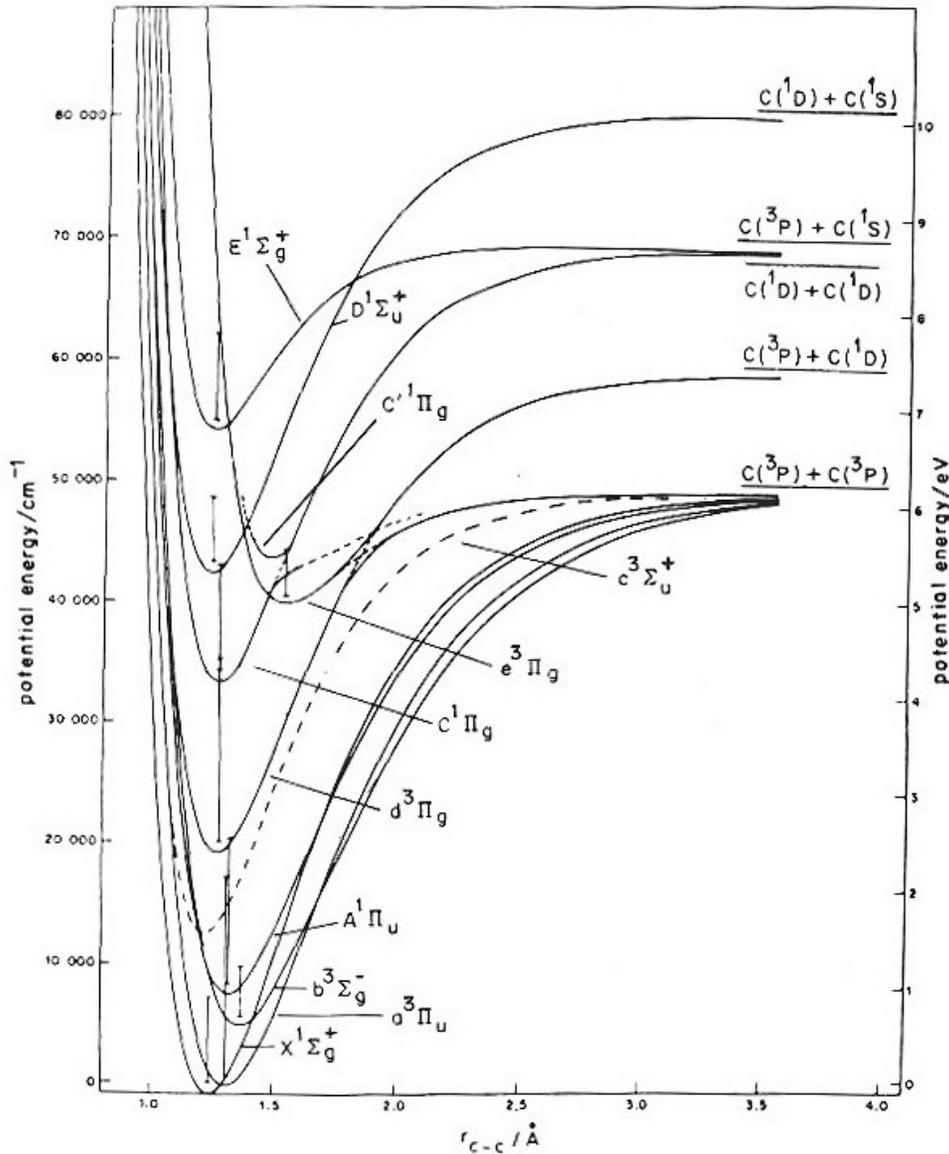


Figure 7.17 Potential energy curves for the ground and several excited states of C₂. (Reproduced, with permission, from Ballik, E. A., and Ramsay, D. A., *Astrophys. J.*, 137, 84, 1963 published by the University of Chicago Press; Copyright (1963) The American Astronomical Society.)

Hollas, *Modern Spectroscopy*

Table 7.6 Electronic transitions observed in C_2 .

Transition	Names associated	Spectral region/nm	Source of spectrum
$b^3\Sigma_g^- \rightarrow a^3\Pi_u$	Ballik–Ramsay	2700–1100	King furnace
$A^1\Pi_g \rightleftharpoons X^1\Sigma_g^+$	Phillips	1549– 672	Discharges
$d^3\Pi_g \rightleftharpoons a^3\Pi_u$	Swan	785– 340	Numerous, including carbon arc
$C^1\Pi_g \rightarrow A^1\Pi_u$	Deslandres–d’Azambuja	411– 339	Discharges, flames
$e^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u$	Fox–Herzberg	329– 237	Discharges
$D^1\Sigma_u^+ \rightleftharpoons X^1\Sigma_g^+$	Mulliken	242– 231	Discharges, flames
$E^1\Sigma_g^+ \rightarrow A^1\Pi_u$	Freymark	222– 207	Discharge in acetylene
$f^3\Sigma_g^- \leftarrow a^3\Pi_u$	—	143– 137	Flash photolysis of mixture of a hydrocarbon and an inert gas
$g^3\Delta_g \leftarrow a^3\Pi_u$	—	140– 137	
$F^1\Pi_u \leftarrow X^1\Sigma_g^+$	—	135– 131	

As bandas Swan são importantes na astrofísica. Elas tem sido observadas nos espectros de emissão de cometas e também nos espectros de absorção de atmosferas estelares

Molécula de oxigênio

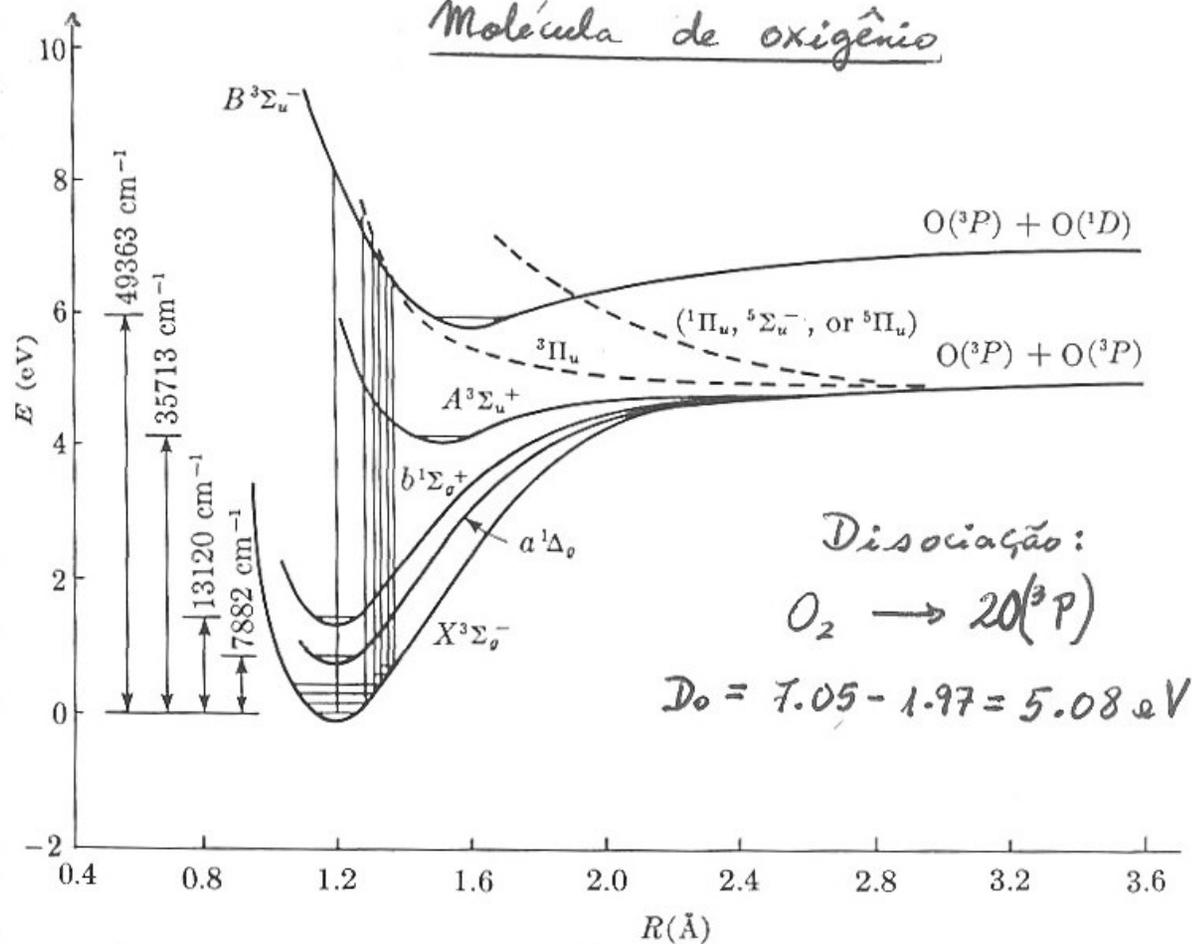


Table 7.8 States of O₂ and their electron configurations^a

State	Configuration			
	3σ _g	1π _u	1π _g	3σ _u
X ³ Σ _g ⁻	2	4	2	0
a ¹ Δ _g	2	4	2	0
b ¹ Σ _g ⁺	2	4	2	0
C ³ Δ _u	2	3	3	0
A ³ Σ _u ⁺	2	3	3	0
c ¹ Σ _u ⁻	2	3	3	0
³ Π _g	1	4	3	0
¹ Π _g	1	4	3	0
³ Π _u	2	4	1	1
¹ Π _u	2	4	1	1
⁵ Π _g	2	3	2	1
B ³ Σ _u ⁻	2	3	3	0
¹ Δ _u	2	3	3	0
¹ Σ _u ⁺	2	3	3	0

Fig. 7.13. Potential-energy curves for some spectroscopically important states of O₂; vibrational levels and quantum numbers are indicated for most of the states.

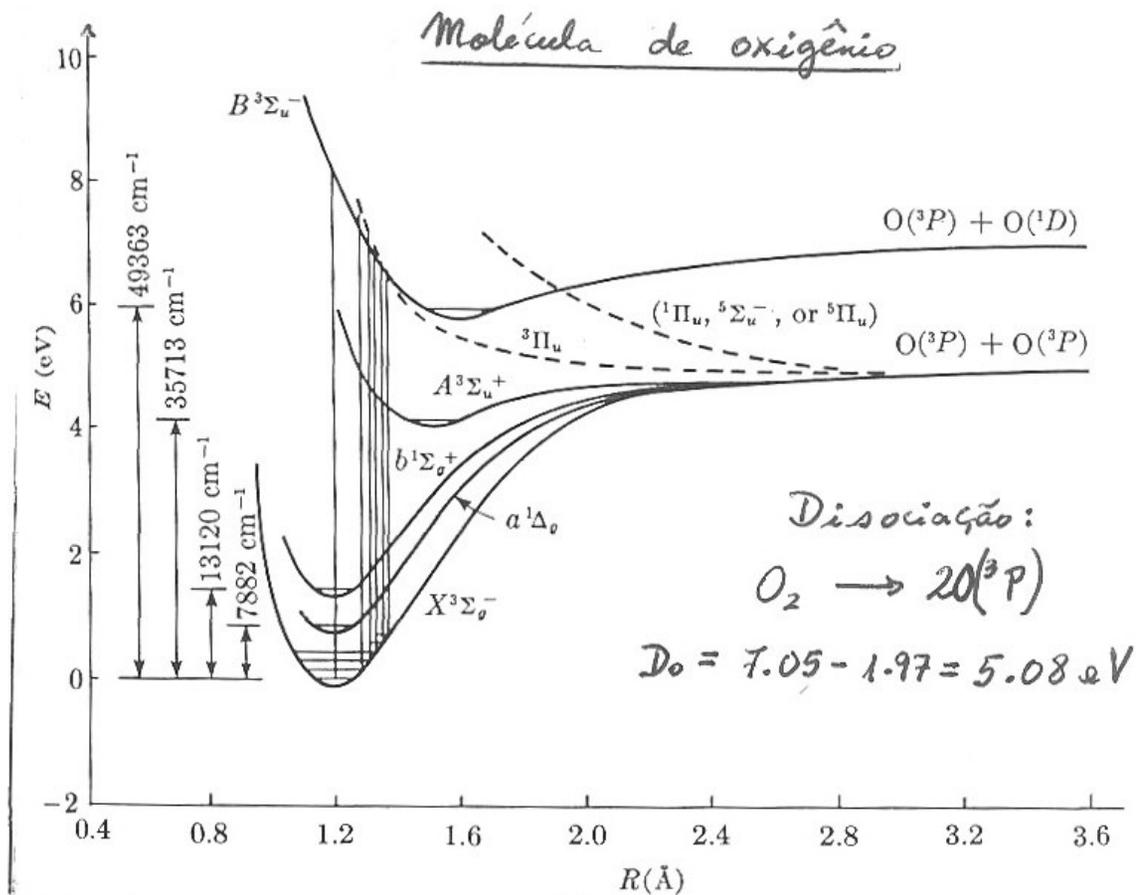


Fig. 7.13. Potential-energy curves for some spectroscopically important states of O₂; vibrational levels and quantum numbers are indicated for most of the states.

Transições Eletrônicas:

-49363 cm⁻¹ = 6.12 eV (banda UV)

-35713 cm⁻¹ = 4.4 eV (banda UV)

-13120 cm⁻¹ = 1.63 eV (7610 Å)

-7882 cm⁻¹ (Infravermelha)

A banda $X^3\Sigma_g \rightarrow B^3\Sigma_u$ do O₂ na atmosfera absorve a radiação solar entre 1950 Å e 1300 Å.

As bandas atmosféricas $X^3\Sigma \rightarrow a^1\Delta$ e $X^3\Sigma \rightarrow b^1\Sigma_g$ absorvem na região do IR e do vermelho.

A banda $X^3\Sigma \rightarrow A^3\Sigma_u$ é responsável pela emissão UV observada no céu noturno

Table 7.9 Designation of observed O₂ bands^a

Transitions	Band designation
$B^3\Sigma_u^- \leftrightarrow X^3\Sigma_g^-$	Schumann–Runge
$a^1\Delta_g \leftarrow X^3\Sigma_g^-$	Infrared atmospheric
$b^1\Sigma_g^+ \leftrightarrow X^3\Sigma_g^-$	Atmospheric
$A^3\Sigma_u^+ \leftrightarrow X^3\Sigma_g^-$	Herzberg
$c^1\Sigma_u^- \leftarrow X^3\Sigma_g^-$	Herzberg II
$C^3\Delta_u \leftarrow X^3\Sigma_g^-$	Herzberg III
$b^1\Sigma_g^+ \rightarrow a^1\Delta_g$	Noxon
$A^3\Sigma_u^+ \rightarrow b^1\Sigma_g^+$	Broida–Gaydon

Espectro de absorção das moléculas de O₂

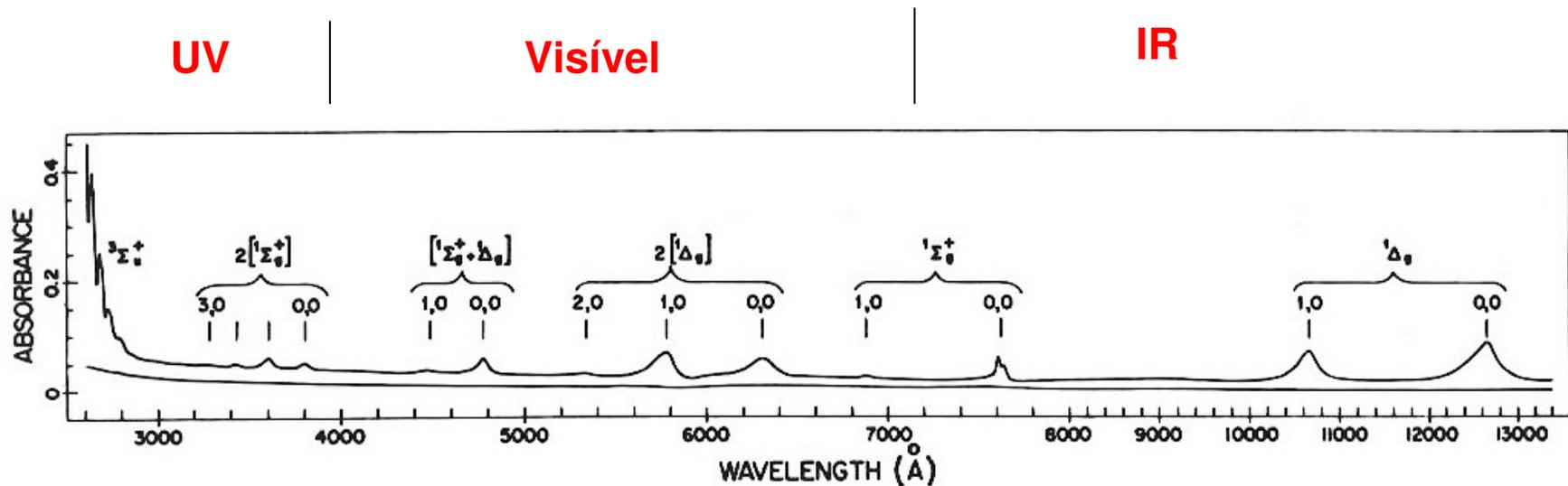
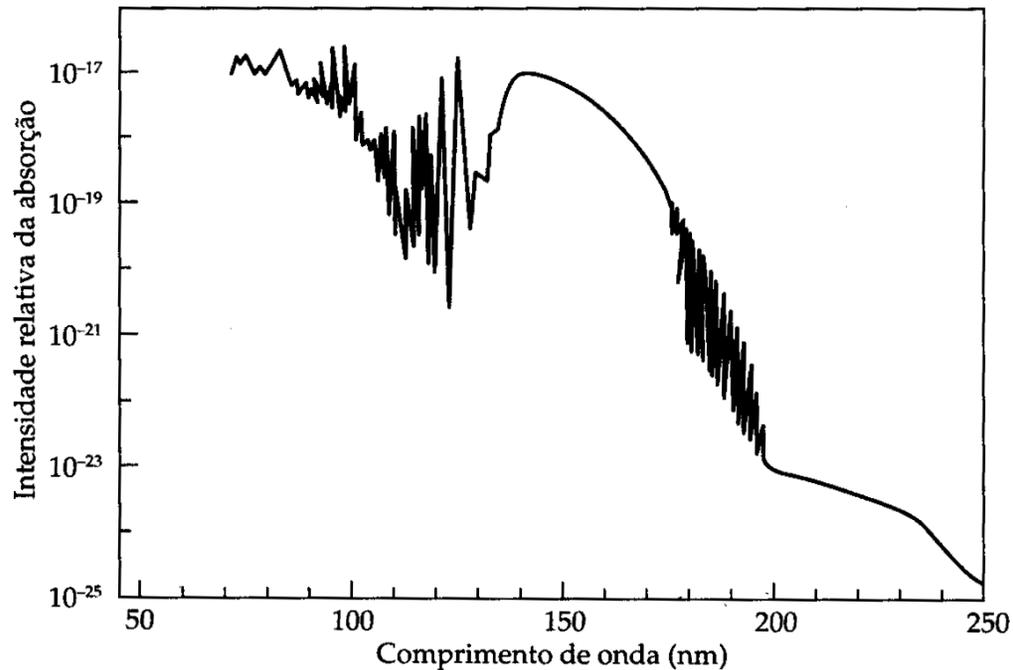


Fig. 5-17. Absorption spectrum of gaseous O₂ at $1.5 \times 10^7 \text{ N m}^{-2}$ (150 atm) in a 0.065 m cell at 293 K. Labels are explained in the text. Reproduced from A.U. Khan and M. Kasha, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 3293 (1970).

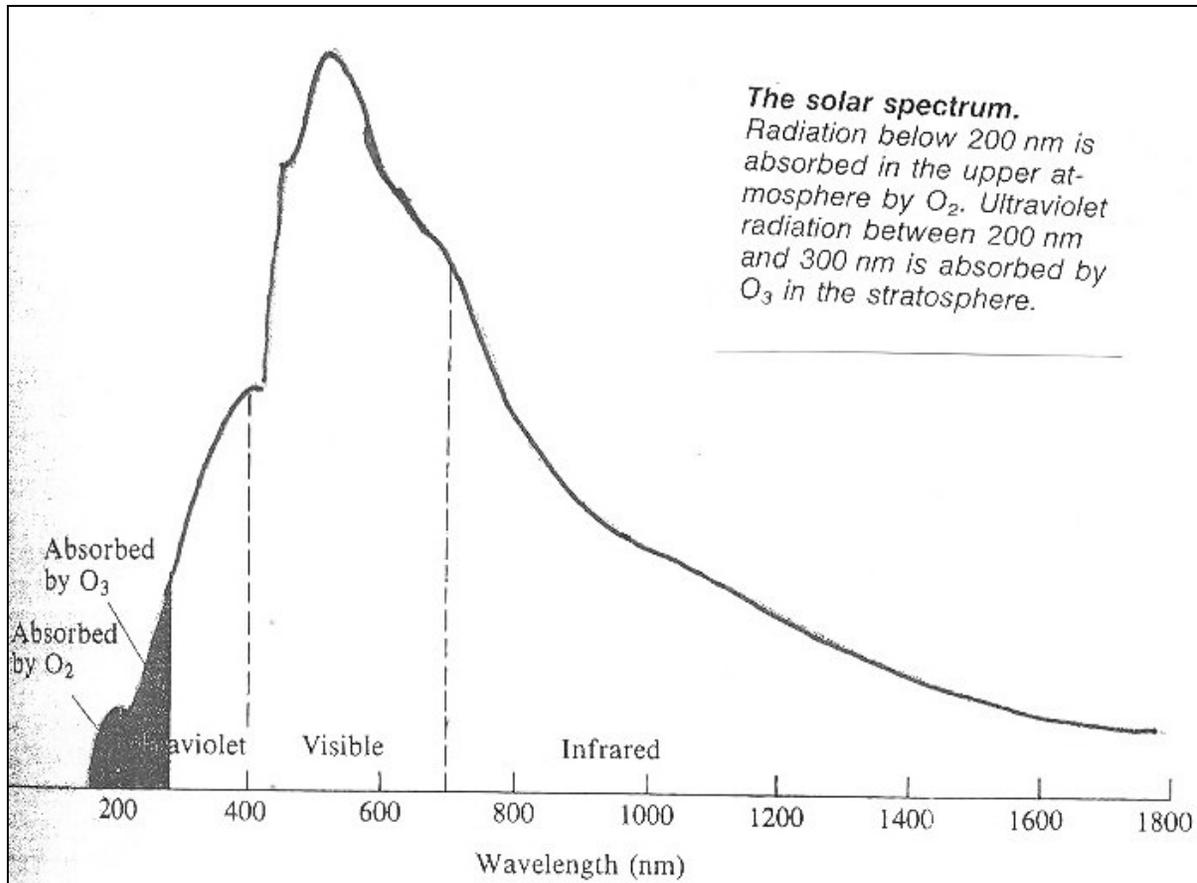
Harris & Bertolucci: *Symmetry and Spectroscopy*, Sec. 5-4

Espectro de absorção na região UV das moléculas de O₂



Baird, *Química ambiental*

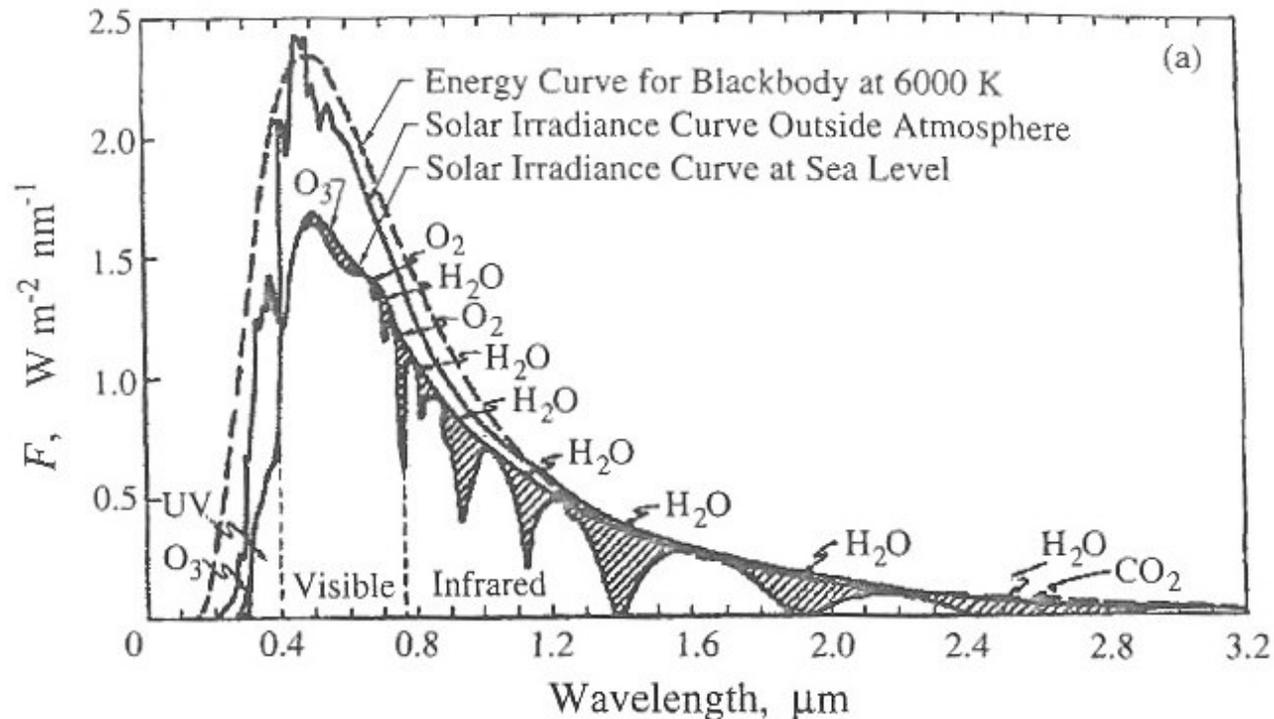
As moléculas de O₂ situadas acima da estratósfera filtra a maior parte da radiação UV procedente da luz solar, na faixa compreendida entre 120 e 220 nm; o restante é filtrado pelo O₂ na estratósfera. A luz UV com λ mais curtos que 120 nm é filtrada na estratósfera e acima dela pelo O₂ e N₂ do ar. Dessa maneira, a luz UV com $\lambda < 220$ nm não atinge a superfície da Terra.



Ebbing, Chemistry

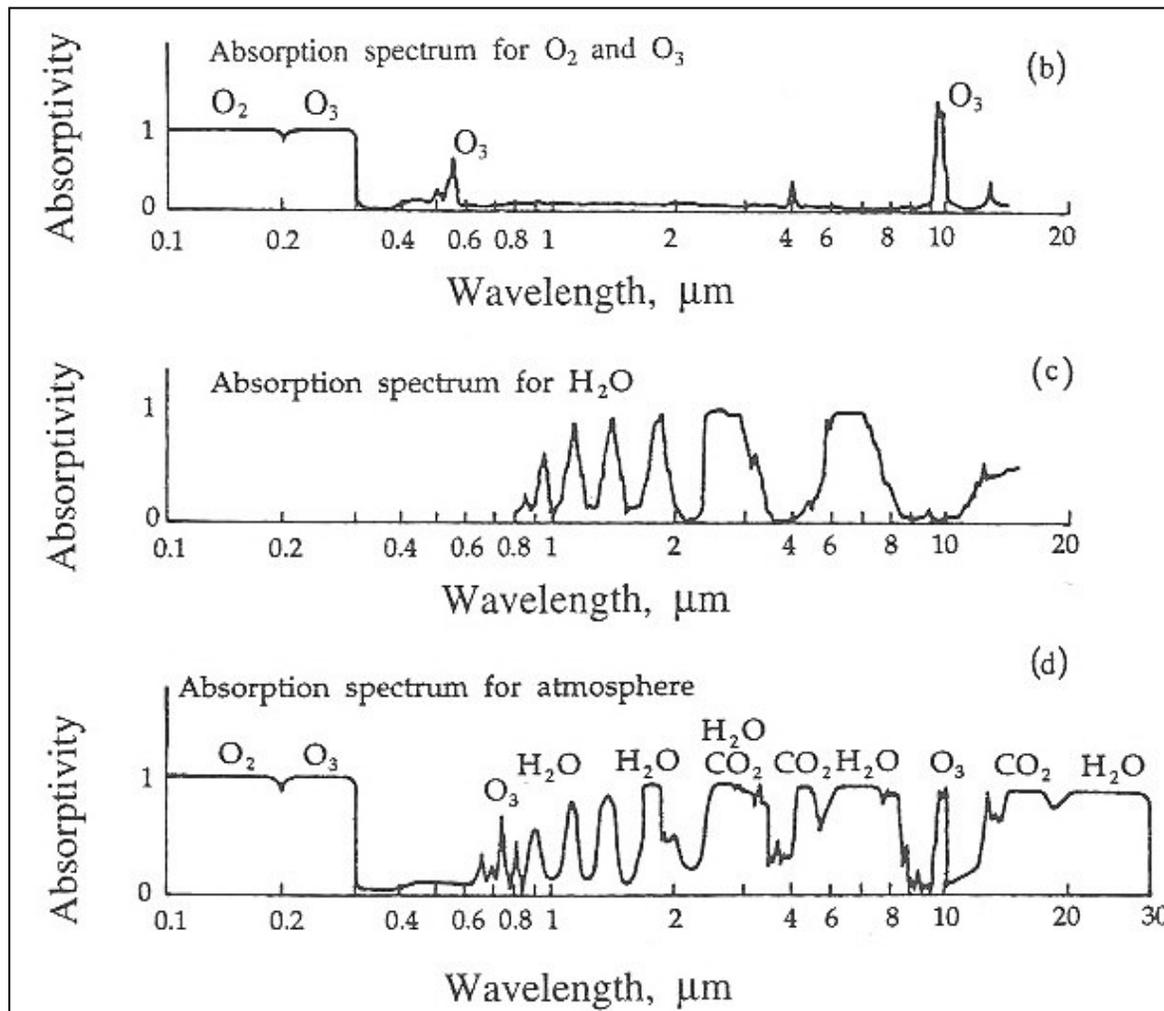
A luz UV com $\lambda < 220$ nm não atinge a superfície da Terra. O O_2 filtra também alguma, mas não toda, luz UV na faixa entre 220 e 240 nm. A UV entre 220 320 nm é filtrada principalmente pelas moléculas de **ozônio**, O_3

Radiação solar no topo da atmosfera e no nível do mar

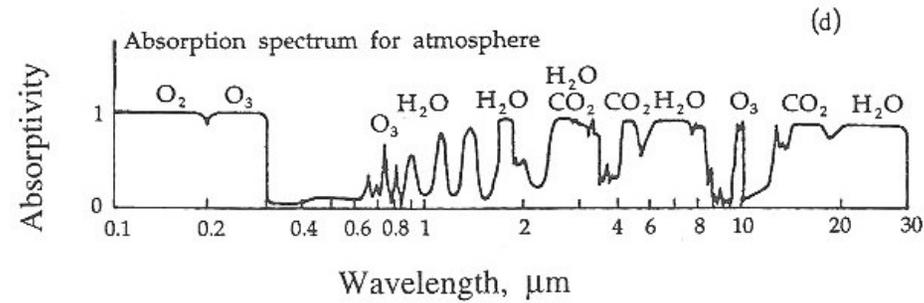
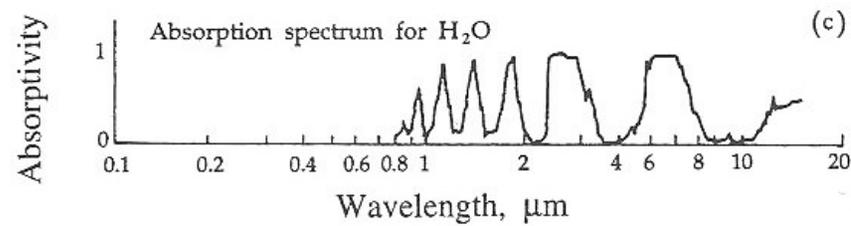
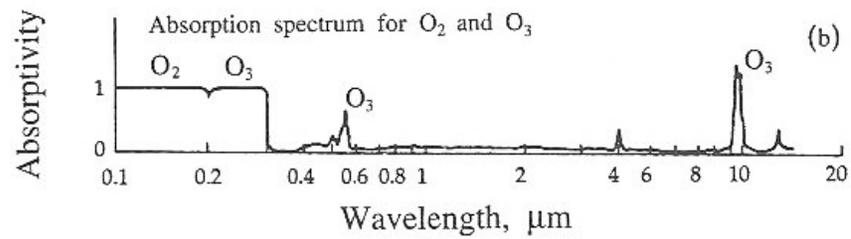
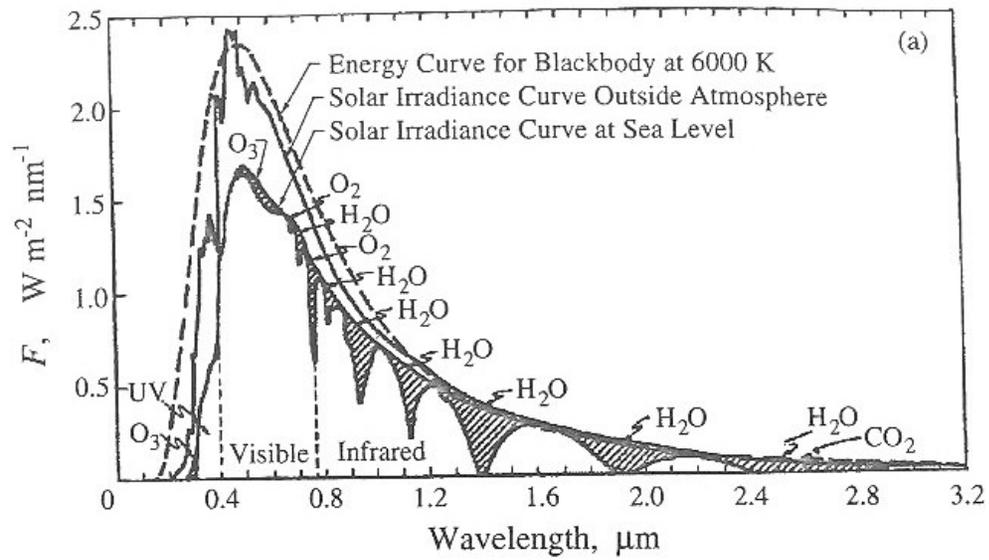


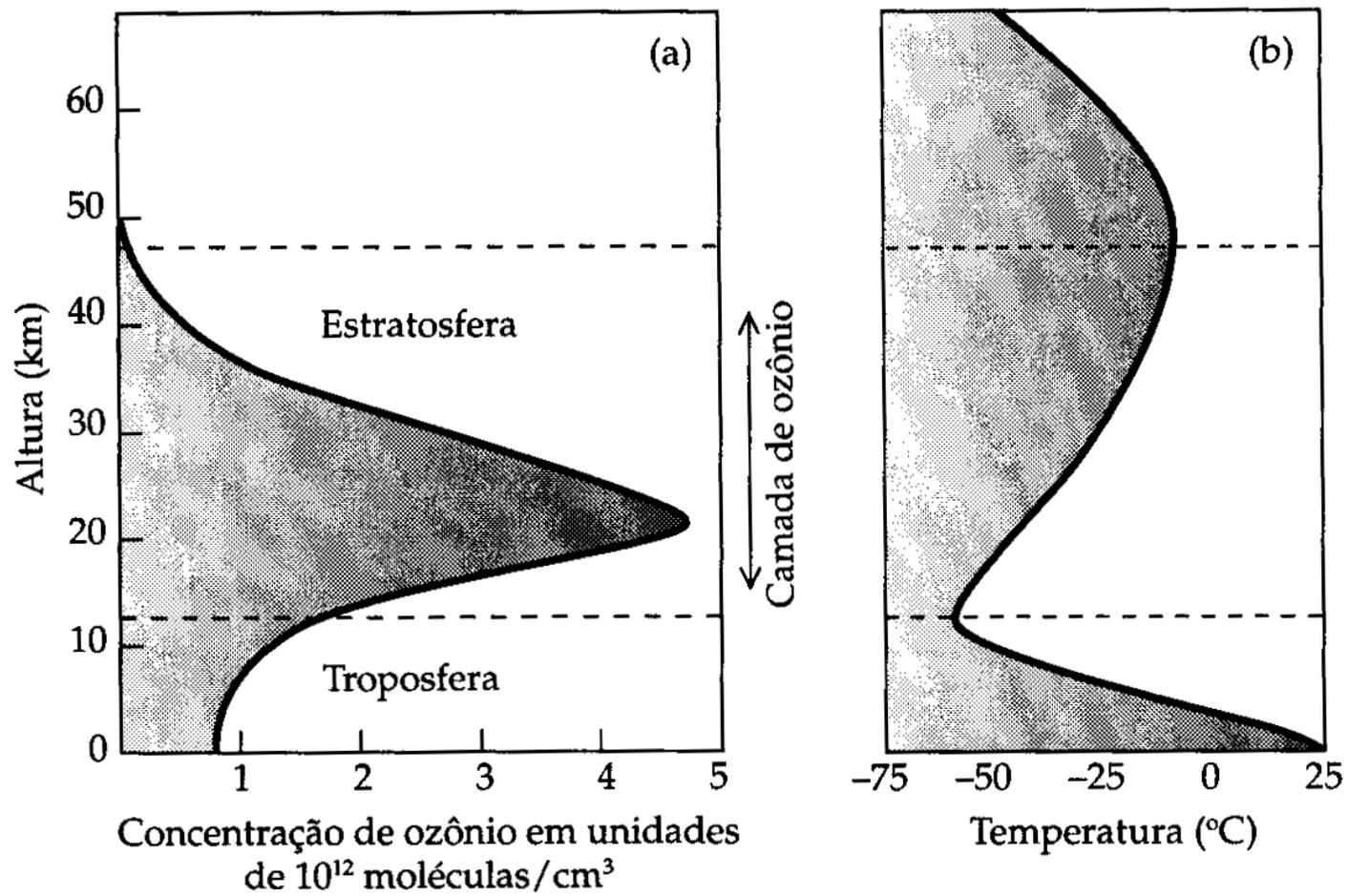
A absorção pelas moléculas de O_2 e O_3 é responsável da filtragem de praticamente toda a radiação incidente com $\lambda < 290 \text{ nm}$. A absorção da atmosfera na região entre 300 e 800 nm não é tão forte, deixando uma janela no espectro. Cerca de 40% da energia solar está concentrada na região 400 – 700 nm. O vapor de água absorve de uma forma complicada. De 300 a 800 nm, a atmosfera é essencialmente transparente.

Espectros de absorção do O_2 , O_3 , H_2O na atmosfera



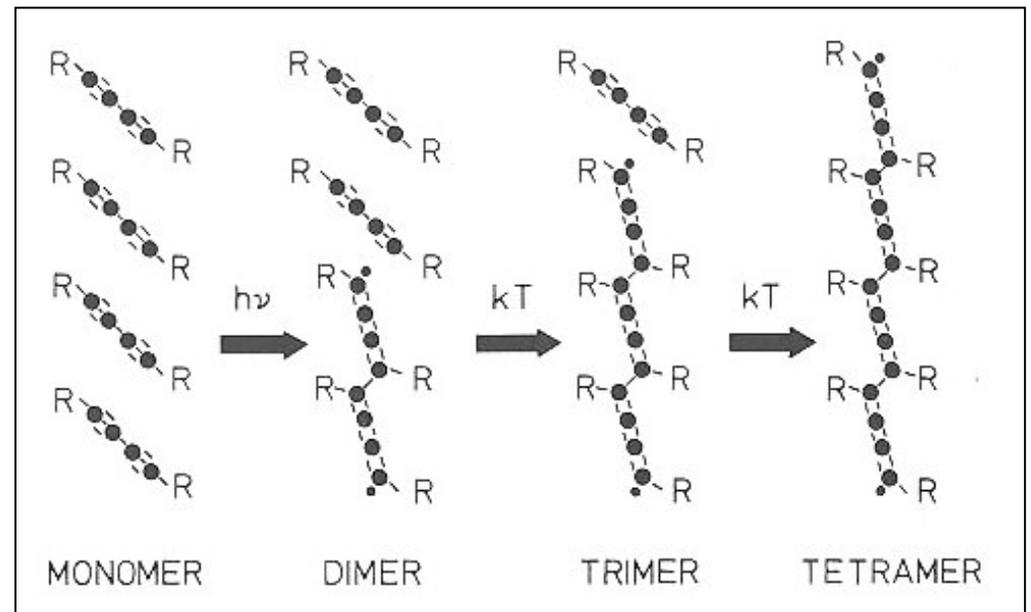
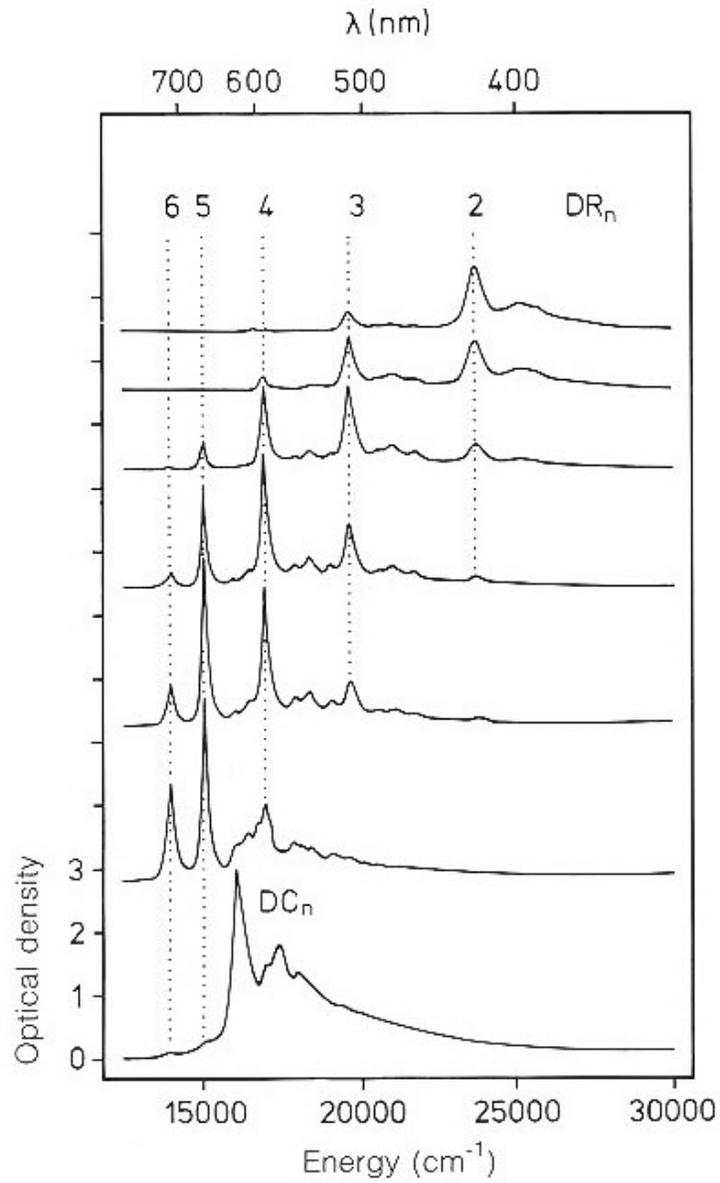
Seinfeld & Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics*

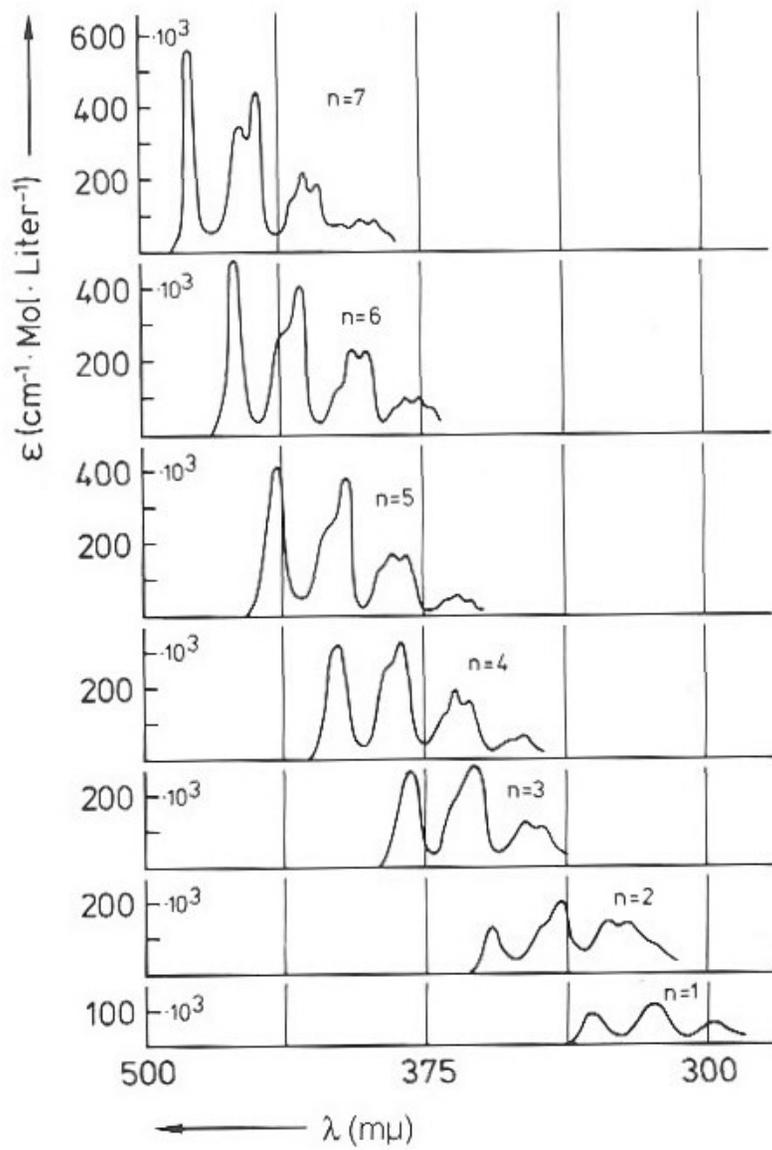




Baird, Química ambiental

Aplicação da espectroscopia eletrônica





Haken & Wolf
Molecular Physics and
Elements of Quantum Mechanics