

# Fotoquímica

## Aula 3

### Mecanismos de Absorção e Emissão de Energia

Prof. Amilcar Machulek Junior  
IQ/USP - CEPEMA

1

## Absorção de fótons

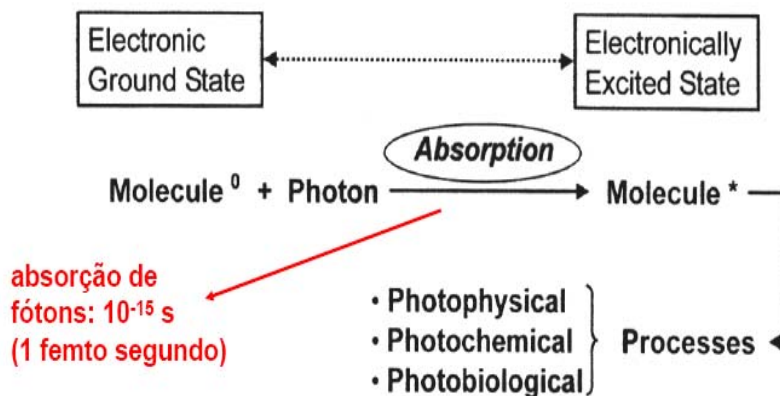
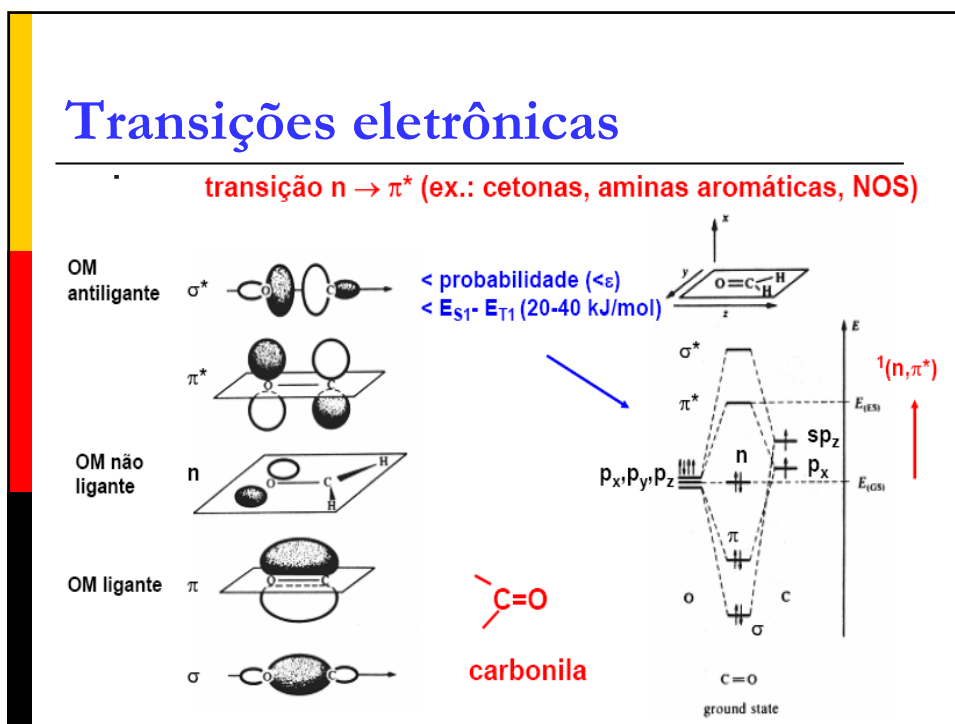
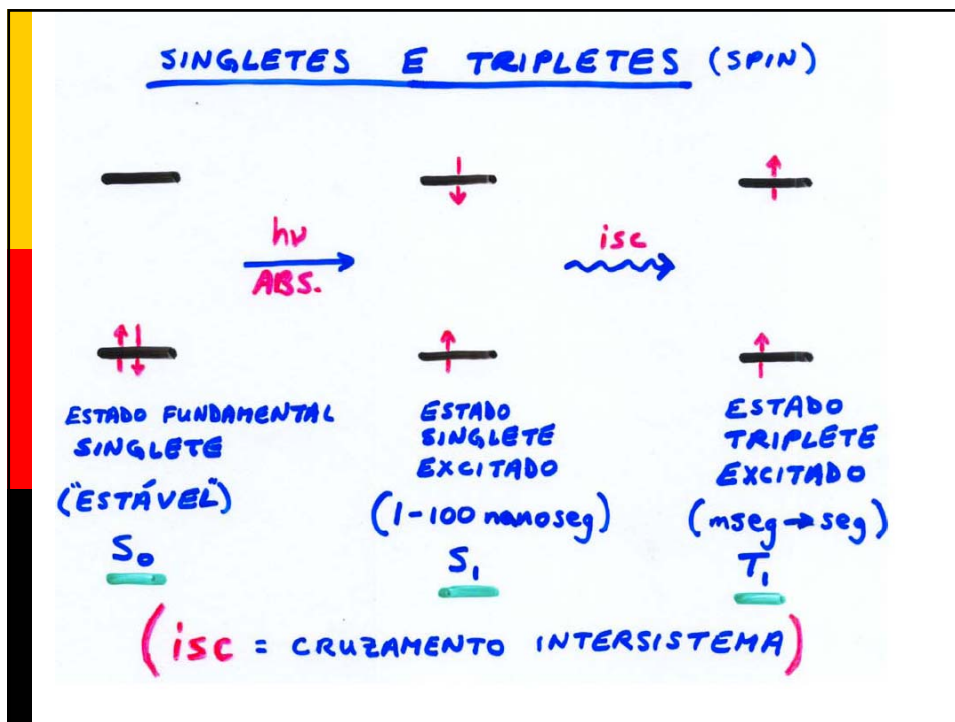


Fig. 3.7 Photoexcitation of a molecule by absorption of a photon: the primary process in photophysics followed by secondary processes.

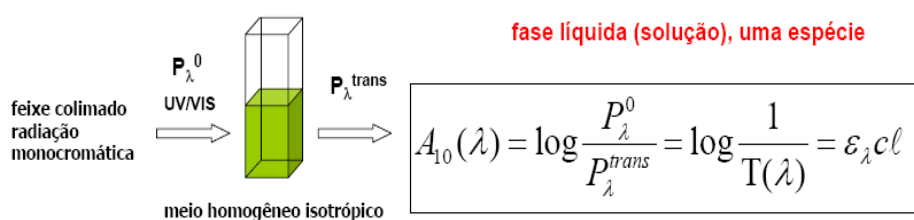


## Lei de Lambert

A fração da radiação UV/VIS absorvida por um sistema é independente da potência radiante incidente espectral ( $P_0^\lambda$ ,  $\text{W m}^{-1}$  ou  $\text{W nm}^{-1}$ ). Esta Lei só é válida para  $P_0^\lambda$  pequena, espalhamento desprezível, na ausência de processos envolvendo múltiplos fótons com uma única espécie molecular, e quando reações fotoquímicas forem desprezíveis.

A conhecida Lei de Beer-Lambert ou Beer-Lambert-Bouguer somente é válida nas condições da Lei de Lambert, quando as interações entre as moléculas do soluto (absorvedoras) são fracas (soluções diluídas, ausência de efeitos de agregação entre as moléculas, dependentes da concentração ou da pressão). Ela somente se aplica quando a largura da banda espectral da radiação incidente é estreita comparada às bandas do espectro de absorção da espécie absorvedora.

## Lei de Lambert (Anexo aula 3)



- $A_{10}$  absorvância (base 10 ou decádica) ( $= -\log T$ )
- $\epsilon_\lambda$  coeficiente de absorção molar (base 10) [ $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$  ou  $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$ ]
- $c$  concentração da espécie ( $\text{mol L}^{-1}$ )
- $l$  caminho óptico (cm)
- $T$  transmitância interna ( $\neq T$  total: absorção, espalhamento, reflexão etc.)

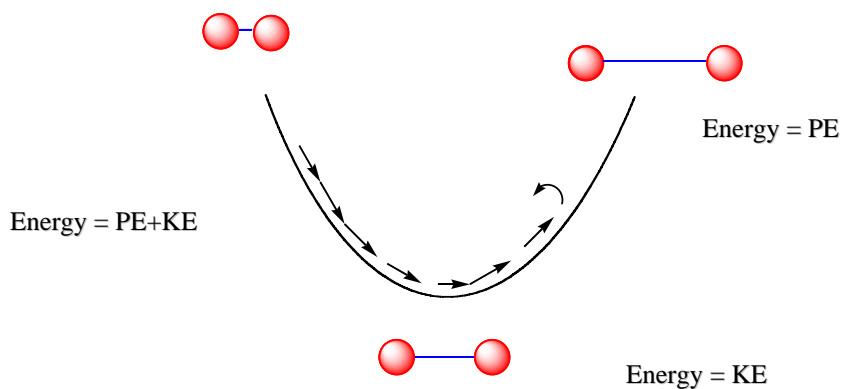
$$P_\lambda^{trans} = P_\lambda^0 10^{-\epsilon_\lambda c l} \quad P_\lambda^{abs} = P_\lambda^0 - P_\lambda^{trans} = P_\lambda^0 (1 - 10^{-\epsilon_\lambda c l})$$

## Termos e símbolos em absorção molecular

Termos e Símbolos	Definição	Nome Alternativo
Potência Radiante $P, P_0$	Energia da radiação incidindo em uma área de $1 \text{ cm}^2$ de um detector por segundo	Intensidade da Radiação $I, I_0$
Absorbância $A$	$\log P_0/P$	Densidade ótica $D$ , Extinção $E$
Transmitância $T$	$P/P_0$	Transmissão $T$
Caminho ótico da radiação $b$	-	$l, d$
Absortividade $a$	$A/bc$	Coefficiente de extinção $k$
Absortividade molar $\epsilon$	$A/bc$	Coefficiente de extinção molar

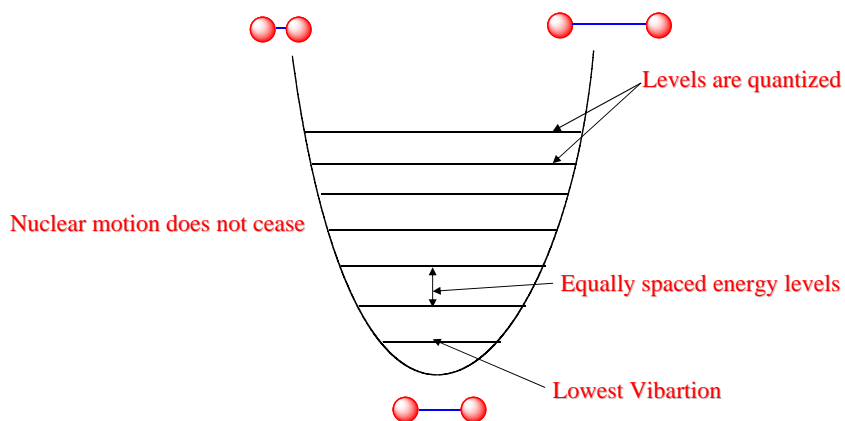
7

## Oscilador Harmônico

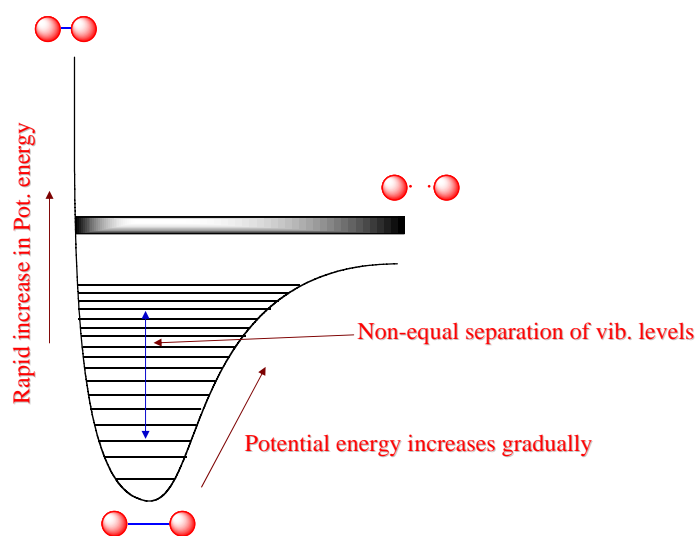


8

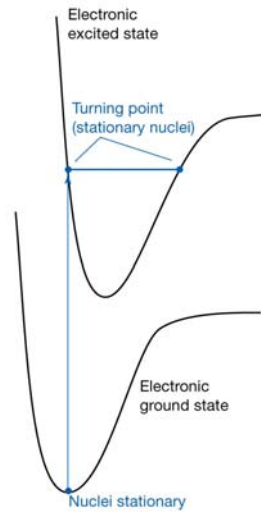
## Oscilador Harmônico



## Oscilador Anarmônico



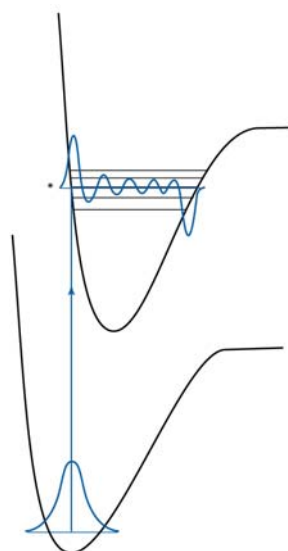
## Excitação vibracional: Princípio de Franck-Condon



Transições ocorrem com os núcleos estacionários

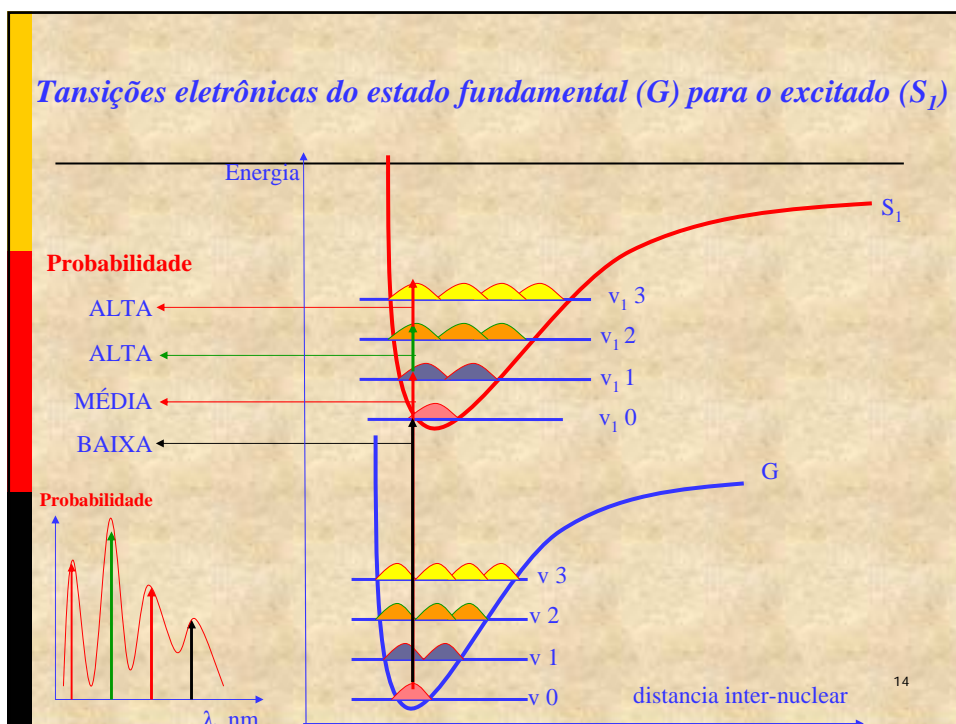
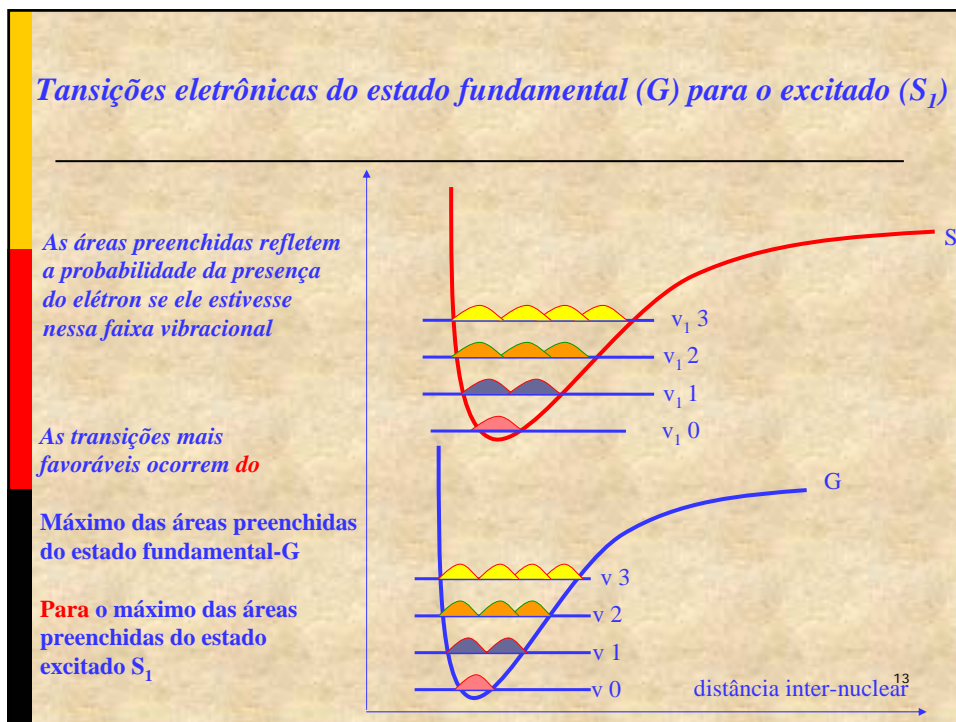
11

## Excitação vibracional: Princípio de Franck-Condon



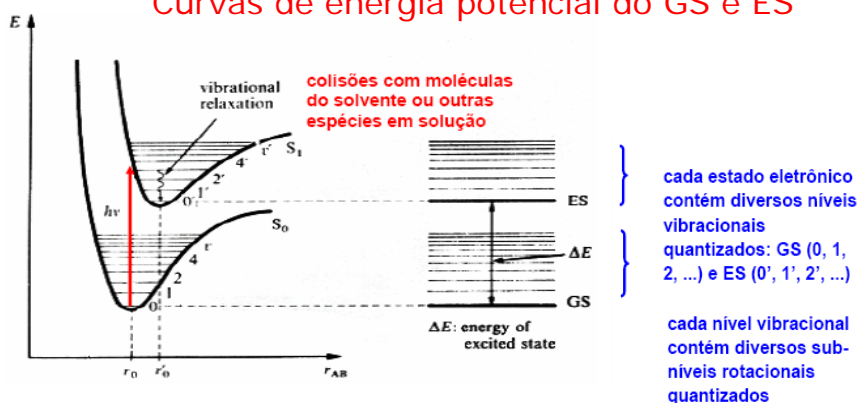
Overlap das funções de onda vibracionais determinam a probabilidade de transição

12



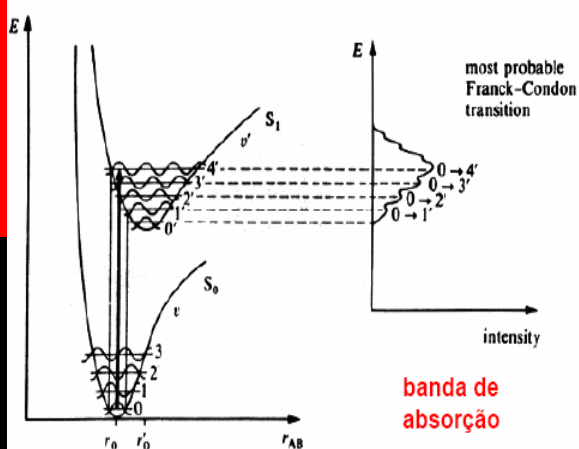
## Espectros de absorção UV/VIS

### Curvas de energia potencial do GS e ES



A transição eletrônica é instantânea ( $10^{-16}$ - $10^{-15}$  s) comparada à transição vibracional ( $10^{-13}$ - $10^{-12}$  s). Segundo o *Princípio de Franck-Condon*, durante a transição eletrônica as posições relativas e as energias cinéticas dos núcleos não se modificam. A transição eletrônica é **vertical** e, à temperatura ambiente, ocorre do nível vibracional GS(0) do  $S_0$  para o nível ES( $v'$ ) do  $S_1$ .

## Espectros de absorção UV/VIS



A probabilidade da transição vertical  $GS(0) \rightarrow ES(v')$  aumenta com o produto das funções de onda vibracionais  $\Psi_{GS}$  e  $\Psi_{ES}$ . A probabilidade é máxima para vibrações em fase, o que corresponde à máxima sobreposição das funções de onda. No exemplo, a transição vertical mais provável  $0 \rightarrow 4'$  resulta na linha de absorção mais intensa.



## Absorção máxima : a importância da conjugação

O valor do comprimento de onda **máximo de absorção**  
e a **absortividade molar**

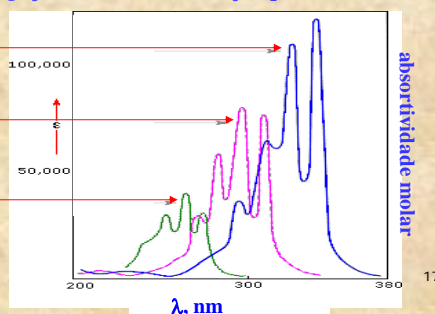
São determinados pelo grau de **conjugação das ligações- $\pi$**

*Aumentando o número de duplas ligações desloca a absorção para  $< E$ .*

**N=5**  
5 ligações- $\pi$ , 10 elétrons

**N=4**  
4 ligações- $\pi$ , 8 elétrons

**N=3**  
3 ligações- $\pi$ , 6 elétrons



## Espectros de absorção UV/VIS

O espectro de absorção é caracterizado pelos valores de  $\lambda_{\max}$  dos máximos das bandas (que estão relacionadas aos coeficientes de absorção molar máximos,  $\epsilon_{\max}$ ).

Table 1.2 Absorption spectra characteristics of several organic compounds

Chromophore	Compound	Solvent	$\lambda_{\max}$ [nm]	$\epsilon_{\max}$ [ $l \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ]	Transition
C=C	3-Octene-3	Hexane	185	8 000	$\pi \rightarrow \pi^*$
	Acetone	Hexane	188	900	$\pi \rightarrow \pi^*$
C=O	Benzene	Hexane	279	15	$n \rightarrow \pi^*$
			184	46 000	$\pi \rightarrow \pi^*$ [7]
202	6 920				
255	225				
C=C-C=C	1,3-Butadiene	Hexane	217	20 900	
C=C-C=O	Acroleine	Hexane	202	11 800	$\pi \rightarrow \pi$
			336	21	$n \rightarrow \pi^*$
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -N=N-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	cis-Azobenzene	Ethanol	243	10 200	$\pi \rightarrow \pi^*$ [8]
			281	5 000	
			348	400	$n \rightarrow \pi^*$
			433	1 480	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -N=O	Nitrosobenzene	Acetonitrile	196	10 000	$\pi \rightarrow \pi^*$
			219	5 800	
			282	9 300	
			306	8 000	
			750	45	

## Espectros de absorção UV/VIS

O **coeficiente de absorção molar**  $\epsilon_\lambda$  é uma medida da probabilidade de uma dada transição eletrônica, que depende do comprimento de onda, do solvente e do pH.

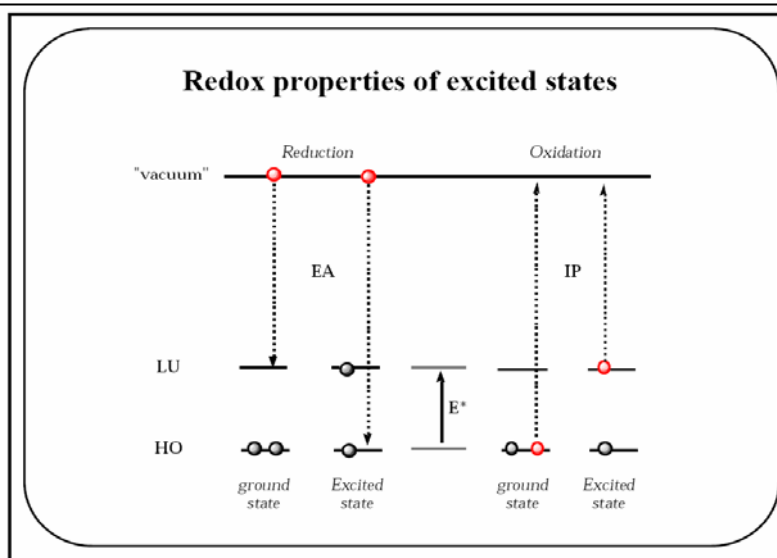
Uma transição é proibida quando o valor de  $\epsilon$  correspondente é muito pequeno. É o caso de transições  $S_0 \rightarrow T_1$  ( $\epsilon \sim 10^{-3} \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). No caso das transições permitidas, tem-se, em geral:

$n \rightarrow \pi^*$   $\epsilon < 200 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (por exemplo, átomos de oxigênio e nitrogênio)

$\pi \rightarrow \pi^*$   $\epsilon > 1000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (> probabilidade)

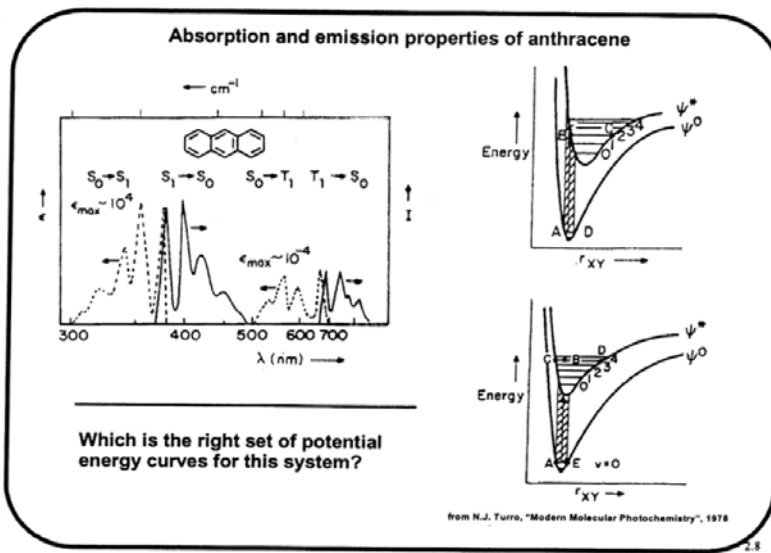
(por exemplo, compostos fortemente coloridos, caracterizados por sistemas  $\pi$  conjugados e heteroátomos, têm  $\epsilon \sim 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).

## Estado Excitado: propriedades redox



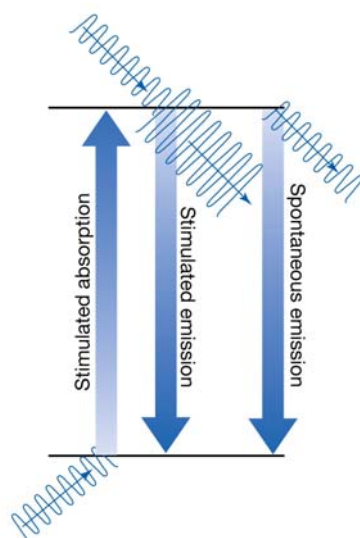
20

### Exercício 3:



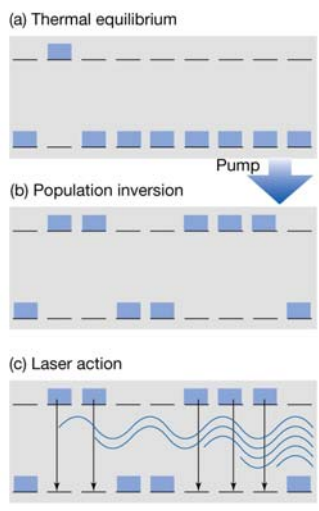
21

### Absorção e emissão de radiação



22

## Lasers



23

## Diagrama de Jablonski

