

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

SFI 5800 Espectroscopia Física

**SCM5770 - Caracterização de Materiais por Técnicas de
Espectroscopia**

Programa

Prof. Dr. José Pedro Donoso

Introdução: História da Espectroscopia



W. Herschel: rad. infravermelha (1800)



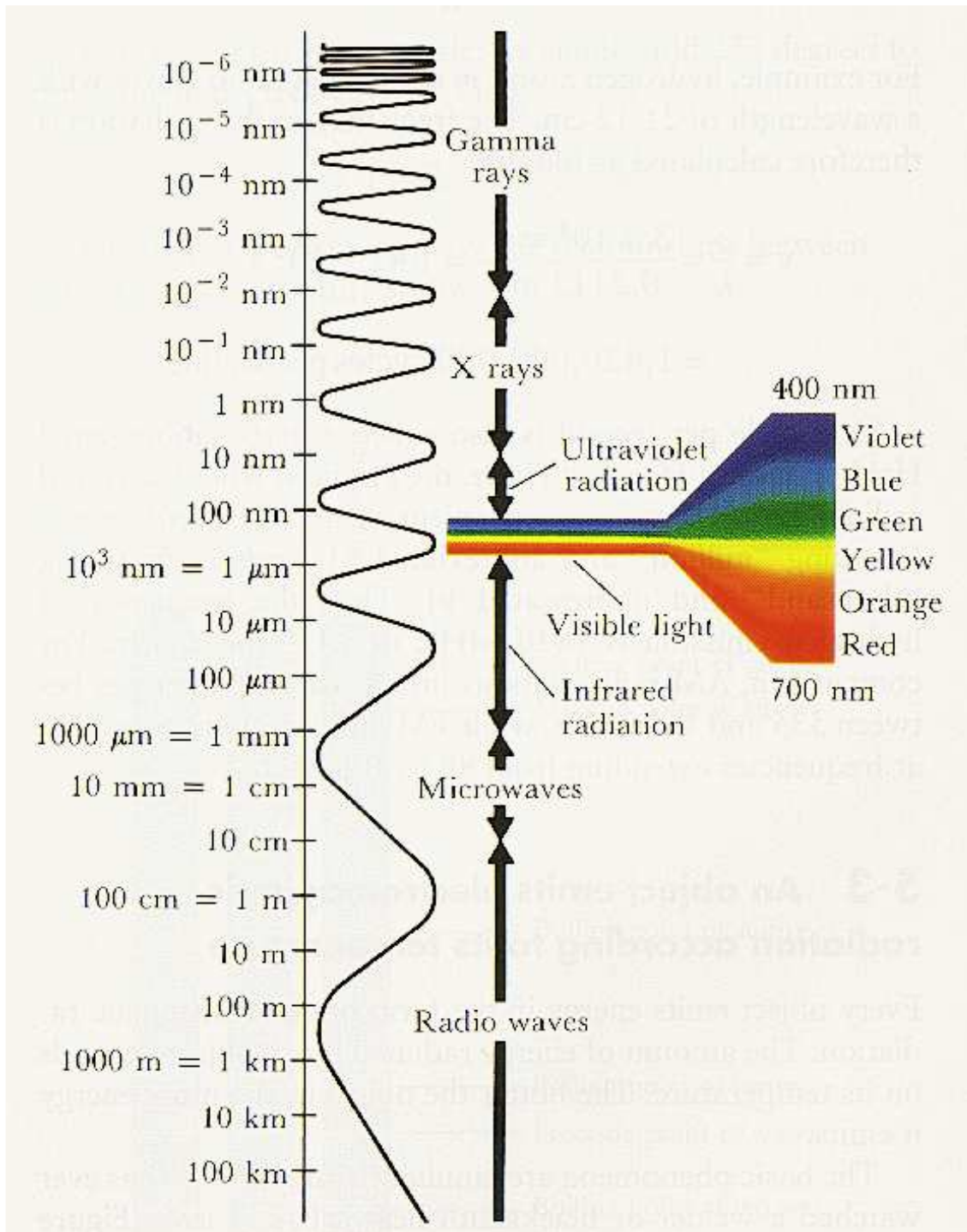
Felix Bloch, NMR (1952)

Espectro Eletromagnético

Unidades e relações

Regiões espectrais:

- radiofrequência (RF): RMN
- microondas: rotações moleculares;
RPE
- Infravermelho distante (FIR)
- Infravermelho: vibrações moleculares
- Visível: transições eletrônicas
- Ultravioleta
- Raios X: transições eletrônicas (eletrons do caroço)



<i>Spectral region</i>	<i>Absorptions spectrum (nature of transitions)</i>	<i>Absorption range ($\bar{\nu}$, cm^{-1})</i>
UV	UPS, Charge transfer (Valence electron transition)	$10^4 - 10^6$
VIS	$d - d$ and Charge transfer (Valence electron transition)	$1.4 \times 10^4 - 2.5 \times 10^4$
Infrared	IR (Vibrational transition)	$20 - 1.4 \times 10^4$
Microwave	ESR, Microwave (Rotational, electron-spin)	$0.03 - 20$
Radiowave	NMR, NQR (nuclear spin)	$1.7 \times 10^{-5} - 0.03$

Veera Reddy, *Symmetry and Spectroscopy of Molecules*

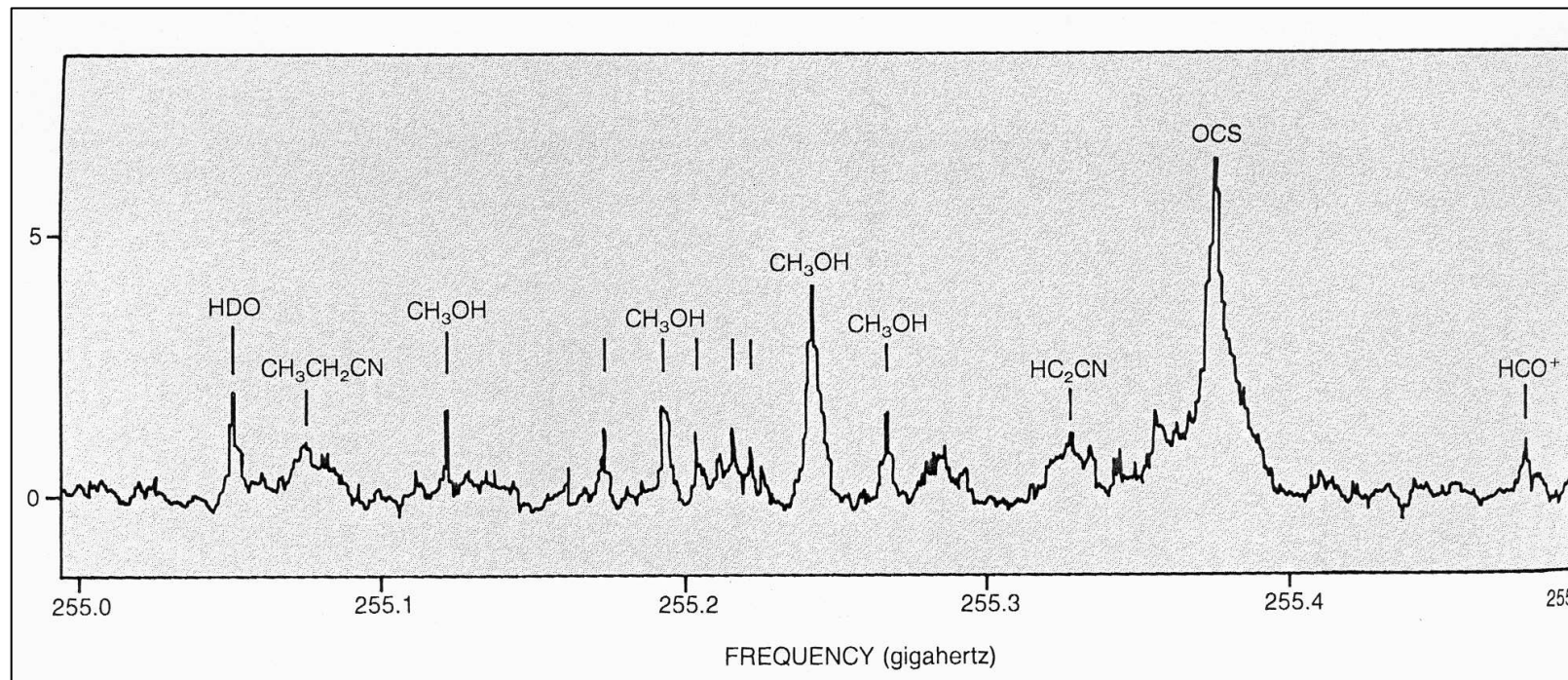
2 - Espectroscopia de Microondas

Espectros rotacionais.

Determinação de momentos dipolares (efeito Stark)

Espectros de inversão (NH_3)

Espectros de estrelas e do espaço interlestar



3 - Simetria e Teoria de Grupos aplicada a espectroscopia

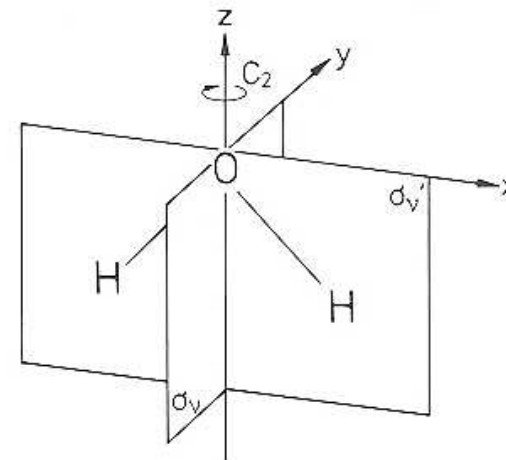
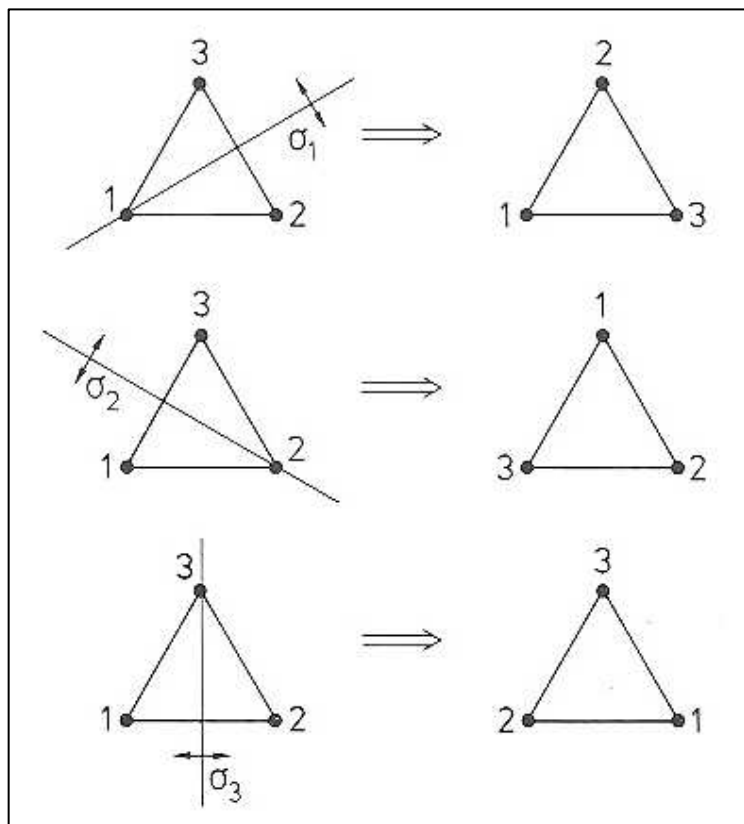


Table 6.14. Character table for C_{2v}

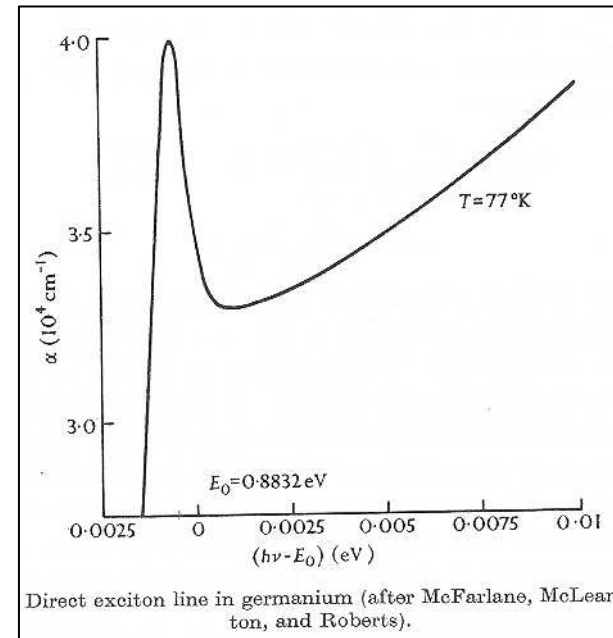
C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ'_v		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz

4 - Espectroscopia Vibracional : Infravermelho e Raman



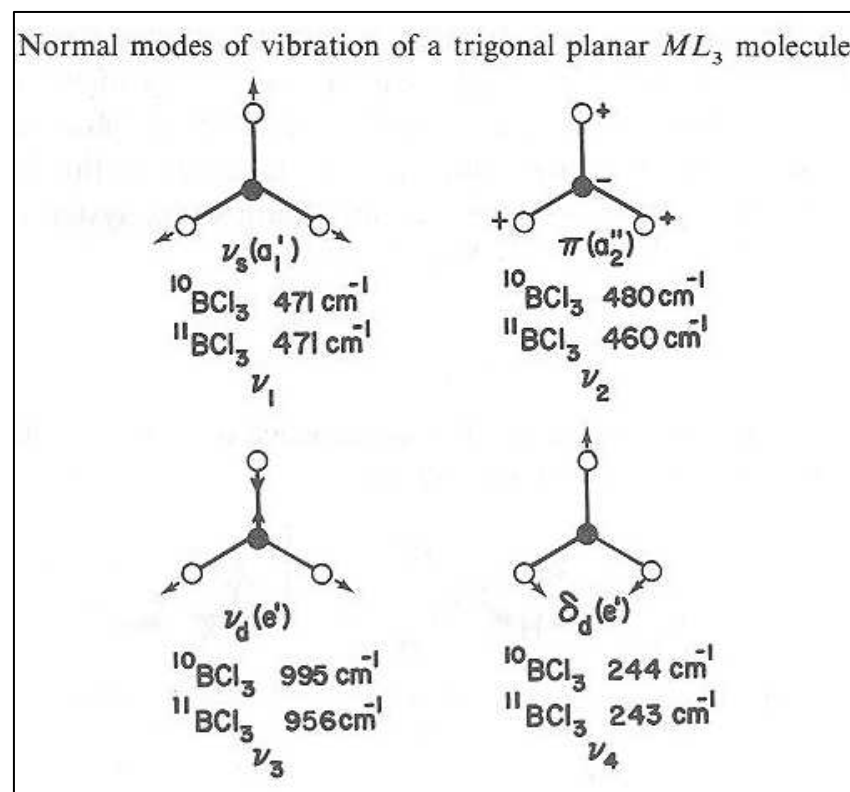
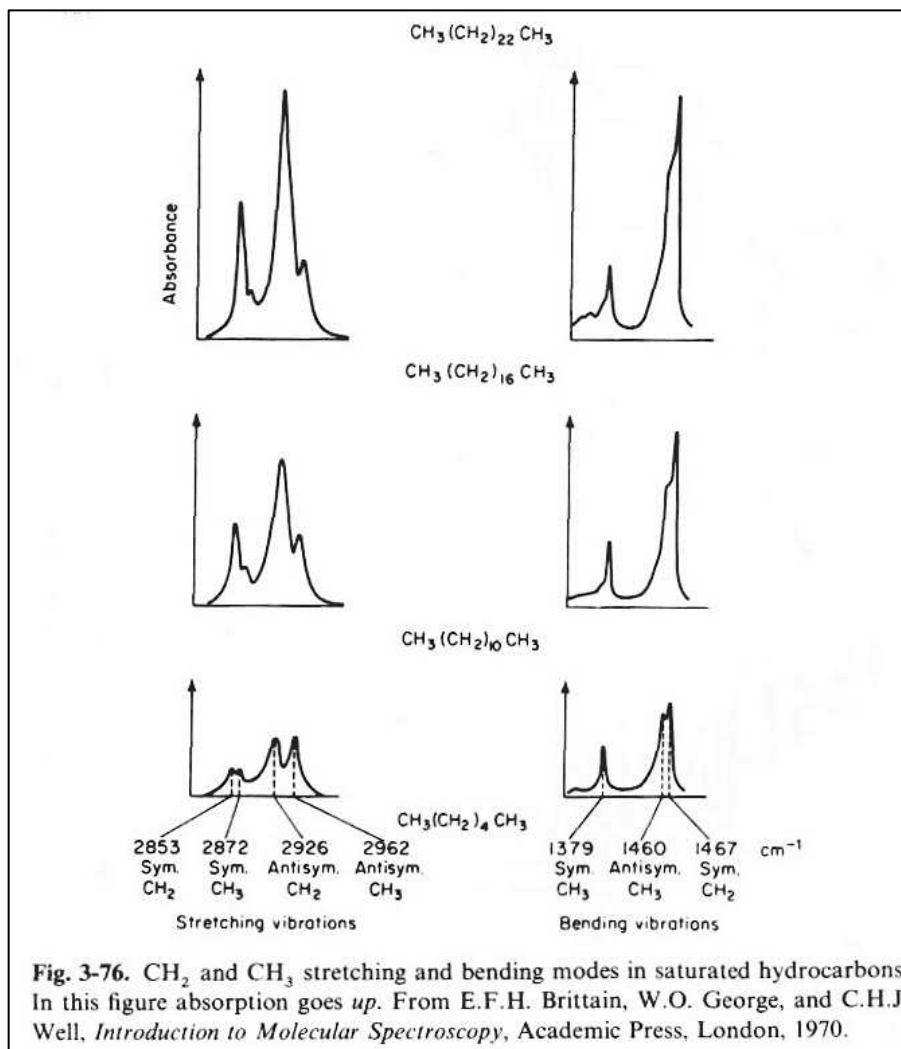
Espectrômetro infravermelho Kore

Espectroscopia vibracional de moléculas.
Espectroscopia Infravermelha de sólidos.
Excitons.
Semicondutores: gap de energia.



4 - Espectroscopia Vibracional : Infravermelho e Raman

Espectroscopia vibracional de moléculas.



Espectroscopia Vibracional

Infravermelho distãnte (FIR)



Bruker

Aplicações:

- determinação do gap de supercondutores
- determinação da *attempt frequency* de condutores iônicos

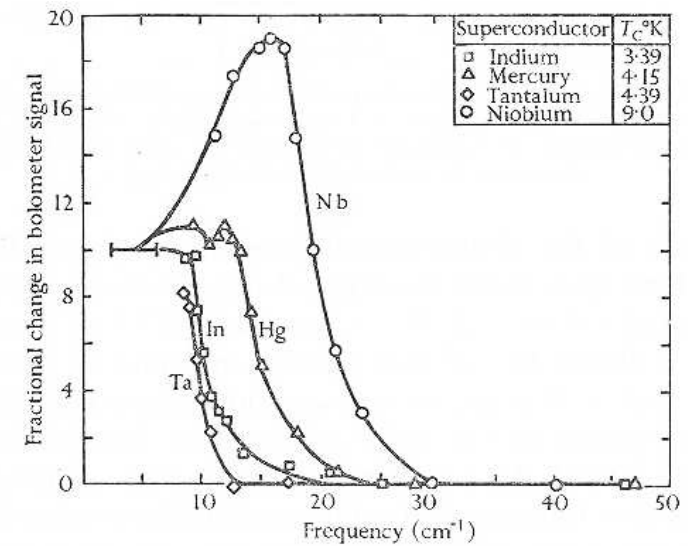
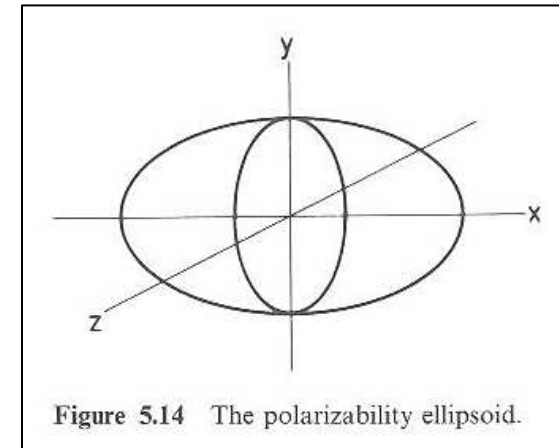


FIG. 7.15. Low-temperature absorption curves for four pure superconductors as measured by Richards and Tinkham.



Espectroscopia Vibracional Espectroscopia Raman.



Horiba Jobin-Yvon

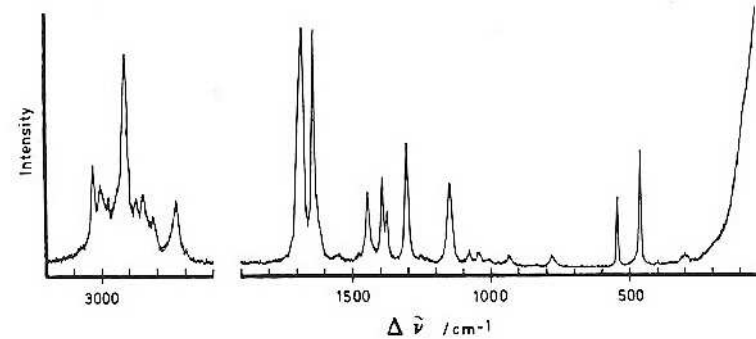


Figure 6.17 The laser Raman vibrational spectrum of liquid crotonaldehyde. (Reproduced, with permission, from Durig, J. R., Brown, S. C., Kalasinsky, V. F., and George, W. O., *Spectrochim. Acta*, 32A, 807, 1976. Copyright (1976) Pergamon Press.)

5 - Espectroscopia Eletrônica

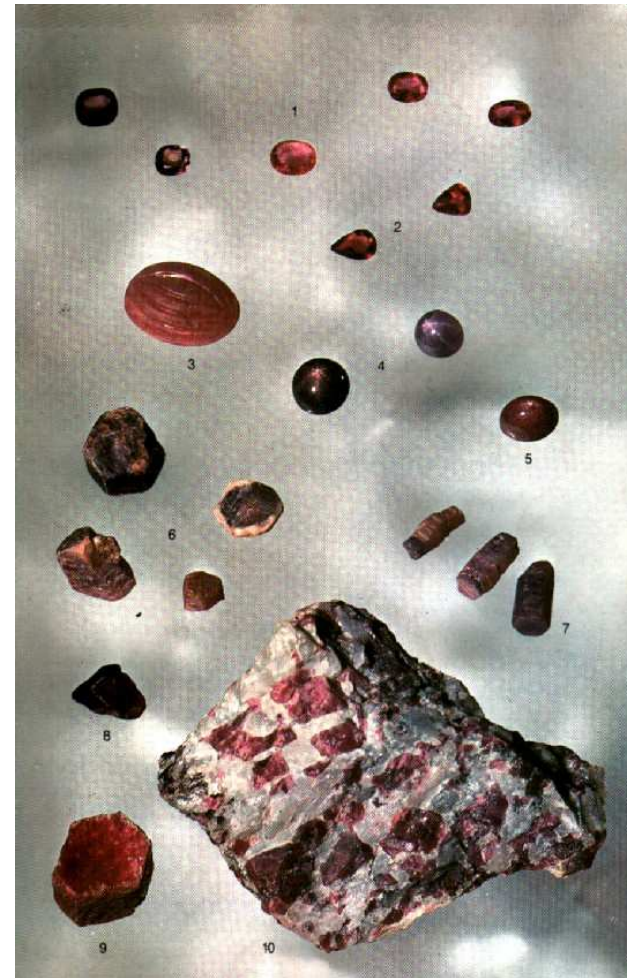
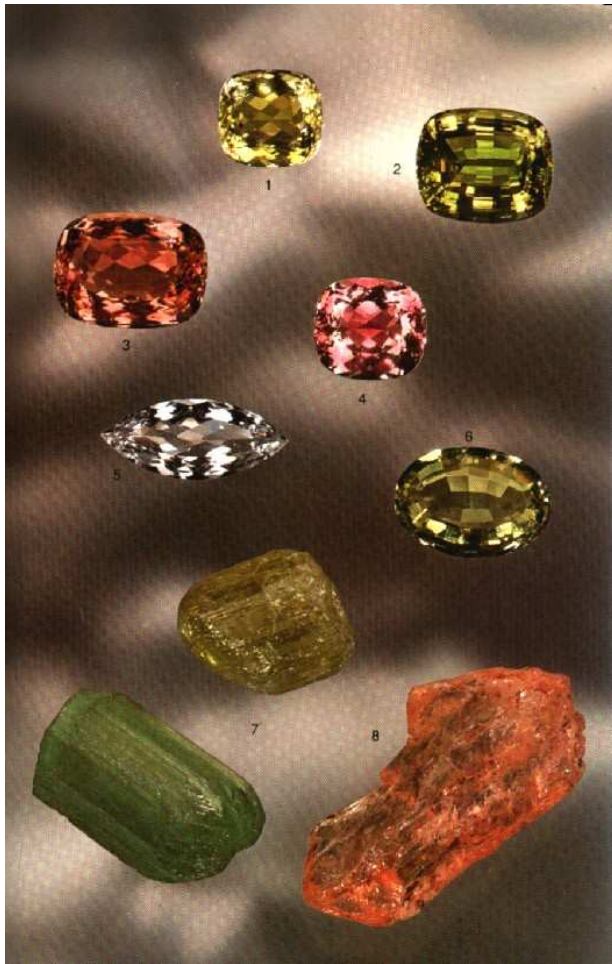
Espectros eletrônicos moleculares. Regras de seleção



Espectrofotômetro UV-Vis Cary

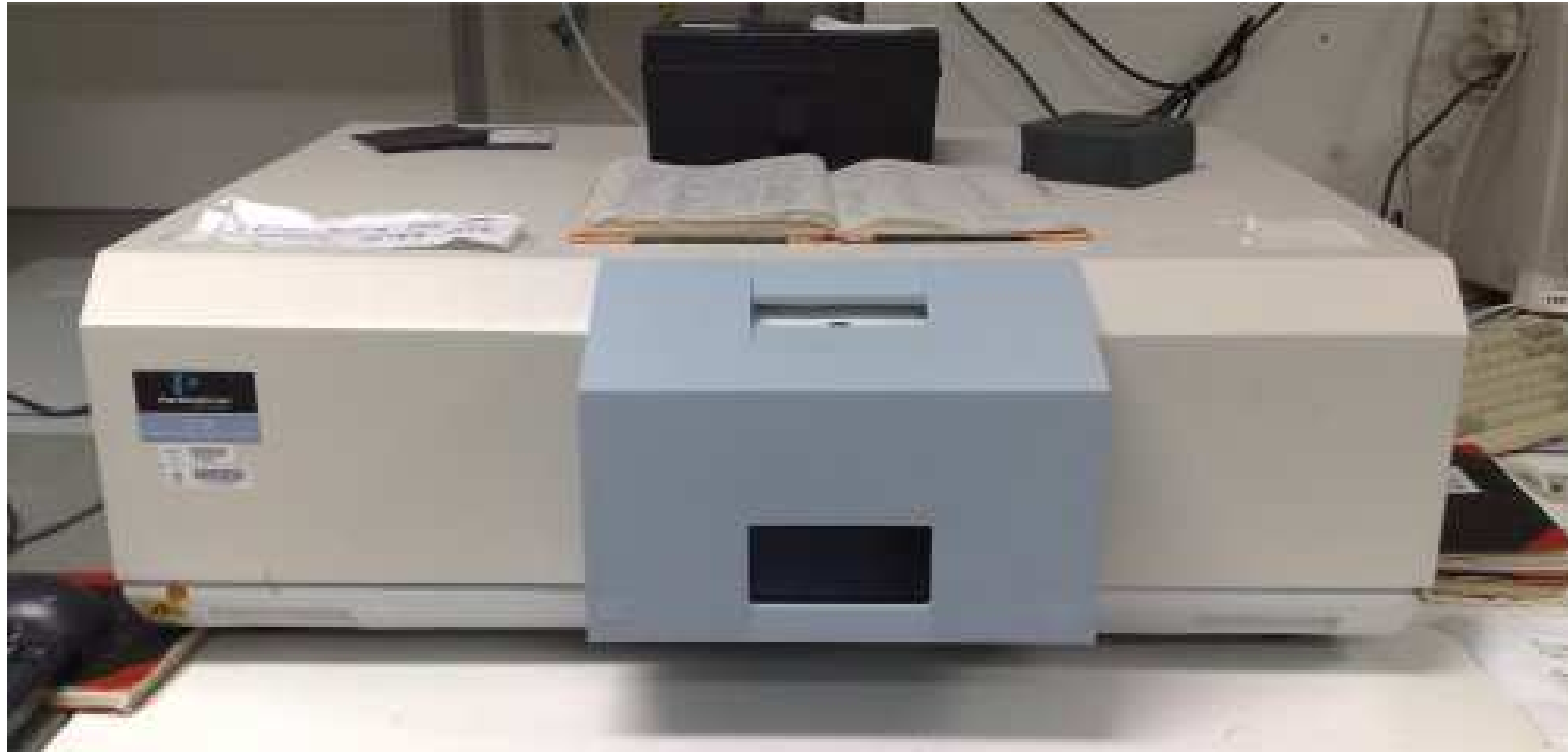
5 - Espectroscopia Eletrônica

Espectros de complexos de metais de transição.
Campo cristalino
Bronzes. Centros de cor.



Espectroscopia Eletrônica

Luminescência em cristais



Perkin - Elmer

Espectroscopia Fotoeletrônica

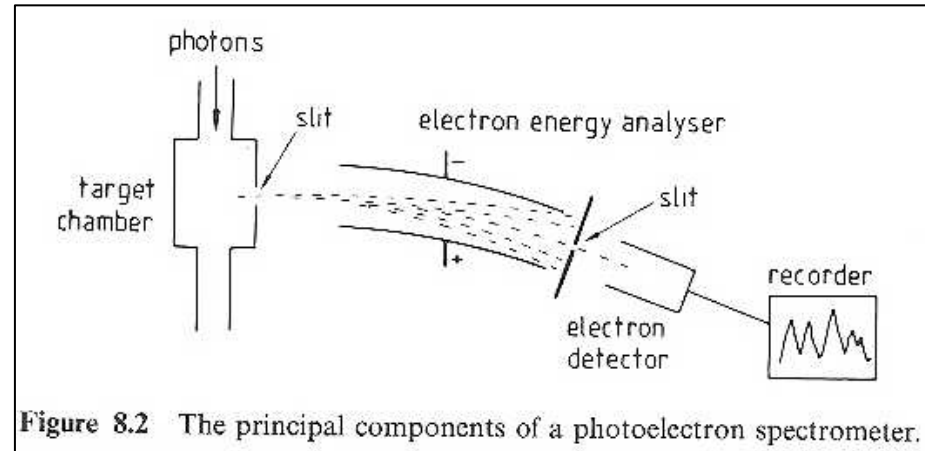
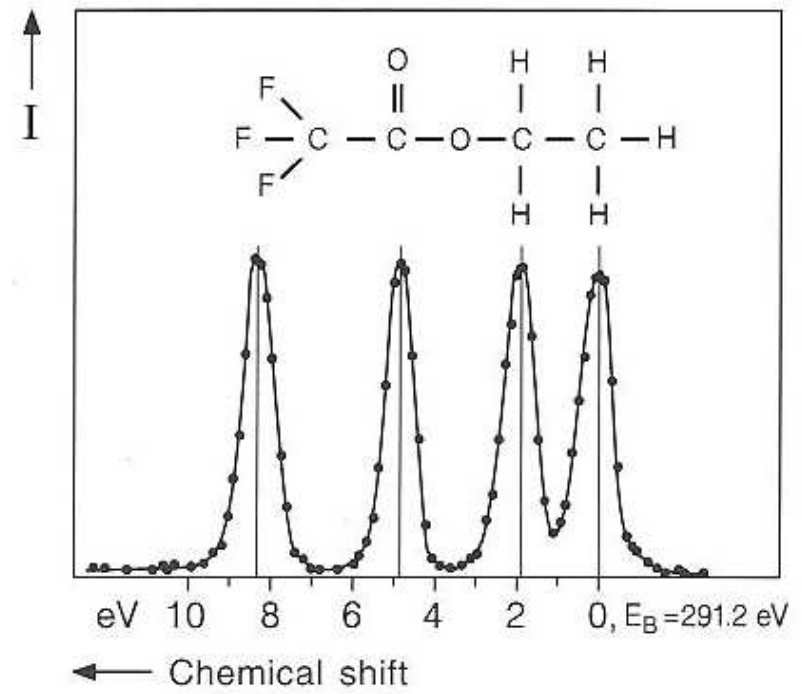


Figure 8.2 The principal components of a photoelectron spectrometer.

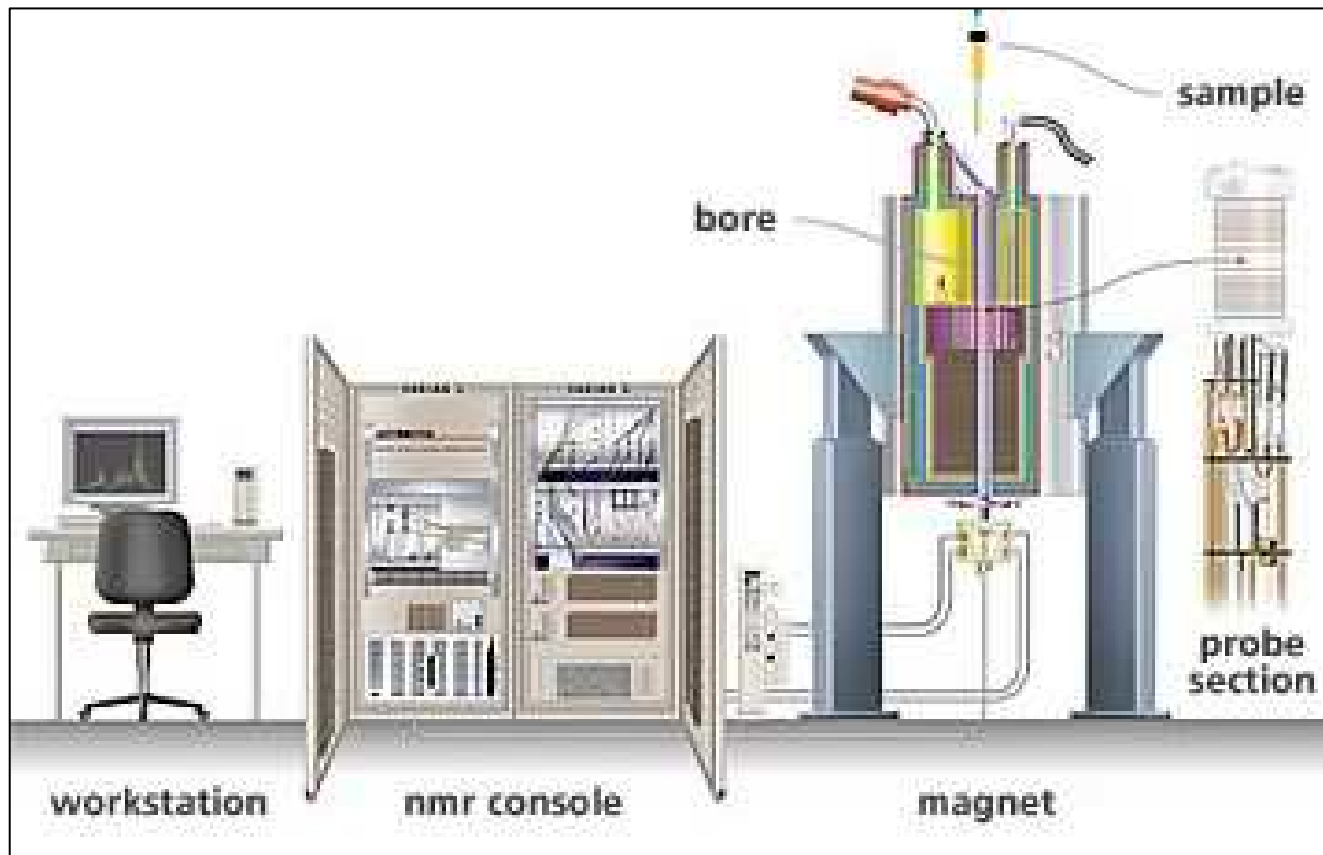


6 - Métodos Ressonantes

Ressonância Magnética Nuclear

Espectros RMN, Deslocamento químico.

Relaxação Nuclear. Aplicações.



Varian Inc

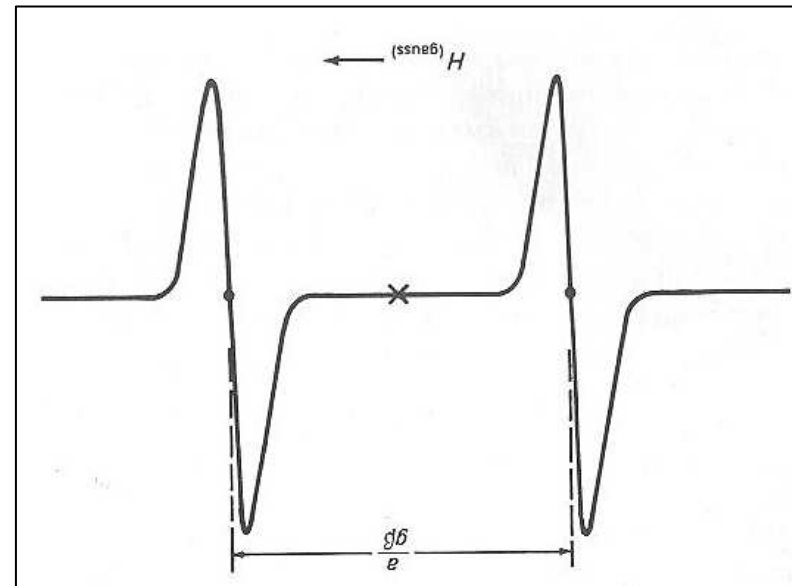


Bruker

Métodos Ressonantes

Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE, ESR)

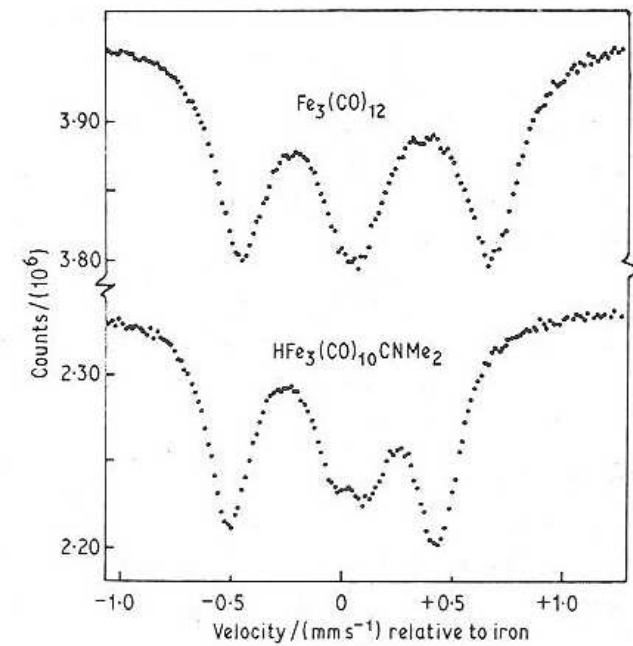
- Espectros hiperfinos;
- Espectros de íons metálicos;
- Hamiltoniano de Spin.
- Radicais livres. Marcadores de spin.





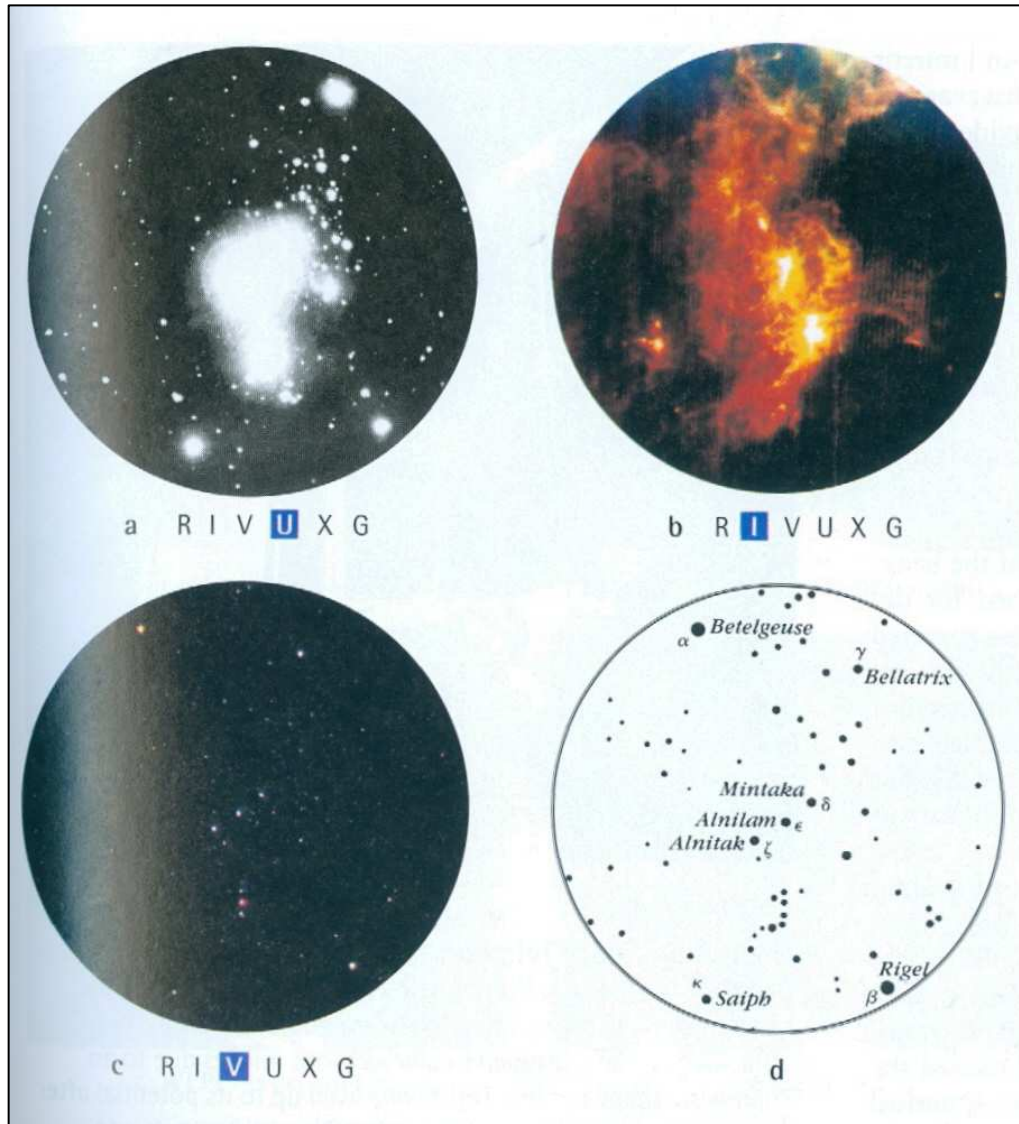
6 - Métodos Ressonantes

Espectroscopia Mossbauer



The Mössbauer spectra of $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ and $\text{HFe}_3(\text{CO})_{10}\text{CNMe}_2$.

Exemplos da utilização da Espectroscopia na astronomia e astrofísica



Costelação de Orion observada nas regiões

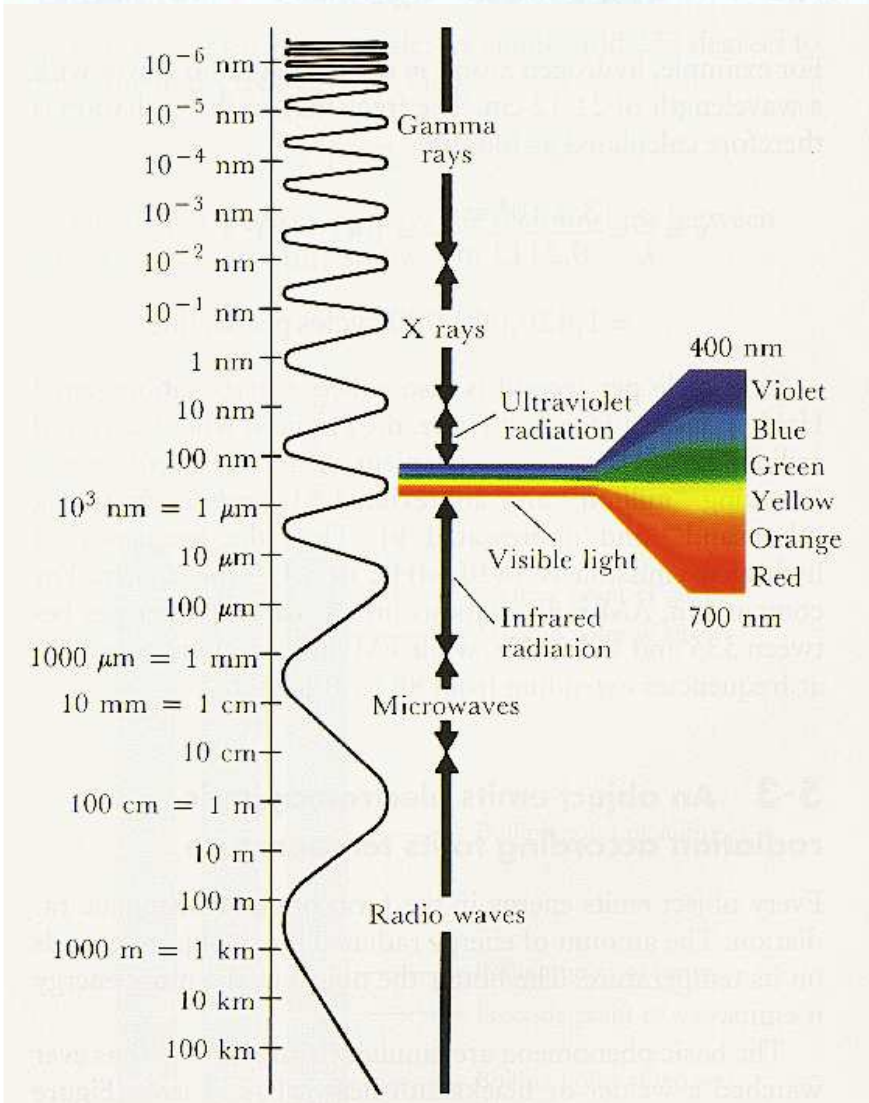
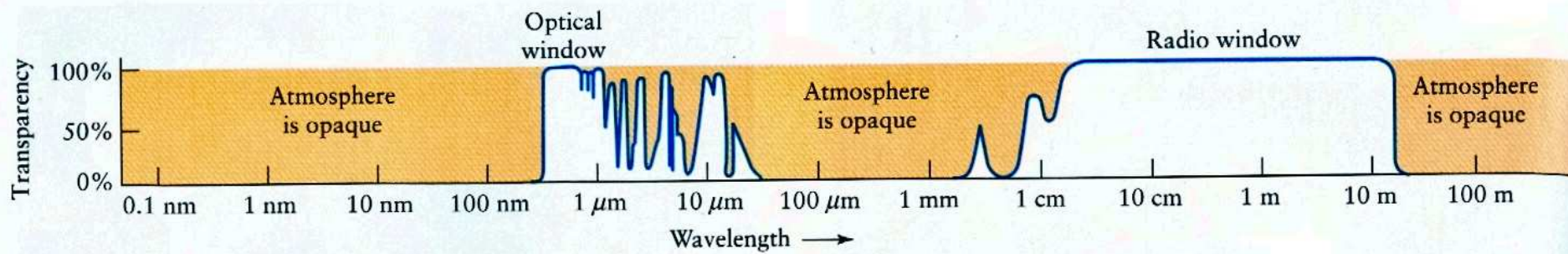
(a) ultravioleta (125-200 μm)

(b) Infra-vermelha (12 - 100 μm)

(c) Visível (fotografia óptica)

(d) Mapa estelar

Kaufmann & Freedman, *Universe*



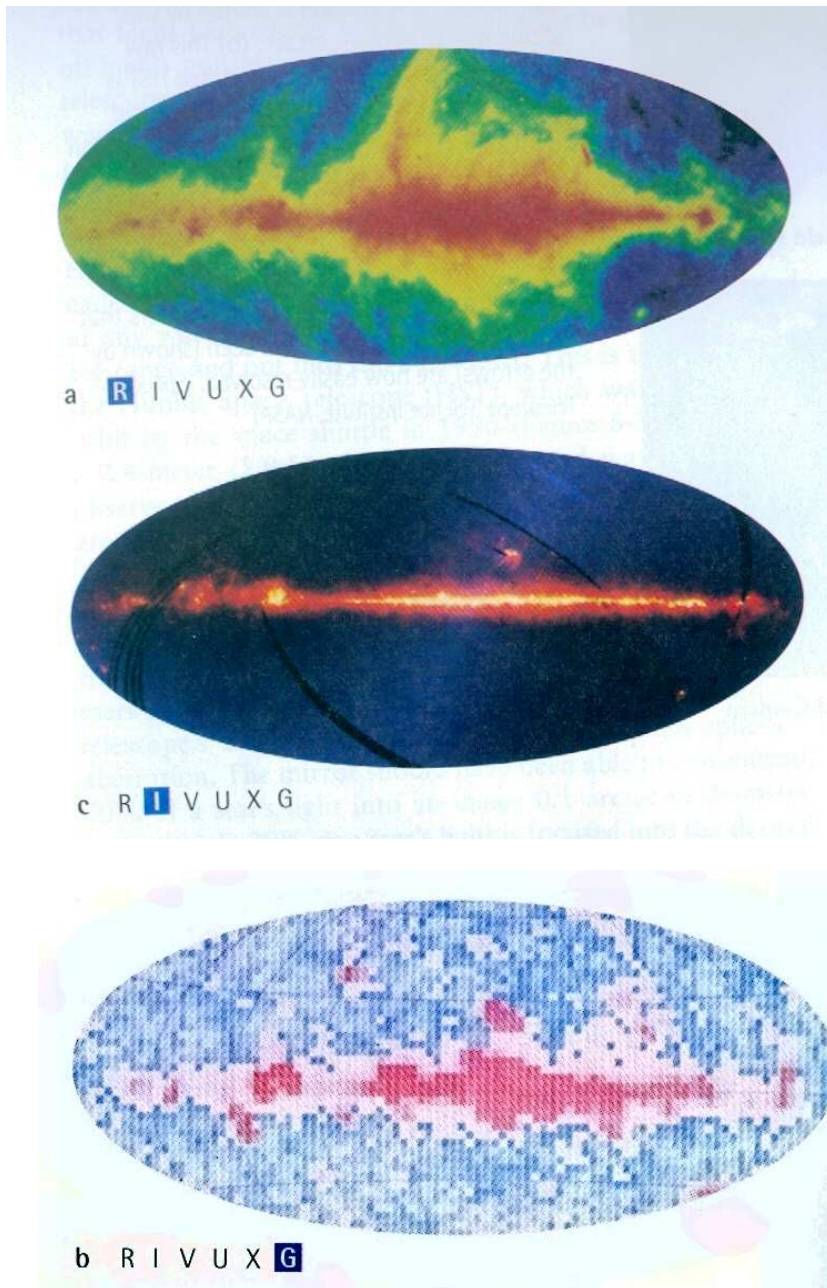
Trasparência da atmósfera da Terra

A atmósfera é mais transparente na região óptica (luz visível) e na região de radio frequências. Existem também regiões de transparência no *infravermelho* (1 – 10 μm) e no *ultravioleta próximo* (300 – 400 nm)

O vapor de água é o maior absorvedor da radiação IR do espaço.

Kaufmann & Freedman, *Universe*

O céu noturno observado em diferentes regiões espectrais

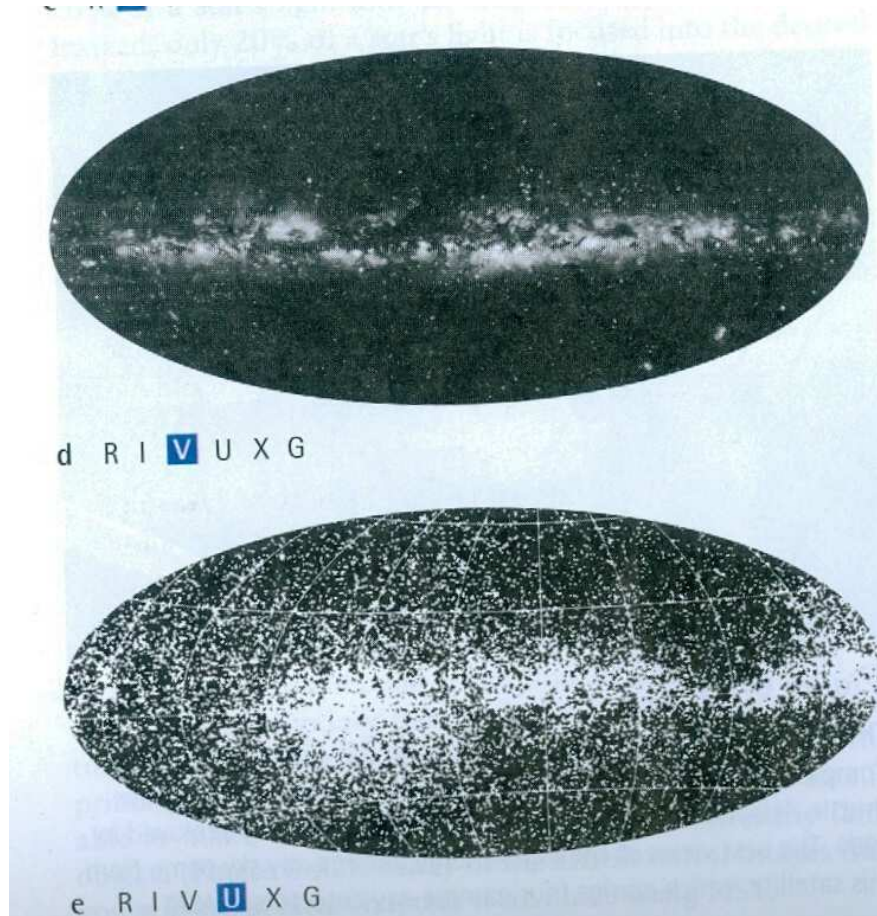


(a) Região de Rádio ($\lambda = 73$ cm) As ondas de rádio são emitidas pelas partículas carregadas movimentando-se nos campos magnéticos da galaxia

(b) Raios-X (0.2 - 6 nm). Emissões originadas de nuvens de gases em altas temperaturas e regiões próximas a buracos negros

(c) Região Infravermelha (satélite IRAS)

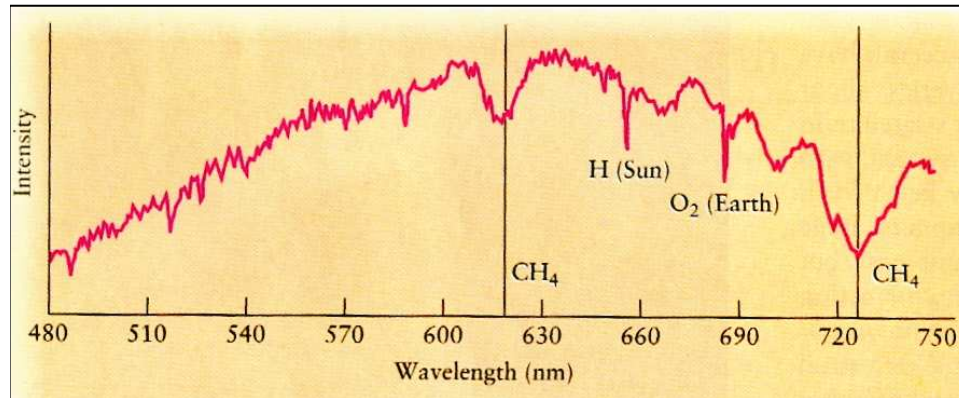
O céu noturno observado em diferentes regiões espectrais



(d) Vista das constelações de Orion e de Sagitário na região visível. As áreas escuras se devem a poeira que bloqueia a luz visível.

(e) Região ultravioleta (135 – 255 nm) mostrando as estrelas (hot stars) em torno de Orion e de Cygnus.

A espectroscopia revelando a composição química dos planetas

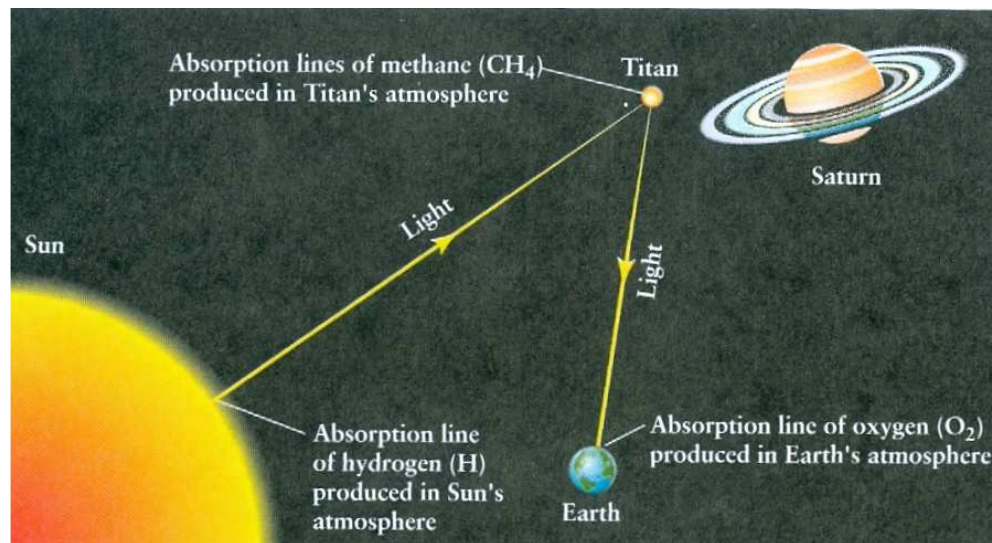


Titan (satellite de Saturno)

Espectro da luz solar refletida de Titan

Antes de chegar no telescópio, a luz passa pela atmosfera do Sol rica em hidrogênio (absorção em 656 nm) e a atmosfera da Terra (absorção do O₂).

Os gases da atmosfera de Titan são responsáveis pelas absorção em 620 nm e 730 nm, atribuídas ao metano CH₄



Kaufmann & Freedman, *Universe*

A espectroscopia revelando a composição química dos planetas

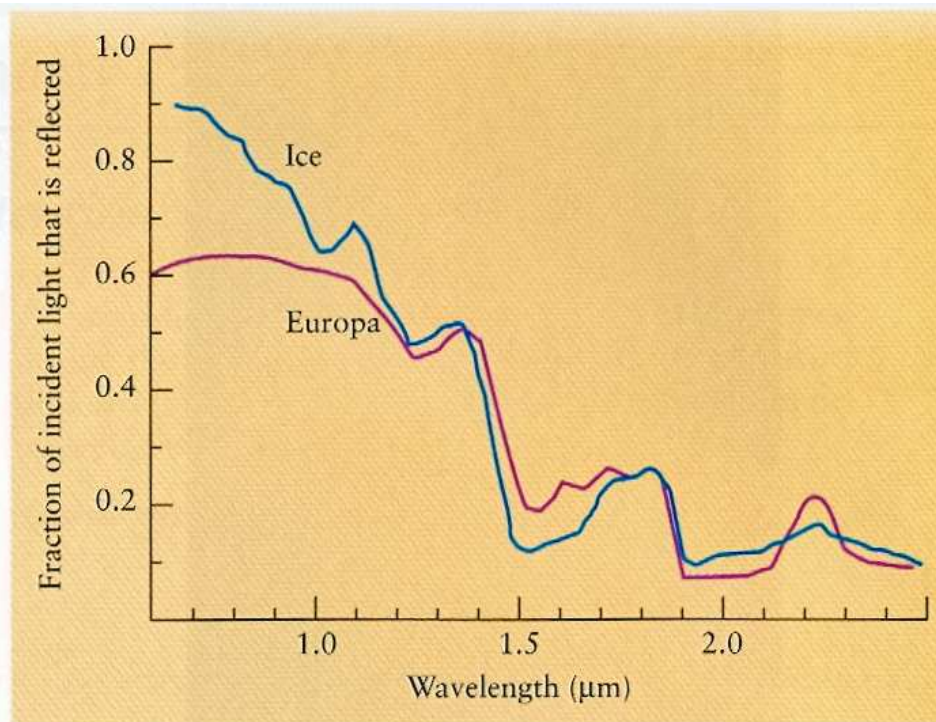


Figure 7-6

The Spectrum of Jupiter's Moon Europa Infrared light from the Sun that is reflected from the surface of Europa, one of Jupiter's moons, has almost exactly the same spectrum as light reflected from ordinary ice. This shows that the surface of Europa is made predominantly of ice and not rock.

Europa (Lua de Jupiter)

Espectro da radiação infravermelha refletida da superfície de Europa

A comparação deste espectro com aquele do gelo permitiu aos astrónomos concluir que o gelo é o principal constituinte da superfície de Europa.

Kaufmann & Freedman, *Universe*